МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ВЕЧЕРНИЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

Г.Н. Еланский

С Т А Л Ь
и
Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

*Допущено Учебно-методическим объединением
по образованию в области металлургии в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению
«Металлургия»*

Москва
2012

УДК 669.018.6–15.4(07):541.1
ББК 22.37:34.2
Е482

Р е ц е н з е н т ы:
кафедра физической химии
Южно-Уральского государственного университета
(заведующий кафедрой доктор технических наук,
профессор Г.Г. Михайлов),
доктор технических наук, профессор С.Н. Падерин
(Национальный исследовательский технологиченский
университет – МИСИС)

Еланский Г.Н.
Е 482 **Сталь и Периодическая система элементов Д.И. Менделеева.**
Учебное пособие для вузов. – М.: МГВМИ, 2011. – 196 с.

В представленном пособии рассмотрена связь стали как сплава на основе железа с различными элементами Периодической системы Д.И. Менделеева. Большинство элементов Периодической системы в той или иной мере участвуют в процессах производства железа, чугуна и стали. Задача пособия – проследить движение элементов от недр земли или из атмосферы до готового продукта. Из рассмотрения исключены радиоактивные элементы (упомянуты только те, которые используются в системах контроля и регулирования металлургических процессов).

Пособие предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению «Металлургия», «Материаловедение и технологии материалов» и «Физическое материаловедение».

Табл. 4, ил. 59.

Книга издана в год 80-летия Московского государственного вечернего металлургического института и в канун 75-летия автора.

ISBN 978-5-94475-059-4

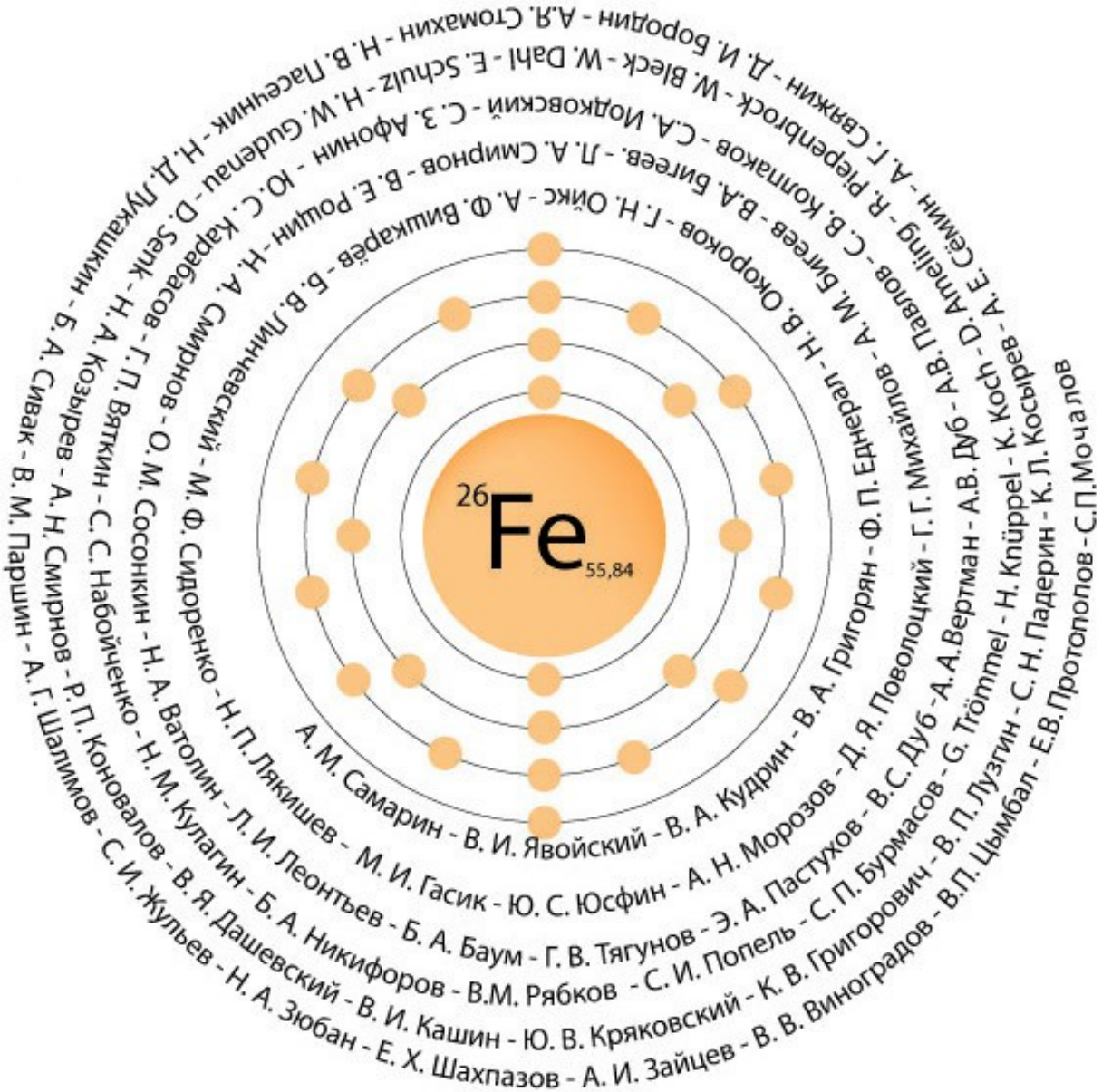
© Еланский Г.Н. Московский государственный вечерний металлургический институт, 2011

МЕНДЕЛЕЕВ
Дмитрий Иванович
1834–1907

Периодический закон был открыт Д.И. Менделеевым в 1869 г. и сформулирован им следующим образом: **свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от атомных весов элементов.**

В настоящее время **Периодический закон** формулируется следующим образом: **свойства элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов.**

Автор посвящает книгу широкому кругу металлургов – ученым, учителям, специалистам, коллегам, друзьям, с которыми ему выпала честь многие годы общаться.


26Fe55,84
А. М. Самарин - В. И. Явойский - В. А. Кудрин - В. А. Григорян - Ф. П. Еднерал - Н. В. Окороков - Г. Н. Оик - А. Ф. Вишкарёв - Б. В. Линчевский
М. Ф. Сидоренко - Н. П. Лякишев - М. И. Гасик - Ю. С. Юсфин - А. Н. Морозов - Д. Я. Поволоцкий - Г. Г. Михайлов - А. М. Бриеев - В. А. Бриеев - С. В. Павлов - А. В. Дуб - А. А. Вертман - А. В. Дуб - D. Koch - К. Ф. Ахмеллинг - R. Riepenbrock - С. В. Коллакова - С. А. Ноздковский - С. З. Афонин - Ю. С. Карабасов - Г. Л. Смирнов - В. Е. Рошин - Н. А. Смирнов
Л. А. Сивак - В. М. Паршин - А. Г. Шалимов - С. И. Жульев - Н. А. Зюбан - Е. Х. Шахпазов - А. И. Зайцев - В. В. Виноградов - В. П. Цымбал - Е. В. Протополов - С. П. Мочалов
Б. А. Сивак - А. Н. Смирнов - Р. П. Коновалов - В. Я. Дашевский - В. И. Кашин - Ю. В. Кряковский - К. В. Григорович - В. П. Лузгин - С. Н. Падерин - К. Л. Косырев - А. Е. Семин - А. Г. Сважин - Д. И. Бородин - А. Я. Стомахин - Н. В. Пасечник - Н. Д. Пухальский - Б. А. Козырев - А. Н. Вяткин - С. С. Набойченко - Н. М. Кулагин - Б. А. Никифоров - В. М. Рябков - С. И. Попель - С. П. Бурмасов - G. Trömmel - Н. Knüppel - К. Koch - D. Senk - Н. А. Ватолин - Л. И. Леонтьев - Б. А. Баум - Г. В. Тягунов - Э. А. Пастухов - В. С. Дуб - А. А. Вертман - А. В. Дуб - Н. Л. Косырев - Н. Г. Вяткин - Н. А. Ватолин - О. М. Сосонкин

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Введение....8
1. Периодический закон. Периодические свойства элементов....10
2. Железо. Подготовка сырых материалов....18
2.1. Свойства железа....18
2.2. Железо в составе гемоглобина....21
2.3. Двухстадийность технологии производства стали....22
2.4. Природные источники железа....23
2.5. Подготовка железных руд....24
2.5.1. Агломерация....24
2.5.2. Окатывание....26
3. Железо. Восстановительные процессы....30
3.1. Реакции восстановления....30
3.2. Восстановление оксидов железа....34
3.3. Металлургия железа....34
3.3.1. Процесс Мидрекс....35
3.4. Металлургия чугуна....37
4. Железо. Окислительные процессы....42
4.1. Кислородно-конвертерный процесс....43
4.2. Электросталеплавильный процесс....47
5. Углерод....56
5.1. Кокс....58
5.2. Углерод в доменной печи....59
5.3. Углерод в стали....64
5.3.1. Диаграмма состояния железо-углерод....64
5.3.2. Анализ процесса кристаллизации сплавов Fe-C....67
5.3.3. Окисление углерода....70
5.4. Расплавы железо-углерод....72
6. Кислород....77
6.1. Влияние кислорода на структуру слитков....77
6.2. Диаграмма состояния железо–кислород....78
6.3. Растворимость кислорода в расплавленном железе....81
6.4. Кристаллизация сплавов железо–кислород....82
6.5. Концентрация кислорода в расплавленной стали. Раскисление....83
6.6. Электрохимический контроль активности кислорода в расплавленной стали....86
7. Газы: водород и азот....91
7.1. Водород....91
7.2. Азот....92
7.3. Растворение газов....92
7.4. Влияние легирующих элементов....93
7.5. Водород в чугуне и стали....95

7.6. Влияние водорода на свойства стали.....95
7.7. Азот в чугуне и стали.....97
7.8. Влияние азота на свойства стали.....98
7.9. Ковшовая металлургия.....99
8. Элементы первой группы.....105
8.1. Элементы подгруппы IA (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr).....105
8.2. Элементы подгруппы IБ (Cu, Ag, Au).....107
9. Элементы второй группы.....110
9.1. Элементы подгруппы IIA (Be, Mg, Ca, Sr, Ba).....110
9.1.1. Щёлочно-земельные элементы (Ca, Sr, Ba).....113
9.2. Элементы подгруппы IIБ (Zn, Cd, Hg).....117
10. Элементы третьей группы.....120
10.1. Элементы подгруппы IIIA (B, Al, Ga, In, Tl).....120
10.2. Элементы подгруппы IIIБ (Sc, Y, La, лантаноиды).....128
11. Элементы четвертой группы.....133
11.1. Элементы подгруппы IVA (C, Si, Ge, Sn, Pb).....133
11.2. Элементы подгруппы IVБ (Ti, Zr, Hf).....137
12. Элементы пятой группы.....142
12.1. Элементы подгруппы VA (N, P, As, Sb, Bi).....142
12.2. Элементы подгруппы VБ (V, Nb, Ta).....151
13. Элементы шестой группы.....155
13.1. Элементы подгруппы VIA (O, S, Se, Te).....155
13.2. Элементы подгруппы VIБ (Cr, Mo, W).....162
14. Элементы седьмой группы.....163
14.1. Элементы подгруппы VIIA (H, F, Cl, Br, I).....163
14.2. Элементы подгруппы VIIБ (Mn, Tc, Re).....164
15. Элементы шестой – восьмой групп. Легирующие элементы.....165
15.1. Элементы подгруппы VIБ (Cr, Mo, W).....171
15.2. Элементы подгруппы VIIБ (Mn, Tc, Re).....175
15.3. Элементы подгруппы VIIIA (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn).....180
15.4. Элементы подгруппы VIIIБ. Семейство железа (Fe, Co, Ni).....181
15.5. Элементы подгруппы VIIIБ. Платиновые металлы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).....186
16. Роль ковшовой металлургии в формировании свойств и структуры расплавленной стали.....188
Заключение.....193
Список рекомендуемой литератыры.....195

Металлургия – вечное искусство.

ВВЕДЕНИЕ

В представленном пособии рассмотрена связь стали как сплава на основе железа с различными элементами Периодической системы Д.И. Менделеева. Большинство элементов Периодической системы в той или иной мере участвуют в процессах производства железа, чугуна и стали. Задача пособия – проследить движение элементов от недр земли или из атмосферы до готового продукта. Из рассмотрения исключены радиоактивные элементы (упомянуты только те, которые используются в системах контроля и регулирования металлургических процессов). На металлургических предприятиях и предприятиях по сбору и переработке стального лома налажен контроль поступающих материалов на наличие радиоактивных элементов. Материалы, зараженные радиоактивными элементами, в переработку на чугун и сталь не допускаются.

Среди многих металлов, используемых в народном хозяйстве, железо и его сплавы – сталь и чугун – занимают особое место. Они – основа конструкционных материалов, без них не возможна современная цивилизация. В 2010 г. в мире выплавлено более 1,4 млрд т стали, в том числе в России 66 млн т. Доля стали, произведенной в мире в кислородных конвертерах, составляет примерно 66 %. Остальная часть приходится на сталь, выплавленную в дуговых электропечах (доля мартеновской стали не превышает 2 %). На производство такого количества стали в 2010 г. затрачено около 1,6 млрд т металлических шихтовых материалов, из них на долю жидкого чугуна приходится 65 %, на долю стального лома – 30 %, на долю прямовосстановленного (губчатого) железа (DRI, HBI) – только 5 %.

Сталью называют сплав на основе железа, содержание которого в сплаве выше, чем содержание любого другого металлического (Mn, Cr, Ni, W, Mo и др.) или неметаллического (C, Si, S, P и др.) элемента, а содержание углерода не превышает 2,14 %. При содержании более 2,14 % C сплав называют чугуном.

Сталь в зависимости от состава и структуры обладает разнообразными свойствами: способностью к деформации в нагретом и холодном состоянии, хорошей свариваемостью, хорошей обрабатываемостью резанием, высокими твёрдостью, пластичностью и износо-

стойкостью, высокой коррозионной стойкостью, способностью выдерживать высокие и низкие температуры.

В стандартах развитых стран насчитывается около 2000 марок стали, при этом почти 1500 марок относится к категории специальных. Современная металлургическая промышленность поставляет на рынок десятки тысяч наименований и типоразмеров проката из различных марок стали. Промышленность в состоянии удовлетворить всё возрастающие запросы потребителей металла. Залогом этого является современная научная база металлургических процессов и развитая на её основе технология.

Автор выражает сердечную благодарность рецензентам, взявшим на себя нелёгкий труд прочтения рукописи и сделавших ценные замечания:

заслуженному деятелю науки Российской Федерации, доктору технических наук, профессору Г.Г. Михайлову, заведующему кафедрой физической химии Южно-Уральского государственного университета и преподавателям и сотрудникам этой кафедры;

доктору технических наук, профессору С.Н. Падерину, профессору кафедры металлургии стали и ферросплавов Национального исследовательского технологического университета МИСИС.

Автор будет признателен читателям – студентам и специалистам – за сделанные замечания. Их можно направить на имя автора по адресу: 111259, Москва, Лефортовский вал, д. 26, МГВМИ, e-mail: mgvmi-mail@mtu-net.ru.

1. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН. ПЕРИОДИЧНОСТЬ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ

Ключевые слова: Д.И. Менделеев, Периодический закон, химические элементы, периодичность свойств, температура плавления, теплота плавления, теплота испарения.

Периодический закон был открыт Д.И. Менделеевым в 1869 г. и сформулирован им следующим образом: свойства простых тел, также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от атомных весов элементов.

Выражением Периодического закона является Периодическая система элементов, которая может быть представлена таблицей, в которой элементы расположены в определённом порядке в соответствии со строением электронных оболочек атомов. В табл. 1 приведён сокращенный вариант Периодической системы элементов Д.И. Менделеева.

Электронное строение атомов в нормальном (невозбуждённом) состоянии определяется числом электронов в атоме. Число электронов в атоме равно положительному заряду ядра. Таким образом, заряд ядра является характеристикой, определяющей электронное строение атомов, а следовательно, и свойства элементов. Поэтому в настоящее время Периодический закон формулируется следующим образом: **свойства элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов**. Заряд ядра определяет положение элемента в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева: порядковый номер элемента в Периодической системе равен заряду ядра атома (выраженному в единицах элементарного электрического заряда).

Периодический закон указывает на **периодический** характер функциональной зависимости свойств элементов от заряда ядра атомов; такой вид эта зависимость имеет для огромного числа самых разнообразных характеристик, например, термодинамических.

В качестве примера приведём зависимость температуры плавления металлов, теплот их плавления и испарения от положения в Периодической системе в трактовке В.К. Григоровича, рис. 1–3.

Температура плавления металла характеризует сопротивление кристаллической решётки тепловым колебаниям, приводящим к некоторой критической концентрации вакансий, при которой силы меж-

Таблица 1

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

Периоды	Ряды	Группы и подгруппы элементов																	
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII			
		А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б				
1	I	**H**[1]												**(H)**		**He**[2]			
2	II	**Li**[3]		**Be**[4]		**B**[5]		**C**[6]		**N**[7]		**O**[8]		**F**[9]		**Ne**[10]			
3	III	**Na**[11]		**Mg**[12]		**Al**[13]		**Si**[14]		**P**[15]		**S**[16]		**Cl**[17]		**Ar**[18]			
4	IV	**K**[19]		**Ca**[20]			**Sc**[21]		**Ti**[22]		**V**[23]		**Cr**[24]		**Mn**[25]		**Fe**[26]	**Co**[27]	**Ni**[28]
	V		**Cu**[29]		**Zn**[30]	**Ga**[31]		**Ge**[32]		**As**[33]		**Se**[34]		**Br**[35]		**Kr**[36]			
5	VI	**Rb**[37]		**Sr**[38]			**Y**[39]		**Zr**[40]		**Nb**[41]		**Mo**[42]		**Tc**[43]		**Ru**[44]	**Rh**[45]	**Rd**[46]
	VII		**Ag**[47]		**Cd**[48]	**In**[49]		**Sn**[50]		**Sb**[51]		**Te**[52]		**I**[53]		**Xe**[54]			
6	VIII	**Cs**[55]		**Ba**[56]			**La**[57-71]		**Hf**[72]		**Ta**[73]		**W**[74]		**Re**[75]		**Os**[76]	**Ir**[77]	**Pt**[78]
	IX		**Au**[79]		**Hg**[80]	**Tl**[81]		**Pb**[82]		**Bi**[83]		**Po**[84]		**At**[85]		**Rn**[86]			
7	X	**Fr**[87]		**Ra**[88]			**Ac**[89-103]		**Rf**[104]		**Db**[105]								

La[57–71] – лантан и лантаноиды; Ac[89–103] – актиний и актиноиды.

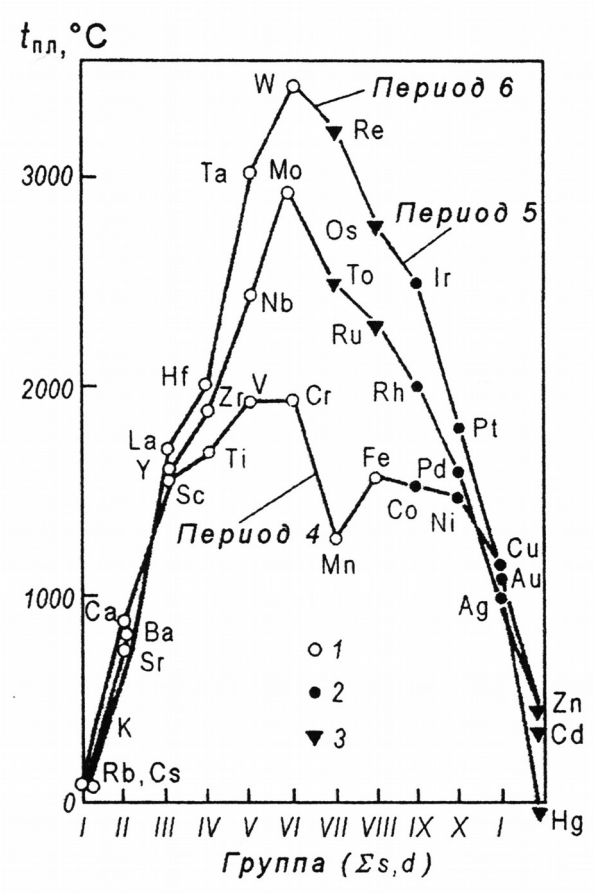


Рис. 1. Температуры плавления переходных металлов.
Структура кристаллической решётки: *1* – о.ц.к.; *2* – г.ц.к.; *3* – г.п.у.

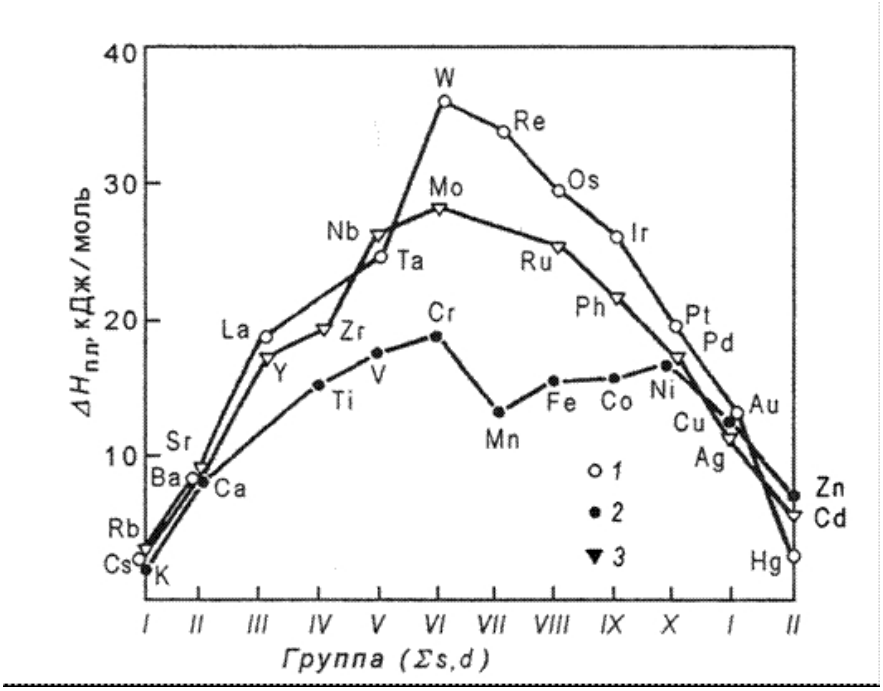


Рис. 2. Теплоты плавления переходных металлов:
1 – элементы шестого периода; *2* – элементы четвёртого периода;
3 – элементы пятого периода

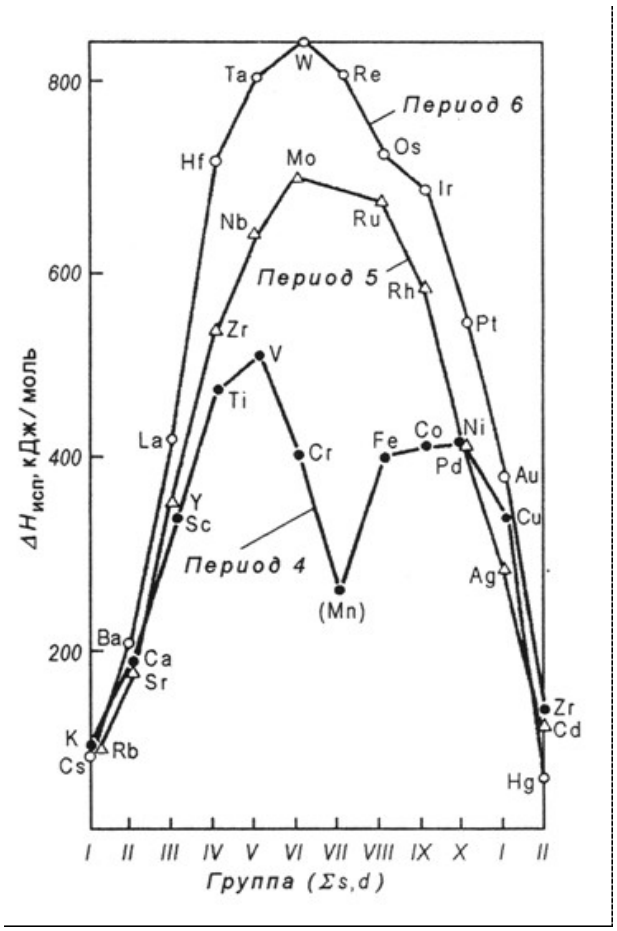


Рис. 3. Теплоты испарения переходных металлов

атомной связи оказываются уже недостаточными для сохранения дальнего порядка.

У металлов 4–6 периодов Периодической системы элементов Д.И. Менделеева высшие валентные состояния (степени окисления) возрастают от 1^+ для калия, рубидия и цезия до 6^+ для хрома, молибдена и вольфрама, а затем падают снова до 1^+ для меди, серебра и золота. Это наиболее характерные окислительно-восстановительные состояния атомов, участвующих в образовании химических связей в соединениях ионного типа, где электроны переходят от атома металла к неметаллическому атому. Валентные, слабо связанные электроны металлических атомов коллективизируются при образовании кристаллических структур металлов.

В металлах I–VI групп все валентные электроны переходят в коллективизированное состояние, поэтому их остовы имеют внешние p^6-оболочки. У металлов VII–X групп (группа VIII условно разбита вертикально поэлементно на группы VIII, IX и X) и группы I часть d-электронов сохраняется на остове и у их ионов нет внешней p^6-конфигурации.

При переходе от щелочных одновалентных металлов к металлам VI группы – хрому, молибдену, вольфраму – наблюдается сильное повышение температуры плавления (рис. 1). Все металлы I–VI групп при высоких температурах обладают одинаковыми объёмно-центрированными кубическими (о.ц.к.) структурами, обусловленными расщеплением и перекрытием остовных p^6-электронных оболочек. Поэтому повышение температуры плавления отражает увеличение числа коллективизированных электронов от одного для щелочных металлов до шести электронов для хрома, молибдена и вольфрама. Следовательно, у металлов I–VI групп коллективизируются и участвуют в металлической связи все валентные электроны.

При переходе к металлам VII, VIII, I и II групп температуры плавления снижаются в соответствии с уменьшением химической валентности, а следовательно, и числа коллективизированных электронов. Все эти металлы, за исключением марганца и железа, сохраняют плотные упаковки вплоть до температуры плавления. При одинаковой валентности металлы с плотной упаковкой (г.ц.к. и г.п.у.) оказываются более тугоплавкими, чем с о.ц.к.-структурой (сравните медь, серебро, золото со щелочными металлами или никель, палладий, платину со щелочно-земельными).

Падение температур плавления при переходе к металлам, лежащим вправо от хрома, молибдена и вольфрама, обусловлено уменьшением числа коллективизированных электронов в кристалле. Низкая температура плавления марганца согласуется с тем, что у него коллективизирован всего один электрон на атом, а более высокие температуры плавления железа, кобальта и никеля свидетельствуют, что у них в металлическом состоянии коллективизированы два электрона на атом.

Теплоты плавления металлов больших периодов показывают также закономерные изменения с возрастанием атомного номера, рис. 2. При увеличении числа коллективизированных электронов от 1 эл./атом у щелочных металлов до 6 эл./атом у хрома, молибдена и вольфрама теплоты плавления резко возрастают, достигая максимальных значений. Затем они резко падают к марганцу, имеющему низкую электронную концентрацию 1 эл./атом. Последующие 3*d*-металлы (железо, кобальт, никель) с двумя коллективизированными электронами (2 эл./атом) имеют более высокие и близкие между собой теплоты плавления, понижающиеся к одновалентной меди. У 4*d*- и 5*d*- металлов больших периодов наблюдается понижение теплот

плавления от молибдена (6 эл./атом) к серебру (1 эл./атом) и от вольфрама (6 эл./атом) к золоту (1 эл./атом).

Теплоты испарения или атомизации отвечают полной энергии межатомных связей в металлах (рис. 3). Энергия связи нарастает от щелочных металлов (группа I) к ванадию (группа V), молибдену и вольфраму (группа VI) вследствие возрастания концентрации коллективизированных электронов от 1 до 5–6 эл./атом. Затем при переходе к металлам I группы теплота испарения столь же стремительно падает. Это может быть объяснено только понижением электронной концентрации до 1 эл./атом. У марганца и здесь обнаруживается глубокий минимум, обусловленный низкой электронной концентрацией (1 эл./атом). Теплоты испарения железа, кобальта, никеля и палладия соответствуют двум коллективизированным электронам. Теплоты испарения металлов больших периодов показывают аналогичные закономерности.

Таким образом, термодинамические характеристики, являющиеся мерой межатомной силы связи при высоких температурах, изменяются периодически в соответствии с положением металлического элемента в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева.

Точно так же, по исследованию В.К. Григоровича, и другие характеристики переходных металлов изменяются периодически: атомные диаметры и кратчайшие межатомные расстояния, коэффициенты термического расширения, сжимаемость, модули нормальной упругости E, сдвига G и объёмного сжатия K, микротвёрдость.

В табл. 1, как уже упоминалось, представлен сокращенный вариант Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. В ней выделены элементы, принимающие наиболее активное участие в производстве чугуна и стали.

Тёмной заливкой выделены два элемента второго ряда – углерод и кислород, непременные участники восстановительно-окислительных процессов металлургии чёрных металлов.

Светло-серой заливкой отмечены элементы, оказывающие, как правило, отрицательное влияние на свойства стали. Это водород (I-й ряд), азот (II-й ряд), фосфор и сера (III-й ряд).

В третьем ряду, помимо уже упомянутых фосфора и серы, расположены ещё три элемента, активно участвующих в металлургических процессах (серая заливка). Это магний (модификатор и десульфуратор чугуна, участник шлакообразования, основа огнеупорной кладки агрегатов), алюминий и кремний (раскислители и легиру-

ющие элементы стали, элементы шлакообразования и формирования огнеупорных материалов).

Элементы четвёртого ряда Периодической системы (также серая заливка) можно отнести к центральным в протекании металлургических процессов и формировании стали. Это кальций (элемент шлакообразования, десульфурации и модифицирования), титан и ванадий (элементы микролегирования и упрочнения стали), хром, марганец и никель (элементы, наиболее часто используемые для легирования стали) и, наконец, железо как основа чугуна и стали.

Ниже четвёртого ряда необходимо отметить три элемента: VI-й ряд: ниобий (микролегирующий, карбидо- и нитридообразующий элемент) и молибден; VIII-й ряд – вольфрам. Молибден и вольфрам являются легирующими элементами.

Другие элементы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева в той или иной мере также принимают участие в металлургических процессах и формировании свойств стали. О каждом их них будет сказано далее.

По изменению электронной структуры и характера межатомной связи при нагреве и плавлении элементы можно разбить на три группы.

1. Истинные металлы. В кристаллическом состоянии они имеют металлическую связь, а внешние оболочки ионов достаточно прочные и не меняются при плавлении. Такие элементы при плавлении не меняют характера связи, а их ближний порядок остаётся постоянным, дальний же из-за ослабления и усиления теплового движения исчезает. В кристаллическом состоянии их решётки либо объёмно-центри-рованные кубические (о.ц.к.), либо с плотной упаковкой [гранецентрированная кубическая (г.ц.к.) или гексагональная (г.п.у.)].

2. Полуметаллы. В кристаллическом состоянии эти элементы имеют ковалентно-металлическую или ковалентную связь или же неполную металлизацию валентных электронов свободного атома. При плавлении или при температуре на несколько градусов выше точки плавления направленные связи разрушаются, переходя в металлические, и структура ближнего порядка приобретает черты одной из металлических решёток первой группы, преимущественно о.ц.к. К этой группе относятся также элементы, обладающие признаками полуметаллов в кристаллическом состоянии при высоких температурах, как у таллия, или при значительном перегреве расплава. Примером такого полуметалла может служить свинец.

3. Неметаллы. Элементы этой группы в кристаллическом состоянии характеризуются чисто направленными связями. При плавлении тип связи сохраняется, поэтому в жидком состоянии определяющими являются направленные связи, но появляется также металлическая связь. Тип структуры неметаллов при этом не меняется или переходит в структуру, отличную от металлической.

В заключение данной главы хочется отметить, что Д.И. Менделеев был не только великим химиком. Он оставил труды в области химической технологии, фракционного разделения нефти, физики, метрологии, воздухоплавания, метеорологии, сельского хозяйства, народного просвещения и других областях. Он был одним из основателей Русского химического общества (1868 г.), организатором и первым директором Главной палаты мер и весов (1883 г.). В 1899–1900 гг. он посетил уральские металлургические заводы и горно-рудные предприятия с целью анализа перспектив развития металлургии Урала, взошёл на гору Магнитная, в районе которой в советские времена возник город Магнитогорск и Магнитогорский металлургический комбинат, ныне ОАО ММК. Д.И. Менделеев предсказывал возможность широкого использования кислорода в металлургических процессах. Современная металлургия базируется на кислородных технологиях.

Вопросы для самоконтроля

1. Как формулируется Периодический закон Д.И. Менделеева?
2. В чем заключается периодичность свойств элементов?
3. Какова периодичность изменения температуры плавления переходных металлов?
4. Какова периодичность изменения теплоты плавления переходных металлов?
5. Какова периодичность изменения теплоты испарения переходных металлов?
6. Какие элементы наиболее часто принимают участие в металлургических процессах и формировании стали?

Литература для самостоятельного изучения: [1, 2, 20].

2. ЖЕЛЕЗО. ПОДГОТОВКА СЫРЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ключевые слова: Периодическая система элементов Д.И. Менделеева, железо, свойства железа, сталь, железные руды, подготовка руд, агломерация, окатывание, агломерат, окатыши.

2.1. Свойства железа

Железо $Fe^{26}_{55,847}$ занимает после кислорода, кремния и алюминия четвёртое место по распространённости в земной коре, его доля равна 5,1 %. Плотность железа равна 7872 кг/м^3, давление пара при 1600 °С равно ≈12 Па. Железо расположено в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева в VIII группе, подгруппе Б (семейство железа). Железо является 3*d*-переходным металлом с незаполненным 3*d*-слоем электронов. Строение внешнего электронного слоя изолированного атома железа $3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. В кристаллическом состоянии железо может находиться в зависимости от температуры и давления в четырёх аллотропических формах: α(β), γ, δ и ε (рис. 4 и 5). Модификации α-Fe, β-Fe и δ-Fe являются изоморфными, они обладают объёмно-центрированной кубической (о.ц.к.) кристаллической структурой. γ-Fe обладает гранецентрированной кубической (г.ц.к.) структурой. Модификация ε-Fe существует при высоких давлениях, ей свойственна гексагональная плотноупакованная (г.п.у.) решётка. Координационное число (число ближайших соседей) в кристаллической о.ц.к.-решётке равно 8, в решётке г.ц.к. и г.п.у. равно 12.

Температура изоморфного перехода α ↔ β равна 770 °С (точка Кюри). Этот переход является фазовым переходом второго рода, он происходит без изменения энтальпии системы, $\Delta H = 0$.

При фазовом переходе α ↔ β железо теряет магнитные свойства (переходит из ферромагнетика в парамагнетик). Температура превращения β(α) ↔ γ равна 909 °С, γ ↔ δ – 1388 °С. Температура плавления чистого железа равна 1539 °С, температура кипения 2872 °С. Последние фазовые переходы являются фазовыми переходами первого рода с изменением энтальпии системы, $\Delta H \neq 0$. Наличие у железа и стали разных кристаллических структур предопределяет возможности технологии термической обработки для управления структурой и свойствами готовых изделий.

В плотноупакованной кристаллической решётке любого металла между частицами-шарами всегда остаются пустоты. Они бывают двух типов, рис. 6. Одни окружены четырьмя шарами и имеют,

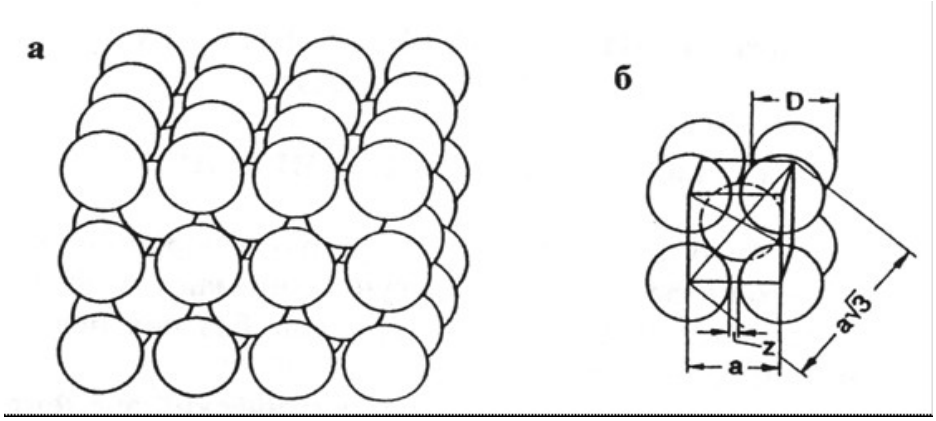


Рис. 4. Регулярное расположение атомов железа в объёмно-центрированной кубической решётке α-Fe (*а*) и элементарная ячейка кристалла α-Fe (*б*): *a* – длина ребра элементарной ячейки, *D* – диаметр атома железа, Z – величина зазора между атомами

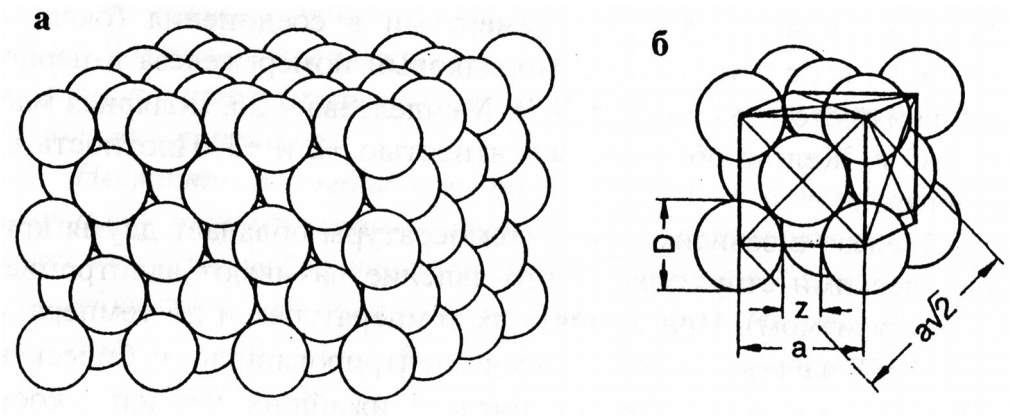


Рис. 5. Регулярное расположение атомов железа в гранецентрированной кубической решётке γ-Fe (*а*) и элементарная ячейка кристалла γ-Fe (*б*). Обозначения, как на рис. 4

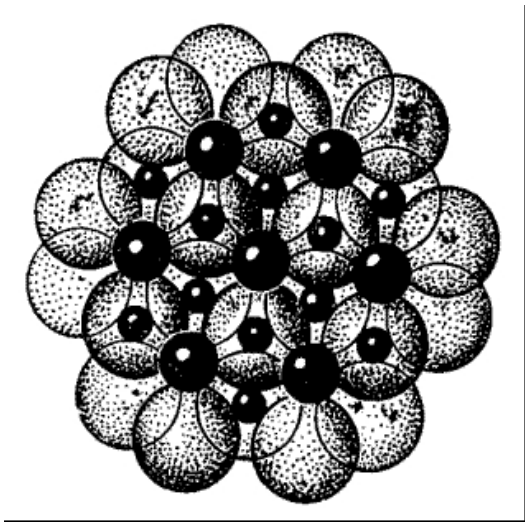


Рис. 6. Тетраэдрические (тёмные кружки малого диаметра) и октаэдрические (тёмные кружки большого диаметра) пустоты между шарами в плотнейших упаковках (Г.Б. Бокий)

следовательно, координационное число 4. Центры четырёх шаров, между которыми образуется пустота первого типа, располагаются по вершинам тетраэдра, поэтому пустоты между ними называют тетраэдрическими пустотами, их радиус $r_{т.п} = 0{,}22r$, где r – радиус шара плотнейшей упаковки. Другие пустоты располагаются между шестью шарами, т. е. имеют координационное число 6. Центры шести шаров, замыкающие пустоту второго типа, расположены по вершинам октаэдра, поэтому пустоты называются октаэдрическими. Их радиус равен $r_{о.п} = 0{,}41r$.

Попутно отметим, что при охлаждении малых масс расплавленных сплавов типа металл-металлоид (например, Fe-B, Fe-P и др.) с очень большой скоростью 10^6–10^7 К/с вместо кристаллической возникает аморфная структура твёрдого металла. Согласно модели Д. Полака такого типа аморфных сплавов, более крупные атомы переходных металлов при быстрой закалке жидкого сплава образуют беспорядочную упаковку (насыпку) жёстких сфер, между которыми возникают как тетраэдрические и октаэдрические пустоты, так и более крупные пустоты другого типа (пустоты Дж. Бернала), имеющие средний радиус $r_Б = 0{,}68r$. Эти пустоты заполнены атомами металлоидов меньшего размера. Число больших пустот составляет 0,27 от числа атомов растворителя. Это обусловливает атомную концентрацию металлоидов в аморфных сплавах этого типа около 20 %.

Железо является истинным металлом, в кристаллическом состоянии между атомами реализуется металлическая связь. Она выражается во взаимодействии положительно заряженных остовов Fe^{2+}, расположенных в вершинах кристаллической решётки, с отрицательно заряженными электронами, образующими электронный газ.

При плавлении истинных металлов их удельный объём возрастает на 1,65–6 % (у железа на 3,0, у стали до 4,5 %). Обратный переход из жидкого в твёрдое кристаллическое состояние сопровождается скачкообразным уменьшением удельного объёма, что приводит к усадке и необходимости учитывать это явление при кристаллизации слитков и непрерывнолитой заготовки. Увеличение удельного объёма железа при плавлении и его уменьшение при кристаллизации обусловливает поведение многих элементов при этом фазовом переходе. Уменьшение удельного объёма железа при отвердевании сопровождается скачкообразным снижением растворимости элементов, например, газов кислорода, водорода, азота, в твёрдой фазе.

Железо обладает двумя степенями окисления (валентностями) +2 и +3. Это важное свойство смены валентности позволяет железу быть активным переносчиком кислорода в сталеплавильных процессах в системе Fe-O:

1) приобретение кислорода за счёт окисления железа до (FeO) и (Fe_2O_3):

$$2[Fe] + \{O_2\} = 2(FeO);$$

$$2(FeO) + {}^1/_2\{O_2\} = (Fe_2O_3);$$

2) передача кислорода в расплавленное железо:

$$(Fe_2O_3) = 2(FeO) + [O];$$

$$(FeO) = [Fe] + [O].$$

Эти реакции в электронной форме записываются следующим образом:

$$[Fe] = (Fe^{2+}) + 2e,$$

$$(Fe^{2+}) = (Fe^{3+}) + e,$$

$$(Fe^{3+}) + e = (Fe^{2+}),$$

$$\{O_2\} + 4e = 2(O^{2-}),$$

$$2(O^{2-}) = 2[O] + 4e.$$

Здесь и далее приняты следующие обозначения: если какой-либо элемент (кислород, углерод, марганец, сера и т. д.) растворен в расплавленном железе, то этот элемент заключают в квадратные скобки, например: [O], [C], [Mn], [S]. Если вещество (например, оксид железа, оксиды других металлов или сульфиды) растворено в расплавленном шлаке, то это вещество заключают в круглые скобки, например, (FeO), (Fe_2O_3), (MnO), (CaS) и др. Вещества, находящиеся в газообразном состоянии, заключают в фигурные скобки, например, $\{O_2\}$.

2.2. Железо в составе гемоглобина

Железо в виде органических соединений входит в состав тканей животных и растений. Поступающее в организм человека железо участвует в построении жизненно важных веществ – гемоглобина и ферментов. Химическое строение молекулы гемоглобина (от греч. haima – кровь и лат. globus – шар) показано на рис. 7. В центре находится ион железа Fe^{2+}.

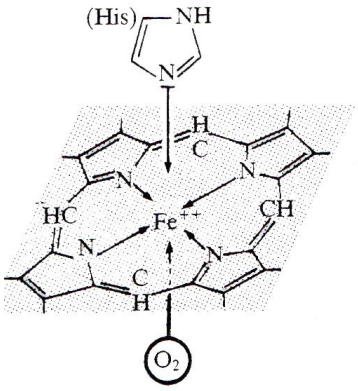


Рис. 7. Химическое строение молекулы гемоглобина

Гемоглобин способен в лёгких присоединять молекулы кислорода и транспортировать их по организму; в тонких капиллярах осуществляются окислительные процессы с образованием углекислого газа CO_2. Гемоглобин доставляет углекислый газ обратно в лёгкие. Автор считает, что в легких происходит окисление железа II до железа III по реакции

$$2FeO + {}^{1}/_{2}\{O_2\} = Fe_2O_3,$$

$$\text{или } Fe^{2+} - e \rightarrow Fe^{3+},$$

с обогащением крови кислородом, а в капиллярах отдача кислорода тканям за счёт перехода железа III в железо II по реакции

$$Fe_2O_3 = 2FeO + {}^{1}/_{2}\{O_2\},$$

$$\text{или } Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+},$$

что обеспечивает окислительные реакции в организме и смену ярко-алого цвета артериальной крови на тёмно-красный цвет венозной крови (по аналогии: оксид железа III Fe_2O_3 образует минерал красный железняк, смесь оксидов железа II–III Fe_3O_4 или $FeO{\cdot}Fe_2O_3$ дает минерал магнитный железняк, имеющий почти чёрный цвет).

Приведённые реакции свидетельствуют об общности окислительно-восстановительных процессов в разных условиях, связанных со свойством железа легко менять степень окисления (валентность) 2→3, 3→2 с отдачей или присоединением электрона.

2.3. Двухстадийность технологии производства стали

Современная технология производства стали является двухстадийной.

На первом этапе после извлечения из недр земли железной руды и её подготовки к дальнейшему переделу осуществляют жидкофазное

(металлургия чугуна) или твёрдофазное (металлургия железа) восстановление оксидов железа углеродом кокса в доменных печах или реформированным природным газом в шахтных печах Мидрекс или ХИЛ (имеются агрегаты и другого типа) с получением продукта жидкого чугуна или твёрдого прямовосстановленного (губчатого) железа. Этот этап является восстановительным.

На втором этапе в сталеплавильных агрегатах (кислородных конвертерах, в мартеновских и дуговых электропечах) производят окисление части железа и примесей чугуна или прямовосстановленного железа. Этот этап является окислительным (использование до 100 % стального лома в дуговых электропечах не меняет сути окислительных процессов). Полученный в сталеплавильных агрегатах металлический расплав не является в полном смысле ещё сталью. Окончательно сталь (её точный требуемый состав, температуру, структуру металлического расплава, форму и свойства неметаллических включений) формируют в сталеразливочном ковше в процессах ковшовой металлургии. После обработки в ковше расплавленная сталь поступает на разливку в слитки или в непрерывнолитые заготовки, где происходит её отвердевание (фазовый переход первого рода: жидкость↔твёрдое тело). Слитки и непрерывнолитые заготовки подвергают горячей пластической деформации (ковке или прокатке) для получения готового продукта – поковок, длинномерного (сортового) или листового проката.

2.4. Природные источники железа

В природе железо находится в связанном виде, в виде руд. **Железными рудами называют горные породы, переработка которых с целью извлечения железа экономически выгодна на данной стадии развития техники и производства.** Наиболее важные для металлургии типы железных руд следующие.

Оксидные руды: магнетит, магнитный железняк – железо в этой руде находится в виде оксида Fe_3O_4 ($Fe_2O_3 \cdot FeO$, степень окисления +3/+2); гематит, красный железняк – железо в этой руде находится в виде оксида Fe_2O_3 (степень окисления +3); бурый железняк – железо в этих рудах представлено водными оксидами – лимонитом $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ и гетитом $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (последний минерал назван в честь немецкого поэта, государственного деятеля и рудознатца В. Гёте).

Титаномагнетиты сочетают магнетит с титансодержащим минералом ильменитом $FeTiO_3$, руда содержит также 0,2–0,4 % ванадия. В железистых кварцитах оксиды железа достаточно тесно связаны с кремнезёмом.

Карбонатные руды – сидерит $FeCO_3$.

Пустая порода. Помимо полезного минерала в руде всегда присутствуют оксиды Si, Al, Ti, P, Ca, Mg, Na, K и других элементов, которые образуют **пустую породу**. Оксиды SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, P_2O_5 относят к кислым, а оксиды CaO, MgO, Na_2O, K_2O – к основным шлакообразующим компонентам. Вредными (по их влиянию на свойства стали) примесями железной руды являются S, P, As, Zn, Pb; полезными примесями являются Mn, Ni, Mo, Cr, V.

2.5. Подготовка железных руд

Добытая в карьерах или в шахтах железная руда проходит стадию подготовки, включающую дробление и измельчение, грохочение и классификацию, обогащение и окускование. Окускованию подлежит концентрат, полученный после обогащения тонкоизмельчённой железной руды. Концентрат не пригоден для прямого использования в силу его газонепроницаемости, склонности к пылению и слёживанию. Окускование осуществляют путём агломерации (спекания), окатывания (получение шаров-окатышей) и брикетирования. Наиболее развиты первые два способа окускования.

2.5.1. Агломерация

Агломерация (агломерация от лат. Agglomerare – присоединять, накоплять) – метод окускования мелких руд и концентратов путём их спекания для придания им формы и свойств, необходимых для доменной плавки. Агломерацию ведут на агломерационных машинах (агломерационных лентах) с площадью спекания 250–600 м^2, рис. 8. Шихту (исходные материалы) формируют из концентрата (40–50 % по массе), известняка $CaCO_3$ (15–20 %) (возможно использование извести CaO), топлива в виде коксика (крупность 0,1–3 мм, 4–6 %), возврата агломерата 20–30 % и подают ровным слоем на движущиеся спекательные тележки (паллеты); высота слоя шихты 300–500 мм. Влажность шихты 6–9 %. Шихту увлажняют, чтобы тонкомолотые частицы при пересыпании не пылили и образовывали округлые ко-

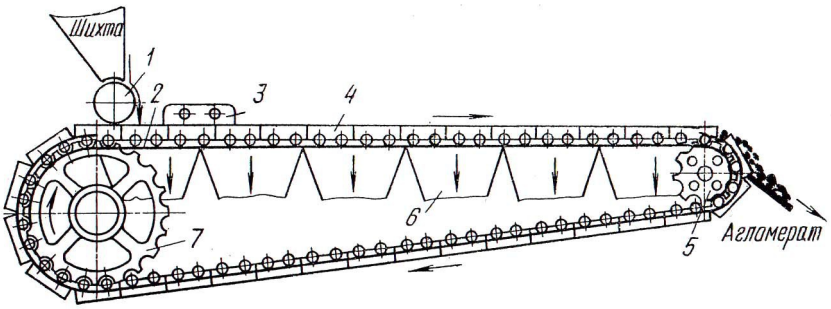


Рис. 8. Агломерационная машина:
1 – питатель для загрузки шихты; *2* – направляющие рельсы;
3 – зажигательные горны; *4* – спекательные тележки;
5 – ведомая звёздочка; *6* – вакуум-камеры; *7* – приводная звёздочка

мочки, обусловливающие хорошую газопроницаемость слоя шихты при спекании. Спекание частиц минералов происходит за счёт расплавления части материалов шихты под действием тепла горения коксика (мелкой фракции кокса). Оксиды FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4, CaO, SiO_2, Al_2O_3 при нагреве вступают во взаимодействие и образуют легкоплавкий расплав. Образующаяся жидкая фаза пропитывает твёрдые частицы и скрепляет их после охлаждения с образованием пористого прочного спёка. Чтобы процесс начался, специальным зажигательным устройством нагревают верхний слой шихты до 1200–1300 °С, и топливо воспламеняется. Горение поддерживают в режиме просасывания атмосферного воздуха вакуум-камерами, расположенными снизу ленты. Горение коксика происходит в слое, при этом зона горения толщиной около 20 мм постепенно перемещается сверху вниз. Схема агломерационного процесса показана на рис. 9. Видно, как зона горения постепенно перемещается от верхнего слоя шихты (*а*) в среднюю (*б*) и прекращается, достигнув колосниковой решётки (*в*) (аналогом перемещения слоя горения при агломерации шихты может служить перемещение слоя горения сигареты при вдыхании дыма человеком). Горение коксика протекает по реакциям:

$$C_{кокс} + \{O_2\} = \{CO_2\};\ C_{кокс} + 0{,}5\{O_2\} = \{CO\}.$$

В зоне горения температура достигает 1400–1500 °С. В отводимых продуктах горения отношение CO_2:CO равно 4÷6, но вблизи горящих кусочков кокса атмосфера восстановительная (преобладает CO), что вызывает частичное восстановление оксидов железа:

$$3Fe_2O_3 + \{CO\} = 2Fe_3O_4 + \{CO_2\}.$$

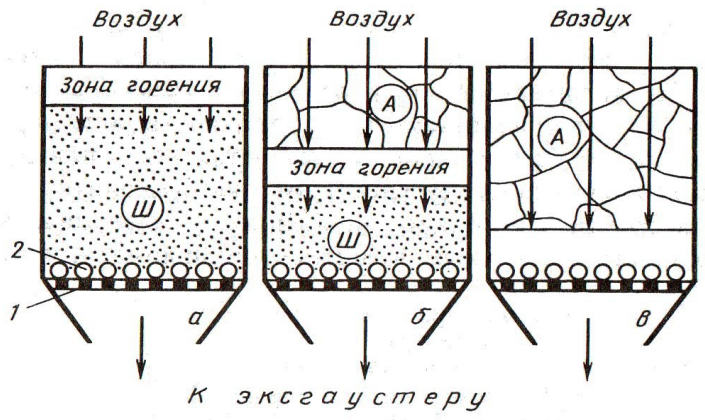


Рис. 9. Схема процесса агломерации:
а – начало процесса; *б* – промежуточный момент; *в* – конечный момент;
А – агломерат; *Ш* – шихта;
1 – колосниковая решётка; *2* – «постель» (слой возврата крупностью 10 – 25 мм для защиты колосниковой решётки)

При агломерации помимо спекания происходит разложение карбоната кальция $CaCO_3 = CaO + \{CO_2\}$ с поглощением тепла, частичное удаление серы и мышьяка. Полученный спёк (агломерат) после охлаждения и дробления поступает в доменную печь как шихтовый материал для получения чугуна.

2.5.2. Окатывание

Окатыши – твёрдые шарообразные тела диаметром 5–16 мм, полученные путём окатывания железорудных концентратов с добавками связующих веществ и флюсов с последующим упрочняющим обжигом. В качестве связующих веществ используют бентонитовую глину и другие материалы, а в качестве флюсов – известь CaO, известняк $CaCO_3$, доломит $CaCO_3 \cdot MgCO_3$. Сырые (необожжённые) окатыши получают в барабанных и тарельчатых грануляторах.

Бентонитовая глина получила название по месторождению Бентон (США). Имеются и другие месторождения. Глина состоит из смеси многих минералов. В отличие от обычной красной глины бентонитовая глина практически не содержит оксидов железа и содержит значительное количество оксидов натрия. Глина обладает резко выраженными коллоидными и сорбционными свойствами, обладает большой набухаемостью, влагоёмкостью и связующими характеристиками, низкой температурой спекаемости. Цвет глины белый или бледнозелёный.

На рис. 10 приведена схема тарельчатого гранулятора.

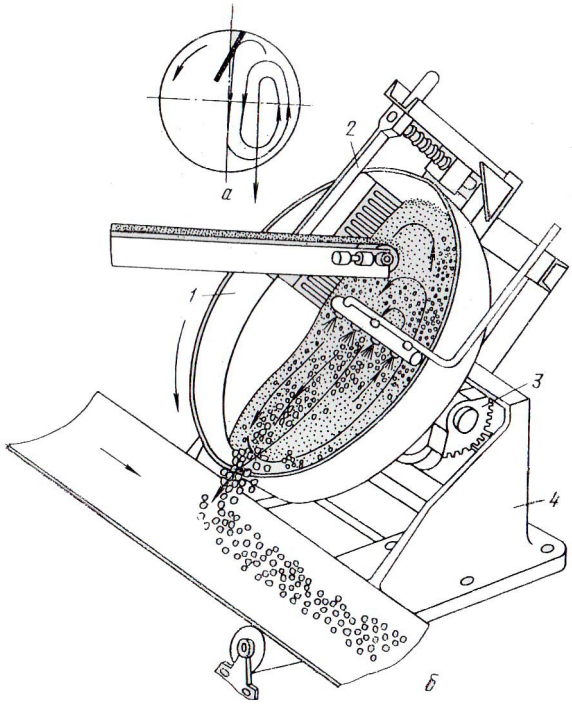


Рис. 10. Тарельчатый гранулятор:
а – схема движения материала в чаше; *б* – общий вид гранулятора;
1 – чаша; *2* – скребки; *3* – механизм наклона чаши; *4* – станина

На чашу *1* непрерывно и равномерно подают шихту и через форсунки распыленную воду. При вращении чаши шихта окомковывается, и готовые окатыши пересыпаются через борт чаши на конвейер.

В основе процесса окомкования окатыванием лежат термодинамические свойства системы, состоящей из множества частиц сыпучего материала, проявляющиеся в её стремлении к уменьшению поверхностной энергии Гиббса: $\Delta G^{o}_{пов} = \sigma \cdot \Delta S$, где σ – поверхностное натяжение; ΔS – уменьшение поверхности частиц за счёт укрупнения при окатывании. Связь между частицами обусловлена силами различной природы, но наибольшее значение имеют силы межмолекулярного сцепления Ван дер Ваальса и капиллярные силы. Непременным условием окомкования является увлажнение сыпучего материала и перемещение частиц по отношению друг к другу. Вода заполняет неровности на поверхности частиц и благодаря полярности молекул H_2O увеличивает расстояние, на котором проявляется действие межмолекулярных сил. При перемещении частиц относительно друг друга реализуются условия наиболее плотного соприкосновения между собой.

Сырые (после барабанного или тарельчатого гранулятора) окатыши подвергают сушке при 300–600 °С и упрочняющему обжигу при 1150–1350 °С. Для обжига используют конвейерные колосниковые машины, шахтные печи, кольцевые колосниковые машины и другие устройства.

Процесс упрочнения окатышей высокотемпературным обжигом основан на спекании частиц концентрата за счёт протекания физико-химических реакций в твёрдой и расплавленной фазах. При окислительном обжиге (сжигание топлива с коэффициентом избытка воздуха $\alpha > 1$) происходит окисление магнетита до гематита с выделением теплоты:

$$4Fe_3O_4 + \{O_2\} = 6Fe_2O_3 + Q.$$

При этом между зёрнами магнетита появляются перемычки гематита, которые сцепляют все зёрна в прочный монолит.

Агломерат и окатыши являются исходными шихтовыми материалами для выплавки чугуна в доменных печах. Наилучшие показатели работы доменных печей достигаются при таких соотношениях массы агломерата к массе окатышей в шихте, как (50÷70):(50÷30). Окатыши являются исходным материалом для производства прямовосстановленного (губчатого) железа.

Процессы агломерации и окатывания останутся непременными составляющими процессов металлургии черных металлов. Основное направление их развития – совершенствование технологии производства и снижение вредного воздействия на природу и человека.

Вопросы для самоконтроля

1. Какое место занимает железо в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева?
2. Какова структура кристаллической решётки железа?
3. Какие пустоты размещаются в плотноупакованной кристаллической решётке?
4. Как изменяется объём истинных металлов, в частности, железа и стали, при плавлении?
5. Какими степенями окисления обладает железо и как это влияет на протекание окислительных процессов?
6. Каково участие железа в гемоглобине крови?
7. Что такое железные руды, каков минеральный состав железных руд, что такое пустая порода?

8. Что такое агломерация железорудных концентратов, какие процессы происходят при агломерации?

9. В чём суть процесса окускования железорудных концентратов окатыванием?

10. При каких температурах происходит сушка и обжиг окатышей?

11. Каков механизм упрочнения окатышей при обжиге?

12. Каков дальнейший путь агломерата и окатышей?

Литература для самостоятельного изучения: [1, 2, 4, 7, 14, 19].

3. ЖЕЛЕЗО. ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Ключевые слова: восстановление оксидов, энергия Гиббса, прямое восстановление, косвенное восстановление, железо, чугун.

3.1. Реакции восстановления

Как уже было сказано, главными составляющими железных руд являются оксиды железа. В руде наряду с оксидами железа (магнетитом, гематитом) есть и сложные соединения железа с другими веществами. Это карбонаты, силикаты, алюмосиликаты, сульфиды, фосфиды и т.д. Они смешаны с пустой породой. После обогащения, получения концентрата и его окускования агломерат и окатыши становятся исходными продуктами для получения прямовосстановленного железа (железной губки) и чугуна. Для этого необходимо отнять кислород у оксидов железа. Процесс восстановления металлов может быть представлен восстановительно-окислительными реакциями, которые описываются совокупностью процессов передачи электронов ионам металла от восстановителя и потерей электронов восстановителем:

$$Me^{n+} + ne = Me;$$

$$B = B^{n+} + ne.$$

В общем виде процесс выражается уравнением:

$$MeO + B = Me + BO, \quad \Delta G^{o} < 0,$$

где ΔG^{o} – изменение энергии Гиббса реакции при стандартных условиях (стандартные условия: чистые вещества для твёрдых и жидких тел; для газов – чистый газ под давлением 1 атм = $1{,}013 \cdot 10^5$ Па).

Восстановление может так же протекать при диссоциации оксидов, то есть без отдельного восстановителя. Для оксидов железа возможна только реакция

$$3Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe_3O_4 + {}^1/_2\,\{O_2\}.$$

Здесь речь идёт о понижении степени окисления (валентности). В общем случае реакция восстановления оксидов есть совокупность восстановительно-окислительных процессов, приводящих к понижению валентности железа вплоть до нулевой.

Восстановителем выступает элемент или соединение, обладающее бóльшим сродством к кислороду, чем восстанавливаемый металл. Мерой химического сродства к кислороду служит изменение стандартной энергии Гиббса реакций окисления:

$$2B + \{O_2\} = 2BO, \quad \Delta G^o_1 < 0,$$
$$-$$
$$2Me + \{O_2\} = 2MeO, \quad \Delta G^o_2 < 0,$$

$$2B + 2MeO = 2BO + 2Me, \quad \Delta G^o = \Delta G^o_1 - \Delta G^o_2.$$

Если $\Delta G^o_1 < \Delta G^o_2$, $\Delta G^o < 0$, то вещество B может выступать восстановителем оксида металла MeO.

В металлургической практике в качестве восстановителей B используют специально приготовленный восстановительный газ, полученный из природного газа и состоящий из CO и H_2, или углерод, или газы CO и H_2, образующиеся в доменной печи за счёт реакций:

$$C + 0{,}5\{O_2\} = \{CO\},$$
$$C + \{CO_2\} = 2\{CO\},$$
$$C + \{H_2O\} = \{CO\} + \{H_2\},$$

или металлы (Si, Al и др.). Последние – в производстве ферросплавов.

Процессы восстановления с участием газов называют газовыми, с участием углерода – углетермическими (карботермическими), а с участием металлов – металлотермическими (соответственно силикотермическими, алюмотермическими).

Железо в зависимости от степени окисления (валентности) может образовывать три оксида: оксид III – Fe_2O_3 (высший оксид), оксид II–III Fe_3O_4 ($FeO \cdot Fe_2O_3$, средний оксид) и оксид II – FeO (низший оксид); последний может существовать только при температуре более 570 °C. Согласно принципу последовательности превращений академика А.А. Байкова, переход высшего оксида в низший (и в конечном итоге, в металл) происходит через последовательное образование всех устойчивых в данных условиях промежуточных оксидов. Восстановление оксидов железа при температуре более 570 °C проходит через следующие стадии:

$$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe.$$

При температуре менее 570 °C оксид железа FeO не образуется, поэтому реализуется следующая последовательность:

$$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe.$$

Марганец образует четыре оксида. Восстановление оксидов марганца проходит через следующие стадии:

$$MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO \rightarrow Mn.$$

Термодинамически наиболее трудно восстановить низший оксид: в данном случае это FeO или MnO.

Процессы восстановления оксидов в доменных печах или агрегатах твёрдофазного восстановления, окисления примесей чугуна и прямовосстановленного железа в сталеплавильных агрегатах, поведения отдельных элементов в сталеплавильных агрегатах и в процессах ковшовой металлургии удобно анализировать с использованием диаграммы на рис. 11, на которой представлено изменение стандартной энергии Гиббса ΔG^o (кДж/моль) реакций образования оксидов из элементов в зависимости от температуры (величина ΔG^o является мерой химического сродства элемента к кислороду: чем меньше величина ΔG^o реакции (чем выше убыль энергии Гиббса реакции), тем выше сродство элемента кислороду)):

$$2Me + \{O_2\} = 2MeO,$$

$$2C + \{O_2\} = 2\{CO\},$$

$$\Delta G^o = \Delta H^o_{298} - T\Delta S^o_{298},$$

где T – температура, К; ΔH^o_{298} – изменение теплосодержания (энтальпии) реакции, кДж/моль, ΔS^o_{298} – изменение энтропии, кДж/(моль·К).

Из рисунка видно, что с повышением температуры сродство к кислороду у металлических элементов понижается (величина ΔG^o реакций возрастает), а у углерода повышается (величина ΔG^o реакции понижается). Это связано с тем, что продуктом взаимодействия углерода с кислородом является газообразный оксид CO, энтропия которого выше энтропии конденсированных веществ (таким свойством обладают и другие элементы, если в системе создаются условия для образования газообразных продуктов реакции, например, $SiO_{газ}$, $Al_2O_{газ}$ и др.). Из рисунка также следует, что углеродом можно восстановить практически любой металлический оксид, необходимо только подобрать подходящую температуру:

$$MeO + C = Me + \{CO\}.$$

Температуру начала восстановления определяют по точке пересечения соответствующих линий температурных зависимостей ΔG^o_{MeO} и ΔG^o_{CO}: при более высокой температуре возможно восстановление оксида металла твёрдым углеродом, так как $\Delta G^o_{CO} < \Delta G^o_{MeO}$.

Из рис. 11 следует важный вывод для металлургии черных металлов: все элементы, чьи линии температурных зависимостей ΔG^o_{MeO} лежат выше соответствующей линии ΔG^o_{FeO} железа, не окисляются в

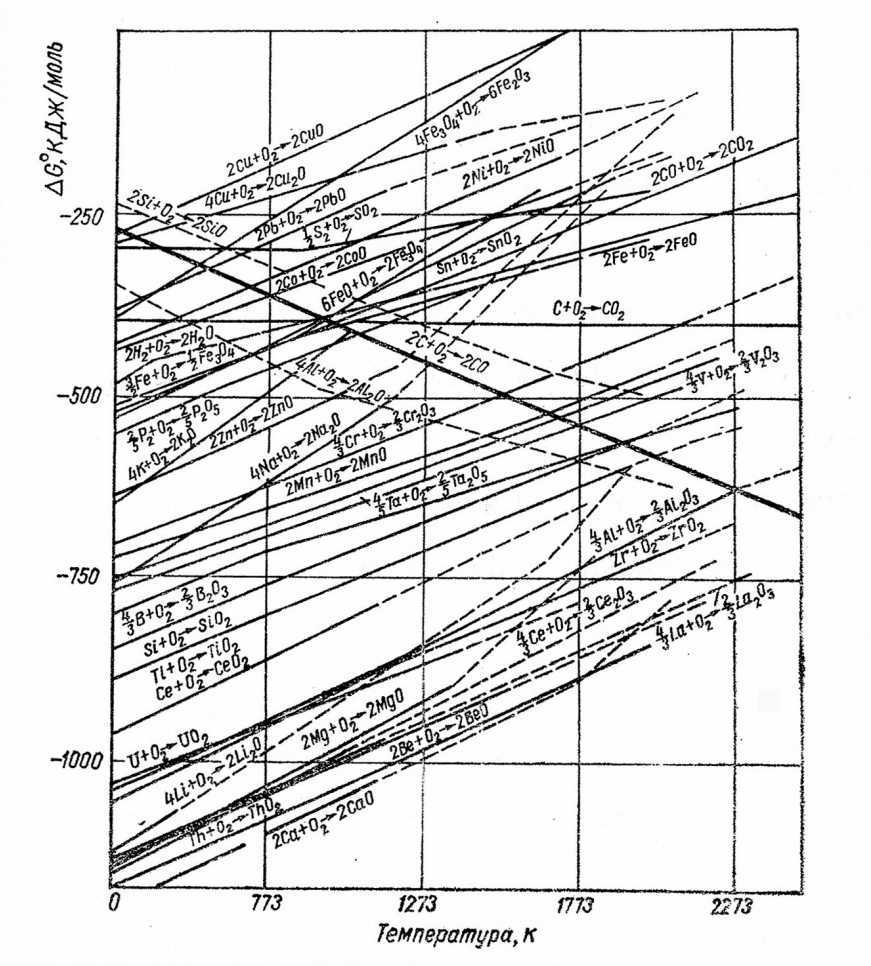


Рис. 11. Зависимость изменения стандартной энергии Гиббса реакций образования оксидов из элементов от температуры

присутствии железа. И наоборот, элементы, линии температурных зависимостей ΔG^{o}_{MeO} которых лежат ниже соответствующей линии ΔG^{o}_{FeO} железа, окисляются в присутствии железа.

По возрастанию химического сродства к кислороду при температурах доменного и сталеплавильного процессов элементы можно расположить в следующий ряд:

Cu, Pb, Sn, Ni, Co, Mo, **Fe**, P, Cr, Mn, Nb, V, B, Si, Ti, Ce, Al, Mg, Ca.

Элементы, стоящие слева от железа, в расплавах железа не окисляются. Элементы, стоящие справа от железа, в расплавах железа окисляются. Принцип окисления – неокисления элементов в расплавах железа положен в основу технологии выплавки и легирования стали. Легирующие элементы, не окисляющиеся в присутствии железа, можно вводить в расплавленную сталь в любой период плавки (например, в завалку перед расплавлением в виде легированных отходов). Легирующие элементы, окисляющиеся в присутствии железа, необходимо вводить в сталь только после удаления из неё кислорода (после раскисления).

3.2. Восстановление оксидов железа

Восстановление оксидов железа с участием газов CO и H_2 называют косвенным, а с участием углерода – прямым.

Реакции косвенного восстановления:

$3Fe_2O_3 + \{CO\} = 2Fe_3O_4 + \{CO_2\} + 57{,}74$ кДж;

$Fe_3O_4 + \{CO\} = 3FeO + \{CO_2\} - 36{,}68$ кДж;

$FeO + \{CO\} = Fe + \{CO_2\} - 16{,}03$ кДж;

$3Fe_2O_3 + \{H_2\} = 2Fe_3O_4 + \{H_2O\} - 4{,}2$ кДж;

$Fe_3O_4 + \{H_2\} = 3FeO + \{H_2O\} - 64{,}4$ кДж;

$FeO + \{H_2\} = Fe + \{H_2O\} - 27{,}8$ кДж.

Реакция прямого восстановления:

$FeO + C_{кокс} = Fe + \{CO\} - 152{,}67$ кДж.

Цель восстановления железорудных материалов – получение прямовосстановленного железа в твёрдом состоянии (губчатого железа в виде металлизованных окатышей или брикетированного металлизованного железа) или жидкого чугуна как предварительной стадии производства стали.

3.3. Металлургия железа

Под металлургией железа понимают производство из окатышей прямовосстановленного (губчатого) железа (ПВЖ). В случае горячего брикетирования ПВЖ получают горячебрикетированое железо (ГБЖ). В зарубежной технической литературе эти продукты сокращённо называют DRI (Direct Reduced Iron) или HBI (Hot Briketed Iron). Мировое производство ПВЖ в 2010 г. составило около 70 млн т.

Восстановление оксидов железа (окатышей) ведут с использованием специально приготовленного восстановительного газа или угля. Наибольшее распространение получили процессы газового восстановления. Это процесс Мидрекс (Midrex) (≈ 70 % объёма производства ПВЖ). Второе место по объёму производства занимает процесс ХИЛ III (HYL III) (≈ 20 %). Оба процесса основаны на использовании восстановительного газа, получаемого конверсией природного газа. В процессе Мидрекс конверсию ведут с использованием диоксида углерода CO_2, содержащегося в отходящих из шахтной печи газах по реакции

$$\{CH_4\} + \{CO_2\} = 2\{CO\} + 2(H_2\} - Q_1.$$

В процессе ХИЛ III конверсию природного газа ведут с использованием водяного пара:

$$\{CH_4\} + \{H_2O\} = \{CO\} + 3\{H_2\} - Q_2.$$

В обоих случаях конверсия протекает с затратой тепла. В настоящее время в мире строят в равной мере как установки Midrex, так и установки HYL III. Для каждого процесса имеются готовые проекты модульных установок на определённую (до 2 млн т) годовую производительность.

3.3.1. Процесс Мидрекс

Процесс Мидрекс ведут в шахтной печи, разделённой на две зоны: зону восстановления объёмом 200–400 м^3 и зону охлаждения объёмом 120–220 м^3, рис. 12.

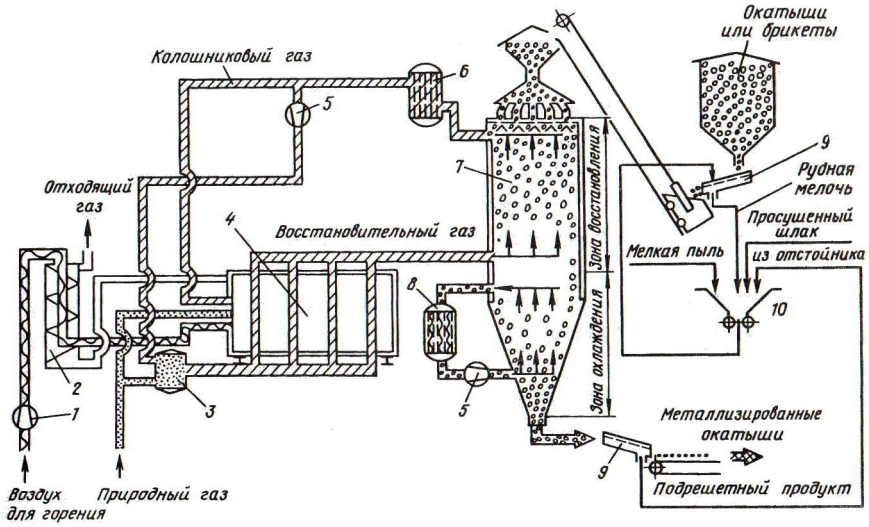


Рис. 12. Принципиальная схема процесса Мидрекс:
1 – воздуходувка; *2* – теплообменник; *3* – смеситель газов; *4* – конверсионная установка; *5* – компрессор; *6* – скруббер для очистки колошникового газа; *7* – шахтная печь; *8* – скруббер; *9* – вибрационный грохот; *10* – брикетировочный пресс

Восстановительный газ, содержащий 30–35 % CO и 70–65 % H_2 и имеющий температуру 760–800 °С, подаётся в нижнюю часть зоны восстановления и поднимается вверх. В зоне восстановления в результате тепло- и массообменных процессов происходит нагрев и восстановление оксидов железа. По мере опускания шихты оксиды железа проходят все стадии восстановления по представленным выше

реакциям: гематит Fe_2O_3 переходит в магнетит Fe_3O_4, магнетит переходит в оксид железа II вюстит FeO, вюстит окончательно восстанавливается до железа Fe. Время пребывания окатышей в зоне восстановления составляет около 6 ч. В зоне охлаждения продукт, поступивший из восстановительной зоны, охлаждается потоком рециркуляционного газа до 20–40 °С. В зоне восстановления и в верхней части зоны охлаждения при температурах 500–700 °С идёт науглероживание продукта. Науглероживание восстановленного железа осуществляется сажистым углеродом, образующимся за счёт разложения оксида углерода, содержащегося в газе:

$$2\{CO\} = C_{саж} + \{CO_2\};$$

$$3Fe + C_{саж} = Fe_3C.$$

Степень восстановления железа (степень металлизации) рассчитывают по уравнению:

$$\eta = (Fe_{мет} / Fe_{общ})\cdot 100, \%,$$

где $Fe_{мет}$ – содержание металлического (восстановленного) железа, %; $Fe_{общ}$ – содержание железа общего (металлического и находящегося в связанном в оксиды состоянии), %. Как правило, ПВЖ содержит 90–94 % металлического железа и 1–2 % углерода. Остальное приходится на невосстановившиеся оксиды железа и пустую породу. Обычно стремятся получить такую концентрацию углерода в ПВЖ, которой будет достаточно для довосстановления оставшихся оксидов железа в ПВЖ при переплаве их в сталь в дуговых электропечах.

Восстановленные (металлизованные) охлаждённые окатыши (ПВЖ) непрерывно выгружаются в бункер. Хранение ПВЖ перед плавкой в дуговой электропечи необходимо производить в атмосфере инертного газа, поскольку окатыши быстро окисляются на воздухе с выделением тепла, что может привести их к самовозгоранию. Для исключения самовозгорания металлизованные окатыши брикетируют (получение ГБЖ; последние возможно транспортировать на большие расстояния). Расход природного газа составляет около 350 $м^3$ на 1 т ПВЖ. Процесс Midrex осуществлен в России на Оскольском электрометаллургическом комбинате. Процесс HYL III с получением ГБЖ реализован на Лебединском горно-обогатительном комбинате.

Процессы прямого твёрдофазного восстановления оксидов железа с использованием природного газа будут продолжать развиваться в странах, богатых природным газом (Мексика, Тринидад и Тобаго, ОАЭ и др.).

Процессы твёрдофазного восстановления с использованием отсевов кокса и угля имеют низкую производительность и большие материальные и энергетические затраты. Их целесообразно использовать для переработки отдельных типов железных руд, в частности, содержащих полезные элементы (никель, хром и др.)

3.4. Металлургия чугуна

В настоящее время основное количество чугуна выплавляют в доменных печах. Наиболее крупные доменные печи имеют полезный объём 4500–5500 м^3, производительность таких печей может достигать 12 тыс. т в сутки.

Доменная печь – непрерывно работающий 10 и более лет до капитального ремонта и находящийся под высоким давлением агрегат. Выпуск чугуна и шлака производят по графику. Доменная печь (рис. 13) – металлургический агрегат для выплавки чугуна из железной руды и продуктов её подготовки (агломерата, окатышей) с использованием твёрдого топлива (кокса и его заменителей – молотого угля, мазута, отработанного масла, природного газа). Для сжигания кокса и его заменителей в верхнюю часть горна доменной печи под давлением 0,4–0,5 МПа вдувают воздух, нагретый до температуры 1100–1300 ^{o}C и обогащённый кислородом до 22–24 % (дутьё). Воздух подают с помощью фурм, равномерно расположенных по окружности горна. Число фурм зависит от объёма печи: 20–40 штук, выходной диаметр фурм 140–190 мм. Горновой газ, образующийся в результате сжигания топлива, содержит 35–40 % CO, 2–5 % H_2 (остальное азот) и имеет температуру 1650–1600 ^{o}C.

Доменная печь – совершенный металлургический агрегат. В нём осуществлён противоток материалов: сверху опускаются твёрдые шихтовые материалы – железная руда, агломерат, окатыши, кокс, а снизу вверх поднимаются реакционные газы, образующиеся в горне при сжигании кокса и его заменителей и имеющие высокую температуру. Этим обеспечивается тесный контакт шихтовых материалов с газами, способствующий быстрому теплообмену, нагреву, восстановлению оксидов железа, расплавлению материалов с образованием жидких чугуна и шлака.

Газ, покидающий доменную печь, называемый доменным (колошниковым) газом, имеет низкую температуру (150–250 °C) и низкую теплотворную способность (3600–3900 кДж/м^3). Теплотехнический коэффициент полезного действия доменной печи выше 75 %.

Восстановление оксидов железа в доменной печи подчиняется представленным выше закономерностям: в верхних горизонтах шахты преобладает газовое (косвенное с участием CO и H_2) восстановление, в средних – смешанное, в нижних горизонтах и горне – восстановление оксида железа II (FeO) происходит прямым путём (рис. 14):

$$(FeO) + C = Fe + \{CO\} - 152{,}67 \text{ кДж}.$$

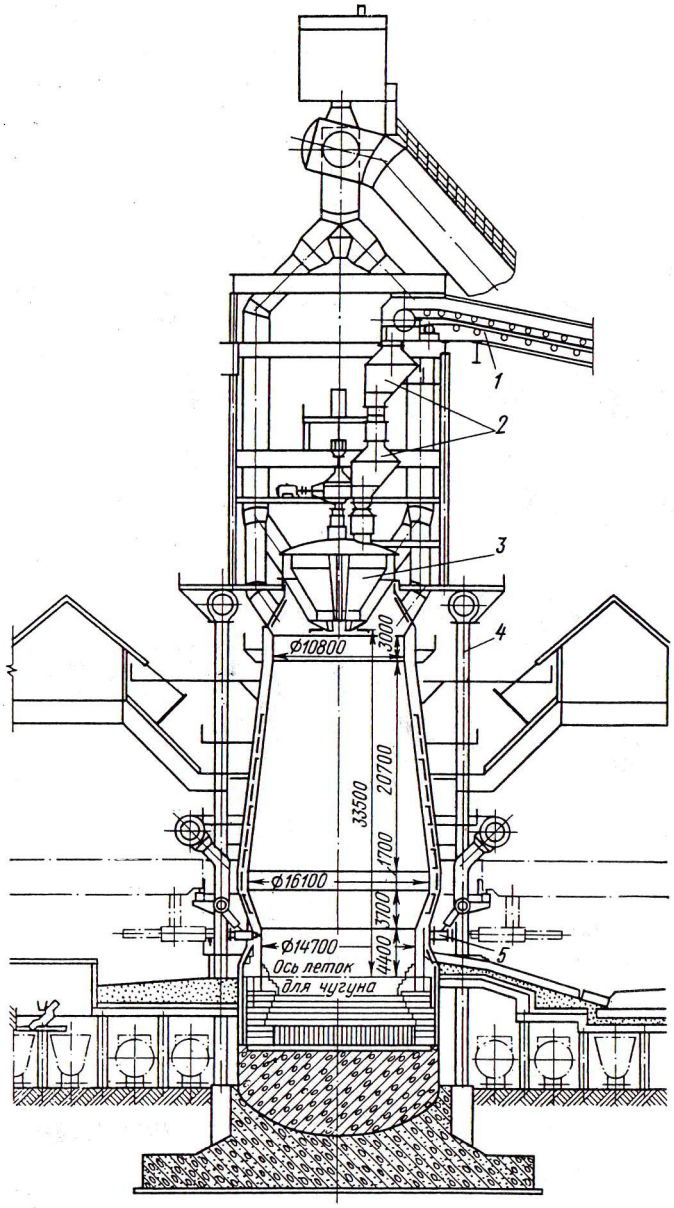


Рис. 13. Доменная печь объёмом 5000 м^3:
1 – транспортёрная подача; *2* – бункеры с затворами для загрузки шихты; *3* – распределитель шихты; *4* – колонна; *5* – фурменное устройство

В доменной печи восстановление железа сопровождается его науглероживанием за счёт углерода кокса, а также сажистого углерода, образующегося при разложении оксида углерода

$$2\{CO\} = C_{саж} + \{CO_2\}.$$

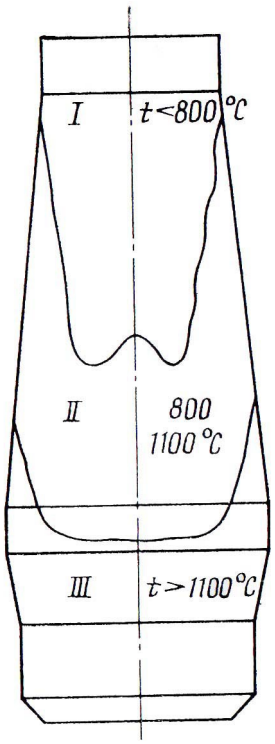


Рис. 14. Расположение зон косвенного (*I*), смешанного (*II*) и прямого (*III*) восстановления в доменной печи

Кроме того, происходит практически полное (фосфор) или частичное восстановление углеродом оксидов ванадия, марганца и кремния. Восстановленные элементы растворяются в железо-углеродистом расплаве с образованием жидкого чугуна. В чугун переходит часть серы шихты. Невосстановившиеся оксиды кремния, алюминия, кальция и других элементов реагируют друг с другом и формируют жидкий шлак.

Чугун вместе со шлаком периодически выпускают из доменной печи (лётка расположена в нижней части горна), разделяют по плотностям на жёлобе и пускают на дальнейшую переработку.

Большая часть чугуна (передельный чугун) поступает в жидком виде на передел в сталь на данном предприятии, часть чугуна в твёрдом виде (чушковый чугун) поступает в продажу другим потребителям (в том числе и сталеплавильным заводам неполного металлургического цикла).

Передельный чугун содержит 4,2–4,9 % C; 0,5–1,2 % Si; 0,2–1,0 % Mn; 0,15–0,2 % P; 0,015–0,050 % S.

Доменные шлаки содержат 35–40 % SiO_2, 8–18 % Al_2O_3, 40–46 % CaO, 2–10 % MgO и другие оксиды. Доменные шлаки являются сырьём для последующих производств: цемента, вяжущих веществ,

растворов, бетонов, шлаковой пемзы, минеральной ваты, балласта для железных дорог, щебня для шоссейных дорог, теплоизоляционных и строительных материалов. Выход шлака составляет 250–360 кг/т чугуна и определяется содержанием пустой породы в железорудных материалах.

Третий продукт доменной плавки – доменный (колошниковый) газ. Газ содержит 25–32 % CO, 10–20 % CO_2, 1,5–5 % H_2, 43–58 N_2, 0,1–0,3 % CH_4. После очистки от пыли газ используют как топливо с теплотой сгорания 3600–3900 кДж/м^3. Выход доменного газа составляет 1700–3000 м^3/т чугуна.

Колошниковая пыль – продукт грубой очистки колошникового газа. Грубую очистку газа осуществляют в сухих пылеулавливателях, в которых осаждается 65–80 % всей пыли, содержащейся в отходящем газе. Выход пыли составляет 25–75 кг/т чугуна. Она представляет собой смесь мелких частиц (< 3 мм) всех компонентов шихты, загружаемых в доменную печь: кокса, агломерата, окатышей и др. Колошниковую пыль полностью возвращают в производство путем использования её в агломерационной шихте.

Доменная печь как совершенный металлургический агрегат и доменный практически безотходный процесс производства чугуна (первородного металла) сохранят свои позиции в металлургии в ближайшее время.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое восстановление оксидов металлов, какое вещество может выступать восстановителем?
2. В чём заключается принцип последовательности восстановления оксидов металлов, имеющих разные степени окисления, в частности, железа, А.А. Байкова?
3. Каков критерий возможности восстановления оксидов металлов?
4. Каковы газовые реакции восстановления оксидов железа?
5. Какова реакция прямого восстановления оксидов железа?
6. Что понимают под металлургией железа?
7. В чём суть процесса Мидрекс?
8. Для чего используют продукты прямого восстановления железа?
9. Что такое доменная печь?
10. Каким закономерностям подчиняются процессы восстановления в доменной печи?

11. Какие элементы, помимо железа, восстанавливаются в доменной печи?
12. Из каких оксидов формируется доменный шлак?
13. Каковы продукты плавки в доменной печи?
14. Какова перспектива развития доменного производства?

Литература для самостоятельного изучения: [3, 4, 7, 14].

4. ЖЕЛЕЗО. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Ключевые слова: железо, сталь, кислород, окисление, кислородный конвертер, дуговая электропечь.

Прямовосстановленное (губчатое) железо (ПВЖ) и чугун, полученные в восстановительных процессах, являются ценными шихтовыми (исходными) материалами для дальнейшей переработки в сталь. Их ценность заключается, во-первых, в их первородности, то есть они ещё не были подвергнуты смешению со стальным ломом и переплаву в сталеплавильных агрегатах. Во-вторых, ПВЖ и чугун являются материалами, чистыми по содержанию примесей цветных металлов, отрицательно влияющих на качество стали. Например, в ПВЖ Ос-кольского электрометаллургического комбината сумма примесей $Pb + Sn + As + Sb + Cu \leq 0{,}010$ %. В передельном чугуне комбината «Азовсталь» содержание примесей цветных металлов равно, 10^{-4} %: Sn 5–20, As 3–10, Zn 20–70, Cu 60–200.

В настоящее время сталь выплавляют в кислородных конвертерах, в мартеновских и дуговых электропечах. Эти способы производства являются окислительными. Окислительной средой выступает газообразный кислород чистотой более 99,5 %. Окислителем могут выступать также воздух и железная руда. По способу производства сталь подразделяют на конвертерную, мартеновскую и электросталь. Качество этих видов стали примерно равноценно: качество стали определяет не столько тип сталеплавильного агрегата, сколько последующие процессы ковшовой металлургии. Имеются также небольшие по объёму специальные способы производства стали и сплавов сложного состава и специального назначения. Эти способы не являются окислительными, наоборот, в них создаются условия для глубокого удаления кислорода.

Полученный в сталеплавильных агрегатах металлический расплав не является в полном смысле ещё сталью: в сталеплавильных агрегатах готовят жидкий металлический продукт, имеющий определённые состав по углероду и фосфору и температуру. Окончательно сталь формируют в сталеразливочном ковше после выпуска из сталеплавильного агрегата в процессах ковшовой металлургии в неокислительных, скорее восстановительных условиях. На этом этапе в металлический расплав вводят необходимое количество легирующих элементов, раскисляют его (удаляют растворённый кислород), удаля-

ют растворенные серу и газы (волород, азот), устанавливают точные заданные состав и температуру, формируют структуру металлического расплава, форму и свойства неметаллических включений. После обработки в ковше готовая расплавленная сталь поступает на разливку в слитки или в непрерывнолитые заготовки, где происходит её отвердевание (фазовый переход первого рода: жидкость↔твёрдое тело). Слитки и непрерывнолитые заготовки подвергают горячей пластической деформации (ковке или прокатке) для получения готового продукта – поковок, длинномерного (сортового) или листового проката.

4.1. Кислородно-конвертерный процесс

Этим способом выплавляют в мире около 65 % всей стали. Кислородный конвертер (от лат. convertere – изменять, превращать) в отличие от своих предшественников бессемеровского и томасовского конвертеров, имевших скошенную горловину (грушевидную форму), является агрегатом симметричным, рис. 15.

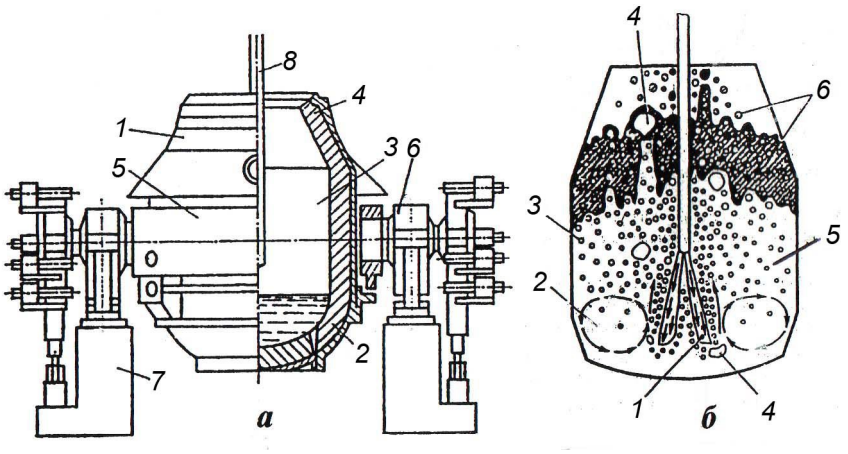


Рис. 15. Схема конструкции кислородного конвертера (*а*)
и структуры ванны при продувке кислородом сверху (*б*):
а) *1* – корпус; *2* – огнеупорная футеровка; *3* – рабочее пространство;
4 – горловина; *5* – опорное кольцо; *6* – опорный подшипник; *7* – станина;
8 – водоохлаждаемая фурма для подвода кислорода;
б) *1* – зона продувки (прямого реагирования металла с кислородом);
2 – зона циркуляции металла; *3* – пузыри; *4* – крупные газовые полости;
5 – металл; *6* – шлак

Конвертер состоит из конической суживающейся кверху горловины, центральной цилиндрической части и донной цилиндроконической части. Конвертер имеет крепкий стальной корпус, центральное опорное кольцо, в котором закреплены две цапфы, позволяющие наклонять конвертер в любую сторону на нужный угол в пределах от 0 до 360° для осуществления завалки стального лома, заливки жидкого передельного чугуна, отбора проб металла и замера его температуры, слива металла и шлака, обслуживания внутренней полости конвертера. Удельный объём конвертера составляет 0,8–1,0 $м^3$/т. Внутри конвертер имеет высокостойкую огнеупорную кладку, состоящую из периклазоуглеродистых огнеупоров [≥ 95 % MgO, 10–15 % C (сверх 100 %)].

Исходными (шихтовыми) материалами конвертерного процесса служат стальной лом, жидкий чугун и шлакообразующие добавки (сыпучие, главным образом известь). На рис. 16 показана последовательность операций по выплавке стали в кислородном конвертере. Вместимость конвертеров 130–400 т.

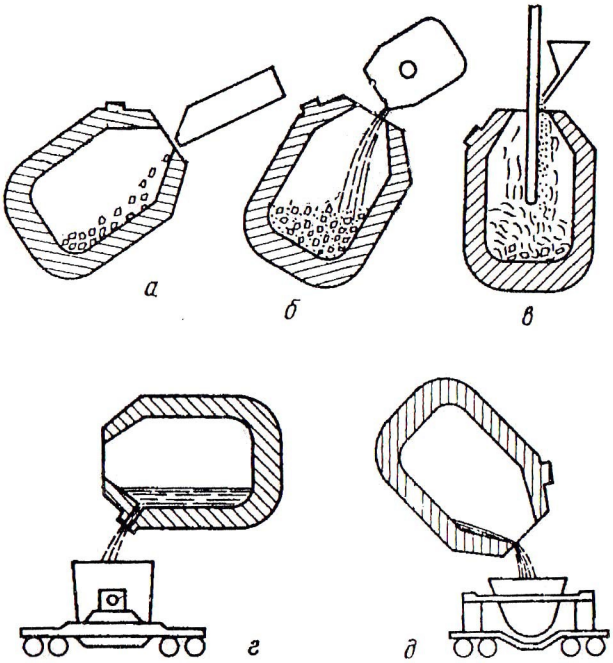


Рис. 16. Рабочее положение конвертера при выполнении различных операций (в скобках – продолжительность операции в мин):
а – загрузка лома (3–4); *б* – заливка чугуна (3–4);
в – продувка и подача сыпучих (10–25); *г* – выпуск металла (5–10);
д – слив шлака (5–7)

После завалки лома и заливки чугуна конвертер устанавливают в вертикальное положение и начинают продувку металла кислородом. Кислород подают с помощью вертикальной кислородной фурмы, вводимой в конвертер. Фурма состоит из трёх стальных концентрических труб: по центральной трубе подают кислород, по двум другим подают и отводят воду для охлаждения фурмы. На конце фурмы имеется медная головка с соплами Лаваля, позволяющими кислороду истекать со сверхзвуковой скоростью. Число сопел 4–6. Длина фурмы для 370-т конвертера достигает 27 м. Высоту фурмы над металлической ванной изменяют по ходу плавки: от 4–5 м до уровня ванны в спокойном состоянии в начале продувки до 1,8–2,4 м в середине продувки и 1,2–2 м в конце продувки (данные для 370-т конвертера). Для обеспечения нормальных гидродинамических характеристик струи кислорода необходимо иметь давление в фурме перед соплами $\geq$ 1 МПа, а в магистрали с учётом потерь давления в фурме 1,5–2,0 МПа и более. Расход кислорода на 1 т стали составляет 50–55 м^3. Кислород подают с удельной интенсивностью 4–5 м^3/(т·мин). Нормальная продолжительность продувки 12–18 мин. Средний за плавку коэффициент усвоения кислорода составляет 90–95 %.

При внедрении кислородной струи в расплав возникает реакционный кратер (реакционная зона). Обычно выделяют первичную зону на поверхности кратера и вторичную зону внутри металла. В первичной зоне на поверхности кратера протекают главные реакции окислительных процессов – реакции окисления железа, растворения кислорода в металле и переход оксидов железа в шлак:

$$[Fe] + \{O_2\} = 2(FeO),$$

$$(FeO) = [Fe] + [O],$$

$$^1/_2\,\{O_2\} = [O].$$

Струя кислорода при ударе о поверхность металла дробится на пузыри разного размера, пузыри внедряются в металл и затягивают с собою оксидную плёнку с поверхности кратера. Внутри металла возникает вторичная реакционная зона, в которой за счёт кислорода, растворенного в металле [O] и шлаке (FeO), окисляются примеси чугуна: углерод, кремний, марганец и фосфор по реакциям:

$$[C] + [O] = \{CO\};$$

$$[Si] + 2(FeO) = (SiO_2) + 2[Fe];$$

$$[Mn] + (FeO) = (MnO) + [Fe];$$

$$2[P] + 5(FeO) = (P_2O_5) + 5[Fe];$$
$$(P_2O_5) + 3(CaO) = (CaO)_3P_2O_5.$$

Обратим внимание на то, что только в окислительных условиях конвертерного (мартеновского, электросталеплавильного) производства возможно создать благоприятные условия для окисления и удаления из металла фосфора (об этом более подробно будет сказано при рассмотрении поведения в стали элемента фосфора).

Реакции окисления железа и примесей чугуна протекают с выделением тепла. В первичной реакционной зоне в силу её сравнительно небольшого объёма развиваются высокие температуры, близкие к температуре кипения железа (2872 °С, реальные измерения температуры реакционной зоны в лабораторном конвертере, проведённые оптическим пирометром через полую фурму, дали значения температуры 2300–2400 °С). При этих температурах происходит интенсивное испарение железа, а испарившееся железо в контакте со струёй кислорода немедленно окисляется до оксида III Fe_2O_3, образуя пыль и окрашивая отходящие газы в бурый цвет (цвет «лисьих хвостов»). (Имеется точка зрения, что пары железа окисляются до оксида на выходе из горловины конвертера.) Размер частиц оксидов железа в пыли равен 0,05–1,0 мкм (соизмерим с размером частиц в дыме сигареты). Рассредоточенная подача кислорода не через одно отверстие в фурме, а через несколько (более четырёх, многосопловые фурмы) позволяет увеличить объём реакционной зоны и снизить, но не устранить, пылеобразование. С испарением за плавку теряется не менее 1 % железа. Примерно столько же теряется железа с выносами капель с отходящими газами. В шлак за счёт окисления переходит 0,7–1,5 % железа.

Окисление углерода, растворенного в железе, протекает с образованием газообразного продукта CO. В принципе на один объём прореагировавшего кислорода образуется два объёма оксида углерода:

$$2[C] + \{O_2\} = 2\{CO\}.$$

Часть углерода реагирует до CO_2:

$$[C] + \{O_2\} = \{CO_2\}$$

(доля CO_2 в смеси с CO становится заметной только при низких концентрациях углерода). Газы, имеющие при высоких температурах большой объём, вспенивают металл и шлак, образуя газо-шлако-металлическую эмульсию. При чрезмерной интенсивности продувки эмульсия может заполнить весь объём конвертера и даже переполнить его. Развитие окислительных процессов и их интенсивности ре-

гулируют расходом кислорода и высотой поднятия фурмы. При высоком уровне фурмы получают развитие реакции окисления железа, металлических примесей чугуна и шлакообразования. Снижение уровня фурмы приводит к развитию окисления углерода. Для формирования шлака в период завалки и в начале продувки в конвертер вводят сыпучие материалы (известь, плавиковый шпат и др.). Газ, покидающий конвертер, содержит в среднем 70–80 % CO, 12–18 % CO_2 и 8–12 % N_2 (источник азота – некоторое содержание в кислороде (< 0,5 %), но в основном за счёт подсоса воздуха через зазор между горловиной и опускным газоходом).

Если в качестве шихты использовать только жидкий чугун, то при продувке и окислении железа и примесей возникает избыток тепла. Поэтому в кислородном конвертере возможно использовать в шихте до 20–25 % металлического лома. Он выполняет роль как носителя железа, так и охладителя процесса. В принципе в конвертере возможно переплавлять и большее количество лома, но для этого необходимо использовать дополнительные источники тепла, например, уголь, мазут, природный газ или сжечь большое количество железа. Но эти технологии нерентабельны.

Продувку металла заканчивают при достижении заданного содержания углерода и необходимой температуры металла. Выпуск металла из конвертера в сталеразливочный ковш производят через выпускное отверстие (лётку), отсекая шлак от металла в конце выпуска. Во время выпуска в ковш присаживают необходимые материалы для раскисления и легирования металла и наводки нового шлака. Конвертерный шлак сливают в шлаковую чашу (шлаковый ковш) через горловину путём наклона конвертера в противоположную от лётки сторону.

4.2. Электросталеплавильный процесс

Второй важный способ массового производства стали – это производство стали в дуговых сталеплавильных печах (ДСП). Мартеновский способ не играет заметной роли, он сохранился только в ряде стран.

До 70-х годов прошлого столетия ДСП, имеющие вместимость не более 50–80 т, рассматривали как агрегат для выплавки легированных сталей высокого качества. Технология тех лет предусматривала ведение всех необходимых операций (за исключением вакуумирования) в ДСП, выплавленный металл не подвергался дальнейшему ра-

финированию и поступал на разливку в слитки. Процессы ковшовой металлургии вывели практически все операции по рафинированию стали из печей (и конвертеров) в ковш, в которых на основе законов физической химии создаются наиболее благоприятные условия для металлургических реакций. В этих условиях конвертерам и ДСП осталась операция по подготовке металлического расплава, имеющего определённые концентрации углерода и фосфора, а также температуру, а все остальные процессы по получению стали высокого качества реализуются в ковше.

С 70–80-х годов ДСП претерпели кардинальные конструктивные и энергетические изменения. Вместимость ДСП возросла до 100–300 т, а часовая производительность до 100–250 т. В последние 20 лет объём (масса) производства стали в мире в ДСП непрерывно возрастал, хотя его доля остается неизменной в 33–34 %.

Рост объёма производства электростали в мире связан как с увеличением числа ДСП, так и с увеличением их вместимости (диаметра корпуса), мощности печных трансформаторов и широким использованием химической энергии. Так, для 150-т ДСП при диаметре корпуса 7–8 м обычной является мощность трансформатора 150 МВ·А. Современные ДСП имеют удельную мощность трансформатора на уровне 800–1000 кВ·А/т. Это, по крайней мере, в два раза превышает уровень удельной мощности ДСП шестидесятых годов, который был не выше 400 кВ·А/т. Технологические и конструктивные изменения последних пятидесяти лет привели практически к двукратному снижению удельного расхода электроэнергии: с 900–1000 до 400–450 кВт-ч/т. Современные ДСП имеют огнеупорную кладку только в подине, стены и свод изготовлены из водоохлаждаемых панелей, рис. 17.

Выпуск металла из ДСП в ковш осуществляют через эксцентрично расположенное в эркерной части печи отверстие (от нем. Erker – выступ, балкончик). Выпуск через эркер позволяет отсечь печной окислительный шлак и работать по технологии с оставлением части металла (около 10 %) и всего шлака в печи (работа «на болоте»). Оставленные в печи жидкие металл и шлак позволяют ускорить плавление шихты на следующей плавке, а образующийся новый шлак стекает через порог рабочего окна, унося с собой окислившиеся и перешедшие в шлак фосфор, железо и кремний. Во время выпуска металла через эркер из печи в сталеразливочный ковш присаживают известь для наводки шлака в ковше, раскислители и легирующие эле-

менты. Далее сталь подвергают процессам ковшового рафинирования для получения нужного состава и качества.

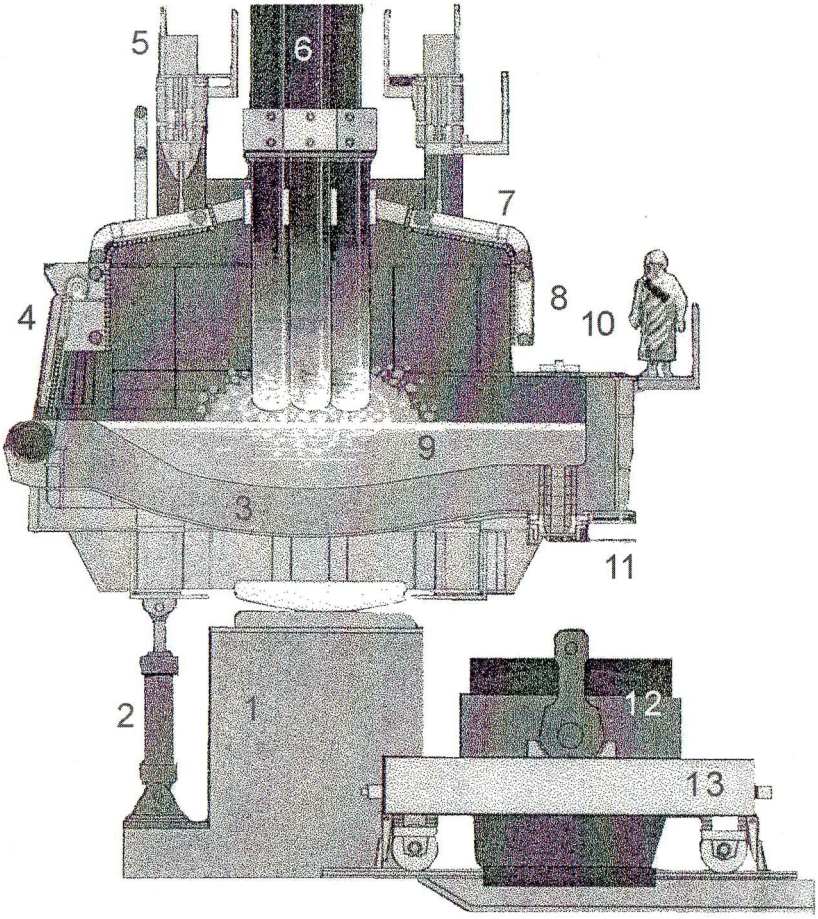


Рис. 17. Схема современной высокопроизводительной трёхфазной дуговой печи:
1 – фундамент; *2* – гидравлический привод наклона печи; *3* – подина;
4 – рабочее окно; *5* – механизм подъёма и отворота свода;
6 – графитизированные электроды; *7* – водоохлаждаемый свод;
8 – водоохлаждаемые стены; *9* – расплавленные металл и шлак;
10 – площадка обслуживания выпускного отверстия;
11 – эксцентрично расположенное выпускное отверстие;
12 – сталеразливочный ковш; *13* – сталевоз

Высокая часовая производительность современных ДСП достигнута не только за счёт повышения удельной мощности печных трансформаторов, но и за счёт широкого использования химических источников энергии. Речь идет об использовании горелок нового поколения (CoJet, виртуальных, комбинированных и т. п.), обеспечивающих возможность работать как в режиме топливных горелок, так и в режиме кислородных фурм, дающих жёсткую нерасходящуюся на протяжении 1,5–2-х метров струю кислорода в оболочке газа. Такая струя

быстро прожигает столб шихтовых материалов. Горелки-фурмы располагают в так называемых «холодных» местах. Они могут быть защищены от ударов шихты при завалке медными водоохлаждаемыми кессонами, выдвинутыми внутрь печного пространства от поверхности стеновых панелей.

На рис. 18 приведена схема 220-тонной ДСП типа UHCP (Ultra Higt Chemical Performance) фирмы Concast, Швейцария, с использованием большого количества химической энергии.

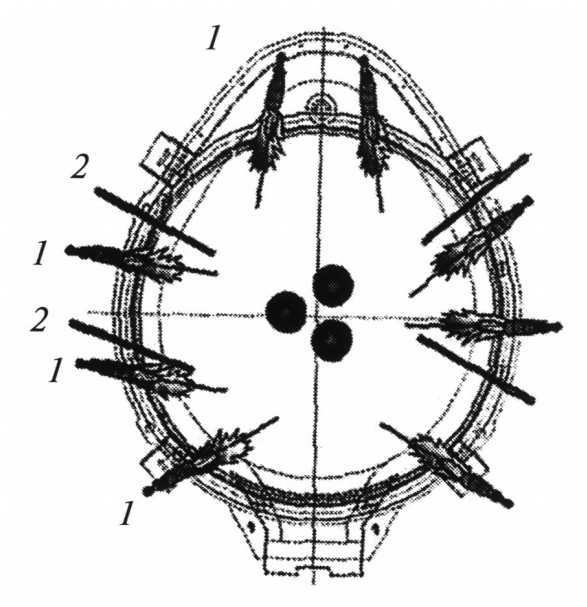


Рис. 18. Схема размещения устройств для подвода химической энергии на 220-т дуговой сталеплавильной печи с часовой производительностью 320 т:
1 – консольные газокислородные комбинированные устройства;
2 – инжекторы углерода

Диаметр корпуса печи равен 8,7 м, мощность трансформатора составляет 230 МВ·А, вторичное напряжение 1600–800 В. Печь оборудована восемью горелками мощностью каждой 8 МВт и четырьмя инжекторами углерода с расходом угля 80 кг/мин каждый. Часовая производительность печи 320 т/ч, время от выпуска до выпуска 41 мин, расход электроэнергии на подогретом ломе 295 и холодном ломе 330 кВт·ч/т, расход кислорода 44 $м^3$/т, природного газа 6,1 $м^3$/т, угля 27 кг/т, извести + доломита 35 кг/т, электродов 1,0 кг/т, выход жидкой стали 90 %.

Помимо ДСП переменного тока в мире используют также высокопроизводительные печи постоянного тока вместимостью 130–175 т, имеющие один графитизированный электрод, вводимый в печь по

центру сверху, и подовый электрод. Данные печи не имеют явного преимущества перед печами переменного тока. Однако достойно упоминания то, что печи постоянного тока имеют более низкий уровень шума, меньшее пылевыделение и оказывают меньшее обратное отрицательное воздействие на питающие электрические сети (фликкер-эффект), но требуют более высоких капитальных затрат на электрооборудование и более дорогое обслуживание. К сожалению, психологически сохраняется недоверие к подовым электродам с возможностью прорыва стали через подину.

Производство стали в ДСП связано с использованием металлического лома (очень часто 100 %), происхождение которого не всегда ясно. Используют также как жидкий, так и твёрдый (чушковый) чугун, прямовосстановленное железо (DRI, HBI). Отходы собственного производства и новый лом, такие как обрезь, облой, остатки и т. п., возникающие при изготовлении машин и оборудования на машиностроительных заводах, имеют известный состав и не вносят в шихту цветные металлы. Амортизационный и бытовой лом могут содержать в заметных количествах примеси цветных металлов, таких как Cu, Sn, Ni, Mo, As, Sb, Pb, Bi и др. Цветные металлы в условиях сталеплавильных процессов не удаляются из стали и отрицательно влияют на свойства и качество готового металла. Во многих странах установлены жёсткие требования к металлолому по содержанию цветных металлов. Для выплавки стали в ДСП с лимитированным содержанием цветных металлов сталеплавильщики прибегают к определённым приёмам в зависимости от местных условий: 1) подбор и жёсткий контроль лома на наличие цветных металлов на приёмке и в шихтовом отделении цеха; 2) использование в завалке хотя бы частично первородных материалов – жидкого или твердого чугуна, прямовосстановленного (губчатого) железа ПВЖ в окатышах (DRI) или горячебрикетированного (HBI). Прямовосстановленные окатыши составляют большую долю в металлошихте на ДСП ОАО «Оскольский металлургический комбинат». В целом доля прямовосстановленного железа (DRI и HBI) в шихте сталеплавильных процессов в мире не превышает 5 %.

Основная задача использования химических источников тепла в ДСП (вдувание угля в шлак и металл для вспенивания шлака, экранирования дуг и снижения излучения на стены и свод, использование газокислородных горелок и инжекторов кислорода для нагрева шихты и окисления элементов завалки, для дожигания CO, H_2 и CH_4 в

подсводовом пространстве) заключается в снижении удельного расхода дорогой электроэнергии. Горение углерода и природного газа в рабочем пространстве печи имеет определенные термодинамические и кинетические ограничения, не позволяющие в полной мере использовать теплотворные способности этих материалов.

В струе кислорода происходит полное горение углерода и природного газа:

$$C + \{O_2\} = \{CO_2\} + 402\ 190 \text{ Дж}; \quad (4.1)$$

$$\{CH_4\} + 2\{O_2\} = \{CO_2\} + 2\{H_2O\} + 886\ 655 \text{ Дж}. \quad (4.2)$$

Это экзотермические реакции, они протекают с выделением большого количества тепла. Однако в присутствии твёрдого углерода (вдуваемого угля и углерода графитизированных электродов) неизбежными становятся реакции взаимодействия твердого углерода с диоксидом углерода и водяными парами (реакции газификации углерода):

$$C_{тв} + \{CO_2\} = 2\{CO\} - 166\ 310 \text{ Дж}; \quad (4.3)$$

$$C_{тв} + \{H_2O\} = \{CO\} + \{H_2\} - 130\ 904 \text{ Дж}. \quad (4.4)$$

Эти реакции эндотермические, они идут с поглощением тепла. Водяные пары H_2O образуются как при горении природного газа (реакция 4.2), так и при испарении гидратной влаги шихты и вдуваемого угля, а также при испарении проникающей воды, используемой для орошения электродов с целью их охлаждения. Поэтому атмосфера рабочего пространства ДСП состоит из азота (как результат подсоса воздуха), CO, CO_2, H_2, H_2O и O_2. В равновесных условиях при наличии твердого углерода составляющих атмосферы агрегата CO_2, H_2O и O_2 быть не должно, в атмосфере печи должны присутствовать N_2, CO, H_2 и частично метан. Но из-за скоротечности процессов равновесие не достигается, в атмосфере присутствуют помимо этих газов CO_2 и O_2.

Было сделано много попыток провести дожигание горючих составляющих атмосферы печи. Однако технологические приёмы, направленные на полное дожигание CO и H_2, а также метана в рабочем пространстве печи с целью более полного использования химической энергии вряд ли увенчаются успехом. Этому препятствует термодинамическая необходимость взаимодействия CO_2 и H_2O с углеродом электродов. Кроме того, с точки зрения термодинамики повышение температуры в рабочем пространстве печи сдвигает равновесие реакций (4.3) и (4.4) в сторону образования оксида углерода CO и во-

дорода H_2. Горение этих газов в подсводовом пространстве даст пламя с низкой излучательной способностью, степень черноты продукта горения CO_2 ε_{CO_2} не превысит 0,1, а водяных паров ε_{H_2O} не превысит 0,2; суммарная степень черноты будет равна $\varepsilon = \varepsilon_{CO_2} + \varepsilon_{H_2O} = 0{,}1 + 0{,}2 = 0{,}3$. Такое пламя не способно передавать излучением заметное количество теплоты на плавящийся или уже расплавленный металл. Результатом будет только перегрев за счёт конвективного теплопереноса верхнего строения и свода печи. Вдувание в подсводовое пространство тонкомолотого угля с целью повышения его светимости (степени черноты) дополнительно сдвинет равновесие реакций (4.3) и (4.4) вправо, в сторону образования CO и H_2. Лазерное определение состава отходящих газов на 35-т ДСП в опытах по дожиганию горючих составляющих зафиксировало в период плавления концентрацию CO на уровне 2–10 %, H_2 на уровне 1–10 % и CH_4 на уровне 0,1–1,5 %.

В современных ДСП, к сожалению, имеет место большой – до 10–15 % угар металла и связанное с ним интенсивное образование бурого дыма. Можно выделить три зоны окисления железа.

1. Зона воздействия газокислородного факела на шихту. При низких температурах (менее 1000 °С) шихта преимущественно нагревается, но при более высоких температурах происходит интенсивное окисление железа по реакции:

$$Fe + \{CO_2\} = (FeO) + \{CO\}.$$

2. Зона воздействия кислородной струи на металл:

$$Fe + {}^1/_2\{O_2\} = (FeO) + 237\,950 \text{ Дж}.$$

Окисление как твёрдого, так и уже расплавившегося железа кислородом сопровождается выделением большого количества тепла. Этого количества тепла достаточно, чтобы нагреть реакционную зону до температуры кипения железа 2872 °С. При этом происходит, как и в кислородном конвертере, интенсивное испарение железа, переход его в газ и окисление до Fe_2O_3, которое окрашивает дым в бурый цвет. Рассредоточенная продувка кислородом будет и здесь способствовать снижению температуры реакционной зоны и угара железа.

3. Зона пятна дуги. По мнению проф. О.М. Сосонкина, при работе ДСП без пенистого шлака (без вдувания в шлак угля) дуга излучает тепло на мениск металла и на поверхность шлака, поддерживая его жидкотекучесть и обеспечивая нагрев ванны через шлак. Часть энергии дуги рассеивается излучением на стены и свод ДСП. При пени-

стом шлаке (при вдувании угля в шлак) дуга горит в замкнутом, изолированном шлаком пространстве. Излучение на стены и свод практически отсутствует, и вся энергия дуги расходуется на локальный нагрев металла, температура которого в пятне дуги достигает температуры кипения. Эта «избыточная» энергия расходуется на испарение металла и шлака, ещё более увеличивая суммарные потери металла. Из теплового баланса плавки стали в ДСП-150 следует, что количество тепла, получаемое от окисления 1 кг железа, соответствует ≈ 3 кВт·ч электроэнергии.

Утилизация тепла отходящих из ДСП газов без опасности образования сильно токсичных веществ диоксинов и фуранов [сложных по составу галогенорганических соединений (углеводородов, содержащих хлор)] остается актуальной проблемой. ДСП с шахтой над сталеплавильной ванной для подогрева лома больше не строятся. Используют подогрев лома отходящими газами в бадьях до температуры около 300 °С. Прогрессивным является процесс Consteel (Констил). Процесс Констил сочетает одновременный подогрев лома на конвейере отходящими из печи газами и загрузку этого лома в жидкий металл через окно в боковой стенке печи, рис. 19.

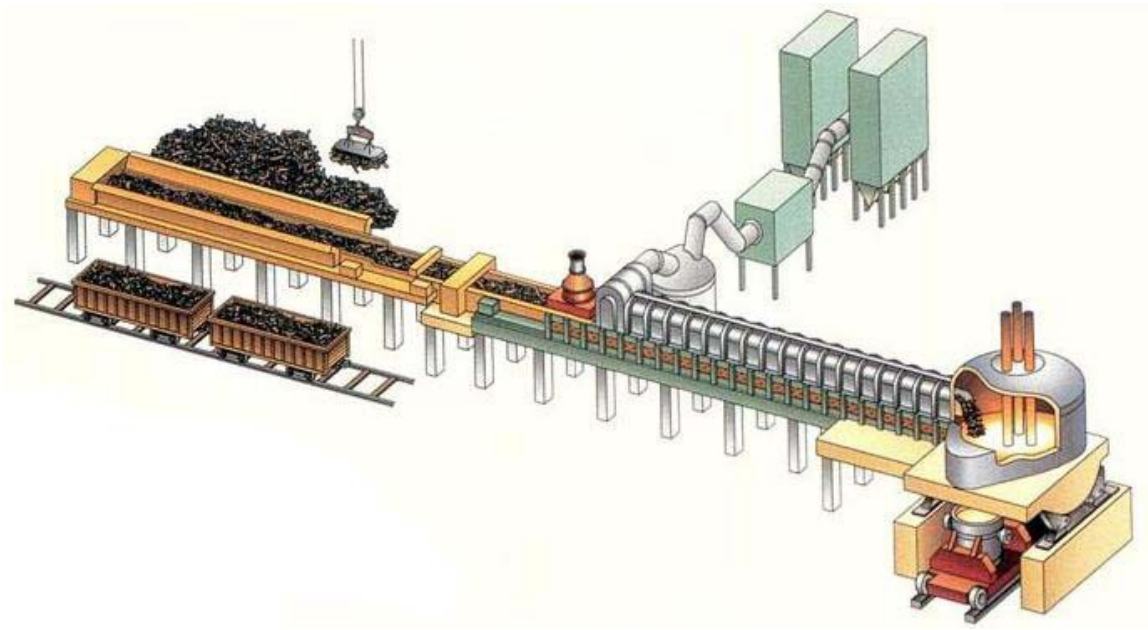


Рис. 19. Схема процесса Consteel

Кислородные конвертеры и ДСП как переменного, так и постоянного тока являются главными производителями стали. Качество стали этих процессов практически равноценно, поскольку оно формируется в ковше после выпуска из сталеплавильного агрегата способа-

ми ковшовой металлургии. Сюда относятся агрегаты ковш-печь с электродуговым подогревом металла и шлака и продолжительной продувкой аргоном через пористые пробки, расположенные в днище ковша, а также промышленные способы обработки больших масс металла вакуумом. Процессы ковшовой металлургии позволяют достичь в стали очень низких концентраций углерода (до 0,002 %), водорода, азота, кислорода, неметаллических включений, точно установить температуру металла, привести структуру металлического расплава в микрооднородное и микроравновесное состояние. Сталь после обработки в ковше поступает на непрерывную разливку или разливку в слитки.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое первичные шихтовые материалы?
2. Какие агрегаты используют для выплавки стали?
3. Каков принцип работы кислородного конвертера?
4. Какие шихтовые материалы используют для выплавки стали в кислородных конвертерах и дуговых сталеплавильных печах (ДСП)?
5. Какие окислительные реакции протекают в кислородных конвертерах и ДСП?
6. Какова структура реакционной зоны в кислородном конвертере, какие температуры развиваются в ней?
7. Какое количество стального лома можно переплавить в кислородном конвертере?
8. Каково устройство современной высокомощной ДСП?
9. С какой целью используют химические источники тепла в ДСП?
10. В каких зонах ДСП происходит наибольшее окисление железа?
11. Как можно использовать тепло отходящих газов для подогрева лома для ДСП?

Литература для самостоятельного изучения: [5, 6, 7, 9,14, 21].

5. УГЛЕРОД

Ключевые слова: углерод, графит, алмаз, карбин, фуллерены, нанотрубки, графен, кокс, доменная печь, горение кокса, восстановительные газы, восстановление, диаграмма состояния сплавов железо-углерод, сталеплавильные агрегаты, окисление, физические свойства расплавов Fe-C, диаграмма состояния расплавов Fe-C.

Углерод $C^{6}_{12,011}$ – химический элемент второго ряда четвёртой группы. Содержание в земной коре составляет 0,14 %. Большая часть его входит в состав карбонатов ($CaCO_3$, $MgCO_3$, $FeCO_3$, $MnCO_3$ и др.), нефти, каменного и бурого угля, сланцев, природного газа. Хотя содержание CO_2 в атмосфере невелико (≈ 0,03 %), но его общая масса составляет около 600 млн т. Углерод входит в состав тканей всех организмов. Углерод имеет степень окисления +4 (например, CO_2), +2 (например, CO) и +3 (карбонилы металлов).

Углерод может находиться в свободном состоянии в виде графита (наиболее распространённая форма) и алмаза. Кристаллы графита построены из параллельных друг другу плоскостей, в которых атомы расположены по углам правильных шестиугольников. Расстояние между соседними атомами углерода (сторона каждого шестиугольника) равно 142 пм, между соседними плоскостями 334 пм. Каждый атом углерода в плоскостях графита связан с тремя соседними атомами неполярными ковалентными связями. Связь между атомами углерода, расположенными в соседних плоскостях, очень слабая (межмолекулярная, обусловленная силами Ван дер Ваальса). Графит имеет малую плотность (d = 2,22 г/см^3), он электропроводен, обладает высокой теплопроводностью. Графит является самым тугоплавким из простых веществ, температура плавления (при давлении 10 МПа) равна 3747 °С, температура кипения 3927 °С. При атмосферном давлении углерод возгоняется при ≈ 3700 °С, не плавясь. Давление пара при 1727 °С равно $3{,}64 \cdot 10^{-5}$ Па.

Алмаз имеет плотность выше, чем у графита (d = 3,51 г/см^3). Элементарная ячейка кристалла алмаза представляет собой тетраэдр, в центре и четырёх вершинах которого расположены атомы углерода. Атомы, расположенные в вершинах тетраэдра, образуют центр нового тетраэдра и, таким образом, окружены каждый ещё четырьмя атомами и т. д. Все атомы углерода в кристаллической решётке расположены на одинаковом расстоянии (154 пм) друг от друга. Каждый из них связан с другими атомами неполярной ковалентной связью, и они

образуют в кристалле, каких бы размеров он ни был, одну гигантскую молекулу. Алмаз является самым твёрдым веществом.

Помимо распространённых в природе форм графита и алмаза углерод имеет ещё пять аллотропических форм: сажа, карбин, фуллерен, нанотрубки и графен. Не исключено открытие новых форм углерода.

Сажа – твёрдый дисперсный продукт неполного сгорания или термического разложения углеводородов, состоящий в основном из аморфного углерода. В тексте книги в реакциях с участием сажи её обозначаем $C_{саж}$.

Карбин представляет собой цепочки из атомов углерода, сшитые двойными связями $(=C=C=)_{\infty}$ или чередующимися одинарными и тройными связями $(–C≡C–)_{\infty}$. Сверхпрочный конструкционный материал – углеродные волокна – образован поликристаллическим карбином.

Молекула фуллерена C_{60} представляет собой замкнутую сферу, составленную из правильных пятиугольников и шестиугольников с атомами углерода в вершинах. Высокой стабильностью обладает также и молекула C_{70}, имеющая форму замкнутого сфероида. Открыты бесчисленные формы элементарного углерода, от самого низшего фуллерена C_{20} до гигантских фуллеренов, состоящих из сотен атомов.

Нанотрубки выглядят как замкнутые, пустые внутри оболочки. В общем случае нанотрубки обладают винтовой осью симметрии. Нанотрубки бывают однослойными и многослойными. По мере увеличения числа слоёв всё в большей степени проявляются отклонения от идеальной цилиндрической формы. Пустоты внутри трубок, как и в случае фуллеренов, могут быть заполнены.

Графен представляет собой плоскую сеть графита толщиной в один атом.

Углерод является важнейшим участником пирометаллургических процессов производства чугуна, стали и ферросплавов. Он выполняет роль топлива, восстановителя, создателя и воспроизводителя восстановительных газов (CO, H_2), науглероживателя металлических сплавов, огнеупорной футеровки агрегатов, основы искусственных графитовых материалов, в частности, для электродов дуговых сталеплавильных печей (ДСП) и др. Уже отмечалось (рис. 11), что с повышением температуры сродство к кислороду у металлических элементов понижается, а у углерода повышается. Отсюда следует, что углеродом можно восстановить практически любой металлический оксид, необходимо только подобрать подходящую температуру.

5.1. Кокс

Металлургический кокс является наиболее часто используемой формой углерода в металлургических процессах. Кокс – твёрдый углеродистый остаток, образующийся в результате термической переработки (коксования) углей путём их нагрева в коксовых камерах без доступа воздуха до 900–1200 °С. Процесс коксования длится 14–20 часов.

При коксовании углей помимо кокса получают летучие парообразные продукты, из которых извлекают многие химические соединения и вещества. При коксовании из 1 т угольной шихты в сухом состоянии получают 750–800 кг кокса, 15–22 кг коксового газа, 0,2–0,4 кг аммиака и другие вещества. Коксовый газ, содержащий после очистки примерно 6 % CO, 60 % H_2, 25 % CH_4, 2,5 % CO_2, 4 % N_2 и имеющий теплотворную способность (теплоту сгорания) ≈ 18 МДж/м^3, используют в металлургической и энергетической промышленности как топливо.

Для получения металлургического кокса применяют каменные угли, способные при нагревании спекаться и давать нелетучий остаток. Для коксования используют смеси углей разных марок – жирных Ж, коксовых К, отощенных спекающихся ОС.

Процесс коксования протекает без доступа воздуха в специальных герметизированных имеющих форму параллелепипеда камерах, выложенных динасовыми огнеупорными материалами и заполненных смесью каменных углей (шихтой). Каждая камера отделена от другой полыми нагревательными простенками, в которых происходит горение очищенного коксового газа в потоке воздуха и циркуляция продуктов горения. Нагрев угольной шихты происходит через огнеупорные стенки камер. Группа камер в совокупности с обогревательными устройствами и системой газоходов образует коксовую батарею. Самый крупный в Европе коксовый завод Pruna, Германия, пущенный в строй в 2003 г., имеет две расположенные в ряд коксовые батареи суммарной годовой производительностью 2,6 млн т. Каждая камера представляет собой параллелепипед объёмом 93 м^3 при длине 20,8 м, высоте 8,43 м и ширине 590 мм, число камер в каждой батарее 140.

После завершения коксования готовый кокс специальной машиной выталкивают из камеры в железнодорожный вагон и направляют к башне тушения. Здесь кокс, имеющий температуру 900–1200 °С, возможно быстро тушат и охлаждают водой или продувкой через

него инертного газа-охладителя на основе азота. После тушения кокс дробят и сортируют на разные по крупности классы. Для доменной плавки наибольшую ценность представляет кокс класса 40–60 мм. Мелкий отсев (коксик) используют в агломерационном производстве и производстве ферросплавов.

Кокс содержит 86–90 % C, имеет насыпную плотность 400–500 кг/м^3, пористость колеблется в пределах 49–53 %. Влажность кокса при тушении водой колеблется от 2,0 до 5,0 %, при тушении нейтральным газом не превышает 0,5 %. Качество кокса выражают химическим составом органического вещества и минеральной части (золы), физико-химическими и физико-механическими свойствами. Органическая часть кокса содержит 96,5–97,5 % C, 0,5–0,8 % H_2 и 0,3–1,3 % S. Зола кокса на 50–75 % состоит из SiO_2 и Al_2O_3, содержание Fe_2O_3 равно 10–20 %, оксидов калия и натрия – 3–5 %. Сера кокса представлена тремя видами: органической (67–76 %), сульфидной (FeS – 18–26 %) и сульфатной ($CaSO_4$ и $BaSO_4$ – 1,7–7,3 %). Кокс из углей Кузнецкого, Карагандинского и Печорского бассейнов относится к классу малосернистых, кокс из донецких углей является сернистым. Кокс из донецких углей содержит 0,015–0,020 % P, а из кузнецких – 0,030–0,50 % P. Содержание в коксе золы, серы, фосфора, оксидов калия и натрия, влаги должно быть минимальным. Кокс должен обладать определённой прочностью, оцениваемой по барабанной пробе. Реакционная способность кокса характеризуется константой скорости реакции газификации:

$$C_{кокс} + \{CO_2\} = 2\{CO\},$$

а горючесть кокса – скоростью его горения в кислороде:

$$C_{кокс} + \{O_2\} = \{CO_2\},$$

где $C_{кокс}$ – углерод кокса.

5.2. Углерод в доменной печи

Доменная печь – главный агрегат для производства чугуна. В ней осуществлен противоток холодных шихтовых материалов (агломерата, окатышей, богатой железной руды и кокса), загружаемых в печь сверху, и нагретых до высокой температуры восстановительных газов, образующихся в горне и поднимающихся вверх. Восстановительные газы образуются за счёт горения топлива. Горение – сложный физико-химический процесс, основой которого является быстро-

протекающая химическая реакция окисления, сопровождающаяся выделением значительного количества теплоты и ярким свечением (пламенем). Горение топлива – кокса (главная составляющая топлива) и его заменителей (с целью экономии дорогого и дефицитного кокса: молотого угля, мазута, отработанного масла, природного газа) – происходит в горне доменной печи в среде нагретого до 1100–1350 °С воздуха (горячего дутья), подаваемого в верхнюю часть горна печи фурмами, расположенными равномерно по периметру горна (число фурм 25–48) под давлением 0,5 МПа. Дутьё обогащают кислородом до 22–24 %. Под воздействием воздушной струи слой кокса перед фурмами разрыхляется с образованием полостей, где горящие куски кокса, захваченные газовым потоком, совершают циркуляционные перемещения (рис. 20).

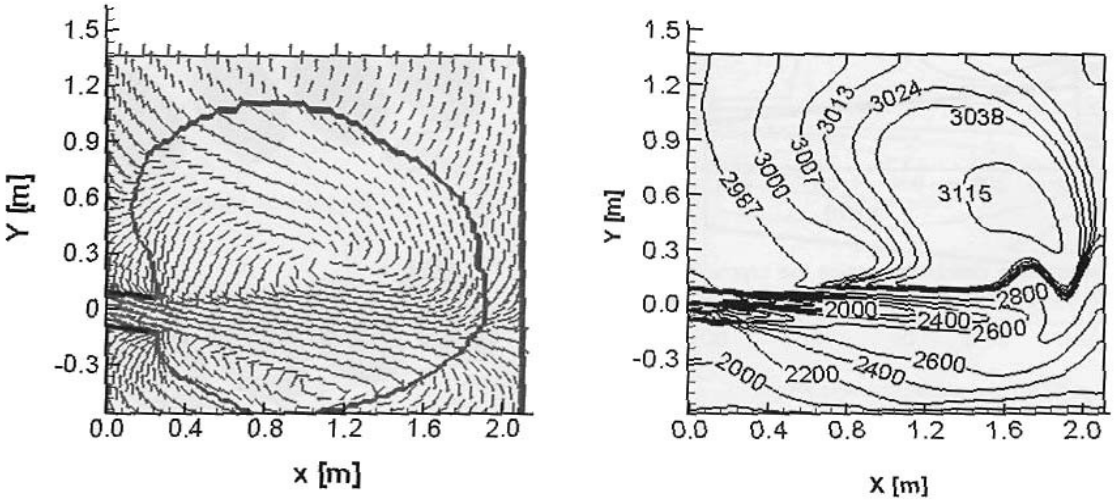


Рис. 20. Компьютерное моделирование горения кокса в горне доменной печи (*x* – расстояние, м; цифры у изотерм – температура, К)

Куски кокса, упавшие сверху в полость, захватываются газовыми струями и движутся от фурмы к задней стенке очагов горения. В зоне контакта кокса с потоком дутья происходит полное горение углерода по реакции:

$$C_{кокс} + \{O_2\} = \{CO_2\} + 402{,}2 \text{ кДж/моль C} \qquad (5.1)$$

с выделением большого количества тепла; температура очага горения достигает 2000–2200 °С и выше.

Оксид углерода CO_2 на периферии зоны горения взаимодействует с кусками кокса и вызывает газификацию углерода по реакции:

$$C_{кокс} + \{CO_2\} = 2\{CO\} - 163{,}3 \text{ кДж/моль C}. \qquad (5.2)$$

Реакция протекает с поглощением тепла, что приводит к некоторому снижению температуры горнового газа на границе окислительной зоны до 1600–1800 °С.

Суммарная реакция сгорания представляется уравнением:

$$C_{кокс} + {}^{1}/_{2}\{O_2\} = \{CO\} + 117{,}95 \text{ кДж/моль C}. \qquad (5.3)$$

Дутьё всегда содержит влагу, влага содержится и в шихтовых материалах. Влага при высоких температурах также участвует в газификации углерода с отрицательным тепловым эффектом:

$$C_{кокс} + \{H_2O\} = \{CO\} + \{H_2\} - 124{,}9 \text{ кДж/моль C}. \qquad (5.4)$$

В реакции как нейтральный газ участвует также азот. Его доля по отношению к кислороду (без обогащения дутья) равна 3,76 (если долю кислорода принять за 1). Тогда суммарную реакцию горения кокса в горне во влажном дутье можно представить следующим обобщенным образом:

$$3C_{кокс} + \{O_2\} + 3{,}76\{N_2\} + \{H_2O\} =$$
$$= 3\{CO\} + \{H_2\} + 3{,}76\{N_2\} + Q. \qquad (5.5)$$

Горновой газ содержит 35–40 % CO, 62–58 % N_2 и до 5 % H_2.

Азот, казалось бы, является балластным газом. Тем не менее, он выполняет по крайней мере две важных функции. Во-первых, он несёт с собой физическое тепло и даёт определённый вклад в тепловой баланс доменной плавки. Во-вторых, он обладает большим парциальным давлением в горновых газах и создаёт высокое давление подпора столба опускающихся сверху шихтовых материалов. Фактически столб шихтовых материалов находится во взвешенном состоянии за счёт подпора восходящих вверх горновых газов. Большую роль в поддержании столба шихтовых материалов в доменной печи играет также постоянно возобновляющийся столб кокса – «коксовая насадка» – в центре шахты в виде направленного вверх конуса и простирающаяся от средних горизонтов шахты до чугуна горна.

Имеются инженерно-технические разработки по сооружению доменных печей малого объёма, работающих на чистом кислороде. В этих печах в шахте имеется два контура фурм, по нижним фурмам в печь подают кислород, по верхним фурмам оксид углерода CO, получаемый за счёт «отмывки» колошникового газа от углекислого газа CO_2 или перевода его в CO. При этом реализуется более полное использование углерода в процессах восстановления оксидов железа. Цель разработки – снижение выброса в атмосферу парникового газа CO_2.

Оксид углерода CO и водород H_2 являются активными восстановителями оксидов железа и других металлов.

Уже отмечалось, что процесс восстановления оксидов железа (и других металлов), имеющих разные степени окисления, происходит последовательно через все стадии от высшего оксида к низшему и чистому металлу (принцип акад. А.А. Байкова).

Для железа при температуре более 570 °С реализуется следующая схема:

$$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe.$$

Можно считать, что восстановление высших твёрдых оксидов железа Fe_2O_3 и Fe_3O_4 происходит в верхней и средней части шахты доменной печи, в основном с участием газовой фазы (так называемое косвенное восстановление) за счёт CO и H_2:

$$3Fe_2O_3 + \{CO\} + \{H_2\} \rightarrow 2Fe_3O_4 + \{CO_2\} + \{H_2O\}; \qquad (5.6)$$

$$2Fe_3O_4 + \{CO\} + \{H_2\} \rightarrow 6FeO + \{CO_2\} + \{H_2O\}. \qquad (5.7)$$

В доменной печи прореагировавшие молекулы CO и H_2, превратившись в CO_2 и H_2O, не успевают покинуть сразу рабочее пространство печи с отходящими газами. По мере подъёма в контакте с коксом и коксовой насадкой центра печи диоксид углерода и водяной пар тут же взаимодействуют с углеродом кокса, газифицируя его с образованием восстановительных газов CO и H_2:

$$2C_{кокс} + \{CO_2\} + \{H_2O\} = 3\{CO\} + \{H_2\} - Q. \qquad (5.8)$$

Вновь возникшие молекулы CO и H_2 сразу вступают в реакции восстановления (5.6) и (5.7), переходят в CO_2 и H_2O, взаимодействуют с углеродом кокса по реакциям (5.2), (5.4) и (5.8), образуя восстановительный газ CO и H_2. Круговорот $CO \rightarrow CO_2 \rightarrow CO \rightarrow CO_2$ и $H_2 \rightarrow H_2O \rightarrow H_2 \rightarrow H_2O$ с участием углерода и так далее повторяется многократно. При температуре более 820 °С сродство водорода к кислороду выше, чем у оксида углерода CO. Поэтому водород является более активным восстановителем. Исследованиями показано, что водород в смеси с CO увеличивает восстановительную способность последнего. Кроме того водород имеет существенно меньший диаметр частиц и обладает более высокой диффузионной подвижностью. А в целом оксид углерода CO, и особенно водород, являются переносчиками кислорода от оксидов железа (и оксидов марганца, если они содержатся в шихте) к углероду кокса, который расходуется на восстановление по реакциям газификации (5.2), (5.4) или (5.8). При этом основная доля переносчика кислорода от оксидов металлов выпадает

на водород. Концентрация водорода в газе в доменной печи практически не меняется.

Однако углерод сам участвует в процессе восстановления железа из оксидов. В верхних горизонтах доменной печи при относительно низких температурах на кусках оксидов железа может протекать реакция разложения оксида углерода с выделением сажистого углерода (типа ламповой копоти):

$$2\{CO\} = C_{саж} + \{CO_2\}. \qquad (5.9)$$

Сажистый углерод, покрывая тонким слоем поры кусков агломерата или окатышей, восстанавливает железо до губчатого состояния или даже до цементита Fe_3C:

$$4C_{саж} + 2Fe_2O_3 = Fe_{губ} + Fe_3C + 3\{CO_2\}. \qquad (5.10)$$

Однако наибольший расход углерода на прямое восстановление имеет место в распаре и горне, когда расплавившиеся оксиды стекают по коксовой насадке и реагируют с углеродом напрямую:

$$(FeO) + C_{кокс} = Fe + \{CO\}. \qquad (5.11)$$

Принято реакцию (5.11) представлять через две другие с участием газовой фазы:

$$2(FeO) + \{CO\} + \{H_2\} = Fe + \{CO_2\} + \{H_2O\}; \qquad (5.12)$$

$$+$$

$$2C_{кокс} + \{CO_2\} + \{H_2O\} = 3\{CO\} + \{H_2\}; \qquad (5.8)$$

$$2(FeO) + 2C_{кокс} = 2[Fe] + 2\{CO\}. \qquad (5.13)$$

Оценку минимального расхода кокса на производство одной тонны чугуна произведём по стехиометрической реакции:

$$Fe_2O_3 + 3C_{кокс} = 2Fe + 3\{CO\}.$$

На восстановление 112 кг железа в оксиде Fe_2O_3 необходимо затратить 36 кг углерода. При содержании углерода в чугуне 4,5 % в чугун нужно перевести: 1000 – 45 = 955 кг железа, на его восстановление понадобится (955/112)·36 = 307 кг углерода. На науглероживание чугуна будет израсходовано 45 кг углерода. Часть углерода (примерно 59 кг на 1 т чугуна) тратится на горение, выделение теплоты и вынос CO с отходящими газами. Отсюда суммарный расход углерода составит: 307 + 45 + 59 = 411 кг. При содержании углерода в коксе 87 % необходимое количество кокса на восстановление и науглероживание составит примерно 470 кг, если восстановление оксидов железа и тепловые процессы будут осуществляться коксом. Фактический расход кокса на многих заводах достигает 500–600 кг/т.

В реальной практике металлургических заводов для снижения расхода кокса используют молотый уголь в количестве до 200 кг/т, вдуваемый через фурмы в горн печи, при этом расход кокса достигает 300 кг/т. В практике отечественных заводов используют вдувание в горн печи природного газа с расходом до 80 м^3/т. Используют также мазут и отработанные масла любого происхождения. При использовании дополнительных энергоресурсов, как правило, дутьё обогащают кислородом до 22–25 %. Ниже для примера для отдельных стран приведены усредненные расходы энергетических материалов на производство 1 т чугуна, табл. 2.

Таблица 2

Расход энергетических материалов на производство чугуна, кг/т (☼ – 2007 г., ☼☼ – 2009 г.)

Страна	Суммарный расход	Кокс	Уголь	Мазут, масла	Природный газ
Индия☼	760	630	130	–	–
Украина☼	604	505	55	–	44
Россия☼	552	455	65	–	32
Япония☼☼	509	395	110	–	–
Южная Корея☼☼	494	320	174	–	–
Германия☼☼	493	385	88	20	–

Газ, выполнив свою восстановительную и тепловую работу, покидает через колошник доменную печь. Он получил название колошникового или доменного. Газ имеет температуру 150–250 °С и содержит 25–32 % CO, 10–20 % CO_2, 1,5–5,5 % H_2, 43–58 % N_2, 0,1–0,3 % CH_4. После очистки доменный газ используют как топливо с теплотой сгорания 3600–3900 кДж/м^3.

5.3. Углерод в стали

5.3.1. Диаграмма состояния железо-углерод

Область существования стали в системе железо – углерод определяется диаграммой состояния, рис. 21. На рис. 22 выделен «железный» угол этой диаграммы. Составы, расположенные левее точки *E* (2,14 % C) на диаграмме состояния Fe-C, относят к сталям, хотя реально содержание углерода в сталях существенно меньше 2,14 %.

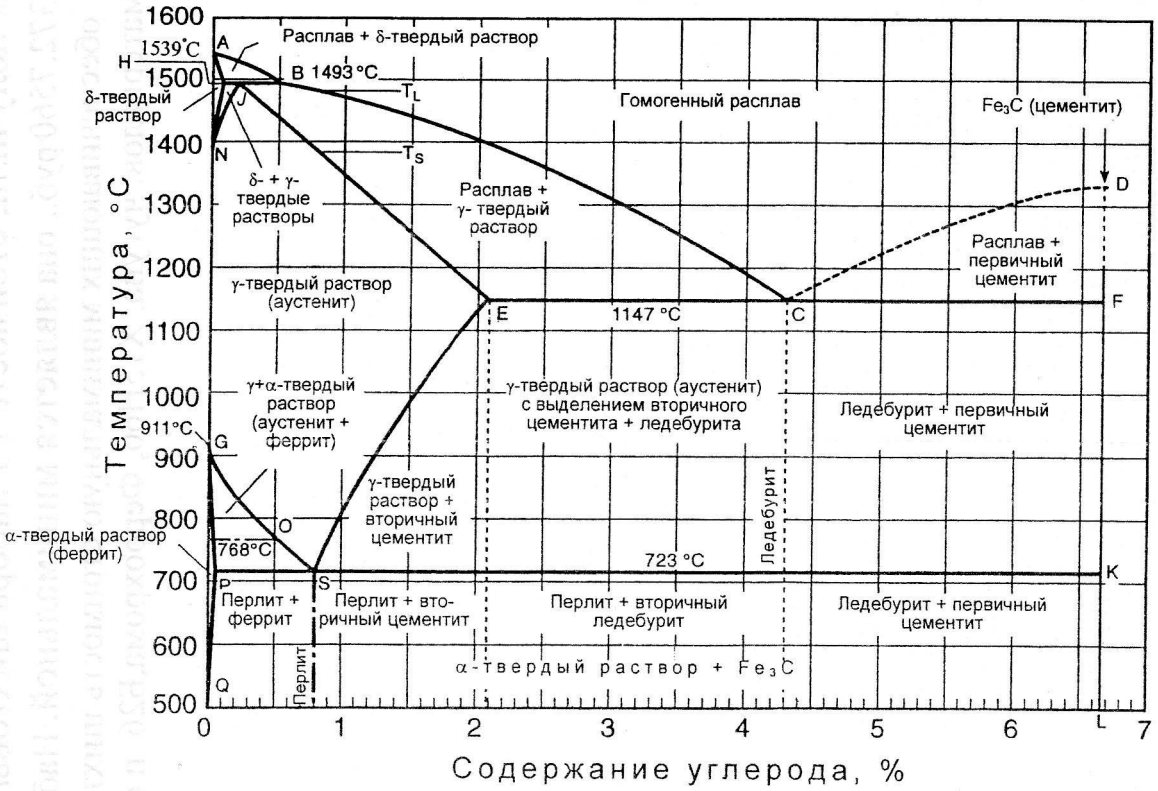


Рис. 21. Диаграмма состояния сплавов железо–углерод

Выделенные на диаграммах точки имеют следующие концентрации углерода и температуры:

Точка на диаграмме	*A*	*B*	*H*	*J*	*N*
Концентрация углерода, %	0,00	0,50	0,10	0,16	0,00
Температура, °C	1539	1493	1493	1493	1392

Точка на диаграмме	*E*	*C*	*F*	*G*	*P*	*S*	*K*
Концентрация углерода, %	2,14	4,30	6,67	0,00	0,02	0,8	6,67
Температура, °C	1147	1147	1147	911	727	727	727

Углерод как важнейший легирующий элемент железа сильно влияет на структуру, механические, физические, технологические и служебные свойства стали, такие как прочность на растяжение, предел

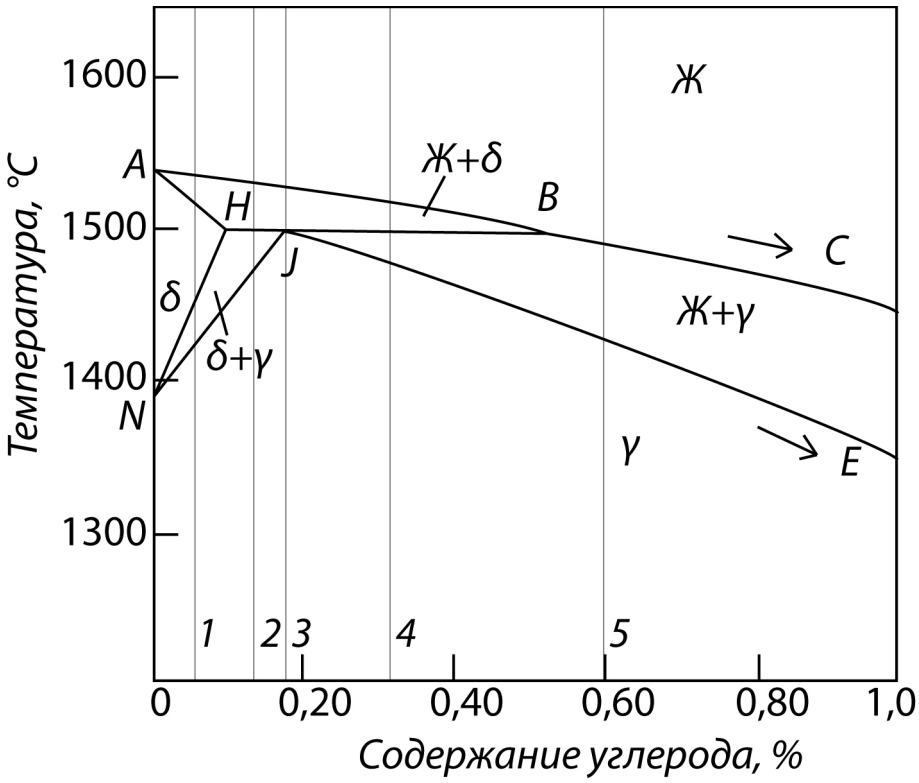


Рис. 22. «Железный» угол диаграммы состояния железо–углерод

текучести, относительное удлинение, твёрдость и сопротивляемость износу, а также свариваемость и деформируемость. Стали с низким содержанием углерода называют мягкими, с высоким содержанием углерода – твёрдыми.

В табл. 3 приведены характеристики стали и их механические свойства.

Таблица 3

Механические свойства нелегированных (углеродистых) сталей в зависимости от концентрации углерода

Характеристика стали	Содержание углерода, %	Временное сопротивление, Н/мм^2 (МПа)	Предел текучести, Н/мм^2 (МПа)	Относительное удлинение, %
Сверхмягкая	≥0,15	320–400	210	30
Мягкая	0,15–0,20	450–500	270	23
Полумягкая	0,20–0,30	480–550	280	21
Полутвёрдая	0,30–0,40	500–680	280–330	21–17
Твёрдая	0,40–0,50	650–770	360–400	15–13
Очень твёрдая	0,50–0,60	740–860	430	11
Сверхтвёрдая	0,60–0,80	830–1050	–	9–5

5.3.2. Анализ процесса кристаллизации сплавов Fe-C

Для анализа процесса кристаллизации и первичной структуры стали воспользуемся «железным» углом высокотемпературной части диаграммы состояния сплавов Fe–C, рис. 22.

На рис. 22 введены обозначения: *Ж* – металлический расплав (жидкий раствор углерода в железе); δ – твердый раствор углерода в железе Fe_{δ} (объёмно-центрированная кристаллическая решётка); γ – твёрдый раствор углерода в железе Fe_{γ} (гранецентрированная кристаллическая решётка).

Особенностью кристаллизации сплавов Fe–C является то, что на большом отрезке концентраций углерода от 0 до 0,50 % кристаллизация развивается с образованием первичной кристаллической структуры Fe_{δ}, а при температуре 1493 °C в интервале концентраций углерода от точки *H* (0,10 % C) до точки *B* (0,50 % C) протекает сложная перитектическая реакция с коренной перестройкой первичной структуры и возникновением Fe_{γ}.

Рассмотрим кристаллизацию четырёх типичных сплавов с различным содержанием углерода (рис. 22), % по массе: *1* – 0,04; *2* – 0,12; *3* – 0,16 (точка *J*); *4* – 0,25; *5* – 0,7. Число степеней свободы *c* рассчитывают по правилу фаз Гиббса: $c = к - ф + n$, где *к* – число компонентов (в данном случае 2), *ф* – число фаз, (в данной системе число фаз может изменяться от 1 до 3), *n* – внешние независимые параметры, для конденсированной системы $n = 1$, итого $c = 3 - ф$. В области жидкого состояния $c = 2$.

При охлаждении сплавов составов *1, 2, 3* и *4* [в интервале концентраций углерода от 0 до 0,50 % (точка *B*)] из металлического расплава при достижении температуры ликвидус выпадают первичные кристаллы δ-твёрдого раствора: *Ж*→δ. В этом случае число фаз $ф = 2$, а число степеней свободы $c = 1$. При дальнейшем понижении температуры содержание углерода в δ-твёрдом растворе изменяется по линии солидус *A–H,* а содержание углерода в металлическом расплаве – по линии ликвидус *A – B*.

При равновесной кристаллизации сплава *1* начало и окончание отвердевания происходит в узком температурном интервале 10–30 °C в области δ-твёрдого раствора. При дальнейшем охлаждении δ-твёрдый раствор перекристаллизуется в γ-твёрдый раствор. Расплавы с очень низким содержанием углерода (< 0,02 %) отвердевают практически без интервала кристаллизации. Этим сталям не свой-

ственна особая склонность к трещинообразованию при непрерывной разливке.

Сплавы *2*, *3* и *4* находятся в области перитектического превращения (перитектической реакции), протекающего при 1493 °С. В этом случае расплавы исходного состава *2*, *3* и *4* при охлаждении и выделении из них твёрдой фазы δ, богатой железом, обогащаются углеродом и достигают состава точки $B - Ж_B$ (0,50 % С); состав твёрдой фазы достигает точки *H* (0,10 % С). Тогда при температуре 1493 °С в равновесии будут находиться твердая фаза δ состава точки *H* и железо-углеродистый расплав состава точки *B*. Между жидкой и твёрдой фазами протекает перитектическая реакция: расплав состава точки *B* реагирует с ранее выпавшими кристаллами δ-твёрдого раствора состава точки *H* с образованием γ-твёрдого раствора состава точки *J* (0,16 % С):

$$Ж\ 0{,}5\ \%\ C + \delta\ 0{,}10\ \%\ C = \gamma\ 0{,}16\ \%\ C.$$

В результате этой реакции возникают три фазы, а число степеней свободы системы, согласно правилу фаз Гиббса, становится равным нулю: $c = к - ф + n = 2 - 3 + 1 = 0$ (система безвариантна, на кривой охлаждения возникает изотермическая площадка). Температура системы остаётся постоянной, несмотря на теплоотвод (отводится скрытая теплота кристаллизации и теплота реакции). Дальнейшее понижение температуры возможно только при исчезновении одной из фаз: металлического расплава или δ-твёрдого раствора и появления хотя бы одной степени свободы.

Металлический расплав исчезает при перитектической реакции при отвердевании сплава *2* (всех сплавов, имеющих состав в области точек *H–J*). После исчезновения жидкой фазы система является двухфазной (δ + γ) и одновариантной ($c = 1$); при этом становится возможным понижение температуры. Однако при достижении температуры линии *N–J* будет происходить новый переход δ→γ с изменением кристаллической структуры металла с о.ц.к. к г.ц.к. при числе степеней свободы $c = 1$. Переход δ→γ связан с повышением плотности сплава (уменьшением объёма), то есть с **твёрдофазной усадкой**. Последнее предопределяет склонность стали данного состава к трещинообразованию при отвердевании при непрерывной разливке.

Если сплавы имеют состав в области точек *J–B* (в данном случае сплав *4*), то при перитектической реакции исчезает δ_H-твёрдый раствор, далее расплав кристаллизуется с образованием γ-твёрдого раствора. Отвердевание заканчивается при достижении сплавом тем-

пературы солидус линии *J–E*. Массы жидкой и твёрдой фаз при отвердевании определяют по правилу рычага.

Если состав сплава Fe–C отвечает точке *J* (0,16 % C), то при перитектической реакции $Ж_B + \delta_H = \gamma_j$ одновременно исчезают две фазы: расплав состава точки *B* и δ-твёрдый раствор состава точки *H*. В итоге остаётся только твёрдый раствор γ состава точки *J*. На этом кристаллизация заканчивается с образованием твёрдого раствора Fe_γ.

Стали с содержанием углерода в интервале 0,10–0,50 % получили название «перитектических». Часто это понятие суживают и распространяют на стали с содержанием углерода примерно 0,09–0,17 %. На практике они наиболее склонны к трещинообразованию при непрерывной разливке. Это связано как собственно с перитектическим превращением $Ж_B + \delta_H = \gamma_j$, так и происходящим при близкой температуре превращением δ→γ. Это превращение сопровождается скачкообразным повышением плотности (уменьшением удельного объёма) железа (усадка в твёрдой фазе). Из диаграммы рис. 22 видно, что в области содержаний углерода 0,09–0,17 % в узком интервале температур примерно 1493–1450 °C происходят существенные структурные изменения в твёрдой фазе с участием жидкой составляющей. Низкая прочность и пластичность твёрдой фазы при таких температурах предопределяет повышенную склонность перитектических сталей к трещинообразованию. При этом, чем ближе содержание углерода в стали приближается к точке *J* (0,14–0,17 %), тем больше сталь будет склонна к трещинообразованию из-за возрастания доли жидкой фазы в начале течения перитектической реакции, что следует из правила рычага при определении долей твёрдой и жидкой фаз.

При содержании углерода более 0,50 % (в данном случае сплав *5*) первичной структурой при кристаллизации является γ-твёрдый раствор. Содержание углерода в γ-твёрдом растворе определяется линией солидус *J–E*. Начало отвердевания наступает при достижении температуры сплава линии ликвидус *B–C*, окончание отвердевания – при достижении температуры линии солидус *J–E*.

Отметим, что железо образует ещё с четырьмя элементами диаграммы состояния перитектического типа:

Сплав	Fe–Co	Fe–Cu	Fe–Mn	Fe–Ni
Температура перитектики, °C	1499	1484	1504	1512
Интервал концентраций, %	17–20	6–12	2–8	3–7

Учитывая сложный характер перитектического превращения первичной структуры Fe_δ во вторичную структуру Fe_γ, следует ожидать, что стали, легированные данными элементами в указанных пределах, в сочетании с содержанием углерода 0,09–0,17 % будут ещё более склонны к трещинообразованию при непрерывной разливке.

5.3.3. Окисление углерода

Сталеплавильные процессы относят к категории окислительных. Окислителями являются газообразный кислород, кислородсодержащая атмосфера агрегатов или оксиды железа в виде руды или агломерата. При окислительной продувке шихты в кислородном конвертере или в дуговых сталеплавильных печах идёт беспрепятственное окисление углерода до заданных концентраций в марке стали, если эти концентрации превышают содержание углерода в металле 0,04–0,06 %, по реакциям:

$$\{O_2\} + [Fe] = (FeO); \quad (5.14)$$

$$(FeO) = [Fe] + [O]; \quad (5.15)$$

$$[O] + [C] = \{CO\}, \quad (5.16)$$

где (FeO) – оксид железа II, растворённый в шлаке; [O] – кислород, растворенный в жидкой стали; [C] – углерод, растворённый в расплавленной стали.

Для достижения более низких концентраций углерода в металле необходима интенсивная и продолжительная продувка металла кислородом. Это, к сожалению, связано со значительным окислением железа, потерями железа и обогащением шлака оксидами железа до концентраций 30–35 % и выше. Тем не менее, такая технология не позволяет получить в стали концентрацию углерода менее 0,02–0,03 %. Для получения как в нелегированной, так и в легированной стали содержаний углерода менее 0,03–0,02 % используют термодинамическую зависимость равновесия реакции окисления углерода от парциального давления оксида углерода P_{CO}:

$$[C] + [O] = \{CO\}, \quad (5.17)$$

$$K_C = P_{CO} / (a_{[C]} \cdot a_{[O]}), \quad (5.18)$$

где K_C – константа равновесия реакции окисления углерода (зависит только от температуры, не зависит от концентрации реагирующих веществ); $a_{[C]}$ и $a_{[O]}$ – активности углерода и кислорода, растворенных в металле.

При выражении P_{CO} в атмосферах (1 атм = $1{,}013 \cdot 10^5$ Па) температурная зависимость константы равновесия реакции окисления углерода описывается уравнением:

$$\lg K_C = (1160/T) + 2{,}0. \qquad (5.19)$$

При $T = 1873$ К (1600 °С) $K_C = 416$.

Обычно константу равновесия реакции окисления углерода с определенным приближением (при содержании углерода существенно менее 1 %) представляют в виде:

$$K_c = P_{CO}/([C] \cdot [O]), \qquad (5.20)$$

где [C] и [O] – концентрации углерода и кислорода, растворенные в стали, масс. %.

Из формулы (5.20) следуют два важных вывода:

а) можно достичь весьма низких концентраций кислорода за счёт взаимодействия последнего с углеродом, если плавку провести при очень низких давлениях P_{CO} (плавка в вакууме, $P_{CO} < 100$ Па, углеродное раскисление металла):

$$[O] = P_{CO}/(K_c\,[C]); \qquad (5.21)$$

б) можно достичь весьма низких (менее 0,005 %) концентраций углерода, если окисление углерода вести при низких давлениях P_{CO} (вакуумное обезуглероживание, $P_{CO} < 100$ Па). Процесс ведут путем продувки металла газообразным кислородом в условиях вакуума. Для облегчения условий зарождения и роста пузырей CO как продукта реакции металл дополнительно продувают аргоном, на поверхность металла с этой же целью возможно присаживать тонкомолотую богатую железную руду или окалину:

$$[C] = P_{CO}/(K_c\,[O]). \qquad (5.22)$$

При продувке металла кислородом происходит реакция вакуумного обезуглероживания [реакция (5.17)]. При такой вакуумно-кислородной обработке можно достичь концентраций углерода менее 0,002 % и концентраций азота не более 0,002 %. Данный способ вакуумно-кислородной обработки предназначен для производства сталей для автомобильного листа класса IF (Interstitial Free), в которой ферритная матрица свободна от примесей внедрения. Остаточные примеси (C, N) связывают в карбиды, нитриды и карбонитриды, что достигается за счёт строго регламентированных добавок в сталь сильных карбидо- и нитридообразующих элементов – титана и ниобия.

5.4. Расплавы железо-углерод

Многочисленные дифракционные и физико-химические исследования расплавов железо-углерод свидетельствуют о том, что под влиянием углерода как дифракционная картина, так и физические свойства расплава (плотность, поверхностное натяжение, вязкость и др.) изменяются немонотонно. Примером может служить рис. 23, на котором по данным собственных измерений сопоставлено изменение физических свойств расплавов железо-углерод при малом шаге изменения концентрации с диаграммой состояния Fe-C. Такое закономерное изменение свойств связано с изменением строения расплавленного железа под влиянием углерода и температуры.

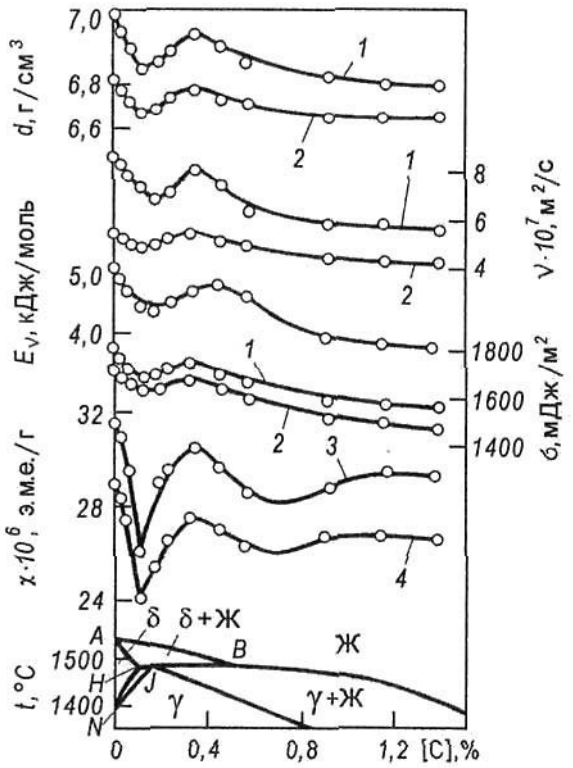


Рис. 23. Влияние углерода на плотность d, кинематическую вязкость ν, энергию активации вязкого течения E_ν, поверхностное натяжение σ и магнитную восприимчивость χ расплавов железа

Согласно модели, развиваемой автором, после расплавления структура ближнего порядка железа является о.ц.к.-подобной. При температурах 1660–1690 °С структура ближнего порядка расплавленного железа вследствие усиления трансляционного движения атомов начинает претерпевать качественные изменения, трансформируясь от низкотемпературной о.ц.к.(δ)-подобной к статистической структуре

ближнего порядка перегретых расплавов. Последняя отличается от о.ц.к.(δ)-подобной более высокими значениями межатомных расстояний и координационных чисел.

Углерод как аустенитостабилизирующий элемент взаимодействует с железом и перестраивает структуру ближнего порядка расплава. В расплавах железа с углеродом существуют межатомные связи Fe–Fe и Fe–C, причём последние сильнее первых. Между атомами разнородных элементов с сильным межчастичным взаимодействием могут образовываться микрогруппировки (химические кластеры). По мнению Б.А. Баума, Г.В. Тягунова с сотр., атом углерода (на рис. 24 тёмный кружок) образует группировку с железом («примесный» кластер) типа Fe_xC (выделен штриховой линией). Размер кластера не превышает нескольких координационных сфер: радиус кластеров Fe_xC составляет 0,7 нм, в него входит ≈ 500 атомов железа на один атом углерода). На схеме показаны четыре типа межатомных связей (сплошные линии), номер и длина которых обратно пропорциональны их прочности.

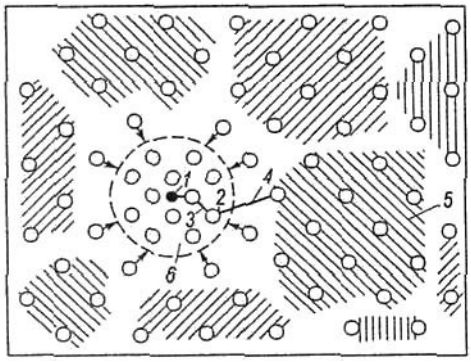


Рис. 24. Влияние примеси на образование микронеоднородной структуры железа: *1* – атом примеси (например, углерод); *2* – атом железа; *3*, *4* – межатомные связи, номер и длина которых обратно пропорциональны их прочности; *5* – кластеры типа Fe-Fe [о.ц.к.(δ)-подобное строение]; *6* – кластер примесного типа (г.ц.к.-подобное строение)

С увеличением концентрации углерода возрастает и концентрация кластеров Fe_xC, которые, начиная с некоторой концентрации углерода в расплаве (0,14–0,17 %), взаимодействуют не только с окружающими их атомами железа, но и друг с другом. Иначе говоря, происходит «перекрытие» группировок. Это предопределяет перестройку структуры ближнего порядка из о.ц.к.(δ)- в г.ц.к.(γ)-подоб-

ную, которая заканчивается, по-видимому, при концентрации углерода 0,3–0,4 %.

Накопление кластеров типа Fe_xC в расплаве не происходит бесследно. При высоких (> 2 %) концентрациях углерода в металле и умеренных температурах (не более 1450–1500 °С) не исключена возможность их разрушения и образования в расплавах пакетов (чешуек) графита. Об этом свидетельствует внешний вид капель синтетического чугуна (выплавленного в индукционной печи из стального лома с науглероживанием коксом), которые сформировались на подложке при измерении плотности и поверхностного натяжения методом большой капли (рис. 25). После расплавления чугун представляет собой неравновесную систему: часть углерода находится в истинном растворе, а часть в виде включений графита, выходящих на поверхность капли.

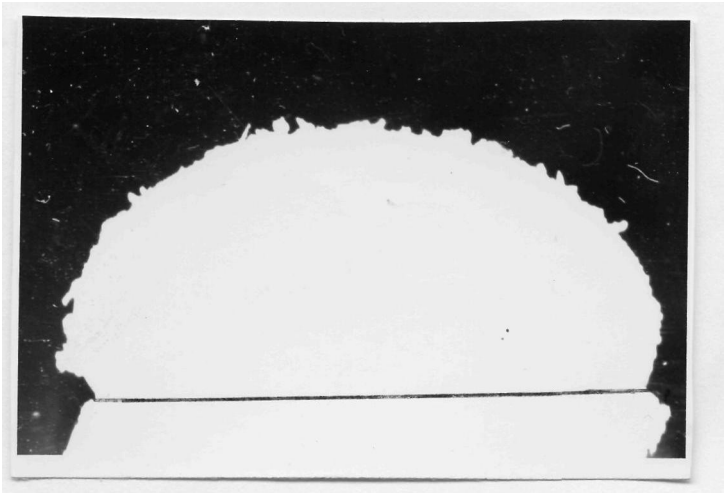


Рис. 25. Внешний вид капли чугуна после расплавления и выдержки в течение 6 ч при температуре 1270 °С

Растворение включений графита происходит медленно и зависит от температуры: так, выдержка расплава при 1270 °С в течение 6 ч не привела к заметному уменьшению количества включений на поверхности. При 1450 °С удаление включений с поверхности происходит за 2–3 ч. После охлаждения перегретых капель до 1210–1270 °С происходит повторное выделение пакетов графита на поверхности и в объёме капель расплава.

Результаты измерения комплекса физических свойств (рис. 23) и развитые представления о влиянии концентрации и температуры на свойства и строение жидкого металла позволили представить диа-

грамму возможных структур расплавов Fe-C (рис. 26). На диаграмме выделены возможные области существования о.ц.к.(δ)- и г.ц.к.(γ)-подобных структур ближнего порядка расплавов и области перехода одной структуры в другую и структуру перегретых расплавов.

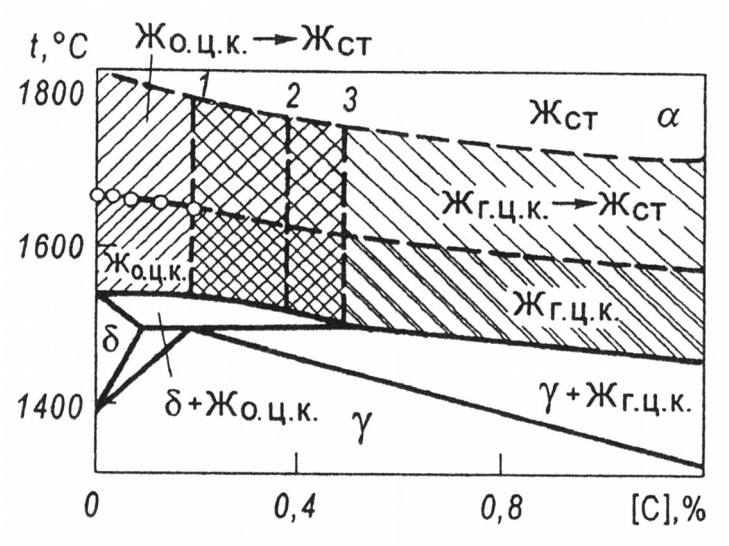


Рис. 26. Структура ближнего порядка расплавов железо-углерод

Помимо кластеров типа Fe_xC в расплавленной стали могут существовать кластеры на основе других примесных элементов. Кластеры заимствуются из шихтовых составляющих и вводимых ферросплавов. Термовременная обработка расплавов, а также обработка стали в сталеразливочном ковше аргоном с подогревом электрическими дугами в агрегате ковш-печь ведут к разрушению кластеров сильно взаимодействующих частиц и переводу расплава к состоянию микрооднородности и микроравновесия. Это отражается на получении стали более высокого качества.

Вопросы для самоконтроля

1. Каково место углерода в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева, каково содержание углерода в земной коре?
2. Какие формы соединений углерода имеются в природе и каковы формы углерода в свободном состоянии?
3. Какова роль углерода в металлургии черных металлов?
4. Что собой представляет кокс и в чём заключается коксование углей, каковы свойства кокса?
5. Как ведёт себя кокс в горне доменной печи, каков состав горнового газа?

6. Какие восстановительные процессы протекают в доменной печи, каково участие газов, углерода кокса и сажистого углерода?

7. Каков минимальный расход кокса на производство чугуна?

8. Какова диаграмма состояния сплавов железо-углерод?

9. Как протекает кристаллизация сплавов железо-углерод, в чём особенность кристаллизации перитектических сплавов?

10. Какие процессы протекают при окислительной продувке стали?

11. В чём заключается двойственность реакции окисления углерода?

12. Как влияет углерод на свойства стали?

13. В чём суть микронеоднородного строения железа в присутствии примесей?

14. Какова структура расплавов железо-углерод?

Литература для самостоятельного изучения: [1, 2, 4, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 19].

6. КИСЛОРОД

Ключевые слова: кислород, оксиды железа, диаграмма состояния, растворимость, окисление примесей железа, раскисление.

Кислород, наряду с железом и углеродом, является третьим важнейшим участником в процессах металлургии стали. Это связано с тем, что минеральное железорудное сырьё представлено, в основном, оксидами железа. В первичных восстановительных процессах необходимо отнять кислород от оксидов железа, переведя железо в расплав (чугун), в котором растворены углерод (примерно 4,2–4,5 %) и другие элементы, или в твёрдое прямовосстановленное железо (ПВЖ), в котором растворено 2–6 % углерода и содержатся недовосстановленные оксиды железа и оксиды других элементов. На этапе сталеплавильных процессов за счёт использования газообразного кислорода, а также кислорода оксидов железа (например, железной руды), окисляют примеси (в первую очередь углерод) исходных шихтовых материалов. Однако окисление примесей сопровождается неизбежным растворением кислорода в расплавленном металле. Это требует последующей операции удаления растворенного в стали кислорода (раскисления стали) за счёт взаимодействия с элементами, обладающими большим сродством к кислороду, чем железо и углерод

Кислород $O^{8}_{15,999}$ является элементом VI группы 2 периода Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Температуры плавления, кипения и критической точки кислорода равны, °С: $t_{пл}$ = –219; $t_{кип}$ = –183; $t_{крит}$ = –119. Кислород – наиболее распространённый элемент, его содержание в земной коре составляет 47,0 % по массе. Обычными природными соединениями кислорода являются вода H_2O, кремнезём, силикаты, алюмосиликаты, оксиды других элементов. В свободном состоянии кислород O_2 находится в воздухе (20,99 % по объёму или 23 % по массе). Другими составляющими воздуха являются азот N_2 (78,03 об. %) и аргон Ar (0,94 об. %). Для технологических целей сталеплавильного производства кислород чистотой 99,2–99,9 % получают ректификацией жидкого воздуха (попутными газами являются азот и аргон).

6.1. Влияние кислорода на структуру слитков

Кислород является неизбежной примесью железа и стали. Технологический процесс производства стали связан с окислением желе-

за, примесей чугуна и других шихтовых материалов. Одновременно с окислением железа и примесей идет растворение кислорода в расплавленном железе (стали). По содержанию растворенного кислорода стали делят на три класса: кипящие, полуспокойные и спокойные.

Кипящие стали не раскисляют сильными раскислителями кремнием и алюминием, содержание растворенного кислорода в них составляет 0,03–0,04 %. Сталь при разливке в слитки и кристаллизации «кипит» за счет выделения пузырей оксида углерода, образующихся при взаимодействии углерода и кислорода, растворенных в стали, по реакции:

$$[C] + [O] = \{CO\}.$$

Застрявшие между кристаллами пузыри CO при прокатке завариваются и не образуют дефектов.

Полуспокойную сталь раскисляют кремнием до содержания в стали 0,06–0,08 % Si, при этом содержание кислорода не превышает 0,020–025 %. При кристаллизации сталь из-за пониженного содержания кислорода кипит вяло. Количество пузырей CO в слитке существенно меньше, чем в слитке кипящей стали.

Спокойную сталь раскисляют сильными раскислителями – кремнием до концентрации 0,17–0,37 % для большинства марок стали и алюминием с расходом 0,5–1,0 кг/т. Содержание кислорода в стали снижается до 0,003–0,007 %. При кристаллизации такой стали кипение отсутствует, пузыри CO не образуются.

На рис. 27 приведены фотографии модельных слиточков кипящей, полуспокойной и спокойной стали. Сталь залита в шамотные стаканчики, она имеет одинаковый состав, но разную степень раскисленности.

В настоящее время основную массу стали разливают на установках непрерывной разливки. Кипение стали в кристаллизаторе по реакции [C] + [O] = {CO} недопустимо. Поэтому стали для непрерывной разливки подвергают раскислению с использованием сильных раскислителей (кремния и алюминия).

6.2. Диаграмма состояния железо–кислород

Поведение железа в контакте с кислородом иллюстрирует полная диаграмма состояния Fe–O, рис. 28. Растворимость кислорода в твердом железе достаточно мала, и она не может быть отображена на полной диаграмме, рис. 28. Она может быть отражена на частичной

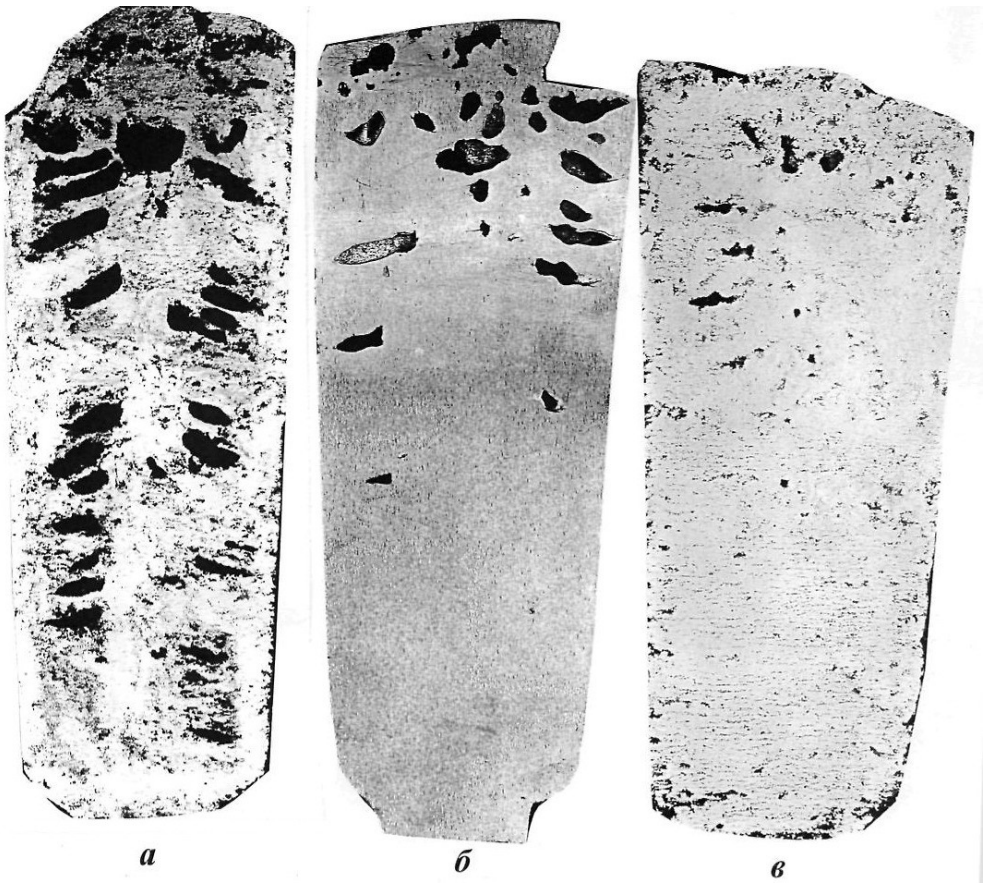


Рис. 27. Модельные слиточки кипящей (*а*), полуспокойной (*б*) и спокойной (*в*) стали

диаграмме, рис. 29, «железного» угла диаграммы Fe–O в увеличенном масштабе.

На диаграммах обозначено: L_1 – расплавленное железо, в котором растворен кислород; L_2 – расплав оксидов железа переменного состава, определяемого окислительным потенциалом кислорода газовой фазы; δ – раствор углерода в железе с о.ц.к.-кристаллической структурой (Fe_δ); γ – раствор углерода в железе с г.ц.к.-кристаллической структурой (Fe_γ); ε – вюстит; ζ – раствор кислорода в магнетите; η – гематит.

В системе железо-кислород в зависимости от окислительного потенциала газовой фазы и температуры могут образовываться оксиды магнетит Fe_3O_4, гематит Fe_2O_3 и вюстит FeO_n. Вюстит FeO_n (твёрдый раствор кислорода в железе) характеризуется нестехиометрическим переменным соотношением железа и кислорода с преобладанием кислорода. На диаграмме состояния Fe–O вюстит представлен гомогенной областью существования оксида FeO_n, где $n > 1$. Вюстит [оксид FeO_n, получил название от имени немецкого исследователя

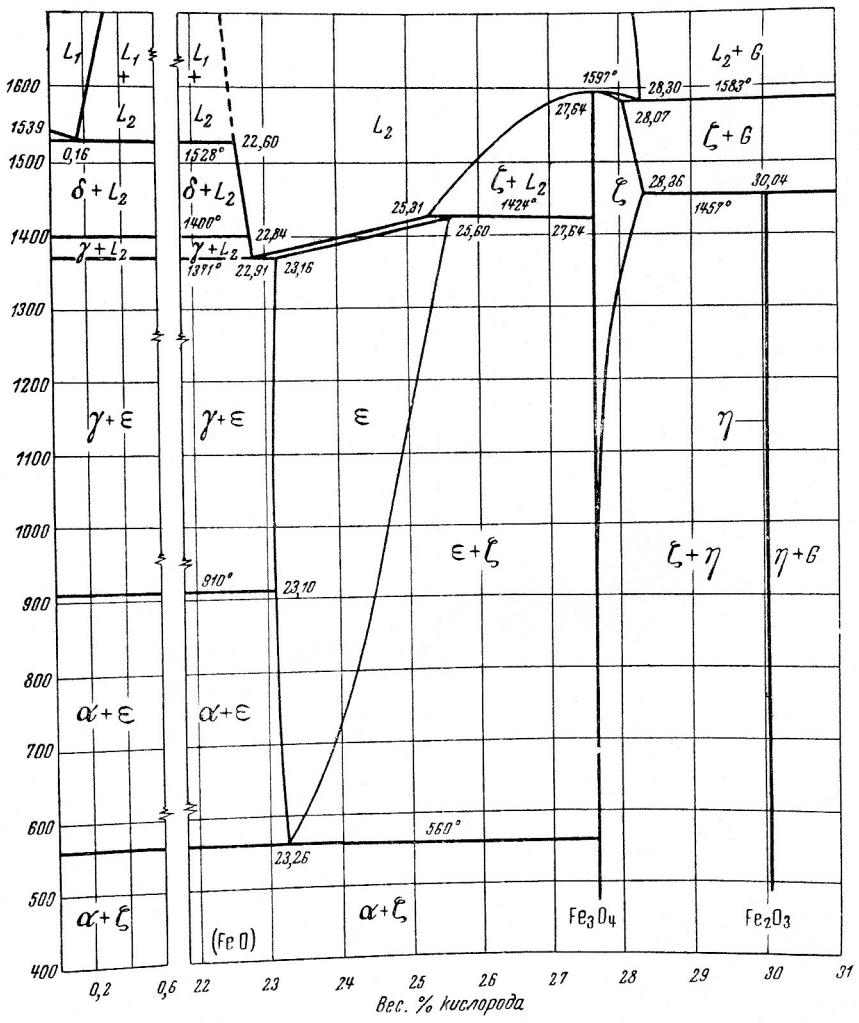


Рис. 28. Полная диаграмма состояния системы железо–кислород

Фритца Вюста (Fritz Wüst)], образуется при 1424 °С по **перитектической реакции L_2 + Fe_3O_4 = FeO_n** (вюстит). При 570 °С вюстит распадается по **эвтектоидной** реакции: **FeO_n (вюстит)** = **Fe_α + Fe_3O_4,** эвтектоидная точка расположена при 51,41 % (ат.) кислорода (23,26 % по массе).

При содержаниях кислорода в железе более 0,16 % по массе при высоких температурах (более 1528 °С) возникают две жидкие несмешиваемые фазы: L_1 – расплавленное железо, в котором растворен кислород, и L_2 – расплав оксидов железа, близкий по составу к вюститу (железо-оксидный шлак на поверхности железа). При 1528 °С протекает **монотектическая реакция** (монотектическая точка 0,16 % кислорода по массе, в скобках указаны концентрации кислорода):

$$L_1(0{,}16\ \%) = \delta(0{,}008\ \%) + L_2(\text{вюстит},\ 22{,}60\ \%).$$

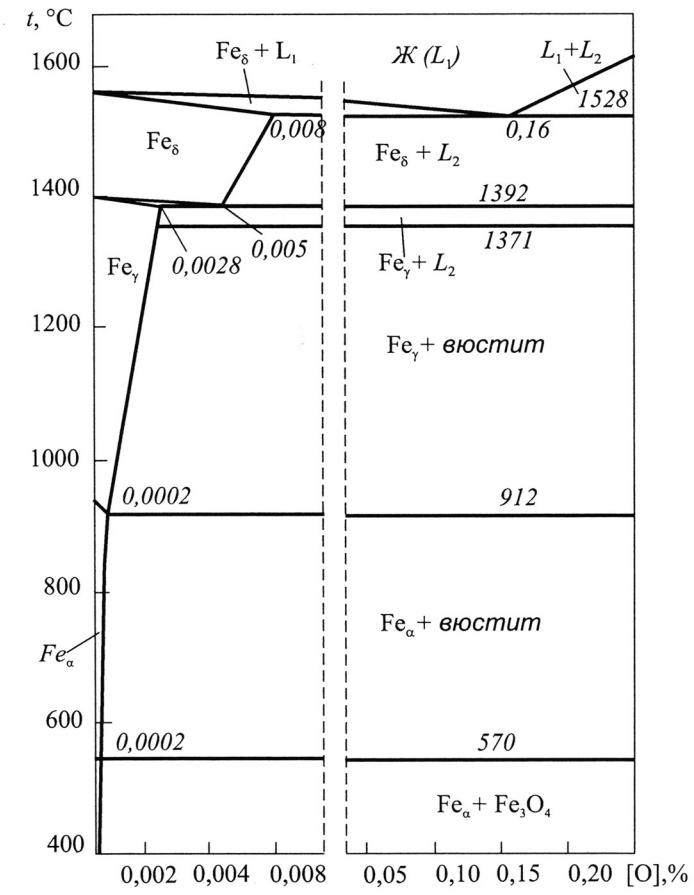


Рис. 29. «Железный» угол диаграммы состояния сплавов железо–кислород

6.3. Растворимость кислорода в расплавленном железе

Растворимость кислорода в расплавленном железе в контакте с газообразным кислородом описывается законом квадратного корня Сивертса только в том случае, если составы расплавов железо–кислород находятся в гомогенной области *Ж* (L_1) диаграммы состояния и на поверхности расплавленного железа не возникает оксидная фаза. Растворимость кислорода может быть описана уравнением:

$$^1/_2\{O_2\} = [O],$$

$$K_O = a_{[O]}/\sqrt{p_{O_2}},$$

$$\lg K_O = 5832/T + 0{,}356,$$

где K_O – константа равновесия реакции растворения кислорода; $a_{[O]}$ – активность кислорода, растворенного в железе, p_{O_2} – парциальное давление кислорода в газовой фазе, атм.

Предел растворимости кислорода в жидком железе достигается уже при очень низких давлениях газообразного кислорода p_{O_2}. Так, при обычно учитываемой температуре 1600 °С (1873 К) растворимость кислорода 0,23 % достигается уже при $p_{O_2} = 0{,}61 \cdot 10^{-3}$ Па. Отсюда следует, что путём вакуумирования при давлениях 10^2–0,1 Па, реально достигаемых в вакуумных агрегатах для обработки стали, удалить растворенный в железе кислород не представляется возможным. Удаление кислорода из расплавленной стали при вакуумировании происходит только за счёт реакции с углеродом:

$$[O] + [C] = \{CO\}.$$

Содержание кислорода в жидком железе, равновесное с вюститом (железооксидным шлаком), может быть описано уравнением:

$$(FeO) = [Fe] + [O],$$

$$\lg[O]_{(FeO)} = -6320/T + 2{,}734.$$

Этой концентрации кислорода в железе соответствует линия L_1 на рис. 28 и 29, а линия L_2 характеризует равновесные ей концентрации кислорода в расплавленном вюстите. При температуре 1600 °С в железе может раствориться 0,23 % кислорода при концентрации кислорода в вюстите около 22,5 %.

6.4. Кристаллизация сплавов железо–кислород

Рассмотрим с использованием диаграмм Fe-O (рис. 28 и 29) кристаллизацию сплава с низким содержанием кислорода, менее 0,008 %. Кристаллизация начинается при достижении температуры линии ликвидус с выделения кристаллов Fe_δ. Отвердевание заканчивается при температуре линии солидус. Твёрдая фаза будет представлена Fe_δ, которая при температурах 1400–1392 °С перекристаллизуется в Fe_γ.

Сплавы с содержанием кислорода 0,008–0,16 % начинают отвердевать при достижении температуры линии ликвидус также с выделением кристаллов Fe_δ. При последующем охлаждении и достижении температуры монотектической точки (1528 °С) начинает протекать вышеописанная **монотектическая реакция.** При этом возникают три фазы (расплав железа L_1, кристаллическое железо Fe_δ и железо-оксидный расплав L_2), а число степеней свободы становится равным нулю. Температура системы не будет меняться до тех пор, пока не исчезнет жидкая фаза L_1, а число степеней свободы не станет равным единице. При дальнейшем охлаждении при температуре 1400 °С

произойдёт фазовый переход $Fe_\delta \rightarrow Fe_\gamma$. При температуре 1392 °С в равновесии будут находиться две фазы: кристаллическая Fe_γ и жидкая L_2 (вюстит). Такое сосуществование фаз кристаллического железа и жидкого вюстита предопределяет возможность выделения в виде пленок жидких оксидов железа по границам зерен аустенита Fe_γ, имеющего г.ц.к.-кристаллическую решётку. При температуре ниже 1392 °С вюстит переходит в твёрдое состояние. Растворимость кислорода в Fe_γ при температуре 1345 °С составляет 0,0028 %. При температуре 910 °С протекает фазовый переход Fe_γ + ε (вюстит) $\rightarrow Fe_\alpha$ + + ε (вюстит). При температуре ниже 570 °С в равновесии будут находиться твердый раствор кислорода в Fe_α с содержанием кислорода менее 0,0002 % и магнетит Fe_3O_4. Чтобы избежать образования пленок оксидов железа между зёрнами стали, применяют прием раскисления металлического расплава сильными раскислителями – кремнием и алюминием, при необходимости другими элементами, обладающими высоким сродством к кислороду и благоприятно влияющими на форму и свойства неметаллических включений и очищающих границы между зернами от нежелательных фаз (например, карбидов и нитридов).

Неблагоприятное влияние кислорода на кристаллизацию железа и свойства стали усиливается в присутствии серы.

6.5. Концентрация кислорода в расплавленной стали. Раскисление

Равновесие в тройной системе Fe-C-O в расплавленном состоянии было предметом неоднократных исследований. Наиболее часто используются результаты исследования американских учёных Вачера и Гамильтона, в соответствии с которым произведение равновесных концентраций углерода и кислорода при 1620 °С и давлении 1 атм (10^5 Па) равно:

$$m = [C]\cdot[O] = 0{,}0025,$$

$$\text{или } [O] = 0{,}0025/[C].$$

Технология сталеплавильных окислительных процессов (кислородно-конвертерном, электросталеплавильном, ранее в мартеновском) основана на продувке металла кислородом или присадке железной руды с целью окисления примесей, главным образом, углерода. В период продувки в расплавах Fe–C–O содержание кислорода определяется концентрацией углерода и составляет 0,01–0,15 %. Эти

концентрации ниже предела растворимости кислорода в расплавленном железе, но выше, чем равновесные с концентрацией углерода. На рис. 30 приведены обобщенные данные для окислительных сталеплавильных процессов. По нашим исследованиям для мартеновского скрап-процесса концентрация кислорода в расплавленном металле описывается статистически достоверным уравнением регрессии:

$$[O] = 0{,}0052 + 0{,}0027 \cdot 1/[C],\ r = 0{,}932.$$

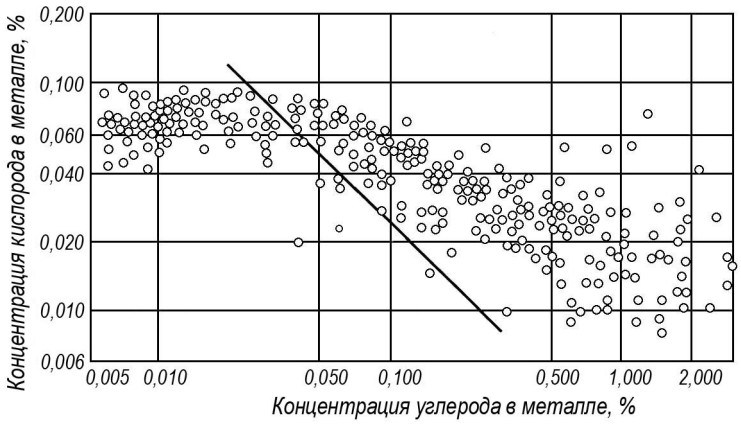


Рис. 30. Зависимость концентрации кислорода в металле от концентрации углерода при выплавке стали различными способами (прямая линия соответствует равновесным значениям по Вачеру и Гамильтону при p_{CO} = 1 атм) (Г. Кнюппель)

Приведённые данные свидетельствуют о том, что при снижении в процессе обезуглероживания содержания углерода в расплавленном металле менее 0,4–0,3 % концентрация кислорода резко возрастает. Поэтому низкоуглеродистые стали требуют особо внимательного подхода к процессу раскисления. Классические способы раскисления стали в сталеплавильном агрегате и в сталеразливочном ковше в настоящее время уступают процессам ковшовой металлургии с набором технологических приёмов и агрегатов, например в цепочке: раскисление стали кусковыми ферросплавами на выпуске из сталеплавильного агрегата в ковш, дальнейшее раскисление (и удаление серы) в агрегате ковш-печь с последующим вакуумированием и гомогенизацией стали за счёт продувки аргоном. Для окончательного раскисления и модифицирования в расплавленную сталь вводят порошкообразные раскислители и реагенты-модификаторы, заключённые в полую стальную проволоку диаметром 8–16 мм (порошковая проволока). Проволоку сворачивают из стальной мягкой ленты с одновременным

заполнением порошком нужного состава образующейся полости. Подготовленная таким способом сталь, хорошо раскисленная и при необходимости модифицированная, имеющая точно заданные состав и температуру и находящаяся в состоянии, близком к микрооднородному и микроравновесному, поступает на разливку в слитки или на установки непрерывной разливки. Слитки или непрерывно-литые заготовки подвергают дальнейшему переделу методами горячей пластической деформации.

Для раскисления стали используют элементы, имеющие большее сродство к кислороду, чем железо. Самыми распространёнными являются марганец, кремний (в виде сплавов с железом ферромарганца и ферросилиция различных составов), алюминий (чистый или вторичный), а также другие элементы. Многие раскислители являются одновременно легирующими элементами, изменяющими свойства стали в желательном направлении. На рис. 31 сопоставлена раскислительная способность элементов. Она повышается в ряду Cr–Mn–Nb–V–Si–B–Ti–Al–Zr–La–Ce. При одновременном введении нескольких

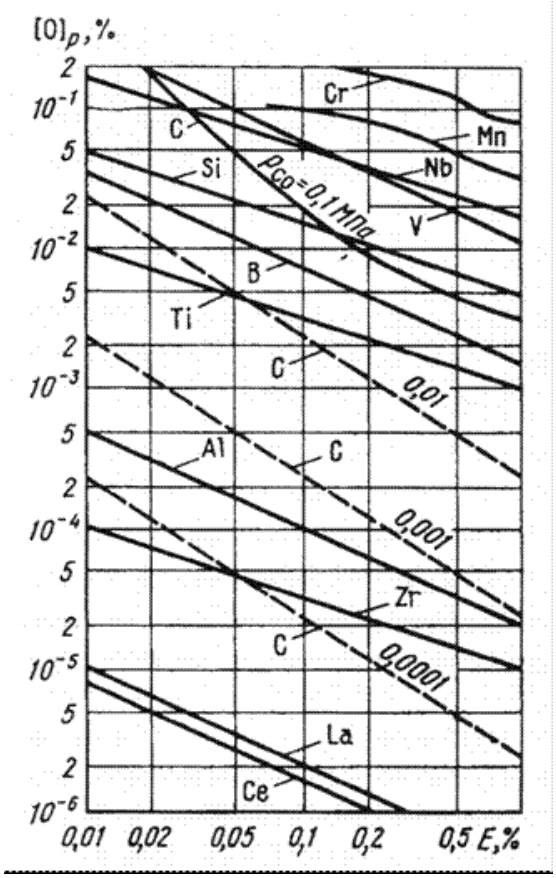


Рис. 31. Раскислительная способность элементов *E* при 1600 °С:
$[O]_p$ – равновесная концентрация кислорода в железе
(А.М. Бигеев, В.А. Бигеев)

раскислителей их раскислительная способность возрастает, так как активности продуктов раскисления (индивидуальных оксидов) становятся менее 1. На этом основано получение и использование так называемых комплексных раскислителей, включающих два и более элемента-раскислителя. Одним из первых таких раскислителей был сплав ферросиликомарганец.

На линиях, соответствующих раскислительной способности углерода, имеются числа 0,01, 0,001 и т.д. Эти числа соответствуют парциальному давлению оксида углерода CO в газовой фазе над металлом, атм.

6.6. Электрохимический контроль активности кислорода в расплавленной стали

Химическая активность растворенного кислорода является важной количественной характеристикой для контроля сталеплавильных процессов. В практике окислительного рафинирования при производстве низкоуглеродистой стали активность кислорода в металле может повышаться до уровня $a_{[O]} = 0{,}10$, что соответствует равновесному парциальному давлению кислорода в газовой фазе $P_{O_2} = 0{,}15 \cdot 10^{-8}$ атм. В глубоко раскисленной стали активность кислорода может быть понижена до $a_{[O]} = 0{,}0001$, что соответствует $P_{O_2} = 0{,}15 \cdot 10^{-14}$ атм. Таким образом, в технологических процессах производства стали активность растворённого в металле кислорода может изменяться в тысячу раз, а равновесное парциальное давление кислорода в газовой фазе в миллион раз (на 6 порядков). Парциальное давление кислорода оказывается очень чувствительной характеристикой изменения технологических условий в производстве стали. Однако до второй половины прошлого века технологи не контролировали ни активность кислорода в стали, ни парциальное давление кислорода в газовой фазе.

К настоящему времени достигнут значительный прогресс в контроле активности кислорода в технологических процессах выплавки стали в сталеплавильных агрегатах и при ковшовом рафинировании металла. Созданы электрохимические датчики из твёрдых оксидных электролитов на основе ZrO_2 с добавками Y_2O_3 или MgO, CaO, которые имеют большую долю проводимости ионов кислорода при высоких температурах сталеплавильных процессов. В качестве электродов сравнения используют смеси металл-оксид, например, $Cr + Cr_2O_3$ или $Mo + MoO_2$. При погружении датчика в расплавленный металл возни-

кает электрохимический элемент, электродвижущая сила E (вольт) которого зависит от разности химических потенциалов кислорода в электроде сравнения ($\mu_{O_2(c)}$) и в газовой фазе ($\mu_{O_2(x)}$) над металлом:

$$E=\frac{1}{4F}\int_{\mu_{O_2(x)}}^{\mu_{O_2(c)}} t_{\text{и}}\cdot d\mu_{O_2}=\frac{RT}{4F}\int_{P_{O_2(x)}}^{P_{O_2(c)}} t_{\text{и}}\cdot d\ln P_{O_2}, \qquad (6.1)$$

где R – универсальная газовая порстоянная [8,314 Дж/(моль·К)];

F – число Фарадея (96487 Кл/моль);

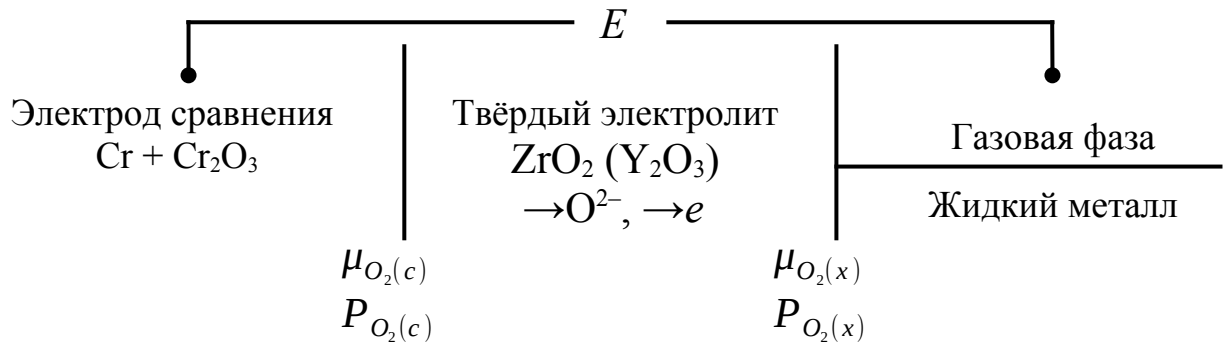
T – температура, К;

$\mu_{O_2}=\mu_{O_2}^0+RT\ln P_{O_2}$ – химический потенциал кислорода в газовой фазе;

$P_{O_2(c)}$, $P_{O_2(x)}$ – равновесные парциальные давления кислорода в электроде сравнения и в газовой фазе над исследуемым металлом;

$t_{\text{и}}$ – доля ионной проводимости в твёрдом электролите.

Принципиальная схема электрохимического элемента приведена ниже. Здесь E – электродвижущая сила, измеряемая компенсационным потенциометром:



В случае чисто ионной проводимости в твёрдом электролите ($t_{\text{и}}$ = 1) уравнение (6.1) в интегральной форме упрощается до известного уравнения Нернста:

$$E=\frac{RT}{4F}\ln\frac{P_{O_2(c)}}{P_{O_2(x)}}.$$

Уравнение для расчета искомой величины $P^{1/2}_{O_2(x)}$ принимает вид

$$P^{1/2}_{O_2(x)}=\left(P^{1/4}_{O_2(x)}\cdot e^{-EF/(RT)}\right)^2. \qquad (6.2)$$

Если заведомо известно, что $t_{\text{и}}$ не равно 1, то вводится экспериментально определяемый параметр электронной проводимости $P_{\text{е}}$

в твёрдом электролите. Уравнение (6.2) для расчёта $P^{1/2}_{O_2(x)}$ принимает вид

$$P^{1/2}_{O_2(x)} = [(P^{1/4}_e + P^{1/4}_{O_2(c)}) \cdot e^{-EF/(RT)} - P^{1/4}_e]^2 .$$

Возможен переход от $P^{1/2}_{O_2(x)}$ к активности растворенного в стали кислорода $a_{[O]}$, если за стандартное состояние кислорода принят гипотетический однопроцентный раствор

$$\frac{1}{2}O_2 = [O]^{[Fe]}_{1\%},\ \Delta G^{o}_{[O]} = 134\ 118 + 7{,}79T,$$

$$a_{[O]} = P^{1/2}_{O_2(x)} \cdot e^{-\Delta G^0_{[O]}/(RT)} .$$

Для выполнения расчётов активности кислорода по результатам измерения E и T можно использовать следующие справочные данные для электродов сравнения:

$$2Cr_{(т)} + {}^3/_2\{O_2\} = Cr_2O_{3(т)},$$

$$\Delta G^0_{Cr_2O_3} = \frac{3}{2} RT \ln P_{O_2(c)} = -\ 1\ 077\ 682 + 232{,}49T,\ \text{Дж/моль};$$

$$Mo_{(т)} + O_2 = MoO_2,$$

$$\Delta G^0_{MoO_2} = RT \ln P_{O_2(c)} = -\ 491\ 028 + 118{,}40T,\ \text{Дж/моль}.$$

Параметры электронной проводимости:

в твёрдом электролите ZrO_2+13 % CaO:

$$\lg P_e = -\ 68\ 400/T + 21{,}59;\ P_{e(1873\ K)} = 1{,}18 \cdot 10^{-15};$$

в твёрдом электролите ZrO_2+7 % MgO:

$$\lg P_e = -\ 74\ 370/T + 24{,}42;\ P_{e(1873\ K)} = 5{,}18 \cdot 10^{-16}.$$

На металлургических заводах России в 80-х и 90-х годах XX века широкое применение находили устройства контроля окисленности жидкой стали (УКОС), разработанные МИСИС, ЦНИИЧМ и предприятием «Эмитрон». Твёрдым электролитом в кислородном датчике устройства являлся диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, выполненный в виде трубки с закрытым концом (в виде чехла). Электродом сравнения служила смесь Mo + MoO_2. Было разработано несколько вариантов устройств: для измерения активности кислорода в нераскисленном металле, в раскисленном металле, в шлаке. Электрохимические датчики неоднократно использованы для контроля активности кислорода в стали и шлаке, совершенствования

процесса раскисления и прогноза фазового состава неметаллических включений.

Для примера приведём данные по значениям э.д.с. (E) активометра УКОС-1 и расчёту $a_{[o]}$, $P_{O2(Me)}$, $P_{O2(Ш)}$ на одной из плавок подшипниковой стали ШХ15, проведённой на заводе «Электросталь»:

Время замера э.д.с.	T, К	Э.д.с., В		$a_{[O]}$	$P_{O2(Me)}$	$P_{O2(Ш)}$
		Металл	Шлак			
По расплавлению шихты	1773	0,24	0,20	0,012	$8{,}3\cdot10^{-12}$	$2{,}5\cdot10^{-11}$
Конец окислительной продувки	1853	0,26	0,12	0,014	$2{,}5\cdot10^{-11}$	$1{,}5\cdot10^{-9}$
Конец восстановительного периода	1873	0,58	0,50	$6{,}0\cdot10^{-5}$	$2{,}4\cdot10^{-16}$	$2{,}6\cdot10^{-17}$
В ковше	1863	0,54	0,53	$1{,}4\cdot10^{-4}$	$2{,}7\cdot10^{-15}$	$4{,}4\cdot10^{-15}$

Для осуществления динамического контроля процесса выплавки стали в кислородных конвертерах разработана система свободно падающих измерительных фурм-«бомб» типа Минко. Эта система включает автоматизированное забрасывание «бомб» в полость кислородного конвертера без его повалки, измерительную компьютеризованную аппаратуру и «бомбовые» зонды разового применения двух типов – для измерения только температуры и для измерения температуры и активности кислорода в стали. Измерение активности кислорода в расплавленном металле основано на использовании кислородных датчиков с твёрдым электролитом. Поскольку активность кислорода в нераскисленном металле тесно связана с концентрацией углерода, то значения активности кислорода пересчитывают на содержание углерода. Измеренные значения температуры металла, активности кислорода в нём (концентрации углерода) позволяют с высокой надёжностью остановить продувку металла кислородом при требуемых значениях содержания углерода и температуры металла. Система измерительных фурм с «бомбами» значительно дешевле обычной системы с дополнительной измерительной водоохлаждаемой фурмой. Использование «бомб» позволило уменьшить количество додувок с целью корректировки температуры и концентрации углерода с 20,5 % до 3,5 %.

Вопросы для самоконтроля

1. Каково место кислорода в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева, какова его распространённость в земной коре и атмосфере?
2. Какие соединения имеются в системе железо-кислород?
3. Какова растворимость кислорода в жидком и твёрдом железе?
4. Возможно ли удалить кислород из жидкого железа путём вакуумирования?
5. Какие фазы возникают при кристаллизации сплавов железо-кислород?
6. Каково влияние кислорода на структуру слитков?
7. Какова концентрация кислорода в расплавленной стали в процессе выплавки?
8. Как влияет углерод на концентрацию кислорода в расплавленном железе и жидкой стали?
9. Что представляет собой раскисление стали?
10. Какие элементы используют для раскисления стали?
11. В чем заключается электрохимический контроль активности кислорода в расплавленной стали?

Литература для самостоятельного изучения: [1, 2, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 16, 21].

7. ГАЗЫ: ВОДОРОД И АЗОТ

Ключевые слова: водород, азот, растворимость газов, параметры взаимодействия, влияние на свойства стали, вакуумирование стали.

При выплавке чугуна и стали расплавленный металл постоянно контактирует с окружающей газовой средой. Под собирательным словом «газы» в металлургии стали принято понимать три газа – водород, азот и кислород. Другие газообразные вещества – оксиды углерода, серы и других элементов – не растворяются в расплавленном железе и его сплавах, поэтому выпадают из рассмотрения. В этой главе будут рассмотрены только водород и азот, поскольку кислород был рассмотрен в предыдущем разделе.

7.1. Водород

Водород $H^1_{1,01}$ – элемент № 1, активный участник металлургических процессов. Принято, что в соединениях с более электроотрицательными элементами водород имеет степень окисления +1 (H^+), в этом случае он размещен в первом ряду первого периода Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. В гидридах активных металлов водород имеет степень окисления –1 (H^-), тогда его помещают в седьмой ряд первого периода. Температуры плавления и кипения водорода равны, °С: $t_{пл}$ = –259; $t_{кип}$ = –253. Содержание водорода в земной коре составляет 1,0 % (масс.) или 16 % (ат.). Водород находится, в основном, в виде H_2O. В свободном состоянии, в виде атомов, он в ничтожных количествах имеется в верхних слоях атмосферы. Кроме того, немного водорода содержат вулканические и природные газы. Значительные количества связанного водорода содержат нефть и природный газ. Как техногенный продукт водород в заметных количествах содержится в доменном, коксовом и восстановительном (процессы Midrex, Hyl) газах (см. главу 3). В виде паров воды водород находится в составе газов доменной печи, агрегатов Midrex и Hyl и сталеплавильных агрегатов. Водяные пары, а также влага шихтовых и добавочных материалов являются источником водорода в чугуне и стали. Водород – самый распространённый элемент во Вселенной, в атмосфере Солнца его содержание составляет 84 %. Он входит в состав всех живых существ.

7.2. Азот

Азот $N^7_{14,007}$ – элемент пятого ряда второго периода Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Температуры плавления, кипения и критической точки азота равны, °С: $t_{пл}$ = –210; $t_{кип}$ = –196; $t_{крит}$ = –147. Азот может иметь семь степеней окисления – от –3 до +5. Содержание азота в земной коре составляет 0,04 %. Основная масса азота сосредоточена в атмосфере: воздух содержит 78,03 % (об.) N_2, 20,99 % (об.) O_2, 0,94 % (об.) Ar. В атмосфере имеются в малых количествах и другие газы. Азот содержится в живых организмах в виде азотсодержащих белков.

В жидкой стали газы находятся в растворе, а в твёрдом металле они могут находиться в растворе (растворы внедрения) или в виде химических соединений – оксидов и нитридов (гидриды в стали не образуются). Газы (даже при их концентрации в сотые и тысячные доли процента) оказывают существенное, как правило, отрицательное влияние на свойства металла, поэтому вопросам удаления газов из металла всегда уделяют особое внимание.

При растворении в железе водород отдает электрон, участвуя таким образом в образовании металлической связи. Поскольку атом водорода имеет один электрон, то в железе он находится в виде положительно заряженного иона – протона H^+.

При растворении азота происходит взаимодействие между *d*-электронами железа и *p*-электронами азота. Валентные электроны азота коллективизируются, и он принимает участие в образовании металлической связи. Азот, по-видимому, находится в виде ионов N^{3+} или N^{2+}. По аналогии с железом, углеродом, фосфором и другими элементами для растворов водорода, азота и кислорода в железе принято оперировать понятиями не ионов, а атомов [H], [N], [O].

7.3. Растворение газов

Растворение двухатомных газов (O_2, H_2, N_2) в расплавленном железе протекает с диссоциацией молекул на атомы:

$$^1/_2\{\Gamma_2\} = [\Gamma], \tag{7.1}$$

$$K_\Gamma = a_{[\Gamma]} / p_{\Gamma_2}^{1/2} = [\Gamma] f_\Gamma / \sqrt{p_{\Gamma_2}}\,. \tag{7.2}$$

Из формулы (7.2) следует

$$\lg[\Gamma] = \lg K_\Gamma - \lg f_\Gamma + 0{,}5 \lg p_{\Gamma_2}. \tag{7.3}$$

Если раствор газов в металле идеальный ($f_Г$ = 1, $a_{[Г]}$ = [Г]), то уравнение (7.2) запишется в виде:

$$[Г] = K_Г \sqrt{p_{Г_2}}, \qquad (7.4)$$

где Г – газ (водород, азот, кислород), растворённый в расплавленном железе; $K_Г$ – коэффициент пропорциональности (константа равновесия), численно равный растворимости газа в железе при $p_{Г_2}$ = 1 атм ($1{,}013 \cdot 10^5$ Па) и зависящий от температуры и состава металла, % по массе; $a_{[Г]}$ – активность газа в расплаве; $f_Г$ – коэффициент активности газа в расплаве; $p_{Г_2}$ – парциальное давление газа над расплавом, атм.

Уравнение (7.4) получило название закона Сивертса (закона квадратного корня): растворимость газов в железе пропорциональна квадратному корню из парциального давления газа (пропорциональна парциальному давлению газа в степени 1/2).

Влияние температуры на растворимость газов в железе проявляется в температурной зависимости константы равновесия реакции (7.1). Температурная зависимость константы равновесия в справочниках приводится в виде уравнения:

$$\lg K_Г = A/T + B, \qquad (7.5)$$

где T – температура, К.

При растворении в жидком железе в интервале температур 1809–1973 К (1536–1700 °С):

водорода $\lg K_H = -1660/T - 1{,}73$,

азота $\lg K_N = -252/T + 1{,}22$.

При температуре 1600 °С (1873 К) и парциальном давлении $p_{Г_2}$ = 1 атм в железе растворяется следующее количество газов: водорода [H] = 0,00256 масс. % (29 см^3 в 100 г металла); азота [N] = 0,043 масс. %; кислорода (об этом сказано было ранее) 0,23 масс. %.

7.4. Влияние легирующих элементов

Легирующие элементы, растворенные в стали, могут либо уменьшать, либо повышать растворимость газов в стали. Влияние легирующих элементов на растворимость оценивают через изменение коэффициента активности $f_Г$:

$$\lg f_Г = \sum_{j=2}^{n} e_Г^j [j] + \sum_{j=2}^{n} r_Г^j [j]^2 + \sum_{j=2}^{n} \sum_{k=j+1}^{n} r_Г^{jk} [j][k], \qquad (7.6)$$

где e_{Γ}^{j} – параметр взаимодействия первого порядка; r_{Γ}^{j} и r_{Γ}^{jk} – параметры взаимодействия второго порядка; j и k – концентрации легирующих элементов, масс. %. При небольших концентрациях легирующих элементов можно ограничиться параметрами взаимодействия первого порядка. Значения параметров взаимодействия и их температурная зависимость сгруппированы в соответствующих таблицах.

Примеси железа можно разделить на три группы: повышающие (1), снижающие (2) и не изменяющие растворимость газов в жидком железе (3):

Газ	1	2	3
Водород	V, Nb, Cr, Ta	C, Si	Mn, Mo, W, Cu, Ni, Co
Азот	РЗМ, Ti, Nb, Cr	C, B, Si, Al	Mn, Mo, Ni, Cu, Co

Важной общей закономерностью поведения газов является также следующая: растворимость газов в железе изменяется скачкообразно при переходе из жидкого состояния в твёрдое и при полиморфных (аллотропических) превращениях в твёрдом состоянии, причём высокотемпературная модификация δ-Fe растворяет меньше газов, чем низкотемпературная γ-Fe, рис. 32.

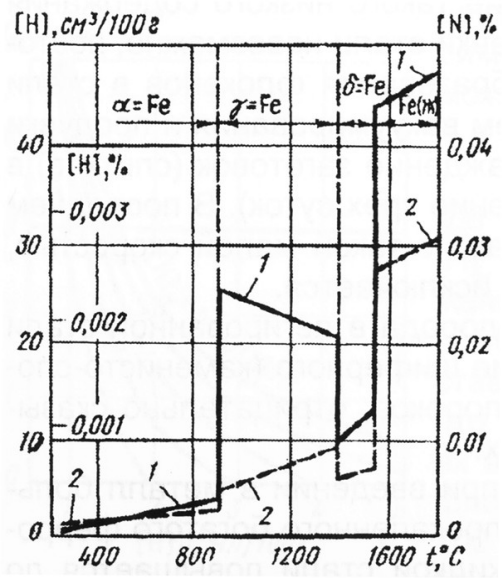


Рис. 32. Зависимость растворимости азота (*1*) и водорода (*2*) в железе от температуры при парциальном давлении газов 1 атм (0,1 МПа) (А.М. Бигеев, В.А. Бигеев)

Наиболее нежелательным свойством рассматриваемых газов является малая растворимость их в α-Fe, особенно в области низких температур. Фактическое содержание газов в стали обычно не превышает их растворимости в δ-Fe, но всегда выше их растворимости в α-Fe в области нормальных температур, поэтому возникает опасность выделения газов в твёрдой стали. Для полного устранения этой опасности необходимо иметь в стали перед кристаллизацией содержание водорода не более 1,0–1,5 см^3/100 г [(9–13)·10^{-5} %] и азота 0,0010–0,0015 %. Такие низкие содержания газов можно обеспечить, если металл при плавке находится в равновесии с газовой фазой, в которой парциальное давление каждого газа не более 133 Па (0,00131 атм или 0,09 мм рт. ст.). Эти условия обычно не выполняются, поэтому необходимо нейтрализовать вредное влияние газов, учитывая их свойства и содержание в металле.

7.5. Водород в чугуне и стали

В горновом газе доменной печи может содержаться от 1 до 8 % водорода при давлении дутья 0,4–0,5 МПа. Это обусловливает достижение в чугуне на выпуске концентрации водорода (10–13)·10^{-4} масс. % (11–15 см^3/100 г). В миксере перед заливкой чугуна в конвертер концентрация водорода составляет (2,5–5,0)·10^{-4} % (2,5–5,5 см^3/100 г). В окислительных сталеплавильных процессах (кислородно-конвер-терном, электросталеплавильном), протекающих при интенсивной продувке металла кислородом и интенсивном газовыделении за счёт окисления углерода и образования газообразного продукта реакции оксида углерода CO, концентрация водорода в стали в конце процесса редко (в случае подтекания головки кислородной фурмы) превышает значения (4,0–6,0)·10^{-4} % (5–7 см^3/100 г). При выплавке легированной стали в дуговых электропечах с восстановительнвм периодом необходимо повышенное внимание уделять использованию воздушно-сухих и прокалённых материалов – извести, кокса и ферросплавов. Концентрация водорода в стали повышается при высокой влажности воздуха в летний и осенний периоды.

7.6. Влияние водорода на свойства стали

При переходе стали из расплавленного состояния в твёрдое растворимость водорода понижается (рис. 32), и он выделяется в мо-

лекулярном состоянии 2[H] = {H_2}. Это приводит к образованию дефектов: водородной хрупкости, газовой пористости, шиферного излома, флокенов. Особенно чувствительными к образованию этих дефектов являются, как правило, легированные стали перлитного, мартенситного и перлито-мартенситного классов. Флокены (от лат. flocculus, нем. die Flocke – снежинка, пушинка) – беспорядочно ориентированные извилистые трещины длиной от 1 до 30 мм, на месте которых в изломе располагаются белые пятна округлой формы. Наиболее подвержены флокенообразованию заготовки большого сечения, диффузионное перемещение водорода через которые затруднено. В старых технологиях прокат большого сечения (например, более 150x200 мм) подвергался противофлокенной обработке путём замедленного охлаждения в неотапливаемых колодцах в течение 2–3 суток. Новые технологии связаны с вакуумной обработкой стали со снижением концентрации водорода до $(1{,}3–2{,}0)\cdot10^{-4}$ % (1,5–2,5 $см^3$/100 г). При такой концентрации водорода перед разливкой флокены в твёрдом металле не образуются. Здесь следует заметить, что никакими присадками в железо связать водород в гидриды, которые могли бы устранить флокенообразование и водородное охрупчивание, невозможно.

Далее будет сказано, что некоторые элементы (например, лантан и его сплавы), могут образовывать устойчивые гидриды. Однако присадка РЗМ в сталь не приводит к связыванию водорода в гидриды. Оставшийся в твердом растворе водород искажает кристаллическую решётку металла, в результате чего его хрупкость возрастает, а пластичность уменьшается, качество металла ухудшается. Особенно опасен оставшийся водород в крупных поковках. Снижение содержания водорода в стали путём вакуумирования или длительным нагревом твёрдого металла не всегда оказывается эффективным. Известны случаи, когда металл с более низким содержанием водорода имел худшие свойства, чем металл с более высоким содержанием. Оказалось, что важно знать не только общее содержание водорода, но и его фракционный состав. Особую опасность для качества и эксплуатационной надёжности металла представляет водород с низкой энергией связи с матрицей, так называемый диффузионно-способный или диффузионно-подвижный водород, который легко перемещается в направлении повышенных внутренних напряжений, создавая в этих областях нежелательную высокую концентрацию. Методами фракционного анализа долю диффузионно-способного водорода устанавли-

вают по его количеству, выделившемуся при низких, как правило, до 200 °С, температурах.

7.7. Азот в чугуне и стали

В доменной печи в горновом газе содержится от 50 до 60 % азота при давлении дутья 0,4–0,5 МПа и его температуре 1100–1300 °С. В передельном чугуне на выпуске содержится 0,003–0,006 % азота. Равновесная концентрация азота, по расчётам А.Г. Свяжина, с использованием соответствующих параметров взаимодействий азота для чугуна с учётом температуры равна 0,0040–0,0065 %. Основная масса жидкого чугуна поступает на передел в сталь в кислородных конвертерах (доля жидкого чугуна в шихте около 80 %). Жидкий чугун используют также в шихте дуговых сталеплавильных печей с расходом до 40 % (в экстремальных случаях до 80 %).

Интенсивное окисление углерода во время продувки кислородом приводит к снижению концентрации азота в металле. В конце продувки при снижении скорости окисления углерода содержание азота в металле вновь повышается. Чистота кислорода, используемого для продувки, по азоту влияет на конечное содержание азота в металле: необходимо использовать кислород чистотой не менее 99,5 %. В конвертерной стали перед выпуском содержится 0,003–0,005 % азота, в электростали 0,007–0,012 % (более высокие концентрации азота в электростали связаны с высокой температурой в области горения дуг и диссоциацией молекулярного азота на ионы в зоне плазмы дуги). Выпуск стали из сталеплавильного агрегата связан с контактом струи, часто раздробленной на части и капли, с окружающим воздухом. Это приводит к поглощению азота из воздуха. Собственные эксперименты на 10-т дуговых печах при выплавке низколегированной сварочной стали показали, что за время выпуска содержание азота в стали может повышаться на 25–30 %.

При выпуске стали из конвертера в ковш часто присаживают известняк. Диссоциация известняка $CaCO_3$ + CaO + $\{CO_2\}$ создаёт в ковше атмосферу углекислого газа, что снижает уровень поглощения азота из воздуха. Современная технология связана с наполнением ковша аргоном, подаваемым через пористую пробку в днище ковша, к моменту выпуска стали из сталеплавильного агрегата.

7.8. Влияние азота на свойства стали

Резкое снижение растворимости азота при переходе стали из жидкого состояния в твёрдое и при полиморфных превращениях (рис. 32) приводит в получению перенасыщенного азотом твёрдого раствора (раствора внедрения), из которого в процессе эксплуатации по границам зёрен выделяются нитриды, повышающие твёрдость, увеличивающие хрупкость, снижающие пластичность и штампуемость («старение» металла). Азот ухудшает свариваемость стали. Высокое содержание азота (0,006–0,008 %) недопустимо в стали для металлоконструкций, служащих при отрицательных температурах, в листовом металле для глубокой вытяжки, в котельных сталях и изделиях, работающих при повышенных температурах. В средне- и малоуглеродистых легированных сталях присутствие азота вызывает хрупкий (интеркристаллитный) излом. Интеркристаллитный излом связывают чаще всего с ослаблением границ зёрен аустенита вследствие выделения дисперсных включений нитридов Fe_4N и особенно AlN.

Максимальное количество нитридов алюминия выделяется при 800–1000 °С. С выделением нитридов алюминия при этих температурах связывают пониженную пластичность и прочность корочки стали в зоне вторичного охлаждения при непрерывной разливке. Это приводит к возникновению внутренних трещин в заготовке. Для некоторых деформируемых сталей в присутствии нитридов алюминия наблюдается пониженная технологическая пластичность при температурах прокатки и ковки, что ведёт к образованию внутренних и поверхностных разрывов и трещин. В связи с отрицательным влиянием азота для многих марок стали вводятся ограничения по содержанию этого элемента. Примером может служить сталь, предназначенная для глубокой вытяжки, например, кузовная сталь типа IF (Interstitial Free), в которой ферритная матрица свободна от примесей внедрения, в частности, азота. Содержание азота в такой стали ограничивают пределами 0,002–0,003 % и углерода 0,002–0,0035 %. Остаточные концентрации этих элементов связывают в прочные нитриды и карбиды присадками небольшого количества титана и ниобия. Соотношение титана и азота должно удовлетворять условию $[Ti] \leq 3{,}43[N]$, а концентрацию ниобия выбирают в зависимости от концентрации углерода (в пределах 0,001–0,006 % С) по эмпирической формуле $[Nb] = -0{,}008 + 8[C]$.

Однако имеются сорта стали (так называемые «азотистые») с карбонитридным упрочнением, в которых специально повышают концентрацию азота путём введения азотированных ферросплавов (феррохрома, ферромарганца, феррованадия) или продувки расплавленной стали газообразным азотом на агрегатах ковш-печь. Так, на ОАО НКМК рельсы повышенной износостойкости и контактной выносливости из заэвтектоидной стали микролегируют ванадием (0,08–0,11 %) и азотом (0,013–0,017 %). Соотношение концентраций алюминия и азота (0,012 % Al и 0,007 % N) в электротехнической анизотропной стали позволяет при определённых температурах и условиях прокатки формировать в металле нитриды алюминия AlN, препятствующие росту зерна (нитридное ингибирование), и получать прокат с желаемой структурой и текстурой. Азот нашёл широкое применение в машиностроении для азотирования поверхности деталей, работающих в условиях повышенного износа, а также для повышения их коррозионной стойкости.

7.9. Ковшовая металлургия

Под этими терминами понимают обработку стали в ковше после выпуска её из сталеплавильного агрегата с целью рафинирования, доводки по химическому составу и температуре, приближению состава и структуры металлического расплава к микрооднородному и микроравновесному состоянию. Процессы проводят как при атмосферном давлении (обработка твёрдыми шлакообразующими смесями, продувка аргоном, нагрев металла дугами или химическими источниками на агрегатах ковш-печь), так и при вакуумировании.

С точки зрения удаления газов, раскисления углеродом и обезуглероживания наиболее эффективной является вакуумная обработка расплавленной стали. В этом случае при пониженном давлении менее 100–130 Па (0,5–1,0 мм рт. столба) удаётся в наибольшей степени использовать законы физической химии (в частности, закон квадратного корня) для очистки металла от газов, см. формулу (7.4):

$$[H] = ½\{H_2\}; \quad [N] = ½\{N_2\}.$$

Напомним, что просто вакуумированием удалить кислород из стали по реакции

$$[O] = ½\{O_2\}$$

невозможно, для этого требуется взаимодействие кислорода с растворенным углеродом:

$$[O] + [C] = \{CO\}.$$

Равновесие этой реакции в условиях вакуума сдвигается вправо, что обеспечивает раскисление стали. При продувке металла кислородом в условиях вакуума происходит глубокое обезуглероживание стали.

Современная технология выплавки многих марок стали включает как обязательную операцию вакуумную обработку. Для обработки больших масс расплавленной стали (от 10 до 400 т) предложено несколько вариантов промышленных вакуумных установок. Назовём только три типа, получивших в зависимости от целей обработки наибольшее распространение.

Первый тип – обработка стали вакуумом в ковше, который устанавливают в вакуумную камеру, снабженную крышкой (рис. 33); как разновидность – сам ковш может выполнять роль вакуумной камеры. В этом случае вся масса стали в ковше доступна воздействию вакуума при условии интенсивного перемешивания расплава продувкой аргоном через пористые пробки в днище ковша.

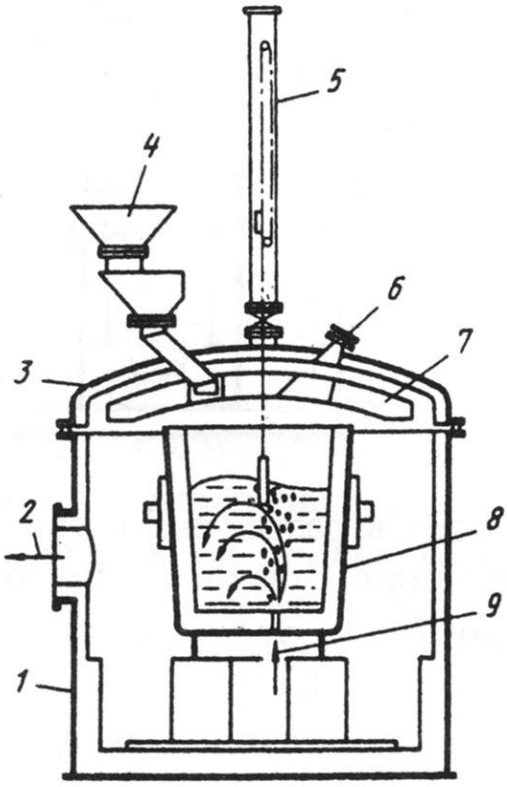


Рис. 33. Схема вакуумной обработки стали в ковше в вакуумной камере:
1 – вакуумная камера; *2* – к вакуумному насосу; *3* – крышка вакуумной камеры;
4 – бункер для присадки легирующих элементов;
5 – устройство для отбора проб; *6* – телевизионная камера; *7* – экран;
8 – сталеразливочный ковш; *9* – подача аргона

Два других типа установок обрабатывают вакуумом только порции стали, извлекаемые из ковша в специальные камеры, установленные над зеркалом металла в ковше. Обработанную вакуумом сталь возвращают в ковш и обрабатывают следующую порцию металла. Это порционный и циркуляционный способы. Схема последних приведена на рис. 34.

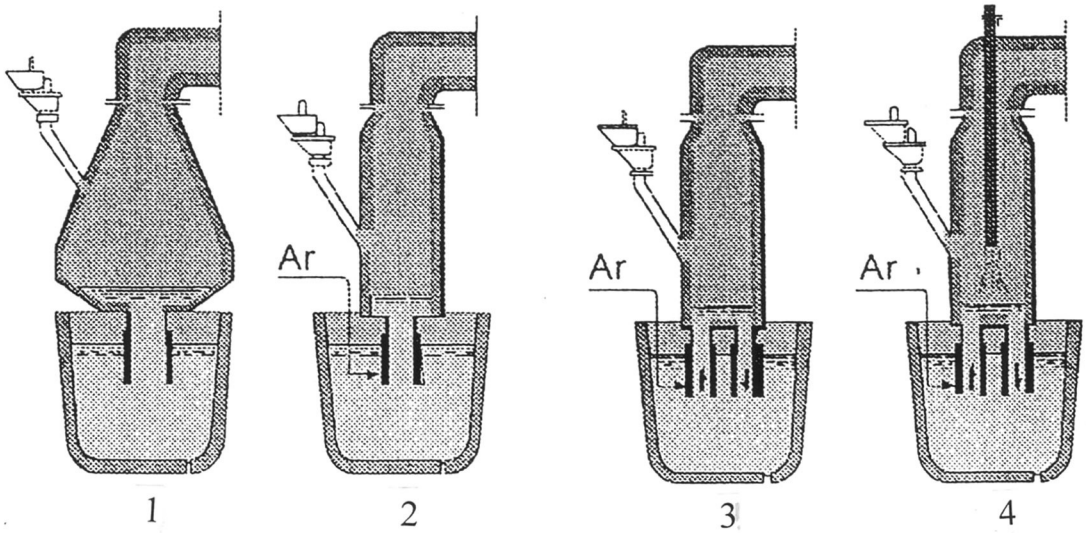


Рис. 34. Порционные (*1*, *2*) и циркуляционные (*3*, *4*) вакууматоры

Порционное вакуумирование (рис. 34, позиции 1 и 2) сопровождается движением камеры по вертикали: камера идёт вниз, патрубок погружается в металл в ковше, металл затекает в камеру (максимальная барометрическая высота подъёма стали составляет 1,4 м). Затем камеру поднимают вверх, не выводя торец патрубка из металла; при этом объём металла в камере уменьшается, он стекает в ковш, снова опускание и подъём. Таких качаний камера совершает 30–50 при кратности циркуляции 4–6 (сколько раз металл ковша попадает в камеру).

Циркуляционный вакууматор (рис. 34, позиции 3 и 4) состоит из цилиндрической камеры, соединенённой с вакуумной откачной системой. Камера внутри имеет огнеупорную высокостойкую кладку, которую перед началом вакуумирования стали подвергают нагреву до температур не ниже 1200 °С. В нижней части камеры расположены два патрубка, имеющих огнеупорную защиту как изнутри, так и снаружи. Патрубки за счёт опускания камеры погружают на глубину 0,6–1 м в расплавленный металл в ковше.

Под действием вакуума металл затекает в полость камеры на барометрическую высоту, а за счёт подачи в один из патрубков (на схеме – в левый) аргона жидкий металл начинает циркулировать через вакуумную камеру. При подаче на зеркало металла кислорода (рис. 34, позиция 4) происходит реакция вакуумного обезуглероживания [реакция (5.17)].

Процессы вакуумирования обязательно сопровождаются продувкой металла аргоном, подаваемым снизу через пористую пробку, установленную в днище ковша. Это способствует ускорению тепло- и массообменных процессов, переходу растворенных водорода и азота, а также образующегося оксида углерода в уже имеющийся пузырёк аргона (пузырёк аргона в начальный момент образования является по сути химическим вакуумом для растворённых газов), устранению кинетических затруднений молизации растворённых газов, доставке нижележащих слоёв металла в зону воздействия вакуума. Процесс вакуумирования можно совместить с продувкой металла кислородом с целью обезуглероживания и достижения очень низких (до 0,002 %) концентраций углерода. Вакуумную камеру используют также для отливки слитков большой массы (рис. 35).

Металлурги часто решают вопрос, какой из названных трёх способов ковшового вакуумирования использовать при обработке больших масс металла в уже действующих цехах. При обработке стали в вакуумной камере при её самых низких инвестиционных затратах приходится решать проблему «свободного борта» ковша, поскольку металл при газовыделении сильно вспенивается. «Свободный борт» обеспечивается либо за счёт увеличения объёма ковша, либо за счёт уменьшения массы обрабатываемой стали. И тот, и другой способы ведут к снижению экономических показателей процесса. Наиболее благоприятные условия обработки стали реализуются в агрегатах циркуляционного вакуумирования RH (см. рис. 34), но при самых высоких инвестиционных затратах. В агрегатах RH за время обработки 18–24 мин можно достичь концентраций углерода 0,0013 %, водорода $(1–2)\cdot10^{-4}$ % (1,2–2,1 см^3/100 г) и азота менее 0,0025 %. Практически это предельные возможности современной металлургии. Вакуумная обработка способствует повышению качества стали не только за счёт удаления водорода, азота и кислорода, но и за счёт сопутствующих факторов, например, достижения микрооднородного и микроравновесного состояния металлического расплава.

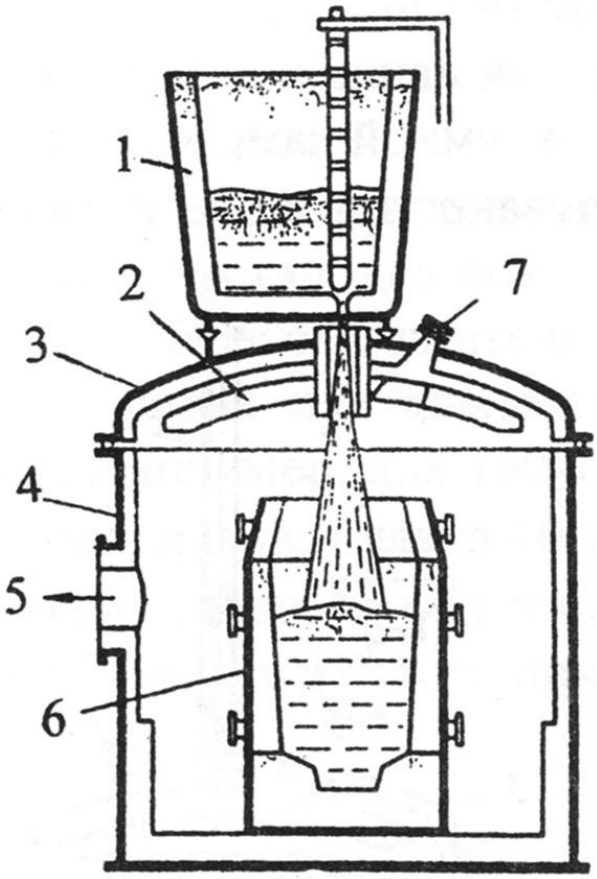


Рис. 35. Вакуумная обработка стали при отливке слитков:
1 – промежуточный ковш; *2* – защитный экран; *3* – крышка вакуумной камеры;
4 – вакуумная камера; *5* – к вакуумным насосам;
6 – изложница с металлом; *7* – телевизионная камера

Вопросы для самоконтроля

1. Каково место водорода в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева, какова его распространённость в земной коре и атмосфере?
2. Каковы степени окисления водорода?
3. В каких газах в заметных количествах присутствует водород?
4. Каково место азота в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева, какова его распространённость в земной коре и атмосфере?
5. В каких формах присутствует водород и азот в жидкой и твёрдой стали?
6. Как происходит растворение газов в расплавленном железе?
7. В чём смысл закона Сивертса?
8. Каково влияние легирующих элементов на растворимость водорода и азота в стали?

9. Как изменяется растворимость водорода и азота при кристаллизации стали?

10. Каковы концентрации водорода в чугуне и стали?

11. Каково влияние водорода на свойства стали?

12. Каковы концентрации азота в чугуне и стали?

13. Каково влияние азота на свойства стали?

14. Используют ли азот для легирования стали?

15. В чём суть ковшовой металлургии?

16. В чём заключается вакуумная обработка жидкой стали?

17. Какие агрегаты используют для вакуумной обработки стали?

18. Какие предельные низкие концентрации водорода и азота достигаются при вакуумной обработке жидкой стали?

Литература для самостоятельного изучения: [1, 2, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 16].

8. ЭЛЕМЕНТЫ ПЕРВОЙ ГРУППЫ

Ключевые слова: водород, литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций, медь, серебро, золото.

Водород $H^1_{1,01}$ – элемент № 1 Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, активный участник металлургических процессов. Этому элементу был посвящен отдельный разбор в главе 7. В данной главе он не рассматривается.

Элементы первой группы разделены на две подгруппы: подгруппа IA включает щелочные металлы (литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs, франций Fr); подгруппа IБ включает три истинных металла (имеющих в кристаллическом состоянии только металлическую связь): медь Cu, серебро Ag и золото Au.

8.1. Элементы подгруппы IA

Литий $Li^3_{6,94}$, натрий $Na^{11}_{22,99}$ и **калий $K^{19}_{39,10}$** – лёгкие щелочные элементы, они практически не растворимы в железе. Щелочные металлы всегда проявляют степень окисления +1.

Содержание лития в земной коре низкое $6,5 \cdot 10^{-3}$ %, его плотность равна 531 кг/м^3, температура плавления 181 ^{o}C, температура кипения 1342 ^{o}C, давление пара при 1600 ^{o}C равно 0,33 МПа. Введение лития в расплавленную сталь сопровождается его бурным испарением и выбросами металла. Литий имеет высокое сродство к кислороду, однако из-за высокого давления пара, низкой распространённости в земной коре, высокой цены его не используют в процессах раскисления стали. В принципе можно не учитывать участие лития в металлургических процессах.

Натрий и калий содержатся в земной коре в заметных количествах (2,64 и 2,60 % соответственно). Физические свойства натрия и калия близки: плотности равны 966 и 899 кг/м^3, температуры плавления равны 98 и 63 °C, температуры кипения 878 и 759 °C соответственно. Давление паров (рис. 36) этих элементов при высоких температурах существенно превышает атмосферное, то есть в контакте с жидким чугуном или жидкой сталью эти элементы, имея ничтожную растворимость в расплавленном железе, будут бурно испаряться.

Оксиды и карбонаты натрия и калия как пустая порода присутствуют в железных рудах в пределах до 2 %. Наличие Na_2O и K_2O в

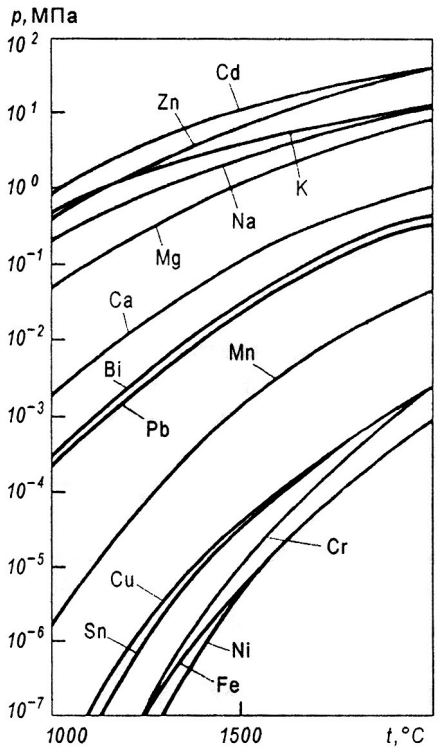


Рис. 36. Зависимость давления пара металлов от температуры

железорудном агломерате и окатышах нежелательно, допускается до 0,2 %, так как они способствуют разбуханию и разрушению материалов в процессе восстановления, и тем самым ухудшают газопроницаемость столба шихты в доменной печи и при твёрдофазной металлизации в шахтных печах при получении прямовосстановленного железа (ПВЖ). При температурах средних горизонтов доменных печей (900–1200 °С) возможно восстановление оксидов натрия и калия углеродом кокса с последующим испарением восстановленных металлов при более высоких температурах:

$$Na_2O + C_{кокс} = 2\{Na\} + \{CO\};$$

$$K_2O + C_{кокс} = 2\{K\} + \{CO\}.$$

Пары Na и K с газом поднимаются вверх и окисляются оксидом углерода CO_2 в верхних холодных горизонтах доменной печи:

$$2\{Na\} + \{CO_2\} = Na_2O + \{CO\};$$

$$2\{K\} + CO_2 = K_2O + \{CO\}.$$

Их оксиды уносятся шихтой вниз, где они восстанавливаются снова, испаряются, уносятся газом вверх и так далее, обусловливая циркуляцию элементов. В сумме оксиды и карбонаты щелочных металлов при доменной плавке на 30–40 % уносятся газом, а оставшаяся часть переходит в шлак. Оксиды Na_2O и K_2O входят как разжижаю-

щие добавки в состав шлакообразующих смесей (ШОС), используемых для защиты зеркала металла в кристаллизаторе от вторичного окисления при непрерывной разливке. Сумма их концентраций в ШОС изменяется в пределах 2,5–12,0 % в зависимости от профиля отливаемых заготовок и состава стали. Неметаллические включения, обнаруживаемые в непрерывнолитой заготовке, иногда содержат оксиды натрия и калия экзогенного (из ШОС) происхождения.

Тяжёлые щелочные элементы первой группы **рубидий** $Rb^{37}_{85,47}$, **цезий** $Cs^{55}_{132,91}$, **франций** Fr^{87}_{223} в сталеплавильных процессах не участвуют. Радиоактивный изотоп цезия с атомной массой 137 как источник γ-лучей применяют в установках для определения плотности расплавленных металлов методом проникающего излучения.

8.2. Элементы подгруппы IБ

Медь $Cu^{29}_{63,55}$ играет самостоятельную большую роль в народном хозяйстве как металл, обладающий высокими электрической проводимостью и теплопроводностью, высокой коррозионной стойкостью и пластичностью, хорошими литейными свойствами, особенно в виде сплавов с оловом и цинком (бронзы, латуни и др.). В системе Fe–Cu со стороны «железного» угла существуют две области первичной кристаллизации железа со структурой о.ц.к. (δ) и железа со структурой г.ц.к. (γ), одно перитектическое и одно эвтектоидное превращения, протекающие при 1480 и 850 °С по реакциям (содержание меди в фазах – в процентах по массе, *Ж* – жидкость, металлический расплав): перитектическое превращение $Ж_{11,3\ \%\ Cu} + \delta_{6,8\ \%\ Cu} = \gamma_{7,4\ \%\ Cu}$, эвтектоидное превращение $\gamma_{2,1\ \%\ Cu} = \alpha_{1,4\ \%\ Cu} + \varepsilon_{98,7\ \%\ Cu}$ (α – железо со структурой о.ц.к., ε – твёрдый раствор на основе меди). Медь обладает полной взаимной растворимостью в расплавленном железе и ограниченной (практически нулевой) растворимостью в железе при температурах менее 850 °С. Выделяясь по границам зёрен, медь снижает прочность и пластичность стали, особенно при высоких температурах, и при повышенных концентрациях может вызвать красноломкость. Поэтому содержание меди ограничивают в большинстве марок стали пределами не более 0,30 %, а в особо ответственных марках не более 0,02–0,05 %. Медь в количествах до 1–2 % (часто совместно с другими элементами) используют как легирующий элемент в стали для повышения её коррозионной стойкости в атмосфере и морской воде за счёт образования на поверхности стального изделия тонкого плотно-

го водонепроницаемого защитного слоя, состоящего из сложной смеси солей и гидроксидов. Примером может служить атмосферостойкая сталь 10ХНДПЮ (масс. %: ≈ 0,1 C; 0,5–0,8 Cr; 0,30–0,6 Ni; 0,3–0,5 Cu; 0,07–0,17 P; 0,08–0,15 Al).

Медь не удаляется окислением из расплавленной стали, поскольку её химическое сродство к кислороду существенно меньше, чем таковое у расплавленного железа ($-\Delta G^{o}_{FeO} < -\Delta G^{o}_{Cu2O}$, рис. 11). Опробованы способы удаления меди (предложены термины: обезмеживание, декупрация) из расплавленной стали за счёт обработки серосодержащими реагентами и перевода меди в сульфиды. Однако при этом резко возрастает концентрация серы в стали, что требует её последующего удаления (десульфурации), а медь- и серосодержащие шлаки не поддаются экологически чистой утилизации.

Основным источником загрязнения стали медью являются шихтовые материалы, а именно стальной лом, содержащий медные отходы. Для выплавки стали с низким содержанием меди необходим строгий контроль стального лома на наличие медных отходов, а также необходимо снижать долю стального лома как носителя примесей цветных металлов в шихте и повышать долю первородных материалов (чугуна и прямовосстановленного железа ПВЖ), имеющих низкие (и главным образом известные) концентрации меди и других нежелательных элементов. Например, в ПВЖ Оскольского металлургического комбината сумма примесей Cu + Pb + Sn + As + Sb не превышает 0,010 масс. %. Так, на одном крупном металлургическом комбинате, производящем рельсы, железнодорожные колёса, широкополочные балки, шпунтовый прокат и другую продукцию ответственного назначения в кислородно-конвертерном производстве стальной лом как носитель примесей цветных металлов не используют.

Для многих марок стали ограничивают не только содержание меди, но и суммарное содержание концентраций меди, молибдена, олова и хрома. Так, для сталей для авиационной промышленности сумма концентраций Cu + Mo + Sn + Cr не должна превышать 0,033 масс. %, для сталей для глубокой вытяжки (например, стали IF) сумма этих элементов должна быть меньше 0,09 масс. %.

Элементы первой группы **серебро** $\mathbf{Ag^{47}_{107,87}}$ и **золото** $\mathbf{Au^{79}_{196,97}}$ в сталеплавильных процессах не используют. Главными потребителями серебра являются электротехника и радиоэлектроника, фотоизделия (плёнка, бумага), аккумуляторы (серебряно-цинковые), зеркальная промышленность, катализаторы, предметы домашнего обихода и

украшения. Золото является эквивалентом денег, и большая часть его сосредоточена в хранилищах банков. Техническими потребителями золота являются радиотехника и приборостроение. Золото используют для изготовления украшений, зубных протезов и золочения.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие элементы входят в подгруппу IA?
2. Каково распространение лёгких щелочных элементов в земной коре?
3. Каковы свойства лёгких щелочных элементов?
4. Как изменяется давление пара элементов с температурой?
5. В каких формах натрий и калий входят в состав железных руд?
6. Как ведут себя оксиды натрия и калия в доменной печи?
7. Каково участие тяжёлых щелочных элементов в сталеплавильных процессах?
8. Какие элементы входят в подгруппу IБ?
9. Каковы свойства меди?
10. Какова растворимость меди в жидком и твёрдом железе?
11. Каково влияние меди на свойства стали?
12. Каковы источники загрязнения стали медью?
13. Каково участие серебра и золота в сталеплавильных процессах?

Литература для самостоятельного изучения: [1, 2, 3, 4, 7, 10, 12, 13, 14, 16].

9. ЭЛЕМЕНТЫ ВТОРОЙ ГРУППЫ

Ключевые слова: бериллий, магний, кальций, стронций, барий, радий, цинк, кадмий, ртуть, раскисление, модифицирование.

Вторая группа разбита на две подгруппы: подгруппа IIA включает бериллий, магний, кальций, стронций, барий и радий. Из них кальций, стронций, барий и радий относят к группе щелочно-земельных элементов. Подгруппа IIБ имеет три элемента – цинк, кадмий и ртуть. Для всех элементов второй группы характерна степень окисления +2; ртуть во многих соединениях может иметь также степень окисления +1.

9.1. Элементы подгруппы IIA

Бериллий $Be^{4}_{9,01}$, легкий элемент, его плотность при комнатной температуре равна 1816 кг/м^3, распространённость в земной коре $6\cdot10^{-4}$ %, температура плавления 1287 °С, температура кипения 2741 °С, давление пара при 1600 °С равно 260 Па. Бериллий обладает высоким сродством к кислороду. Бериллий в сталеплавильных процессах не используют, в сплавах меди он входит в состав бериллиевых бронз (≈ 2 % по массе), обладающих твёрдостью стали и очень высокой химической и механической стойкостью. В сочетании с никелем и хромом (12 % Cr, 11 % Ni, 1 % Be) можно получить стали, имеющие высокую прочность и твёрдость при повышенных температурах. Бериллий – один из лучших материалов для отражателей нейтронов в атомных реакторах.

Оксид бериллия BeO является высокостойким огнеупором, $t_{пл}$ = 2550 °С, применяемым для изготовления огнеупорных изделий в технике и в лабораторных исследованиях. Бериллий и его соединения являются сильно токсичными веществами, поэтому его производство и применение связано со строгим соблюдением правил безопасности работы с токсичными материалами.

Магний $Mg^{12}_{24,3}$, лёгкий элемент, плотность 1737 кг/м^3, распространённость в земной коре 2,1 %, в морской воде 1350 мг/л (морская вода – перспективная среда для извлечения соединений магния, в том числе для огнеупорной промышленности). Магний обладает низкими температурами плавления (650 °С) и кипения (1103 °С), высоким давлением пара при температурах чугуна (p_{Mg} при 1430 °С = 0,85 МПа) и

стали (p_{Mg} при 1630 °С = 2,12 МПа, рис. 36). Растворимость магния в жидком железе составляет тысячные доли процента. Магний имеет высокое сродство к кислороду и сере, растворенным в железе, рис. 37.

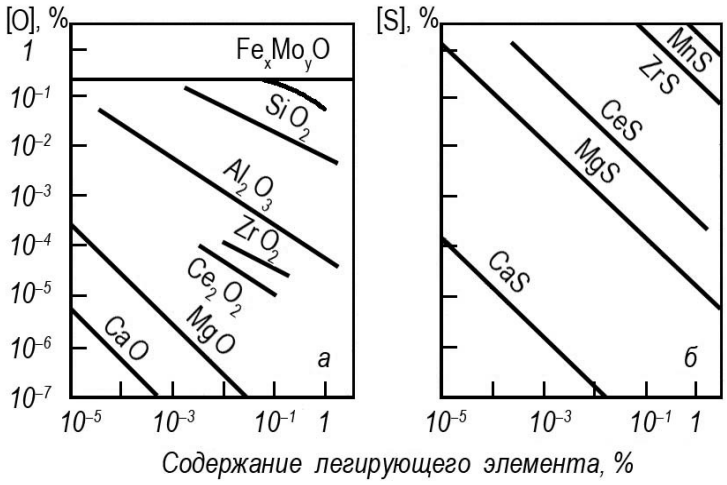


Рис. 37. Влияние различных элементов на равновесные содержания кислорода (*а*) и серы (*б*) в жидком железе при 1600 °С

Как элемент-раскислитель стали магний не используют в силу его ничтожной растворимости в железе и высокого давления пара. Магний используют для удаления серы из чугуна (внедоменная десульфурация, об этом будет сказано далее при рассмотрении поведения серы в металлургических процессах) и модифицирования чугунов в литейном производстве для получения желательной формы графита (шаровидного или вермикулярного). Самым технологичным способом введения магния в расплавленный чугун с высоким коэффициентом усвоения и минимальным пироэффектом является подача трайб-аппаратом (аппаратом для смотки проволоки или катанки и введения их в расплавленный металл) порошковой проволоки, начинённой магнием или его сплавами, в расплав. Порошковую проволоку диаметром 10–16 мм изготавливают из стальной ленты путём свёртки её в трубку с замком и заполнения внутренней полости необходимыми порошкообразными материалами.

Оксид магния MgO (периклаз) имеет высокую температуру плавления и кипения, $t_{пл}$ = 2800 °С, $t_{кип}$ 3600 °С, обладает сравнительно низкой (не более 12–15 %) растворимостью в окислительных сталеплавильных шлаках. В доменных шлаках содержится 2–12 % MgO,

основность этих шлаков часто рассчитывают с учётом содержания MgO:

$$B = (CaO + MgO)/SiO_2.$$

Периклаз является основой современных огнеупорных материалов в сталеплавильных агрегатах (конвертерах, мартеновских и дуговых электропечах), сталеразливочных и промежуточных ковшах для непрерывной разливки стали.

В настоящее время (из доклада А.И. Зайцева на 11-м Конгрессе сталеплавильщиков, Нижний Тагил, 3–8.10.2010 г.) в ряде случаев зафиксировано формирование в стали включений нового типа, имеющих фазовую составляющую на основе композиций $MgO–Al_2O_3$, на которых в процессе последующего охлаждения металла происходит образование сульфидной составляющей на базе сульфида марганца. Такие неметаллические включения проявляют коррозионную активность, подобную алюмокальциевым включениям. Дополнительно они также оказывают отрицательное влияние на эксплуатационную надёжность металлопродукции, стимулируя усталостное разрушение при циклических нагрузках. Возникновение такого типа включений связано с достижением очень низкого уровня окисленности металла и шлака при ковшовой обработке (концентрация FeO в шлаке менее 1 %). В таких условиях становится возможным восстановление магния из периклазовой футеровки сталеразливочного и промежуточного ковшей, в особенности при высоком содержании в стали алюминия и обработке металла кальцийсодержащими материалами. Пары магния при всплывании в объёме металла могут при столкновении реагировать с уже имеющимися частицами корунда с образованием алюмомагниевой шпинели $MgO·Al_2O_3$ или других композиций $MgO–Al_2O_3$. Естественно, параллельно будет протекать процесс растворения паров магния в расплаве железа, хотя магний имеет предельно низкую растворимость в нём. Следует учитывать, что при взаимодействии кальция с корундом может происходить формирование жидкоподвижных алюминатных включений, в то время как из-за высокой температуры плавления алюмомагниевой шпинели (2105 °C) будут формироваться твёрдые оксидные включения. Для образования шпинели достаточно присутствия в стали низких концентраций магния (10^{-4} %). Такие концентрации магния не могут быть зафиксированы химическим анализом стали.

Следует отметить, что включения ($MgO·Al_2O_3$) + MnS обнаруживали и ранее в верхних зонах слитков электро-шлакового переплава

(ЭШП) и в центральной части крупных (более 20 т) слитков. По мере кристаллизации слитков ЭШП и крупных слитков в результате ликвации магний достигает пределов растворимости, взаимодействует с кислородом и алюминием, образуя включения магнезиальной шпинели, на которых откладываются сульфидные включения MnS, CaS и даже MgS, иногда по причине ликвации серы.

9.1.1. Щёлочно-земельные элементы

Кальций $Ca^{20}_{40,08}$, лёгкий элемент, плотность 1550 кг/м^3, распространённость в земной коре 3,6 %, в морской воде 400 мг/л. Кальций обладает низкими температурами плавления (850 °С) и кипения (1489 °С), высоким давлением пара при высоких температурах: при температуре 1600 °С p_{Ca} = 0,19 МПа.

Температурная зависимость давления пара кальция приведена на рис. 36. Растворимость кальция в жидком железе при 1600 °С мала и составляет по данным разных авторов от 0,0103 до 0,024 масс. %. Кальций обладает высоким сродством к кислороду и сере, растворенным в стали (рис. 37). Металлический кальций, его сплавы с кремнием и другими элементами, карбид кальция CaC_2 используют в процессах раскисления и модифицирования (изменение строения и свойств) неметаллических включений и десульфурации чугуна и стали, модифицирования чугуна. Для оказания модифицирующего действия достаточно иметь в стали остаточное содержание 0,002–0,005 % Ca. Карбид кальция возможно использовать для удаления фосфора из стали в восстановительных условиях.

Наиболее часто используют кальций в виде сплавов с кремнием (сплав силикокальций). ГОСТ 4762-71 предусматривает производство пяти марок: СК10, СК15, СК20, СК25 и СК30 (цифры при буквах – содержание кальция в сплаве в массовых долях, не менее). Ввод силикокальция в кусках в струю металла при выпуске стали из сталеплавильного агрегата сопровождается большим пироэффектом и выделением густого белого дыма, что является недопустимым как по экологическим соображениям, так и полной неэффективности воздействия сплава на сталь. Силикокальций можно вводить в жидкий металл вдуванием в струе аргона через погружаемую фурму или с помощью порошковой проволоки. Эффективность обработки стали проволокой в 1,5–2 раза больше, чем при вдувании дроблёного сплава в струе аргона.

В кислородно-конвертерном цехе № 2 ОАО ЗСМК силикокальций СК30 в виде наполнителя порошковой проволоки диаметром 13,8 мм с плотностью наполнения 220–263 г/м использовали для обработки различных марок стали в ковшах вместимостью 320 т. Проволоку с помощью двухручьевого трайб-аппарата подавали в ковш со скоростью 5 м/с на заключительном этапе после доводки химического состава металла, в том числе и по алюминию. При расходе порошковой проволоки 0,64–1,74 кг/т и силикокальция 0,37–1,02 кг/т достигнуты концентрации кальция в металле от 0,0019 до 0,0056 масс. % при коэффициенте усвоения кальция 6,8–36,6 % (в среднем 17,55) и отношении $[Ca]/[Al]_{общ}$ = 0,054÷0,250 (в среднем 0,113). При отношении $[Ca]/[Al]_{общ}$ = 0,08÷0,12 обеспечивается устойчивая разливка стали на 8-ручьевой сортовой установке непрерывной разливки стали без затягивания погружных стаканов промежуточных ковшей. Зарастание погружных стаканов связывают с отложением на их внутренних стенках частиц глинозема как продукта раскисления стали алюминием (температура плавления Al_2O_3 2050 °С). Оксид кальция, взаимодействуя с глинозёмом, снижает его температуру плавления, переводя в жидкое состояние, и устраняет отложение на стенках стаканов. На степень усвоения кальция наибольшее влияние оказывают содержание растворённого алюминия в стали (концентрация изменялась в пределах 0,01–0,05 масс. %) и содержание оксида железа II (FeO) в ковшовом шлаке (колебалось в пределах от 1 до 10 %). Для более полного усвоения кальция (в среднем до 20 %) необходимо иметь в металле ≥ 0,015 % алюминия и ≤ 2,0 % FeO в шлаке.

Влияние кальция на модифицирование включений глинозёма, образующихся при раскислении стали алюминием, будет рассмотрено в разделе, посвящённом алюминию.

Оксид кальция CaO (известь) играет большую роль в металлургии чёрных металлов. Известь получают путём обжига при 1000–1100 °С в шахтных или трубчатых печах природного минерала известняка (карбоната кальция). Разложение карбоната кальция идёт по эндотермической реакции:

$$CaCO_{3(т)} = CaO_т + \{CO_2\},$$

$$\Delta G^o_т = -170648 - 144{,}2T, \text{ Дж/моль},$$

$$\lg P_{CO_2} = -37300/T + 36{,}6.$$

Давление P_{CO_2} = 101,3 кПа достигается при 1183 К.

Разложение карбонатов кальция и других элементов протекает в процессах агломерации железорудных концентратов, обжига окатышей, в средних горизонтах доменной печи. Известняк в сталеплавильных процессах для образования шлака использовать нецелесообразно в силу эндотермичности реакции его разложения (используют известь). Известняк иногда присаживают в ковш при выпуске стали из сталеплавильных агрегатов для создания в нём атмосферы CO_2 при разложении известняка и препятствования поглощению азота жидким металлом из воздуха.

Оксид кальция – обязательный компонент образования шлаков в доменных печах и сталеплавильных агрегатах. Концентрации CaO и SiO_2 определяют тип шлака и его основность *B* как отношение концентрации основных оксидов и концентрации кислых и нейтральных оксидов:

$$B = (\%\ CaO + \%\ MgO) / (\%\ SiO_2 + \%\ Al_2O_3).$$

Часто, особенно в практике сталеплавильных процессов, основность *B* рассчитывают по упрощённой формуле:

$$B = (\%CaO)/\ (\%SiO_2).$$

Если $B < 1$, то шлаки являются кислыми, если $B = 1 \div 2$, то шлаки являются нейтральными. При основности $B > 2$ шлаки являются основными. Основность шлака является важным критерием возможности или невозможности удаления из стали в шлаковую фазу фосфора, серы и других элементов. Современные сталеплавильные агрегаты (кислородные конвертеры, электродуговые сталеплавильные печи, сталеразливочные ковши, предназначенные для ковшовой обработки металла) имеют основную футеровку на основе периклаза MgO, позволяющую иметь основность шлака $B = 2{,}5 \div 5$.

Оксиды кальция и магния образуют в природе минерал доломит $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, на основе которого был создан в 1878 г. первый основной агрегат – томасовский конвертер (назван по имени изобретателя Сиднея Томаса), предназначенный для выплавки стали из высокофосфористого чугуна, содержащего 1,6÷2,0 % P. Попутно получали высокофосфористый шлак (16÷24 % P_2O_5 – фосфатшлак), который использовали в качестве удобрения. Томасовский процесс для получения стали в настоящее время не используют. Современный конвертерный процесс осуществляют в конвертере с периклазоугольной футеровкой с продувкой кислородом, подаваемым сверху с помощью кислородной фурмы. Для стабилизации процесса снизу через дно вдувают аргон.

Стронций $Sr^{38}_{87,62}$ имеет распространённость в земной коре $4 \cdot 10^{-4}$ масс. %, его плотность равна 2600 кг/м^3, температуры плавления и кипения 770 и 1357 °С соответственно, давление пара при 1600 °С 330 кПа, степень окисления +2. Стронций обладает высоким сродством к кислороду, большим, чем у Si и Mg, и соизмеримым с таковым у Al, Be, Ca, Ba. Для реакции образования оксида стронция из чистых элементов при 1900 К (1623 °С) ΔG^o = –44,15 Дж/моль. Для сравнения $\Delta G^o_{SiO_2}$ = –30,8, $\Delta G^o_{Al_2O_3}$ = –40,6, ΔG^o_{BeO} = –47,5, ΔG^o_{MgO} = –38,9, ΔG^o_{CaO} = –48,2, ΔG^o_{BaO}= –43,0 Дж/моль. Из-за высокого давления пара стронций для раскисления и модифицирования стали можно использовать только в составе комплексных сплавов, в первую очередь с кремнием и алюминием. В настоящее время разработаны сплавы более сложного состава, в том числе с участием бария, циркония, титана. При комплексном раскислении возможно образование силикатов, алюминатов, титанатов, цирконатов стронция, имеющих высокую температуру плавления (более 1580 °С; самой высокой температурой плавления обладает $SrZrO_3$ > 2650 °С).

Барий $Ba^{56}_{137,33}$ имеет распространённость в земной коре 0,05 %, его плотность равна 3500 кг/м^3, температура плавления и кипения равны 710 и 1634 °С соответственно, давление пара при 923 °С равно 38,6 Па. Железо и барий не взаимодействуют ни в жидком, ни в твёрдом состоянии, барий не растворим в железе. В шлаке барий имеет незначительную (следовую) концентрацию. Практическое применение металлического бария невелико. Обычно барий сплавляют с каким-либо металлом, придающим барию стойкость. Имеются сплавы с кремнием (25–35 % Ba), алюминием (≥ 40 % Ba, до 55 % Al), комплексные сплавы (например, модификаторы серии Sibar, Insteel) с кремнием, кальцием, алюминием, магнием. Барий в виде сплава с кальцием и другими элементами в составе порошковой проволоки используют для обработки стали, раскисленной алюминием. При этом достигается более лучшее усвоение кальция, чем при обработке стали порошковой проволокой только с силикокальцием. Барий усиливает эффект по модифицированию, остаточному содержанию и размеру глобулярных включений, их более равномерному распределению в прокате, чем включений, полученных при обработке порошковой проволокой, не содержащей барий. Барий – наиболее эффективный модификатор в ряду магний и щёлочно-земельные элементы. При этом барий не остаётся ни в металле в виде раствора, ни в составе неметаллических включений. Уникальность рафинирования стали ба-

рийсодержащими сплавами заключается не только в наиболее благоприятных условиях образования оксидных соединений, но и быстром и полном удалении их из металлического расплава. По мнению И.В. Рябчикова с сотр., это связано с глубоким изменением структуры, в том числе электронной, и свойств металлического расплава, формированием новых типов неметаллических включений, свойства которых пока не изучены. Величина сродства электрона бария в четыре раза меньше, чем у кальция, и сопоставима с аналогичным показателем для железа. Поэтому барий подобно термовременной обработке способствует гомогенизации жидкого металла и повышению однородности микроструктуры стали. Высокая реакционная способность оксида бария $BaO_{0,907}$ с дефицитом кислорода в решётке и возможность образования легкоплавких оксидных соединений ($BaSiTiO_5$, $BaZrSi_3O_9$ и др.) интенсифицирует процессы формирования и удаления из металла барийсодержащих включений. Широкому использованию бария для рафинирования стали препятствует отсутствие отечественного производства различных комплексных сплавов, содержащих ЩЗЭ, РЗЭ, титан и цирконий. Барий в виде лигатуры с другими элементами (Si, Mg, РЗМ) используют для модифицирования литейных чугунов для придания им желаемой структуры и свойств.

Для обработки стали стронцием и барием использован барий-стронциевый карбоналит Мурунского массива (Забайкалье). Карбонатная фаза карбоналита содержит 6,40 масс. % SrO и 26,0 масс. % BaO. Карбонаты стронция и бария разлагаются при температурах 850–1180 °С, а их оксиды могут восстанавливаться углеродом и кремнием, а также алюминием при введении карбоналита в дуговую печь в восстановительный период. Опыты были проведены при выплавке высокопрочной арматурной стали 25Г2С и стали Г13Л. Расход карбоналита составлял 4–7 кг/т. Содержание бария в стали по расчётным данным составляло 0,002–0,004 %, бария и стронция менее 0,002 %. Обработка стали карбоналитом привела к повышению ударной вязкости стали при отрицательных температурах, изменению микроструктуры стали и модифицированию неметаллических включений.

9.2. Элементы подгруппы IIБ

Цинк $Zn^{30}_{65,38}$ имеет низкую температуру плавления 420 °С и низкую температуру кипения 906 °С. Плотность цинка 7140 кг/м^3 близка к плотности железа 7872 кг/м^3, распространённость в земной коре $5\cdot10^{-3}$ %. Давление пара цинка (см. рис. 36) при 1500 °С пример-

но равно 3 МПа. Цинк имеет одну степень окисления +2. Цинк находится в железных рудах в виде сфалерита ZnS. При агломерации железорудных концентратов сера окисляется, а цинк переходит в оксид ZnO. Цинк активный участник круговорота веществ в доменной печи. Сродство к кислороду у цинка при температурах доменных процессов несколько выше, чем у железа. Тем не менее восстановление цинка из его оксида ZnO, вносимого шихтой, в том числе отходами металлургического производства, начинается при сравнительно невысоких температурах и заканчивается примерно при 1000 °С. Восстановленный цинк в виде паров поднимается в верхние части печи, где при температурах 600–800 °С реагирует с оксидом углерода CO_2 с образованием оксида цинка ZnO и сажистого углерода:

$$Zn + \{CO_2\} = ZnO + \{CO\};$$

$$2\{CO\} = C_{саж} + \{CO_2\}.$$

За исключением некоторой доли (≈ 10–30 %) цинка, покидающего печь с газом, основная масса цинка в виде оксида ZnO в смеси с сажистым углеродом осаждается на стенках доменной печи, приводя к образованию настылей, и в швах футеровки, вызывая опасность её разрушения, а также на кусках шихты, стимулируя образование контура циркуляции цинка в печи с дополнительным расходом кокса на прямое восстановление цинка по реакции:

$$ZnO + C_{кокс} = Zn_{пар} + \{CO\}.$$

Цинк используют для антикоррозионного горячего или электролитического покрытия стального проката. Цинк в виде стальных отходов с покрытиями с шихтой вносится в сталеплавильные агрегаты. В зоне высоких температур цинк покрытий испаряется, окисляется до оксида ZnO и вместе с образующейся пылью попадает в систему газоочистки. Извлечение цинка из пыли, образующейся в ходе технологических процессов чёрной металлургии, и обогащение полученного концентрата производят с помощью пирометаллургического вельц-процесса. На второй стадии процесса полупродукт (вельц-оксид) рафинируют путём гидрометаллургического процесса тройного или двойного выщелачивания. Вельц-оксид используют в качестве вторичного сырья в электролитических процессах получения металлического цинка. Примерно 500 тыс. т пыли, образующейся в процессах чёрной металлургии, могут быть подвергнуты рециклингу, обеспечивая получение 187 тыс. т вельц-оксида. Наиболее подходящими агре-

гатами для переработки стальных отходов с цинковым покрытием являются современные высокомощные дуговые сталеплавильные печи.

Цинк шихтовых материалов и ферросплавов частично растворяется в стали, отрицательно влияя на её качество, в частности на отсортировку горячекатаного листа по дефекту «трещины». Так, для низко- и среднелегированных сталей концентрации цинка, свинца и олова не должны превышать 0,010 % каждого элемента, а сумма их концентраций не должна превышать 0,030 %.

Элементы подгруппы IIБ **кадмий** $\mathbf{Cd^{48}_{112,4}}$, **ртуть** $\mathbf{Hg^{80}_{200,59}}$, **радий** $\mathbf{Ra^{88}_{226,03}}$ в металлургии железа и стали не используют.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие элементы входят в подгруппы IIA и IIБ Периодической системы элементов Д.И. Менделеева?
2. Какова степень окисления элементов и их распространённость в земной коре?
3. Каковы свойства бериллия и его оксида, область их применения?
4. Каковы свойства магния, каково его сродство к кислороду и сере?
5. Каковы свойства оксида магния, область его применения, каково участие оксида магния в образовании неметаллических включений?
6. Какие элементы входят в подгруппу щелочно-земельных?
7. Каковы свойства кальция?
8. Для каких целей в металлургии чугуна и стали используют кальций?
9. Какова роль оксида кальция в шлакообразовании при производстве чугуна и стали?
10. Что такое основность шлака?
11. Каковы свойства стронция и возможности его применения при раскислении стали?
12. Каковы свойства бария, каково его участие в процессах раскисления и модифицирования стали?
13. Каковы свойства цинка, в виде какого соединения цинк входит в состав железных руд?
14. Как ведёт себя цинк в доменной печи?
15. Каково поведение цинка в сталеплавильных процессах?

Литература для самостоятельного изучения: [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 12, 13, 14].

10. ЭЛЕМЕНТЫ ТРЕТЬЕЙ ГРУППЫ

Ключевые слова: бор, алюминий, скандий, галлий, иттрий, индий, лантан и лантаноиды, таллий, раскисление, модифицирование.

Элементы третьей группы разбиты на две подгруппы. Подгруппа IIIA включает бор, алюминий, галлий, индий, таллий. В подгруппу IIIБ входят скандий, иттрий, лантан, актиний.

10.1. Элементы подгруппы IIIA

Бор $B^5_{10,81}$ имеет малую распространённость в земной коре $3\cdot10^{-4}$ %, его плотность равна 2330 кг/м^3, температура плавления 2075 °С, температура кипения 3707 °С, низкое давление пара при температурах сталеплавильных процессов: при 1527 °С $6,87\cdot10^{-4}$ Па, при 1823 °С $2,60\cdot10^{-2}$ Па. Бор имеет степень окисления +3.

В сплавах Fe–B при температуре 1381 °С протекает кататектическое превращение: $\delta\text{-Fe}_{0,097\ \%\ B} = \gamma\text{-Fe}_{1,48\ \%\ B} + Ж$, а при температуре 1177 °С – эвтектическое превращение $Ж_{3,81\ \%\ B} = \gamma\text{-Fe} + Fe_2B$ (цифры у символов – содержание бора в процентах по массе).

Бор обладает низкой растворимостью в γ-Fe и α-Fe, % по массе:

Температура, °С	1131	1049	1048	915
Растворимость B в γ-Fe	0,0035	0,0017	0,00066	0,00046
Температура, °С	906	887	794	710
Растворимость B в α-Fe	0,0016	0,0012	0,0002	0,000038

Бор обладает высоким сродством к кислороду, а также к азоту. Бор является достаточно сильным раскислителем стали. Только при низких концентрациях бора в металле, менее 0,008 %, его можно рассматривать как микролегирующий элемент; при более высоких концентрациях (> 0,01 %) бор может явиться причиной красноломкости стали из-за выделения боридной эвтектики при температурах прокатки. Автор имеет собственный подобный негативный опыт на Златоустовском металлургическом заводе: для разжижения синтетического шлака, предназначенного для обработки конструкционной стали в сталеразливочном ковше, в шлак был добавлен датолитовый концентрат, содержащий оксид бора B_2O_3. В ковше произошло восстановление бора до содержаний 0,01–0,03 %, в результате чего три плавки массой по 60 т были забракованы по причине грубых трещин в прокате на блюминге, вызванных боридной эвтектикой.

В металлургии стали бор используют как микролегирующий элемент. Стали с микродобавками бора применяют везде, где требуется сочетание высокой прочности, вязкости и износостойкости. Микролегирование бором в сочетании с другими микролегирующими элементами позволило создать новую марку трубной стали для магистральных газопроводов класса прочности X120. В листовой трубной стали 09ГСФ рекомендовано содержание бора 0,0003–0,0004 %. Автолистовые стали высокой прочности типа IF (Interstitiel Free, свободной от атомов внедрения) микролегируют бором на содержание 0,0005 %. Сталь 40Г1Р с повышенной износостойкостью микролегируют бором на более высокое содержание, примерно 0,002 % по массе. Для микролегирования бором обычно используют сплав ферробор марки ФБ20 (ГОСТ 14848) с содержанием бора не менее 20 масс. %. Лучшие показатели по усвоению бора показывает лигатура титан-бор-железо с содержанием 59,6 % Ti, 6,4 % B и 10,1 % Al, разработанная фирмой ООО «НТПФ «Эталон» на основе технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Фирма производит также лигатуру бор-ниобий для микролегирования одновременно ниобием и бором. Считается, что основное модифицирующее действие бора связано с образованием нитридов (BN) и боридов железа (Fe_2B, FeB).

Бор с азотом образует нитрид BN, обладающий высокой температурой плавления 3000 °С, высокой коррозионной стойкостью и устойчивостью в вакууме; нитрид бора нейтрален к шлакам, не разрушается при температурах 1600–2000 °С. Нитрид бора используют на горизонтальных установках непрерывной разливки цветных металлов и стали для изготовления соединительных колец между металлокопильником и кристаллизатором.

Алюминий $Al^{13}_{26,98}$ – активный участник металлургических процессов. Алюминий, введённый в сталь, выполняет роль раскислителя, микролегирующего элемента, регулятора размера зерна и элемента, связывающего азот в нитриды. Алюминий занимает третье место по распространённости в земной коре после кислорода и кремния, его доля составляет 8,80 %. Плотность алюминия равна 2710 кг/м^3, температура плавления 661 °С, температура кипения 2520 °С.

Алюминий в виде оксида Al_2O_3, наряду с оксидами кремния SiO_2 и других элементов, входит в состав пустой породы железных руд. К сожалению, методы обогащения железных руд не обеспечивают полного удаления пустой породы. Пустая порода, имеющая кислый ха-

рактер, требует для снижения температуры её плавления и разжижения добавки известняка или извести. Это осуществляют в процессах агломерации железорудных концентратов или их окатывания. Чтобы исключить добавки известняка в доменную печь, необходимо поддерживать основность *B* агломерата и окатышей как отношение концентрации основных оксидов к концентрации кислых и нейтральных: $B = (CaO + MgO) / (SiO_2 + Al_2O_3)$ в пределах 1,2–1,4.

В доменном процессе шлаки формируются на основе тройной системы $CaO–SiO_2–Al_2O_3$. Сумма концентраций этих трёх оксидов в конечном шлаке составляет 85–95 %, шлак содержит, масс. %: 38–48 CaO, 38–42 SiO_2, 6–20 Al_2O_3, а также 2–12 MgO, 0,2–0,6 FeO, 0,1–2 MnO, 0,6–2,5 S.

Окислительные сталеплавильные шлаки содержат также оксид алюминия Al_2O_3 в пределах 3–7 %. Кроме того, они содержат, масс. %: 43–52 CaO, 14–22 SiO_2, 8–30 FeO, 2–8 Fe_2O_3, 3–12 MnO, 1,5–5 MgO, 0,5–4 P_2O_5, < 3CaF_2, < 1 CaS при основности $B = 2,5÷5$. Для формирования шлака в конвертерном процессе присаживают небольшое количество боксита с содержанием Al_2O_3 20–60 %.

Оксидная система кремнезём–глинозём $SiO_2–Al_2O_3$ является основой создания ряда огнеупоров для металлургической промышленности. Это шамотные изделия с содержанием Al_2O_3 39–42 %, их огнеупорность превышает 1750 °С.

Следующий класс огнеупоров – муллитовые и муллито-корундовые с содержанием Al_2O_3 более 65 и 80 %, их огнеупорность превышает 1800 °С. Шамотные кирпичи используют для кладки футеровки доменных печей, сталеразливочных ковшей (последнее в цехах без процессов ковшовой металлургии) и теплоизоляционных слоев различных тепловых агрегатов.

Оксид алюминия Al_2O_3 является главной составляющей наливных огнеупорных материалов из низкоцеменистого (низкие концентрации оксидов CaO и SiO_2) тиксотропного бетона для изготовления футеровки сталеразливочных ковшей, предназначенных для ковшовой обработки стали, и промежуточных ковшей для непрерывной разливки стали. Примерный состав бетонов следующий, % по массе: 91 Al_2O_3, 1 CaO, 6 MgO, < 0,1 Fe_2O_3. Тиксотропные бетоны имеют низкую влагоёмкость около 4 %, они быстро сушатся и не дают трещин при прокаливании. Ремонт износившейся футеровки ковшей возможно осуществлять подливом бетона. Предельная температура применения равна 1750 °С.

Алюминий обладает высоким сродством к кислороду. Металлический первичный и вторичный (переплавленный из отходов) алюминий является активным раскислителем стали. При введении алюминия в расплавленную сталь, содержащую растворённый кислород, согласно диаграмме состояния $FeO–Al_2O_3$ образуются как продукты раскисления (неметаллические включения) либо твёрдая шпинель $FeO·Al_2O_3$ (герценит), либо твёрдый глинозём Al_2O_3. Температура плавления глинозёма составляет 2050 °С, температура плавления герценита около 1780 °С. Содержание глинозёма в продуктах раскисления зависит от соотношения концентраций алюминия и кислорода в расплаве – чем выше избыток алюминия, тем ниже доля шпинели. При соотношении концентраций алюминий – кислород, равном 25 и выше, обнаруживаются только включения глинозёма (α-корунд).

При высоком расходе алюминия протекает необратимая реакция

$$Al_2O_{3(тв)} = 2[Al] + 3[O],$$

$$\lg K_{Al} = \lg(a^2_{Al}·a^3_O) \approx \lg([Al]^2·[O]^3) = –(64\,000/T) + 20{,}63. \qquad (10.1)$$

Приведённое уравнение позволяет рассчитать раскислительную способность алюминия. Например, при 1600 °С (1873 К) произведение $[Al]^2·[O]^3 = 3{,}5·10^{-14}$. Следовательно, уже при 0,005 % Al в металле в равновесии с ним содержится всего 0,0011 % [O], а при 0,010 % содержание кислорода понижается до 0,0007 %.

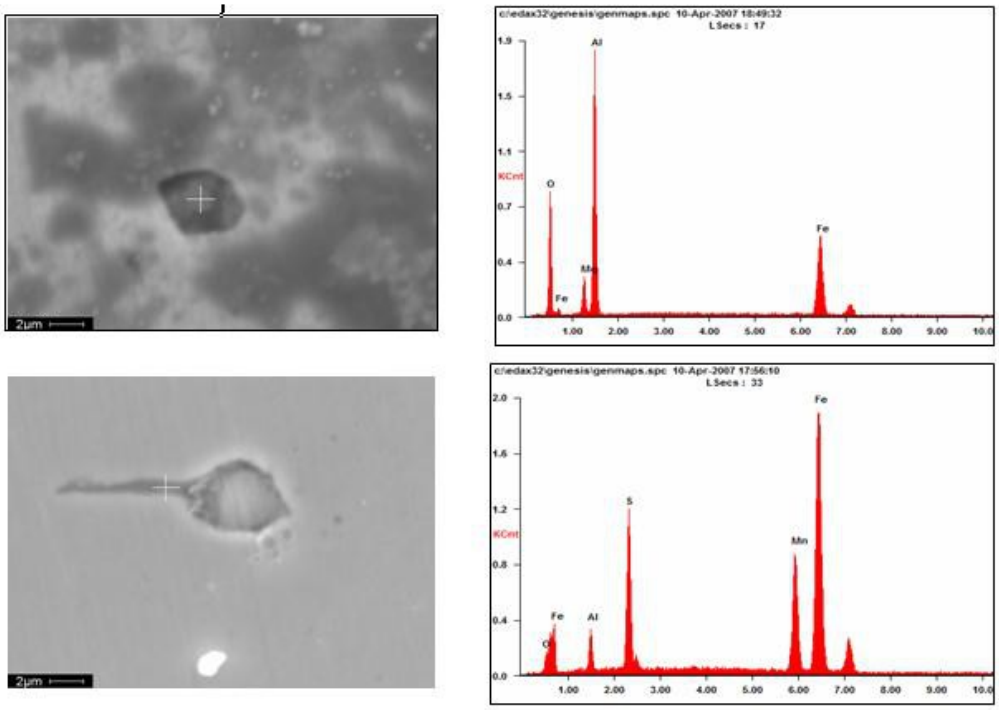
Алюминий, введенный в избытке, может взаимодействовать не только с растворённым кислородом, но и с оксидами более слабых раскислителей (MnO, SiO_2). Высокие значения межфазного натяжения металл – включения глинозёма $\sigma_{м-вкл}$, т.е. малая смачиваемость таких включений металлом, облегчает процесс их отделения от металла и всплывания за счёт разности плотностей жидкой стали (≈ 7000 кг/м^3) и включений (≈ 4000 кг/м^3). Однако полного отделения и всплывания высокоглинозёмистых включений не происходит. Более того, неметаллические включения продолжают образовываться и при охлаждении и кристаллизации стали. Это так называемые вторичные и третичные включения. Последнее связано с тем, что при понижении температуры повышается сродство металлических элементов к кислороду, т. е. их раскислительная способность (см. уравнение 10.1).

Алюминий для раскисления в количествах 0,5–2,5 кг/т вводят в сталь при выпуске её в ковш из сталеплавильного агрегата (кислородного конвертера, дуговой электропечи). Сталь перед непрерывной разливкой продувают аргоном через пористую пробку, установлен-

ную в днище сталеразливочного ковша, или подвергают обработке на агрегате ковш–печь с подогревом расплава электрическими дугами и продувкой аргоном. Для корректировки процесса раскисления используют смотку в металл в ковше алюминиевой катанки диаметром 10–15 мм. Исследованиями установлено, что перед продувкой аргоном включения на 50 % как в случае высокого (0,04–0,06 %), так и в случае низкого (< 0,01 %) содержания растворенного алюминия в стали состоят из частиц дендритной формы. После продувки аргоном доля включений дендритной формы понижается до 10 %. В непрерывнолитой заготовке при высоком содержании алюминия в стали снова появляются включения дендритной формы, их доля достигает 40 %. Однако при низких концентрациях алюминия в стали доля дендритных включений мала.

Включения с высокой долей глинозема являются хрупкими, недеформируемыми и при горячей пластической деформации стали дробятся и вытягиваются вдоль направления прокатки в строчки. Для многих марок сталей, например, подшипниковых, трубных, рельсовых и др., ограничивается допустимая максимальная длина строчек. Например, в рельсах категории В (высшего качества) не допускаются неметаллические включения в виде строчек глинозёма и нитрида титана, а также глинозёма, сцементированного силикатами. В рельсах этой категории длина строчек хрупкоразрушенных сложных оксидов (алюминатов, силикатов, шпинелей) не должна превышать 0,5 мм. В рельсах других категорий длина строчек хрупкоразрушенных сложных оксидов не должна превышать 8 мм.

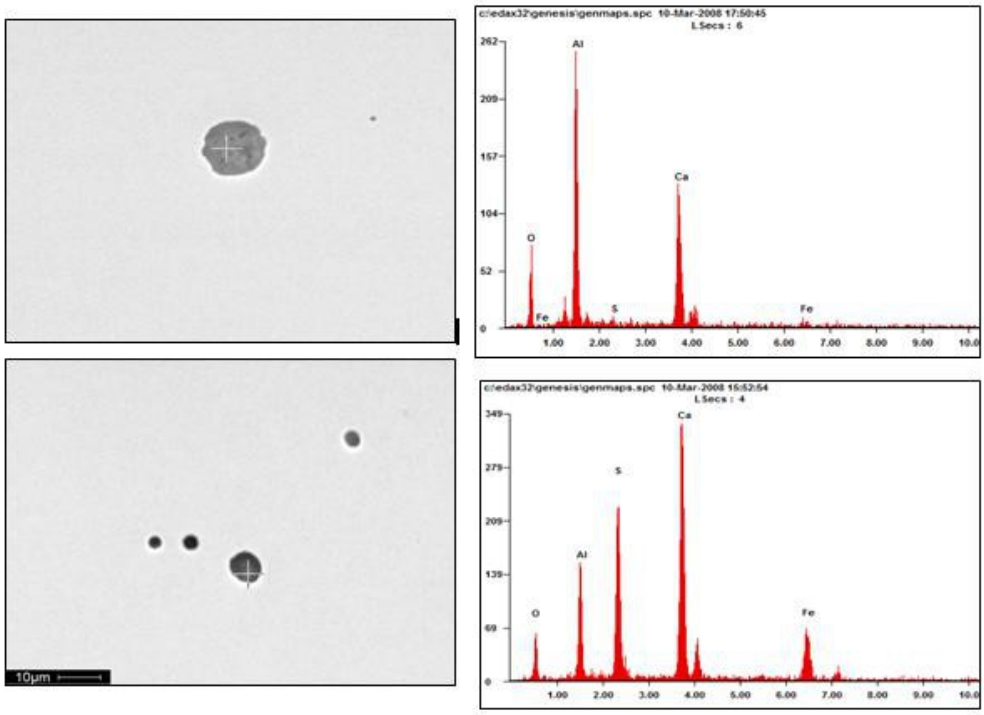
Для снижения содержания высокоглинозёмистых включений, облегчения их удаления, изменения морфологии и снижения их вредного влияния на свойства стали предложено введение в жидкий металл совместно с алюминием кальция, обычно в виде сплава с кремнием (силикокальций с содержанием 25–30 % Ca, присутствие кремния в сплаве Ca–Si существенно снижает давление пара кальция над расплавленной сталью), путём введения в расплав порошковой проволоки диаметром 10–16 мм, начиненной молотым силикокальцием. Возможно также введение в расплав катанки диаметром 8–10 мм из металлического кальция. Введение в расплав кальция приводит к модифицированию включений: вместо многоугольных кристаллических включений глинозёма и сульфида марганца образуются глобулярные включения алюминатов кальция, сульфидов кальция и оксисульфидов (рис. 38 и 39).



а

б

Рис. 38. Общий вид и рентгенограммы неметаллических включений металла труб без модифицирования стали кальцием: *а*) включения глинозема; *б*) включения сульфида марганца (С.П. Бурмасов, А.Г. Гуров)



а

б

Рис. 39. Общий вид и рентгенограммы неметаллических включений металла труб с модифицированием стали кальцием: *а*) глобулярные включения алюминатов кальция; *б*) глобулярные включения оксисульфидов кальция (С.П. Бурмасов, А.Г. Гуров)

Силикаты и алюминаты кальция с высоким содержанием оксида кальция характеризуются высокой пластичностью при высоких температурах обработки давлением, аналогичной пластичности стали. При прокатке они образуют сильно удлиненные включения. С понижением температуры при контролируемой прокатке пластичность резко снижается, и включения вместо деформирования могут растрескиваться.

Металлурги-сталеплавильщики считают обработку кальцием условием формирования вместо хрупких высокоглинозёмистых включений глобулярных алюмокальциевых включений, обусловливающих повышение качества стали. Однако исследования последних лет срока службы магистральных трубопроводов и качества автолиста, проведённые в ЦНИИЧЕРМЕТ (Е.Х. Шахпазов, А.И. Зайцев, Г.А. Филиппов и др.) позволили выявить отрицательную роль неметаллических включений, содержащих алюминий и кальций, а также серу, на коррозионную стойкость металла (сквозная коррозия труб, образование пятен коррозии на автолисте).

Такие включения названы коррозионно-активными неметаллическими включениями (КАНВ). К ключевым параметрам, определяющим чистоту стали по КАНВ, относятся: соотношение масс алюминия и извести, вводимых на всех стадиях ковшовой обработки металла; химический состав покровного шлака в ковше, прежде всего, отношение концентраций $(CaO)/(Al_2O_3)$; последовательность и дробность ввода присадок ферросплавов; параметры обработки стали кальцийсодержащими материалами; способ и длительность продувки стали аргоном в ковше; содержание серы и марганца в стали, произведение их концентраций [% Mn]·[%S] не должно быть более 0,003–0,005. Для эффективного модифицирования выделений корунда, образующихся при выпуске металла из 350-тонного конвертера в ковш, необходимо поддержание соотношения масс отдаваемых извести и алюминия на уровне $CaO/Al = 2,2 \div 2,5$. При обработке хорошо раскисленного металла в агрегате ковш–печь возможно меньшее соотношение $CaO/Al = 0,8 \div 1,2$.

При раскислении конструкционной стали алюминием концентрация его обычно не достигает равновесной с азотом, и в жидком металле нитриды алюминия не образуются. Однако после затвердевания по мере охлаждения стали растворимость азота значительно снижается и в случае отсутствия более сильных нитридообразующих элементов (ванадия, ниобия, титана) он выделяется из твёрдого

раствора в виде нитридов алюминия AlN. Максимальное количество нитридов выделяется при 800–1000 °С. При этом, чем ниже температура нитридообразования, тем больше плёночных нитридов алюминия выделяется по границам зёрен, что способствует формированию межзёренного излома и резкому снижению механических характеристик и хладностойкости.

Уже отмечалось, что отложение высокоглинозёмистых включений на внутренней стенке погружных стаканов приводит к зарастанию стакана и преждевременной замене стакана. Обработка стали кальцием снижает риск зарастания стаканов и обеспечивает стабильную разливку стали. Это достигается при отношении концентраций кальция и алюминия в стали $[Ca]/[Al]_{общ} = 0{,}08 \div 0{,}12$.

Галлий $\mathbf{Ga^{31}_{69,72}}$ содержится в земной коре в малых количествах $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ %. Его плотность равна 5907 кг/м^3, температура плавления 30 °С, температура кипения 2205 °С. Элемент галлий практического значения в металлургии чёрных металлов не имеет.

Индий $\mathbf{In^{49}_{114,82}}$ и **таллий** $\mathbf{Tl^{81}_{204,37}}$ относятся к редким и рассеянным элементам, содержание в земной коре In $1 \cdot 10^{-5}$ масс. %, Tl $3 \cdot 10^{-4}$ масс. %. Элементы в небольших количествах распределены в сульфидных полиметаллических рудах. Элементы Ga, In, Tl в виде соединений с мышьяком, сурьмой и серой образуют полупроводниковые материалы, в металлургии черных металлов не используются.

Здесь на примере галлия, индия и других элементов хотелось бы отметить возможную роль металлургии чёрных металлов, в частности доменного передела, как поставщика сырьевых материалов для цветной металлургии. Дело в том, что в исходных материалах доменного процесса (рудах, коксе, углях) присутствуют многие цветные, редкие и рассеянные элементы в количествах 10–50 г/т материала. В связи с огромными масштабами производства чугуна в мире масса этих элементов в шихтовых материалах доменного процесса сопоставима с уровнем их общемирового потребления. В условиях доменной плавки происходит селективное разделение примесных элементов, более глубокое, чем в известных методах цветной металлургии: элементы переходят либо в чугун, либо в шлак и шлам, либо газ (возгоны), либо в существующую на дне горна печи фазу расплавленного свинца. Ю.С. Юсфиным представлена принципиальная схема переработки в доменной печи комплексных руд или техногенных материалов (отвалов переработки руд в предыдущие годы), содержащих Fe, Al, Pb, Ga, In и другие элементы, рис. 40.

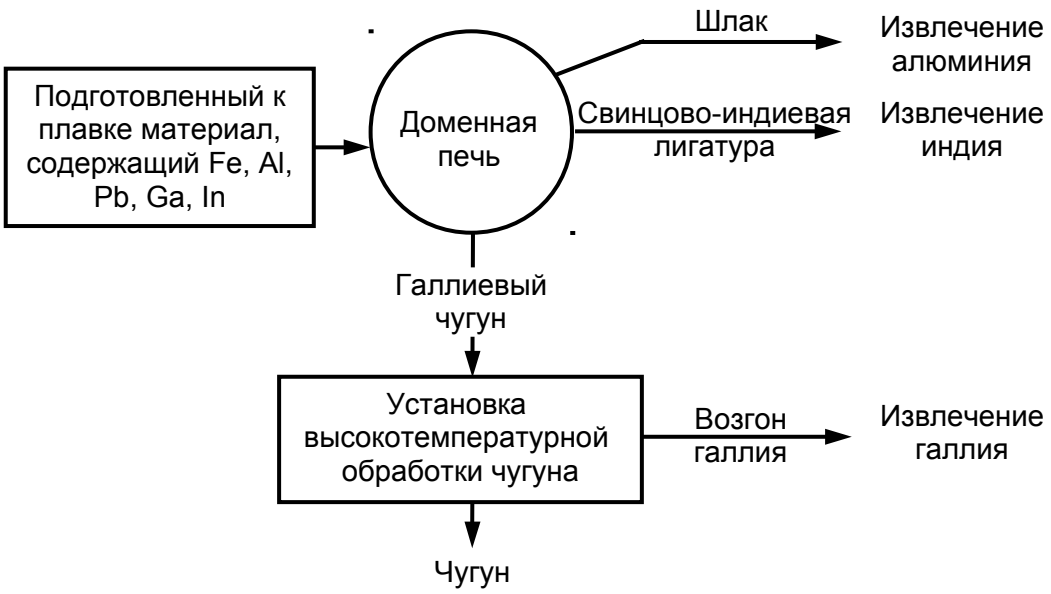


Рис. 40. Схема комплексной переработки руд сложного состава или техногенных материалов в аглодоменном производстве (Ю.С. Юсфин)

Видно, что продукты доменной плавки (чугун, шлак, шлам, возгоны) могут рассматриваться как сырьё для извлечения редких, рассеянных и цветных металлов.

10.2. Элементы подгруппы IIIБ

Скандий $Sc^{21}_{44,96}$ содержится в земной коре в малых количествах $6 \cdot 10^{-4}$ масс. %. Его плотность равна 3040 кг/м^3, температура плавления 1530 °С, температура кипения 2832 °С. Элемент скандий практического значения в металлургии чёрных металлов не имеет.

Элементы **иттрий** $Y^{39}_{88,91}$, **лантан** $La^{57}_{138,91}$ и лантаноиды (последние охватывают ряд из 14 элементов, их часто обозначают общим символом La^{58-71}), объединяют в группу редкоземельных металлов (**РЗМ**). Суммарное содержание РЗМ в земной коре составляет 0,016 %, на земле их примерно столько же, как и цинка. Наиболее распространены La ($1{,}8 \cdot 10^{-3}$ %), Ce ($4{,}5 \cdot 10^{-3}$ %), Nd ($2{,}5 \cdot 10^{-3}$ %), Gd ($1 \cdot 10^{-3}$ %); остальные элементы имеют распространённость менее 10^{-5} %). Прометий Pm в природе не встречается, он получен искусственно в ядерных реакциях.

РЗМ имеют подобно щёлочно-земельным элементам высокое сродство к кислороду и сере. На рис. 41 показано равновесие церия и других элементов с кислородом и серой при 1600 °С. Видно, что сродство церия к кислороду выше, чем у циркония и алюминия, а к сере выше, чем у циркония и марганца.

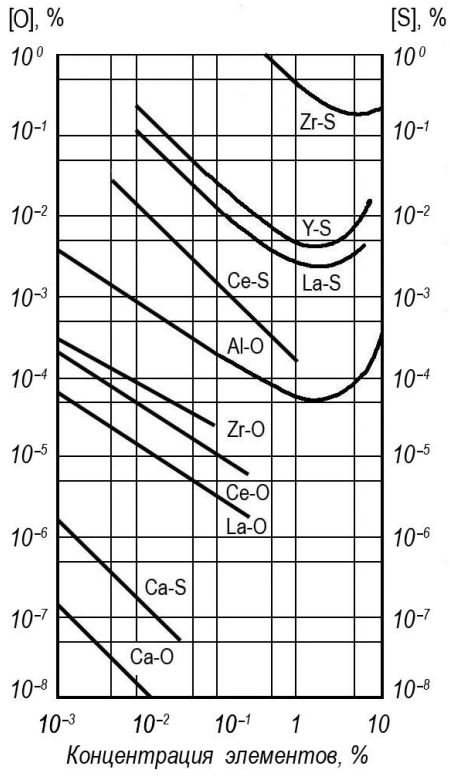


Рис. 41. Равновесие элементов, растворенных в железе, с кислородом и серой при 1600 °С

РЗМ полностью растворимы в жидком железе. Напротив, в твёрдом железе их растворимость мала. Так, при комнатной температуре в железе может раствориться ≈ 0,1 % Ce, а при 600 °С 0,35–0,40 %. Избыточное содержание РЗМ, не связанное с кислородом и серой, выделяется при кристаллизации стали по границам первичных кристаллов вплоть до образования эвтектики. В системе Fe–Ce температура плавления эвтектики равна 590 °С, в системе Fe–La она равна 785 °С. В системе Fe–Ce могут образовываться два интерметаллических соединения Ce_2Fe_{17} и $CeFe_2$.

В табл. 4 приведены данные о температурах плавления, кипения и плотности (при комнатной температуре) некоторых РЗМ. Значения температур плавления и кипения свидетельствуют о том, что при их введении в расплавленную сталь не следует ожидать каких-либо проблем с расплавлением и испарением. Дополнительно сравним данные по давлению пара церия при 1600 °С с давлением пара кальция и магния:

Элемент	Ce	Ca	Mg
Давление пара, кПа	0,23	180	1900

Таблица 4

Физические свойства редкоземельных металлов

Элемент	Лантан La	Церий Ce	Празеодим Pr	Неодим Nd	Железо Fe	Алюминий Al
Температура плавления, °C	920	804	935	1024	1539	660
Температура кипения, °C	4516	3599	3449	3299	2859	2500
Плотность, г/см^3	6,17	6,77	6,78	7,00	7,86	2,70

В добываемой из природных источников смеси РЗМ около 90 % составляют La, Ce, Pr, Nd. Сплав называют цериевым мишметаллом, он содержит, % по массе: 50–55 Ce, 25–30 La, 10–15 Nd и 4–6 Pr. Имеются также сплавы РЗМ с кремнием, железом, кальцием и алюминием.

В опытах с высокопрочной конструкционной сталью после присадок цериевого мишметалла в количестве 0,55 % исследователи нашли выделения по границам зёрен церия и железа, а также неодима, празеодима и самария. Подобные поверхностные выделения ослабляют связь между зёрнами железа и ухудшают механические свойства стали. Если их состав отвечает низкотемпературной эвтектике, то при горячей пластической деформации они вызывают дополнительные трудности из-за красноломкости. Красноломкость отмечена на низколегированной конструкционной стали с содержанием ≈ 0,25 % РЗМ. Есть информация, что в стали содержание РЗМ не должно превышать более 0,07 %, при большем содержании начинают снижаться значения ударной вязкости на поперечных образцах.

Для лантана и лантаноидов наиболее характерна степень окисления +3. Однако у церия встречается степень окисления +4. При введении РЗМ в сталь возможны реакции (значения констант равновесия приведены при 1600 °C):

$(CeO_2) = [Ce] + 2[O]$, $K_{CeO_2} = [Ce]\cdot[O]^2 = 2{,}3\cdot10^{-2}$;

$(Ce_2O_3) = 2[Ce] + 3[O]$, $K_{Ce_2O_3} = [Ce]^2\cdot[O]^3 = 1{,}0\cdot10^{-23}$;

$(La_2O_3) = 2[La] + 3[O]$, $K_{La_2O_3} = [La]^2\cdot[O]^3 = 3{,}21\cdot10^{-29}$;

$(Pr_2O_3) = 2[Pr] + 3[O]$, $K_{Pr_2O_3} = [Pr]^2\cdot[O]^3 = 2{,}5\cdot10^{-21}$;

$(Nd_2O_3) = 2[Nd] + 3[O]$, $K_{Nd_2O_3} = [Nd]^2\cdot[O]^3 = 2{,}5\cdot10^{-21}$.

Аналогичные реакции протекают при взаимодействии РЗМ с серой. Однако помимо чистых сульфидов могут образовываться и оксисульфиды. Поскольку сродство к кислороду у РЗМ выше, чем сродство к сере, то сперва введенные в сталь РЗМ взаимодействуют с кислородом, а остаток растворенных РЗМ реагирует с серой. Продукты реакций (оксиды, оксисульфиды, сульфиды) имеют высокие температуры плавления и большую плотность (слева от черты – температура плавления,°С, справа от косой черты – плотность при комнатной температуре, г/см^3):

Оксиды: La_2O_3 – 2315/6,5; Ce_2O_3 – 1687/6,9; Pr_2O_3 – 2200/6,9; Nd_2O_3 – 2272/7,3; Al_2O_3 – 2030/4,0; CaO – 2600/3,4.

Оксисульфиды: La_2O_2S – 1993/5,8; Ce_2O_2S – 1950/6,0; Pr_2O_2S – н.д./6,2; Nd_2O_2S – 1988/6,3.

Сульфиды: LaS – 1971/5,8; La_2S_3 – 2100/5,0; CeS – 2100/5,9; Ce_2S_3 – 2150/5,2; Pr_2S_3 – н.д./6,6; NdS – 2138/6,2; Nd_2S_3 – 2200/5,4; MnS – 1530/4,0.

После введения РЗМ в расплавленную сталь происходит образование оксидов, оксисульфидов и сульфидов. Продукты этих реакций из-за высокой температуры плавления находятся в твёрдом состоянии. Из-за высокой плотности продукты реакций удаляются хуже, чем менее плотные частички других оксидов и сульфидов. Оставшиеся в стали включения на базе РЗМ в процессе последующей горячей пластической деформации слабо или совсем не деформируются. Практика показывает, что перед введением РЗМ в сталь из неё необходимо как можно больше удалить кислород за счёт раскисления алюминием, а серу – за счёт процессов ковшовой металлургии. К сожалению, не имеется оптимального способа введения РЗМ в сталь. Имеются приёмы введения РЗМ в струю при выпуске стали в ковш из сталеплавильного агрегата, контейнером в оголённое от шлака пятно при продувке стали в ковше аргоном, в струю металла при разливке стали в изложницы, порошковой проволокой. Последнее представляется наиболее рациональным в силу незначительных присадок дорогих РЗМ и лучшего усвоения. Степень усвоения РЗМ составляет 20–80 %. РЗМ целесообразно использовать только при выплавке сталей ответственного назначения для улучшения литой первичной структуры, дополнительного раскисления и глубокой десульфурации. Для модифицирования структуры литейного чугуна применяют лигатуры Ni-Mg-Ce с содержанием 15 % Mg и 5 % Ce.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие элементы входят в подгруппы IIIA и IIIБ Периодической системы элементов Д.И. Менделеева?
2. Какова степень окисления элементов и их распространённость в земной коре?
3. Каковы свойства бора и какова растворимость в железе?
4. Каково сродство бора к кислороду и азоту?
5. В чём причина красноломкости стали при повышенных концентрациях бора в стали?
6. Используют ли бор для микролегирования и модифицирования стали?
7. Каковы свойства алюминия?
8. Какова роль оксида алюминия в создании огнеупорных материалов?
9. Какова роль оксида алюминия в шлакообразовании при производстве чугуна и стали?
10. Какова раскислительная способность алюминия и каковы способы введения алюминия для раскисления стали?
11. Какими свойствами обладают неметаллические включения с высокой долей глинозёма?
12. В чём заключается роль кальция и его сплавов в процессах раскисления и модифицирования стали?
13. Что собой представляют коррозионно-активные неметаллические включения (КАНВ)?
14. При каких температурах образуется в стали нитрид алюминия AlN?
15. Какова роль Ga, In, Tl, Sc в металлургии чёрных металлов?
16. Какие элементы входят в группу РЗМ?
17. Каково сродство РЗМ к кислороду и сере?
18. Каковы свойства РЗМ и их соединений с кислородом и серой?

Литература для самостоятельного изучения: [1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 13, 14, 15, 17].

11. ЭЛЕМЕНТЫ ЧЕТВЁРТОЙ ГРУППЫ

Ключевые слова: углерод, кремний, титан, германий, цирконий, олово, гафний, свинец, раскисление, модифицирование.

11.1. Элементы подгруппы IVA

Углерод $C^{6}_{12,011}$ – важнейший элемент пирометаллургических процессов производства стали и других металлов. Ему была посвящена глава 4.

Кремний $Si^{14}_{28,086}$ занимает второе место после кислорода по распространённости в земной коре, его доля составляет 27,6 %. Плотность кремния 2330 кг/м^3, температура плавления 1415 ^{o}C, температура кипения 3249 ^{o}C, давление пара при 1523 ^{o}C равно $8{,}95\cdot10^{-2}$ Па, при 1723 ^{o}C равно 1,39·Па. Сродство к кислороду у кремния выше, чем у железа и марганца и примерно равно сродству к кислороду у бора. Кремний как самостоятельный чистый элемент играет большую роль в электронной промышленности.

Оксиды кремния и алюминия входят в состав пустой породы железной руды. В доменном процессе из оксидов пустой породы и добавок извести образуется шлак, главными составляющими которого являются SiO_2, CaO и Al_2O_3. Сумма концентраций этих оксидов в конечном шлаке равна 85–95 %. В доменной печи при температурах 1200–1250 ^{o}C и выше формируется жидкий шлак, который стекает в горн между кусками кокса. В контакте с коксом происходит восстановление кремнезёма шлака прямым путём:

$$(SiO_2) + C_{кокс} = [Si] + 2\{CO\} - 636\ 760\ Дж.$$

Восстановлению кремния способствуют высокие температуры в зоне горна, а также кислые шлаки с основностью как отношение (%CaO)/(% SiO_2) менее 1. В чугуне, предназначенном для последующего передела в сталь (передельном чугуне), концентрация кремния обычно составляет 0,5–0,8 %. Степень восстановления кремния на передельных чугунах составляет 2–8 %. В литейных чугунах концентрация кремния составляет 1,25–3,75 %, степень восстановления кремния достигает 10–25 %, а расход кокса повышается на 10–20 %.

Передельный чугун является основой исходных (шихтовых) материалов сталеплавильных процессов. В среднем в мире доля чугуна в шихте составляет примерно 65 %; 30 % приходится на долю стального лома и 5 % – на долю прямовосстановленного (губчатого) желе-

за. Сталеплавильные процессы в своей основе являются окислительными. Под действием кислорода, вдуваемого в металл, и оксидов железа шлака происходит окисление примесей шихты с выделением тепла, в том числе окисление кремния по реакции:

$$[Si] + 2(FeO) = (SiO_2) + 2[Fe] + 300\ 000\ Дж.$$

Весь кремний, содержащийся в шихтовых материалах, окисляется и переходит в шлак в виде оксида SiO_2. В кислородно-конвертерном процессе, осуществляемом без внешнего подвода тепла, доля физического тепла расплавленного чугуна составляет 49–53 % теплового баланса, остальное тепло поступает за счёт реакций окисления примесей чугуна и шлакообразования, за счёт окисления кремния покрывается 6,5–10,5 % необходимого тепла.

Основные окислительные шлаки сталеплавильных процессов образуются оксидами SiO_2, CaO, Al_2O_3, MgO, FeO, Fe_2O_3, MnO, P_2O_5 и др. Шлаки кислых дуговых печей содержат (% по массе): 40–55 SiO_2, 15–30 FeO, 10–30 MnO, 2–6 Al_2O_3 и др. Видно, что шлаки доменного и сталеплавильного процессов являются силикатными расплавами, при этом между структурными составляющими (SiO_2–CaO, CaO–FeO, CaO–Fe_2O_3, SiO_2–FeO и др.) имеет место сильное межчастичное взаимодействие.

Имеются две крайние точки зрения на строение расплавленных шлаков. Первая точка зрения рассматривает шлак как расплав оксидов, состоящий из электронейтральных частиц (молекул оксидов или их соединений). Все реакции металл–шлак записываются в молекулярной форме. Например:

$$[S] + [Fe] + (CaO) = (FeO) + (CaS),$$

$$2[P] + 5(FeO) + 3(CaO) = 5[Fe] + 3(CaO)\cdot(P_2O_5).$$

Отметим, что такая запись металлургических реакций сохраняется до сих пор: она наглядна и понятна.

Другая крайняя точка зрения исходит из того, что расплавленный шлак, поскольку он обладает электрической проводимостью (твёрдые шлаки неэлектропроводны), представляет собой расплав ионов, например, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, O^{2-}, S^{2-}, SiO_4^{4-}, AlO_2^{1-}, PO_4^{3-} и др., в результате полной диссоциации молекул оксидов. Тогда эти же реакции следует записывать в ионной форме следующим образом:

$$[S] + (O^{2-}) = (S^{2-}) + [O];$$

$$2[P] + 5(Fe^{2+}) + 8(O^{2-}) = 5[Fe] + 2(PO_4^{3-}).$$

Более реальная точка зрения рассматривает жидкий шлак как ассоциированный раствор, структурными единицами которого служат полимерные образования (в частности, между кремнекислородными соединениями), гетеромолекулярные комплексы (ассоциаты), неассоциированные молекулы компонентов и электрозаряженные ионы. Пример состава комплексов: C_2A, C_2S, CAS, CAS_2, C_2AS, MC, FS, MS, где C – CaO, A – Al_2O_3, S – SiO_2, F – FeO, M – MnO (А.И. Зайцев, Б.М. Могутнов). В нашей ранней работе[1] обосновывалась возможность образования в расплавленном окислительном шлаке сложных комплексов $(CaO{\cdot}MgO)_x{\cdot}(FeO)_y{\cdot}(Fe_2O_3)$ или анионов $Fe_xO_y^{z-}$, в результате чего содержание свободных ионов Fe^{2+} и O^{2-}, определяющих активность a_{FeO} в шлаке, снижается.

Кремний, обладающий достаточно высоким сродством к кислороду (более низкое, чем у алюминия), используют в виде сплавов ферросилиция для раскисления стали. Промышленность в соответствии с ГОСТ 1415-93 выпускает девять марок ферросилиция с содержанием кремния от 19–23 масс. % (ФС20) до 78–95 масс. % (ФС90). Реакцию раскисления записывают следующим образом:

$$(SiO_2)_{тв} = [Si] + 2[O];$$

$$K_{Si} = a_{[Si]}a^2_{[O]} = -(32\,000/T) + 12{,}29. \qquad (11.1)$$

Из уравнения (11.1) следует, что в равновесии с кремнием при 1600 °С в железе находится следующее содержание растворенного кислорода:

[Si], %	0,01	0,1	0,2	0,3
[O], %	0,0530	0,0170	0,0110	0,0095

При выплавке спокойных сталей для полного раскисления стали помимо кремния (в сталях многих марок содержится 0,17–0,37 % Si) используют алюминий.

Кремний используют также как легирующий элемент для повышения прочности стали (пример – высокопрочная хромомарганцовокремнистая сталь 30ХГСА), упругости (пружинная сталь 60С2А), электрического сопротивления и магнитной проницаемости (трансформаторные и динамные стали с содержанием кремния 2–4 %) и др. Кремний в количестве 0,5–3,0 % входит в состав литейных чугунов. Для модифицирования структуры чугунов применяют лигатуры Fe–Si–Mg.

---

[1] В.А. Кудрин, Г.Н. Еланский, Б.Н. Голубков. Оценка окислительной способности шлака. // Сталь, 1976, № 6, с. 504–508.

Кремний в виде оксида SiO_2 образует достаточно богатые месторождения кварцитов (не менее 95 % SiO_2), пригодных для производства сплавов с железом (ферросилиция с содержанием кремния 45–90 %), предназначенных для раскисления стали. Кварциты и кварцевый песок используют в огнеупорной промышленности для изготовления огнеупора динаса и набивных масс для футерования кислых дуговых и индукционных печей.

Германий $Ge^{32}_{72,59}$ – полупроводниковый элемент, ни в чистом виде, ни в виде соединений в металлургии чёрных металлов не используют.

Олово $Sn^{50}_{118,69}$ имеет распространённость в земной коре $4 \cdot 10^{-4}$ % по массе, его плотность 5750 кг/м^3, температуры плавления и кипения 232 и 2623 °С соответственно, давление пара при 1600 °С около 0,01 Па.

Значительная часть чистого олова идёт на покрытие (лужение) жести (тонкой низкоуглеродистой стали), используемой в консервной промышленности. Олово широко используют для получения литейных сплавов: в оловянных бронзах содержание олова составляет 9–11 % или 2–6 % с добавками 3–6 % свинца и цинка до 15 %.

В расплавах Fe–Sn имеется область расслоения: при температуре 1130 °С расплав распадается на две жидкости $Ж_1$ и $Ж_2$, имеющие концентрации олова 47,66 и 83,22 % по массе соответственно, по монотектической реакции $Ж_1 = \gamma\text{-Fe} + Ж_2$. Критическая температура кривой расслоения 1630 °С. Выше температуры 1630 °С расплавы гомогенны, Fe и Sn обладают полной взаимной растворимостью. В твёрдом состоянии олово практически нерастворимо в железе.

Олово, растворенное в стали, отрицательно влияет на качество металла уже при концентрациях более 0,0006 %. В листовых низко- и среднелегированных сталях концентрация олова не должна превышать 0,010–0,015 %, а сумма концентраций Zn + Pb + Sn должна быть менее 0,030 %.

Свинец $Pb^{82}_{207,19}$ имеет малую распространённость в земной коре $1,6 \cdot 10^{-3}$ %. Плотность свинца 11 340 кг/м^3, температуры плавления и кипения равны 327 и 1745 °С соответственно, давление пара при 1127 °С равно 0,825 кПа. Как чистый металл свинец используют для антикоррозионной защиты кабелей, для изготовления аккумуляторов, охотничьей дроби и др. Ранее считалось, что железо и свинец практически не взаимодействуют друг с другом. Однако установлено, что в системе Fe–Pb при 1535 °С протекает монотектическая реакция;

растворимость свинца в жидком железе при этих условиях составляет ≈ 0,26 %. В металлургии стали свинец используют при производстве автоматных сталей. Свинец в виде гранул или дроби вводят в жидкий металл во время разливки в слитки или непрерывной разливки. Задача технологии – получить слиток с равномерным распределением свинца (избежать ликвации по плотности) в виде мелких глобулей. Сталь, легированную свинцом, используют для изготовления в автомобилестроении крепёжных изделий (метизов) и корпусов амортизаторов. Введение свинца в сталь сопровождается вредными испарениями и требует соблюдения особых правил техники безопасности. В остальных марках стали свинец является вредной примесью, его содержание не должно превышать 0,00552 %. Следует отметить, что помимо свинца и олова имеется ещё ряд элементов, отрицательно влияющих на качество стали даже при их незначительной концентрации. Так, сумма концентраций элементов Pb + Sn + Sb + Zn + Bi в высококачественной стали не должна превышать 0,0065 %. В сталеплавильный процесс эти элементы попадают с металлическими отходами (отработанные аккумуляторы, паяные детали, электронный лом). Цветные примеси лома практически не удаляются в сталеплавильных процессах и переходят в готовый металл.

11.2. Элементы подгруппы IVБ

Титан $Ti^{22}_{47,90}$. Распространённость титана в земной коре составляет 0,65 % по массе (девятое место среди элементов), плотность 4500 кг/м^3, температура плавления 1668 °С, температура кипения 3169 °С, давление пара при температуре плавления около 1 Па. Титан в сравнении с другими конструкционными материалами характеризуется высокой удельной прочностью и коррозионной стойкостью.

Титан как чистый металл применяют в авиастроении, судостроении, медицинской технике и др. В металлургии стали титан в виде сплавов с железом (ферротитан с содержанием титана в соответствии с ГОСТ 4760-91 от 20–30 до 68–75 масс. %) используют для раскисления и микролегирования. Титан стабилизирует о.ц.к. модификацию железа. Растворимость титана в α-Fe не превышает 9,2 % по массе. Титан обладает высоким сродством к кислороду, большим, чем кремний, и меньшим, чем алюминий, цирконий и РЗМ (см. рис. 31). Титан образует в стали высокостойкие соединения (в скобках указаны температуры плавления, °С) с кислородом TiO_2 (1870), азотом TiN (2949) и углеродом TiC (3067).

Титан вместе с ванадием и ниобием относят к элементам, вызывающим карбонитридное упрочнение стали. Основными факторами карбонитридного упрочнения являются: собственно дисперсионное упрочнение, измельчение аустенитного и действительного зерна стали, а при определённой технологии – образование субзёренной структуры. Вследствие этого стали с карбонитридным упрочнением обладают наивысшей прочностью и наименьшей температурой перехода из вязкого в хрупкое состояние. Оптимальная концентрация титана в низкоуглеродистой конструкционной стали должна составлять до 0,03 %, ванадия – до 0,12 %, ниобия – до 0,06 %. В коррозионно-стойких аустенитных сталях (12–20 % Cr, 7–30 % Ni) титан выполняет роль карбидообразующего элемента, препятствующего интеркристаллитной коррозии. Количество вводимого титана определяется содержанием углерода, и для достаточно полного связывания углерода количество титана не менее чем в пять раз должно превышать количество углерода. Титан совместно с ниобием и ванадием используют для микролегирования стали, например, конвертерной стали марки 09Г2Ф класса прочности Х70, предназначенной для спирально-шовных труб. Сталь содержит (масс. %): 0,08–0,11 C; 1,47 Mn; 0,004 S; 0,011 P; 0,02 Cr; 0,02 Ni; 0,03 Cu; 0,037 Al; 0,015 Ti; 0,051 V; 0,039 Nb; 0,007 N. Механические свойства: $\sigma_т$ = 428 Н/мм^2, $\sigma_в$ = 524 Н/мм^2, δ = 28 %.

Стали с высоким содержанием хрома и титана при разливке в слитки дают грубую оксидо-нитридную корочку на зеркале металла. Заворот этой корочки при заполнении изложницы приводит к многочисленным дефектам поверхности слитка. При непрерывной разливке такой стали в шлакообразующей смеси, используемой для защиты зеркала металла от контакта с воздухом, возникают твёрдые агломераты из оксидов и нитридов титана, препятствующие нормальной разливке и вызывающие дефекты поверхности. Слитки и непрерывнолитые заготовки подвергают сплошной обдирке на глубину 10–20 мм.

Титан в виде минерала ильменита $FeTiO_3$ входит в состав титаномагнетитовых железных руд. В этих рудах содержится кроме того 0,2–0,4 % ванадия. В доменной печи оксиды титана восстанавливаются до Ti и TiC. Повышение растворимости титана в чугуне и снижение процессов карбидообразования достигаются путём выплавки низкокремнистых чугунов (содержание кремния в чугуне 0,07–0,15 %). Чрезмерное восстановление оксидов титана приводит к уве-

личению потерь ванадия и металла со шлаком. Оксиды титана в доменной печи на 90–95 % переходят в шлак, ухудшая его физические свойства, а оксиды ванадия восстанавливаются на 70–80 %. Восстановленный ванадий переходит в чугун. В конвертерном процессе в условиях кислого шлака ванадий переводят в шлак в виде оксида V_2O_5. Ванадиевый шлак служит источником получения ванадия и его продуктов.

Цирконий $Zr^{40}_{91,22}$ имеет распространённость в земной коре 0,02 %, его плотность 6490 кг/м^3, температуры плавления и кипения 1855 и 4325 °С соответственно, давление пара при 1623 °С равно $5{,}42\cdot10^{-5}$ Па.

Чистый цирконий, очищенный от гафния, является конструкционным материалом для ядерных реакторов. Это обусловлено его высокой прочностью, коррозионной стойкостью и очень малым сечением захвата нейтронов.

Предельная растворимость циркония в γ-Fe не превышает 0,3 % по массе. Растворимость Zr в α-Fe в зависимости от температуры равна (% по массе):

Температура, °С	900	800	700	600
Растворимость Zr	0,19	0,15	0,12	0,08

Цирконий обладает высокой раскислительной способностью в железе, несколько большей, чем алюминий (рис. 31). Раскисление протекает по реакции:

$$(ZrO_2) = [Zr] + 2[O],$$

$$\lg K_{Zr} = \lg([Zr]\cdot[O]^2) = -(41\,370/T) + 12{,}07. \qquad (11.2)$$

Из уравнения (11.2) следует, что при 1600 °С равновесные концентрации кислорода в зависимости от содержания циркония равны (для сравнения – с алюминием):

Концентрации Zr или Al, %	0,01	0,10
$[O]_{равн}$ с цирконием	0,0001	0,000032
$[O]_{равн}$ с алюминием	0,00045	0,0001

Цирконий кроме кислорода реагирует также с азотом и серой; это приводит к тому, что при раскислении удаляются азот и сера. Цирконий используют в виде сплавов ферросиликоциркония с содержанием циркония от 20 до 45 масс. % при отношении концентраций Si:Zr от 1,7 до 0,55; ферроалюминоциркония с содержанием циркония 15–18 масс. % и алюминия 18 масс. %, а также комплексных сплавов.

Однако из-за высокой цены в реальной практике сталеплавильного производства цирконий применяют редко.

В металлургии стали нашли применение как огнеупорные изделия оксид циркония и его соединения. Оксид циркония ZrO_2 имеет высокие температуры плавления и кипения 2900 и 4300 °С соответственно. Этот дорогостоящий материал (содержание $ZrO_2 \approx 95$ %) используют в качестве внутренней вставки стаканов-дозаторов промежуточных ковшей при непрерывной разливке стали. Наружную часть стаканов-дозаторов покрывают цирконом $ZrO_2 \cdot SiO_2$ ($ZrSiO_4$, содержание ZrO_2 60–65 % и SiO_2 30–35 %). Оксид циркония можно также использовать в качестве соединительного кольца между металлоприёмником и кристаллизатором горизонтальных установок непрерывной разливки. Цирконсодержащие огнеупоры (50–60 % ZrO_2, 28–53 % SiO_2, 5–30 % Al_2O_3) с огнеупорностью 1650–1800 °С используют для футерования сталеразливочных ковшей.

Гафний $Hf^{72}_{178,49}$ имеет малую распространённость в земной коре $3{,}2 \cdot 10^{-4}$ %. Гафний обладает высокой плотностью 13 090 кг/м^3, температуры плавления и кипения равны 1949 и 5227 °С соответственно, давление пара при 1523 °С равно $1{,}54 \cdot 10^{-6}$ Па. В чистом виде гафний используют для изготовления регулировочных стержней и защитных устройств атомных реакторов. Растворимость гафния в α-Fe при 1330 °С равна 0,19 %, растворимость в железе при комнатной температуре исчезающе мала. Гафний не находит применения в металлургии стали.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие элементы входят в подгруппы IVA и IVБ Периодической системы элементов Д.И. Менделеева?
2. Какова степень окисления элементов и их распространённость в земной коре?
3. Каковы свойства кремния и его оксида, область их применения?
4. Как ведут себя оксид кремния в доменной печи и кремний в окислительных сталеплавильных процессах?
5. Каково сродство кремния к кислороду, каково влияние кремния как легирующего элемента на свойства стали?
6. Какие существуют точки зрения на строение расплавленных шлаков?
7. Какова область использования галлия?
8. Каковы свойства олова, какова область его применения?
9. Каково влияние олова на свойства стали?

10. Каковы свойства свинца, какова область его применения?

11. Каково влияние свинца на свойства стали?

12. Каковы свойства титана и возможности его применения при раскислении и модифицировании стали?

13. В чём заключается упрочняющее действие титана на сталь?

14. Каковы свойства циркония, какова область его применения?

15. Какова раскислительная способность циркония и его растворимость в железе?

16. Используют ли соединения циркония как огнеупорные материалы?

17. Какова распространённость гафния в земной коре, каковы его свойства и область применения?

Литература для самостоятельного изучения: [1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 12, 13, 14, 15, 17, 19].

12. ЭЛЕМЕНТЫ ПЯТОЙ ГРУППЫ

Ключевые слова: азот, фосфор, ванадий, мышьяк, ниобий, сурьма, тантал, висмут, легирование, раскисление, модифицирование, рафинирование.

12.1. Элементы подгруппы VA

Азот $N^{7}_{14,007}$ является активным участником металлургических процессов производства чугуна и стали. Ему была посвящена глава 6, в данном разделе он будет упомянут в связи с взаимодействием с ванадием и ниобием.

Фосфор $P^{15}_{30,97}$ – элемент, участвующий во всех этапах производства чугуна и стали от минерального сырья (руд, флюсов, углей, кокса) до получения шлака и термической обработки стали. Распространённость фосфора в земной коре составляет $8\cdot10^{-2}$ масс. %, плотность 2223 кг/м^3, температура плавления красного фосфора 597 ^{o}C, давление пара при 227 ^{o}C равно 38,2 кПа (0,382 атм). Фосфор может иметь четыре степени окисления: –3, +1, +3, +5. Степень окисления –3 имеют некоторые фосфидные соединения, например PH_3, AlP, Ca_3P_2, Mg_3P_2 и др. Степень окисления +5 (пентаксид фосфора P_2O_5 или фосфорный ангидрид, фосфорная кислота H_3PO_4 и её соли) наиболее характерна для фосфора при участии его в металлургических процессах. Чистый фосфор имеет 11 аллотропических форм, наиболее изучены белый (жёлтый), красный и чёрный фосфор.

Фосфор обладает неограниченной растворимостью в расплавленном железе и ограниченной растворимостью в твёрдом железе. На диаграмме состояния Fe-P выделяются два соединения: Fe_3P, плавящееся инконгруентно при температуре 1166 ^{o}C, и Fe_2P, плавящееся конгруентно при температуре 1366 ^{o}C. Трифосфид железа образуется по перитектической реакции *Ж* + Fe_2P = Fe_3P. При равновесной кристаллизации образуется эвтектика α-Fe + Fe_3P, при переохлаждении расплава возможно образование метастабильной эвтектики α-Fe + Fe_2P. В расплавах железа фосфор образует группировки, близкие по составу к фосфиду Fe_2P. Фосфор выклинивает γ-фазу железа и, наоборот, как бы стабилизирует α-твёрдый раствор.

Источники фосфора. Все сырые материалы, используемые в производстве чугуна, стали и ферросплавов, содержат в той или иной степени фосфор. В железной руде фосфор находится обычно в виде апатита $Ca_3(PO_4)_2$ (другая запись $3CaO\cdot P_2O_5$) и реже в виде вивианита

$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (другая запись $3FeO \cdot P_2O_5 \cdot 8H_2O$). В железных рудах, залегающих на территории России, содержание фосфора редко превышает 0,1 масс. %. Содержание фосфора в коксе в подавляющем большинстве случаев не превышает 0,05 масс. %. Повышенное содержание фосфора (до 0,25–0,30 масс. %) имеют марганцевые руды. Выплавленный из этих руд ферромарганец может содержать до 0,6 % P, что необходимо учитывать при введении ферромарганца в сталь.

Восстановление фосфора. В доменной печи реализуются благоприятные условия восстановления фосфора из его минералов:

$$(3CaO \cdot P_2O_5) + 5C_{кокс} = 2[P] + 3(CaO) + 5\{CO\} - 163\,400 \text{ Дж}; \quad (12.1)$$

$$2(3FeO \cdot P_2O_5) + 16\{CO\} = 3[Fe_2P] + [P] + 16\{CO_2\}. \quad (12.2)$$

Реакции восстановления фосфора являются эндотермическими и требующими большого затрата тепла за счёт повышения расхода кокса. Образующиеся при этих реакциях фосфор и фосфид железа активно растворяются в чугуне.

Термодинамические расчёты и моделирование (Ю.С. Юсфин, Л.А. Популях) показали, что в условиях доменной плавки возможно образование многих газообразных соединений фосфора, наибольшая доля приходится на соединения P_2O_3, P_2, PO, PO_2, PS; вероятность образования токсичного фосфида PH_3 крайне мала. По итогам расчетных и экспериментальных данных определены коэффициенты распределения фосфора между фазами в доменной печи. Для передельного чугуна коэффициент перехода фосфора в чугун составляет $\eta_{чуг}$ = 0,90÷0,94, в газ $\eta_{газ}$ = 0,04÷0,06, в шлак $\eta_{шл}$ = 0,01÷0,02; для литейного чугуна соответственно $\eta_{чуг}$ = 0,90÷0,92, $\eta_{газ}$ = 0,06÷0,08, $\eta_{шл}$ = 0,01÷0,02; для доменного ферромарганца $\eta_{мет}$ = 0,75÷0,80, $\eta_{газ}$ = 0,06÷0,08, $\eta_{шл}$ = 0,03÷0,05. Таким образом, основная доля фосфора шихты переходит в металл. Единственным способом получения чугуна в доменной печи с низким содержанием фосфора является использование чистых по фосфору рудных материалов и кокса.

Влияние фосфора на свойства чугуна. Выплавленный в доменных печах чугун предназначен, в основном (более 95 %), для передела в сталь. Передельный чугун содержит менее 0,15–0,30 % фосфора. Такие чугуны без затруднений перерабатываются в сталь в кислородных конвертерах или дуговых электропечах. При использовании высокофосфористых железных руд получают чугуны с содержанием фосфора 0,5–2,0 %. Переработка высокофосфористых чугунов в сталь требует особых технологий с дополнительной затратой материалов и снижением производительности агрегатов.

В небольших количествах выплавляют высококачественный чугун, маркируемый буквами ПВК (передельный высококачественный коксовый) с пониженным содержанием фосфора (≤ 0,02–0,05 %) и серы (≤ 0,015–0,025 %). При выплавке стали с ограничением содержания фосфора, например, не более 0,005 %, необходимо использовать чистый по фосфору чугун.

В литейных чугунах допускается повышенное содержание фосфора (от 0,08 до 1,2 %). Фосфор придаёт чугуну хрупкость, поэтому отливки ответственного назначения делают из чугуна с низким содержанием фосфора. Высокофосфористые чугуны используют для получения художественного литья в связи с тем, что чугун с высоким содержанием фосфора обладает высокой жидкотекучестью и поэтому хорошо заполняет литейные формы самой сложной конфигурации.

Ковшовая обработка чугуна. Она ставит своей целью снижение в чугуне содержания серы, кремния и фосфора. Обработку чугуна после выпуска из доменной печи ведут в чугуновозных ковшах грушевидного или миксерного типа. Схема процесса ковшовой обработки чугуна приведена на рис. 42.

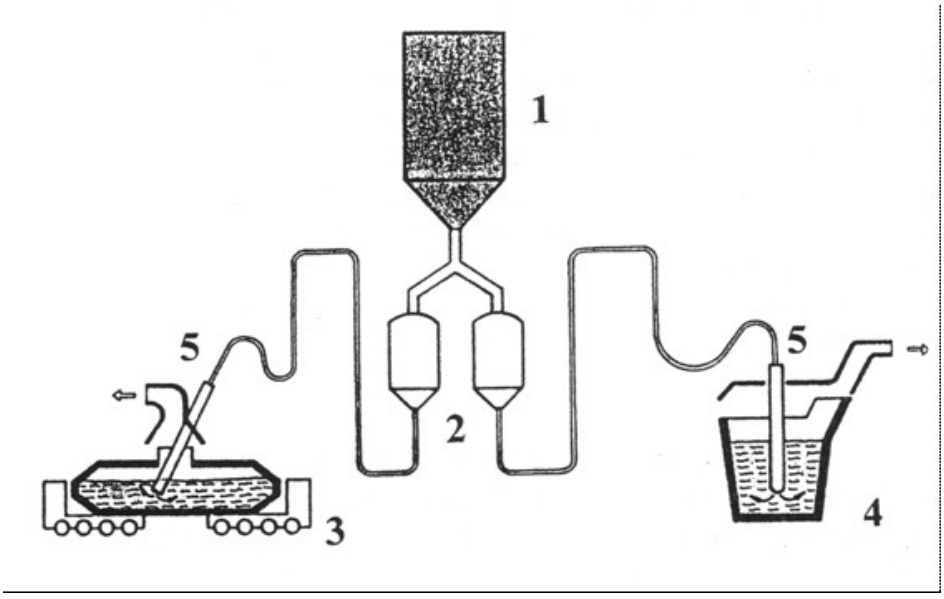


Рис. 42. Схема ковшовой обработки чугуна:
1 – бункер-накопитель; *2* – бункеры-нагнетатели порошкообразных материалов;
3 – ковш миксерного типа; *4* – грушевидный ковш;
5 – фурма для ввода порошкообразных реагентов в жидкий чугун

Удаление фосфора происходит при вдувании в чугун специально приготовленных шлаковых известковорудных смесей:

$$2[P] + 5(FeO) + 3(CaO) = (3CaO \cdot P_2O_5) + 5Fe_ж.$$

При обработке чугуна в ковшах твёрдой содой (Na_2CO_3) путём вдувания происходит удаление кремния, фосфора и серы. Суммарные реакции записываются следующим образом:

$$[Si] + 2Na_2CO_3 = (2Na_2O \cdot SiO_2) + 2\{CO\};$$

$$2[P] + 5Na_2CO_3 = (3Na_2O \cdot P_2O_5) + 2(Na_2O) + 5\{CO\};$$

$$2[S] + Na_2CO_3 = (Na_2S) + \{SO_2\} + \{CO\}.$$

На рис. 43 приведены обобщенные данные японской практики ковшовой обработки чугуна содой.

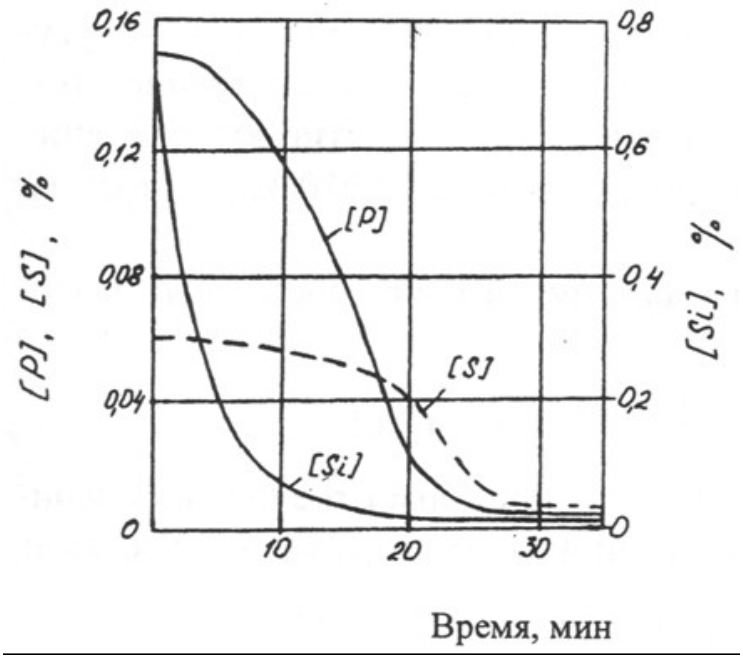


Рис. 43. Изменение содержания примесей в передельном чугуне при обработке (продувке) его содой в ковше миксерного типа вместимостью 300 т (интенсивность продувки 500–800 кг/мин)

Из рисунка видно, что реакции удаления примесей чугуна с помощью соды протекают последовательно: сначала преимущественно удаляется кремний, затем фосфор, сера удаляется в последнюю очередь. Удаление примесей завершается при остаточном содержании каждого из них ≤ 0,005 %, то есть происходит глубокое рафинирование чугуна. Расход соды составляет при этом 50–60 кг/т передельного чугуна. Обязательным условием успешной ковшовой обработки чугуна является скачивание шлака с поверхности металла до и после обработки.

Влияние фосфора на свойства стали. Фосфор отрицательно влияет на многие свойства стали уже при концентрациях более

0,005–0,010 %. При кристаллизации и дальнейшем охлаждении фосфор выпадает из раствора в виде фосфидов, в основном Fe_2P и Mn_2P, в межосных пространствах дендритов или остается внутри зёрен. В результате снижается пластичность металла, особенно ударная вязкость при низких температурах, то есть фосфор вызывает хладноломкость стали (повышает температуру перехода стали в хрупкое состояние). Фосфор совместно с серой и кислородом повышает анизотропию прочностных свойств проката (низкая прочность проката в поперечном направлении по сравнению с прочностью в продольном направлении). Это особенно важно для изделий, работающих в условиях всестороннего растяжения. На диаграмме состояния Fe-P со стороны железа имеется широкая двухфазная область между линиями солидус и ликвидус. Это предопределяет высокую склонность фосфора к перераспределению (ликвации) между твёрдой и жидкой фазами при отвердевании и обусловливает неоднородность (сегрегацию) стального слитка или непрерывнолитой заготовки по химическому составу. Ликвация фосфора усиливается в присутствии серы. Только при суммарной концентрации [S] + [P] < 0,008 % в слитках не обнаруживается заметная сегрегация элементов.

Есть группы марок стали, в которых фосфор является легирующим элементом. Это автоматные стали, в которых для придания хрупкости стружке и получения хорошей поверхности изделия сразу после резца содержание фосфора составляет 0,08–0,15 %, серы 0,08–0,20 % при концентрации углерода 0,08–0,16 %. В атмосферостойкой стали 10ХНДПЮ (П – фосфор) содержание фосфора 0,07–0,17 %. Фосфор для легирования вводят в виде сплава феррофосфор с содержанием фосфора 14–18 % (доменный феррофосфор) или 20–25 % (электротермический феррофосфор). Для упрочнения мягкой стали IF (Interstitial Free, свободной от атомов внедрения в ферритную матрицу), идущей на изготовление кузовов легковых автомобилей, использовали приём повышения концентрации марганца с 0,2 до 1,0 % и фосфора с 0,006 до 0,055 %. Такая сталь при штамповке и последующей сушке лакокрасочного покрытия при температуре 150–200 °С упрочняется за счёт выделения фосфидов марганца и железа и закрепления свободных дислокаций на атомах углерода. Сталь получила название IF с BH-эффектом (Bake Hardening Effect). Повышаются следующие свойства: предел текучести с 145–170 до 265 МПа, временное сопротивление с 280–320 до 390 МПа.

Удаление фосфора в сталеплавильных процессах

Промышленная революция середины 19-го века обусловила появление двух способов массового производства жидкой стали: бессемеровского (1855 г.) и мартеновского (1865 г.). Однако кислые (на базе SiO_2) футеровки агрегатов и кислые шлаки процессов не позволяли удалять из металла серу и фосфор. Железные руды Западной Европы и Англии имели высокое содержание фосфора, и выплавляемые из них чугуны содержали до 2 % фосфора. Для переработки таких чугунов был предложен конвертер с основной смолодоломитовой футеровкой (1879 г., огнеупорные кирпичи изготавливали из обожжённого доломита $CaO \cdot MgO$ с пропиткой обезвоженной каменноугольной смолой), а процесс стали назвать томасовским (все три процесса получили названия по имени их изобретателей Генри Бессемера, Пьера Мартена и Сиднея Томаса). В настоящее время доля мартеновской стали в мировом производстве не превышает 2–3 %, а кислородно-конвертерный процесс полностью вытеснил бессемеровский и томасовский способы производства стали.

В **окислительных** сталеплавильных процессах создаются благоприятные условия для удаления фосфора (и частично серы) из металла. При продувке металла кислородом в конвертерах или дуговых электропечах в условиях основной (на базе периклаза MgO) футеровки происходит окисление железа и других элементов, в частности, фосфора (реакции записаны в молекулярной форме):

$$2Fe_{ж} + \{O_2\} = 2(FeO); \qquad (12.3)$$

$$5(FeO) + 2[P] = (P_2O_5) + 5Fe_{ж}. \qquad (12.4)$$

Высокие температуры металла и шлака в реакционной зоне (до 2300 °С) способствуют быстрому растворению в шлаке введённой извести и связыванию оксида фосфора в прочные соединения трифосфата кальция (при высокой основности шлака возможно образование тетрафосфата кальция):

$$(P_2O_5) + 3(CaO) = 3(CaO) \cdot P_2O_5; \qquad (12.5)$$

$$(P_2O_5) + 4(CaO) = 4(CaO) \cdot P_2O_5. \qquad (12.6)$$

С учётом частичной диссоциации шлака на ионы реакцию окисления фосфора можно в ионной форме представить так:

$$[P] + 4(O^{2-}) + 2{,}5(Fe^{2+}) = 2{,}5Fe_{ж} + (PO_4^{3-}). \qquad (12.7)$$

В сумме реакции (12.4)–(12.6) удаления фосфора записывают следующим образом:

$$5(FeO) + 2[P] + 3(CaO) =$$
$$= 3(CaO)\cdot P_2O_5 + 5Fe_ж + 767\ 300\ Дж/моль. \qquad (12.8)$$

Реакции окисления фосфора идут с выделением тепла, поэтому чрезмерное повышение температуры процесса сдвигает равновесие реакции (12.8) влево, что затрудняет дефосфорацию стали. Характеристикой процесса дефосфорации служит коэффициент распределения фосфора между шлаком и металлом $L_р = (P_2O_5)/ [P]$. Коэффициент распределения $L_р$ в кислородно-конвертерном процессе изменяется от 40 до 120. Другим показателем удаления фосфора служит степень дефосфорации как отношение начального $[P]_н$ содержания фосфора в металле к конечному $[P]_к$: $\eta = [P]_н/[P]_к \approx 5–10$. Условием успешной дефосфорации стали в окислительных процессах является высокая окисленность шлака [высокая концентрация (FeO) ≥ 18–25 %], высокая основность шлака 2,5–5 и умеренные температуры. Температурный фактор двойственен. С одной стороны, повышение температуры способствует быстрому образованию высокоосновного высокоокисленного шлака, что благоприятствует дефосфорации, с другой стороны, повышение температуры сдвигает равновесие реакции (12.8) в левую сторону, что препятствует дефосфорации.

Технология переработки высокофосфористых чугунов в кислородных конвертерах включает промежуточное скачивание из конвертера шлака и присадку новой порции извести для образования нового шлака. При этом стремятся, чтобы в первичном шлаке концентрация оксида фосфора P_2O_5 составляла 15–25 %. Такой шлак можно использовать как удобрение в сельском хозяйстве (фосфатшлак). Однако такая технология увеличивает материальные и энергетические затраты и на треть снижает производительность конвертеров. Поэтому заводы Западной Европы для выплавки чугуна используют не собственные руды, а малофосфористые руды Бразилии, Мавритании и Австралии, доставляемые гигантскими сухогрузами в порт Роттердам и развозимые дальше к потребителям судами меньшей вместимости (плоды глобализации!).

При выплавке некоторых марок стали, например, хромоникелевых типа 08Х18Н10 или высокомарганцовистых типа 110Г13Л и др., не удаётся создать подходящие окислительные условия для удаления фосфора без существенных потерь хрома или марганца. Имеется теоретическая возможность частичного удаления фосфора в

восстановительных условиях (работы В.А. Григоряна, А.Я. Стомахина, А.Е. Сёмина с сотр.) за счёт перевода его в фосфиды AlP, Ca_3P_2, Mg_3P_2 (флюсовая дефосфорация) или в газовую фазу (PH_3, $P_{2(г)}$ и др.). Заметный переход фосфора из металла в шлак в восстановительных условиях может быть обеспечен при весьма низком окислительном потенциале системы P_{O_2} порядка 10^{-17}–10^{-20} атм (10^{-12}–10^{-17} Па). Такие значения P_{O_2} достигаются при добавках в сталь более 10 % алюминия или в присутствии твёрдого углерода (графита).

Примером флюсовой дефосфорации может служить обработка легированного расплава карбидом кальция:

$$3CaC_2 + 2[P] = Ca_3P_{2(тв)} + 6[C].$$

Обработку необходимо вести быстро, чтобы избежать повышения концентрации углерода в металле. Газовую дефосфорацию ведут в две стадии: на первой фосфор металлического расплава переводят в шлаковую фазу в виде (P_2O_5), во второй осуществляют восстановление (P_2O_5) твёрдым углеродом (графитом) до газообразного двухатомного фосфора $P_{2(г)}$:

$$2[P] + 5[O] = (P_2O_5),$$

$$(P_2O_5) + C_{(гр)} = \{P_2\} + \{CO\}.$$

В промышленности восстановительная дефосфорация стали, к сожалению, ещё не реализована.

Фосфор в виде радиоактивного изотопа P^{32} нашёл применение для анализа металлургических процессов, в частности, для исследования процесса кристаллизации стали в изложницах и при непрерывной разливке.

Мышьяк $As^{33}_{74,92}$, сурьма $Sb^{51}_{121,75}$, висмут $Bi^{83}_{208,98}$ находятся в подгруппе VA, имеют степени окисления –3, +3 и +5. Содержание в земной коре этих элементов составляет: As $1{,}7\cdot10^{-4}$ %, Sb $5\cdot10^{-5}$ %, Bi $2\cdot10^{-5}$ %. Плотности элементов, кг/м^3: As 5730, Sb 6690, Bi 19840. Температуры плавления и кипения (через косую черту), ^oC: As 817/1612; Sb 631/1625; Bi 272/1557; давление пара при 600 ^oC, Па: As $6{,}7\cdot10^3$; Sb 1,65; Bi $4{,}82\cdot10^{-2}$. Чистые элементы имеют в кристаллическом состоянии ковалентную связь, кристаллы построены из слоёв. Чистые элементы и их сплавы относятся к полупроводниковым материалам.

Элементы As, Sb, Bi оказывают резко отрицательное влияние на свойства стали. Их содержание в качественных сталях ограничивают тысячными долями процентов: As < 0,005 %, Sb < 0,002 %. Мышьяк

содержится в некоторых железных рудах [месторождения Керченское и Аятское (Северный Казахстан)]. При обжиге и агломерации концентратов железных руд происходит частичное (около 20 %) удаление мышьяка. При доменной плавке мышьяк перераспределяется между фазами. Коэффициент распределения мышьяка (по данным Ю.С. Юсфина с сотр.): в чугун $\eta_{чуг}$ = 0,6–0,7; в шлак $\eta_{шл}$ = 0,01–0,015; в газ $\eta_{газ}$ = 0,2–0,3. При переделе чугуна и стального лома мышьяк почти полностью переходит в сталь.

Источниками As, Sb, Bi является, в основном, стальной лом, в частности, отходы электронной техники. Поэтому недопустимо попадание в шихту этих отходов. Первородные материалы (доменный чугун, прямовосстановленное железо ПВЖ) содержат весьма низкие концентрации этих элементов.

Диаграммы состояния Fe–As и Fe–Sb в области «железного угла» в значительной степени подобны. Мышьяк и сурьма выклинивают узкую область γ-Fe, стабилизируют неширокую область α-Fe и образуют длинную и широкую область кристаллизации между линиями ликвидус и солидус. Это предопределяет развитие ликвационных процессов при отвердевании, скопление примесей перед фронтом кристаллизации и возникновение сегрегации элементов в слитке или непрерывнолитой заготовке. Отрицательное влияние усугубляется существованием низкотемпературных эвтектик. В системе Fe–As со стороны железа имеется при 845 °С эвтектика *Ж* = α-Fe + Fe_2As, а в системе Fe–Sb при 996 °С – эвтектика *Ж* = α-Fe + FeSb. Выпадение эвтектики по границам зерен при столь низких температурах предопределяет возможность образования внутренних трещин при кристаллизации и красноломкости стали при температурах прокатки или ковки. Мышьяк и сурьма снижают ударную вязкость при отрицательных температурах. Сурьма оказывает наиболее сильное отрицательное влияние на свойства стали. О.Б. Исаевым с сотр. предложен эмпирический критерий $C_м$ в виде суммы концентраций примесей цветных металлов для определения их отрицательного влияния на качество непрерывнолитых заготовок из высокопрочных марганцовистых сталей:

$$C_м = \%\ Sb + 0{,}75\ \%\ Pb + 0{,}50\ \%\ Sn + 0{,}10\ \%\ Zn.$$

Для получения высокого качества непрерывнолитых заготовок критерий $C_м$ не должен превышать 0,0012 %.

Висмут не растворим ни в жидком, ни в твёрдом железе. При кристаллизации он сильно ликвирует и скапливается в центре слит-

ков или непрерывнолитых заготовок. Висмут локализуется по границам зёрен. Уже при содержании висмута 0,002–0,005 масс. % сталь легко разрушается при горячей обработке давлением. Есть опыт микролегирования стали 12Х18Н10Т висмутом с целью повышения её обрабатываемости резанием.

12.2. Элементы подгруппы VБ

Ванадий $V^{23}_{50,94}$, содержание в земной коре $1,5 \cdot 10^{-2}$ масс. %; это довольно распространённый, но рассеянный в породах и минералах элемент. Плотность ванадия 6100 кг/м^3, температуры плавления и кипения 1917 и 3392 °С соответственно, давление пара при 1523 °С равно $8,2 \cdot 10^{-3}$ Па. Степени окисления +2, +3, +4 и +5, последняя +5 наиболее характерна. Ванадий образует в железе непрерывный ряд жидких и твёрдых растворов. Линия ликвидус имеет точку минимума при 31 масс. % V и 1468 °С.

Ванадий используют как легирующий и микролегирующий элемент при выплавке трубных, быстрорежущих, инструментальных, хладностойких конструкционных сталей. При легировании ванадием до 0,15–0,25 % резко повышается прочность, вязкость, сопротивление усталости и износостойкость сталей. Ванадий является одновременно раскислителем и карбонитридообразующим элементом. По раскислительной способности ванадий занимает промежуточное положение между марганцем и кремнием (рис. 31). Прочные и тугоплавкие карбиды и нитриды выделяются из жидкого металла в виде мелких неметаллических включений, служащих центрами кристаллизации металла, а потому способствующих измельчению зерна стали. Применяют ванадий и для легирования чугуна. Он предотвращает графитизацию, стабилизирует цементит и значительно увеличивает глубину отбела чугуна, одновременно повышая его ударную вязкость.

В России основной базой для производства оксида ванадия, металлического ванадия и его сплавов является Качканарское месторождение железных руд титаномагнетитов с ванадием $(Fe, V, Ti)_3O_4$. Руды содержат (масс. %): 16 – 18 Fe; 0,1–0,2 V_2O_5. Руды после добычи дробят, измельчают и подвергают многократному магнитному обогащению. После обогащения концентраты содержат 60–62 % Fe, 0,5 % V_2O_5 и 2,5 % TiO_2. Концентраты агломерируют или окатывают. В доменной печи ванадий из рудных материалов восстанавливается на 81–83 %. Для более полного перехода ванадия в чугун процесс ведут при

1300–1350 °С и основности шлака $B = CaO/SiO_2 = 0,8 \div 0,9$. В результате получают чугун, содержащий 0,45 % V, 0,25 % Ti и 0,1–0,35 % Si. Ванадиевый чугун перерабатывают в кислородных конвертерах дуплекс-процессом. На первой стадии ванадий чугуна путём окисления до V_2O_5 переводят в шлак с получением металлического полупродукта с содержанием углерода около 3,5 %. Полупродукт уже в другом конвертере перерабатывают в сталь. Ванадиевый конвертерный шлак, содержащий 12–24 % V_2O_5, идет на химический передел для производства чистого оксида ванадия или непосредственно для выплавки сплавов с ванадием.

Конвертерный ванадиевый шлак можно использовать для прямого легирования стали, минуя присадку дорогого феррованадия в ковш при выпуске. Такой опыт имеется при выплавке рельсовой стали в дуговых электропечах. Восстановителями оксидов ванадия могут выступать марганец, кремний и углерод, растворенные в стали. Ванадиевый шлак в смеси с известью и плавиковым шпатом вводили в дуговую печь после скачивания окислительного шлака. После присадки ванадиевого шлака шлак раскисляли присадками порошка кокса, дроблёного ферросилиция и гранулированного алюминия. Такая технология обеспечивала устойчивое восстановление ванадия из шлака до требуемых концентраций в стали 0,04 %. Недостатком процесса прямого легирования являются дополнительные затраты времени на скачивание окислительного шлака и наводку нового восстановительного шлака и связанное с этим снижение производительности агрегата.

Ниобий $Nb^{41}_{92,91}$ и **тантал $Ta^{73}_{180,95}$** – рассеянные элементы. Распространённость элементов в земной коре Nb $1 \cdot 10^{-3}$ и Ta $2 \cdot 10^{-4}$ масс. %. Элементы имеют высокие плотности (8570 и 16 600 кг/м^3), температуры плавления (2469 и 2997 °С) и кипения (4842 и 5287 °С, соответственно), низкие давления пара. Элементы имеют много схожих свойств. При обычной температуре Nb и Ta устойчивы на воздухе, выше 500 °С происходит быстрое окисление с образованием оксидов Nb_2O_5 и Ta_2O_5. Элементы образуют гидриды NbH и TaH, нитриды NbN и TaN, которые плавятся соответственно при 2300 и 3087 °С, и твёрдые и тугоплавкие карбиды NbC и TaC (температуры плавления 3500 и 3880 °С). Элементы образуют также бориды и силициды. Металлы обладают высокой коррозионной стойкостью, устойчивостью против действия кислот, меньшей устойчивостью против действия щелочей. Элемент тантал назван по имени лидийского царя греческой

мифологии Тантала, приговоренного верховным богом Зевсом к вечным мукам голода и жажды («танталовы муки»). Элемент ниобий назван в честь Ниобы, несчастной дочери царя Тантала, которая окаменела от горя после убийства стрелами её 12 детей. Основное количество произведенного тантала используют в электровакуумной технике и производстве электролитических конденсаторов. Ниобий преимущественно потребляется в чёрной металлургии в виде сплава ферониобия с содержанием ниобия около 65 %.

Диаграммы состояния Fe–Nb и Fe–Ta в значительной степени подобны и характеризуются низкой растворимостью элементов в твёрдом железе. В сплавах Fe–Nb при 960 °C протекает перитектоидная реакция γ-Fe + ε (интерметаллид Fe_2Nb) = α-Fe; растворимость ниобия в α-Fe при этой температуре равна 0,72 ат. % (1,19 масс. %). В сплавах Fe–Ta при 965 °C протекает перитектоидная реакция γ-Fe + ε (интерметаллид Fe_2Ta) = α-Fe; растворимость тантала в α-Fe при этой температуре равна 0,71 ат. % (2,26 масс. %).

Ниобий, подобно ванадию и хрому, является слабым раскислителем. Обычно ниобий используют как микролегирующий карбонитридообразующий элемент для улучшения свойств стали (часто совместно с ванадием и титаном). Ниобием микролегируют многие марки конструкционных и трубных сталей. Ниобий увеличивает вязкость, свариваемость и жаропрочность стали. В коррозионно-стойкие хромоникелевые стали и в стали типа IF (с ферритной матрицей, свободной от атомов внедрения) ниобий (совместно с титаном) вводят с целью связывания углерода в прочные карбиды. В этом случае необходимую концентрацию ниобия рассчитывают по содержанию углерода.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие элементы входят в подгруппы VA и VБ Периодической системы элементов Д.И. Менделеева?
2. Какова степень окисления элементов и их распространённость в земной коре?
3. Каковы свойства фосфора, каковы источники фосфора в процессах металлургии чёрных металлов?
4. Как влияет фосфор на свойства чугуна и стали?
5. Как ведёт себя фосфор в доменной печи и в окислительных сталеплавильных процессах? Каковы условия успешной дефосфорации стали?
6. В чём заключается ковшовая обработка, какие процессы протекают при вдувании в расплавленный чугун соды?

7. Возможна ли дефосфорация стали в восстановительных условиях?

8. Какими свойствами обладают мышьяк, сурьма и висмут, каково их влияние на свойства стали?

9. Какими свойствами обладает ванадий, какова его раскислительная способность, каково влияние на свойства стали?

10. В чём заключается карбонитридное упрочнение стали при введении ванадия и ниобия?

11. В каких рудах содержится ванадий и какова технология переработки этих руд на оксид ванадия V_2O_5?

12. Каковы свойства ниобия и тантала и какова возможность их применения при раскислении и модифицировании стали?

13. Какова растворимость ниобия и тантала в жидкой и твёрдой стали?

Литература для самостоятельного изучения: [1, 2, 4, 5, 6, 7, 12, 13, 14, 15, 17, 19].

13. ЭЛЕМЕНТЫ ШЕСТОЙ ГРУППЫ

Ключевые слова: кислород, сера, селен, теллур, хром, молибден, вольфрам, легирование, раскисление, модифицирование, рафинирование.

13.1. Элементы подгруппы VIA

Кислород $O^{8}_{15,9994}$. Кислород является важнейшим участником производства чугуна, прямовосстановленного железа (ПВЖ) и стали. Его свойства и участие в технологических процессах подробно рассмотрены в разделе 5, поэтому здесь он не рассматривается.

Сера $S^{16}_{32,06}$ сопровождает производство чёрных металлов от минерального сырья до получения готового металла. Распространённость серы в земной коре составляет $5\cdot10^{-2}$ масс. %, плотность 2210 кг/м^3, температуры плавления 119 и кипения 444 ^{o}C, давление пара при 450 ^{o}C равно $7{,}8\cdot10^4$ Па.

Источники серы. Сера входит в состав руд обычно в виде пирита FeS_2 (реже в виде пирротина FeS), гипса $CaSO_4\cdot2H_2O$ и барита $BaSO_4$. Содержание серы в коксе изменяется в пределах 0,5–2 масс. % и зависит от содержания серы в коксуемых углях. Сера в углях бывает трёх типов – пиритная, сульфатная и органическая. Органическая сера во многих углях является преобладающей. При обогащении углей и коксовании в той или иной степени удаляется лишь пиритная и сульфатная сера; поэтому, чем выше содержание органической серы в углях, тем более сернистым будет получаться кокс.

Поведение серы при агломерации и в доменном процессе. При агломерации железных концентратов происходит удаление серы. Пирит окисляется по нескольким реакциям, одна из них

$$3FeS_2 + 8\{O_2\} = Fe_3O_4 + 6\{SO_2\}.$$

Гипс и барит разлагаются при 1200–1400 ^{o}C по реакциям:

$$CaSO_4 = CaO + \{SO_3\};$$

$$BaSO_4 = BaO + \{SO_3\}.$$

В процессе агломерации выгорает 90–98 масс. % сульфидной серы, а сульфатной 60–70 масс. %.

При доменной плавке сера агломерата и окатышей переходит в шлаковую фазу, а основная часть серы кокса газифицируется – переходит в газовую фазу частично из твёрдого кокса (улетучивается) и частично при его сгорании у фурм. Примерно 5–10 % общего содер-

жания серы шихты уносится из печи доменным газом. Остальная сера распределяется между металлом и шлаком по реакции

$$[S] + Fe + (CaO) = (CaS) + (FeO).$$

Полноту протекания реакции характеризует коэффициент распределения серы между шлаком и металлом L_S = (S)/[S], где (S) и [S] – содержание серы соответственно в шлаке и металле, масс. %. Более полному удалению серы способствует повышение основности шлака B = %(CaO)/%(SiO_2), т.е. содержания в нём CaO, и снижение содержания FeO, а также повышение температуры в горне. При выплавке передельных чугунов значения коэффициента распределения серы L_S при основности шлака 1 и более равны 30–70, а содержание серы в чугуне составляет 0,015–0,05 масс. %. На многих заводах для снижения концентрации серы обязательной операцией является обработка чугуна в ковшах различными реагентами (рис. 42).

Ковшовая десульфурация чугуна. До 70-х годов прошлого столетия процессы ковшовой десульфурации чугуна базировались на использовании таких реагентов, как обжжённая известь, карбид кальция, кальцинированная сода и различные композиции на их основе (рис. 42 и 43). Эти процессы обладают рядом существенных недостатков – значительный расход реагентов 6–20 кг/т чугуна, большое количество образующегося шлака, который в дальнейшем необходимо убирать, значительные потери чугуна в виде корольков в шлаке, ограниченные возможности по глубине десульфурации, большая длительность процесса, отрицательное влияние на природу, большие затраты на процесс. Эти недостатки были преодолены при использовании для десульфурации чугуна магния. Технология и автоматизированное оборудование были разработаны и внедрены на металлургических комбинатах Украины, России, Финляндии, Китая специалистами школы проф. Н.А. Вороновой. Зернистый или гранулированный магний в частицах 0,5–1,6 мм вдувают в струе азота или аргона в чугун, находящийся в чугуновозных или заливочных (для заливки чугуна в конвертер) ковшах с массой металла 65–350 т (рис. 44) через фурму с испарительной (*а*) или без испарительной камеры (*б*).

При вдувании обеспечиваются условия рассредоточенного испарения всего магния у дна ковша с последующим активным (более 80 % от вводимого) насыщением магнием рафинируемого чугуна. При удельном расходе магния 0,33–0,63 кг/т металла содержание серы в чугуне снижается в среднем с 0,027–0,040 % до 0,002–0,008 %. Степень десульфурации $\eta = ([S]_{кон}/[S]_{нач})\cdot 100$ составляет 76–93 %. При

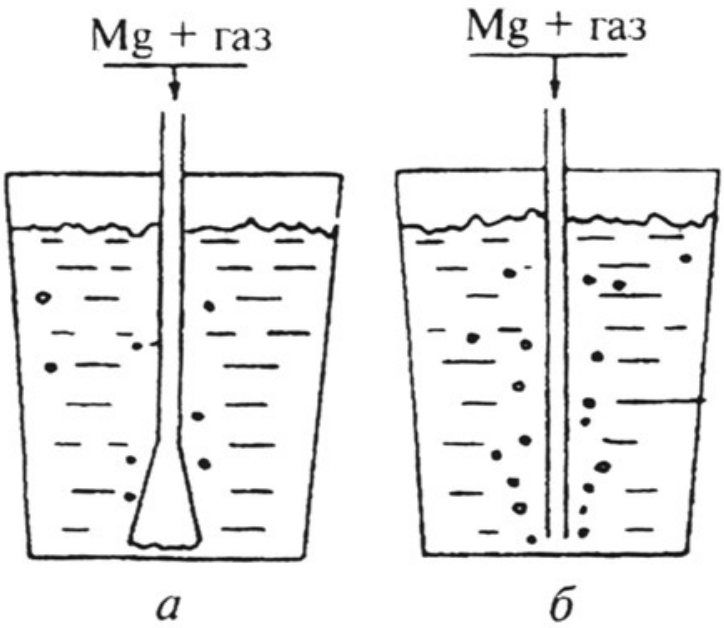


Рис. 44. Принципиальная схема вдувания зернистого (гранулированного) магния в ковш с жидким чугуном через фурму:
а – с испарительной камерой на выходе (глубина расплава в ковше > 2,6–2,7 м);
б – без испарительной камеры (глубина расплава в ковше > 2,7–2,8 м)

вдувании магния протекают реакции испарения и растворения магния, взаимодействия с растворенными в чугуне кислородом и серой:

$$Mg_{тв} = \{Mg\}; \quad \{Mg\} = [Mg]; \quad \{Mg\} + [S] = (MgS);$$

$$[Mg] + [S] = (MgS); \quad [Mg] + [O] = (MgO).$$

При вдувании магния возникают две зоны реагирования: первая – внизу у фурмы преобладают испарение и растворение магния, вторая – во второй половине высоты ковша взаимодействие растворенного магния и его пара с серой чугуна. Технология обеспечивает гарантированные условия невозврата (ресульфурации) серы из шлака в чугун даже при достижении содержания серы в чугуне 0,001–0,002 масс. %.

Влияние серы на качество стали. Во всех сталях всегда в том или ином количестве присутствует сера. Она оказывает заметное влияние на свойства металла, в основном, отрицательное. Её высокое содержание в стали вызывает красноломкость – потерю прочности стали при температурах ≈ 1100 °С, т. е. при температурах прокатки. Сера снижает пластичность и ударную вязкость стали в твёрдом состоянии, её коррозионную стойкость. Сера повышает анизотропию свойств стали (различие свойств вдоль и поперёк направления деформации), что особенно важно для толстого листа для труб магистральных газо- и нефтепроводов, для платформ, работающих на морском шельфе. В сталях обычного качества содержание серы ограничивают

верхним пределом в 0,040–0,045 %, в сталях высокого качества и ответственного назначения содержание серы должно быть менее 0,025 % и даже менее 0,005 %. Сера благоприятно влияет на обрабатываемость стали резанием. Автомобильные предприятия часто заказывают легированные стали, предназначенные для обработки резанием, с повышенным содержанием серы до 0,050–0,060 %. В этом случае содержание серы в стали регулируют путем введения порошкообразного пирита FeS_2, заключённого в пустотелую стальную проволоку, в процессах ковшовой металлургии. Стали, используемые для обработки резанием на станках-автоматах при изготовлении крепёжных изделий (метизов), так называемые автоматные стали, имеют повышенную – до 0,15–0,25 % – концентрацию серы и до 0,50 % фосфора.

На диаграмме состояния системы железо–сера имеется химическое соединение сульфида железа FeS и чётко выраженная эвтектика с содержанием серы 31,09 масс. % и температурой эвтектической точки при 988 °С. Максимальная растворимость серы в δ-Fe при 1365 °С равна 0,18 %, а в γ-Fe при этой температуре – 0,05 %. При температуре 988 °С растворимость серы в γ-Fe равна 0,013 %. Растворимость серы в α-Fe при температуре 913 °С равна 0,005 %.

Подробное рассмотрение процесса кристаллизации сплава Fe–S с разной концентрацией серы свидетельствует о том, что даже низкие концентрации серы в сплаве (менее предела растворимости серы в кристаллах γ-Fe, равного при 1365 °С 0,05 %) приводят к образованию легкоплавкой при 988 °С эвтектики по реакции (*Ж* – расплав эвтектического состава, цифры у символов – содержание серы, масс. %):

$$Ж_{31,09} \rightarrow \gamma\text{-}Fe_{0,013} + FeS$$

с выделением сульфида железа по границам уже образовавшихся кристаллов γ-Fe. Количество выделившегося сульфида железа зависит от концентрации серы в сплаве (расчёт масс кристаллов γ-Fe и сульфида железа FeS ведут по правилу рычага). Присутствие в сплаве третьих элементов (марганца, РЗМ и др.), имеющих высокое сродство к сере, изменяет картину кристаллизации и подавляет выделение сульфида железа по границам кристаллов. Для успешной непрерывной разливки сталей с получением непрерывнолитых заготовок высокого качества рекомендовано иметь концентрацию серы не выше 0,020 % при отношении концентраций марганца к сере Mn/S более 50.

В зависимости от состава и степени раскисления в стали могут образовываться сульфиды трёх типов (по Симсу и Далю, цитируется по [15]).

I тип – мелкие глобулярные сульфиды и оксисульфиды, которые выделяются в междуветвиях дендритов аустенита. Такой тип включений характерен для сталей, содержащих малые количества алюминия.

II тип – эвтектические плёночные сульфиды, приводящие к резкому ослаблению межкристаллитных связей и существенному снижению пластических и вязких свойств стали. Такие включения образуются при «критических» концентрациях алюминия в стали. Точные границы этих концентраций зависят от конкретного химического состава стали. Чтобы предотвратить образование таких дендритов, необходимо обеспечить концентрацию марганца ≥ 0,5–0,6 % и введение десульфурирующих элементов.

III тип – сравнительно крупные огранённые, коралловидные и дендритные сульфиды. Они в меньшей степени снижают качество стали, чем включения II типа, но всё же в большей степени ухудшают свойства металла, чем включения I типа.

Поведение серы в сталеплавильных процессах. В сталеплавильных процессах сера взаимодействует с основными шлаками по реакции (в записи в рамках молекулярной теории):

$$[Fe] + [S] + (CaO) = (CaS) + (FeO). \qquad (13.1)$$

В рамках ионной теории реакцию записывают следующим образом:

$$[S] + (O^{2-}) = (S^{2-}) + [O]. \qquad (13.2)$$

Константа равновесия реакции (13.1) равна:

$$K_S = a_{(S)} \cdot a_{(FeO)} / (a_{[S]} \cdot a_{(CaO)}) = (S) \cdot \gamma_{(S)} \cdot a_{(FeO)} / ([S] \cdot f_{[S]} \cdot a_{(CaO)}), \qquad (13.3)$$

где (S) и [S] – концентрации серы в шлаке и металле; $\gamma_{(S)}$ и $f_{[S]}$ – коэффициенты активности серы в шлаке и металле; $a_{(CaO)}$ и $a_{(FeO)}$ – активности CaO и FeO в шлаке.

Так как (S)/[S] = L_S, то

$$L_S = K_S \cdot (a_{(CaO)} / (a_{(FeO)} \cdot f_{[S]} / \gamma_{(S)}), \qquad (13.4)$$

где L_S – равновесный коэффициент распределения серы между шлаком и металлом, характеризующий полноту перехода серы из металла в шлак.

В сталеплавильных процессах и процессах ковшовой металлургии могут создаваться как окислительные, так и восстановительные условия. В окислительных процессах (конвертерное, электросталеплавильное и мартеновское производства) при высокой активности

оксидов железа в шлаке $a_{(FeO)}$ коэффициент распределения серы L_S, несмотря на высокую основность шлака (высокую активность оксида кальция $a_{(CaO)}$), не превышает 5–7. В восстановительный период электроплавки L_S достигает 20–60.

В современных сталеплавильных процессах с высокой производительностью удаление серы из металла осуществляют вне сталеплавильного агрегата, отдавая последнему роль выплавки металлического расплава необходимого состава ([C], [P]) и температуры. Наилучшие условия для десульфурации создаются в агрегате ковш-печь (рис. 45), позволяющем осуществлять нагрев металла электрическими дугами и продувку расплава аргоном, наводить на зеркале металла в ковше шлак желаемого состава, раскислять металл, тонко регулировать состав и температуру стали, обеспечивать достижение её микрооднородного и микроравновесного состояния.

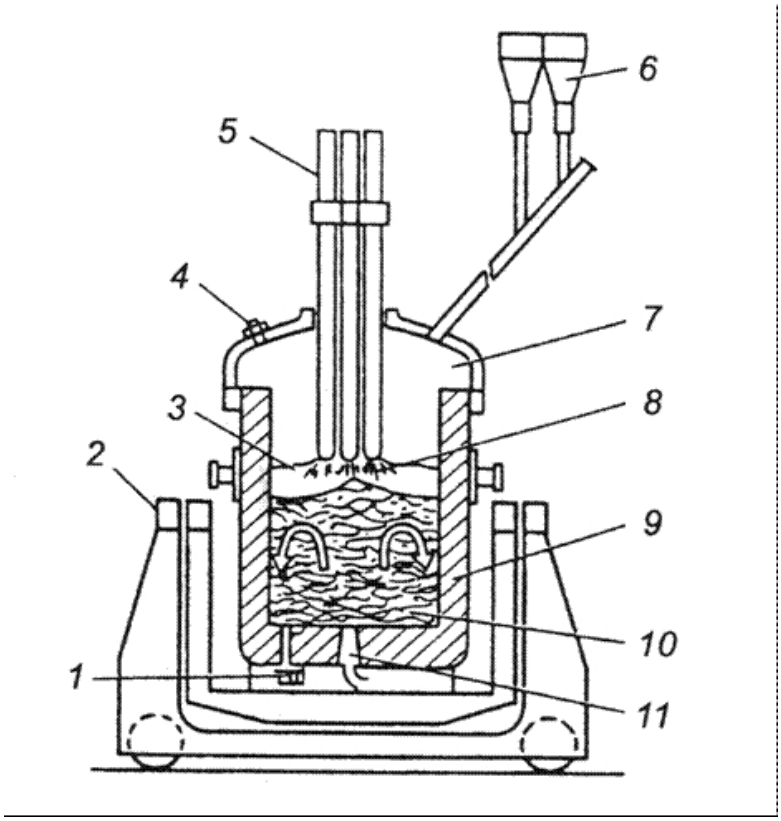


Рис. 45. Схема агрегата ковш-печь:
1 – шиберный затвор; *2* – сталевоз; *3* – основной шлак; *4* – камера наблюдения; *5* – электроды; *6* – бункеры для хранения легирующих добавок; *7* – инертная атмосфера под сводом агрегата; *8* – нагрев погружённой дугой; *9* – сталеразливочный ковш; *10* – расплавленная сталь; *11* – пористая пробка для вдувания аргона

Более быстрое шлакообразование достигается при вдувании в агрегат ковш-печь извести фракции 0–10 мм по сравнению с присадкой кусковой извести. В условиях глубокого раскисления металла алюминием и кремнием, создания под сводом агрегата атмосферы из аргона за счёт вытеснения воздуха реакцию удаления серы записывают следующим образом:

$$^{2}/_{3}[Al] + [S] + (CaO) = (CaS) + {}^{1}/_{3}(Al_2O_3). \qquad (13.5)$$

Для такого процесса рекомендован состав шлака (% по массе): 58–62 CaO, 8–10 SiO_2, 6–8 MgO, 20–25 Al_2O_3, < 0,5 FeO, < 0,15 MnO.

Для сталей, раскисленных кремнием без алюминия, реакцию десульфурации записывают следующим образом:

$$[Si] + 2[S] + 2(CaO) = 2(CaS) + (SiO_2). \qquad (13.6)$$

Для такого процесса рекомендован состав шлака (% по массе): 58–62 CaO, 8–10 SiO_2, 6–8 MgO, 5–8 Al_2O_3, < 0,5 FeO, < 0,15 MnO, 5–10 CaF_2.

Коэффицинт распределения серы L_S при обработке стали в агрегате ковш-печь может превышать значение 120 при остаточной концентрации серы ≤ 0,001–0,003 масс. %. Фактически это предельные концентрации при шлаковой обработке стали в агрегате ковш-печь.

Селен $Se^{34}_{78,96}$ и **теллур $Te^{52}_{127,6}$**. Селен и теллур являются рассеянными элементами, их содержание в земной коре составляет $8\cdot10^{-5}$ и $1\cdot10^{-7}$ масс. %, соответственно. Плотность селена 4790 кг/м^3, плотность теллура 6250 кг/м^3, давление пара селена при 450 ^{o}C равно $1{,}35\cdot10^3$ Па, теллура при 650 ^{o}C $1{,}32\cdot10^3$ Па, температуры плавления и кипения (через косую черту) равны, ^{o}C: Se 217/657; Te 450/1012. Степени окисления элементов –2, +4 и +6. В ряду S–Se–Te усиливаются металлические свойства. Если сера – диэлектрик, то селен и теллур имеют как неметаллические, так и полупроводниковые и металлические модификации.

Диаграммы состояния Fe-Se и Fe-Te в значительной степени подобны. Элементы Se и Te практически не растворимы в твёрдом железе. Со стороны «железного» угла имеет место расслоение сплавов на две жидкости. Монотектические реакции протекают при температурах 961 и 914 ^{o}C соответственно. Между элементами и железом образуются β-фазы $Fe_{1,04}Se$ и $FeTe_{0,9}$. При кристаллизации стали элементы сильно ликвируют и скапливаются по границам зёрен в виде фаз с низкой температурой плавления, обусловливая красноломкость при температурах прокатки. Допустимая концентрация этих элемен-

тов в стали не должна превышать тысячных долей процента. Селен и теллур являются химическими аналогами серы и могут входить в состав автоматных высоколегированных, например, коррозионо-стойких сталей.

Теллур в виде «Теллура технического» по ГОСТ 17614-80 Е (99,9–96,0 % Te) добавляют в краску для окраски форм при чугунном литье. Это способствует отбелу поверхности отливки.

Селен, теллур и их соединения очень ядовиты.

13.2. Элементы подгруппы VIБ

Элементы подгруппы VIБ **хром, молибден, вольфрам** будут рассмотрены далее в разделе, посвящённом легирующим элементам.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие элементы входят в подгруппы VIA и VIБ Периодической системы элементов Д.И. Менделеева?
2. Какова степень окисления элементов и их распространённость в земной коре?
3. Каковы свойства серы, каковы источники серы в процессах металлургии чёрных металлов?
4. Как влияет сера на свойства чугуна и стали?
5. Как ведёт себя сера при агломерации и в доменной печи и в сталеплавильных процессах? Каковы условия успешной десульфурации стали?
6. В чём заключается ковшовая десульфурация чугуна, какие реагенты используют для этого?
7. Какие фазы выделяются при кристаллизации сплавов Fe-S?
8. Какие типы сульфидов образуются в стали?
9. В чём заключается обработка стали в агрегате ковш-печь, какие реакции протекают при этом?
10. Каково участие селена и теллура в сталеплавильных процессах?
11. Каково влияние селена и теллура на свойства стали?

Литература для самостоятельного изучения: [1, 2, 4, 5, 6, 7, 11, 12, 13, 14, 15, 19].

14. ЭЛЕМЕНТЫ СЕДЬМОЙ ГРУППЫ

Ключевые слова: фтор, хлор, бром, йод, семейство галогенов, марганец, технеций, рений.

14.1. Элементы подгруппы VIIA

Элементы **фтор** $F^{9}_{18,998}$, **хлор** $Cl^{17}_{35,453}$, **бром** $Br^{35}_{79,904}$, **йод** $I^{53}_{126,9045}$ образуют семейство галогенов. В чистом виде эти элементы в металлургии чёрных металлов не используются.

Фтор – светло-жёлтый газ с резким очень неприятным запахом. Фтор и его соединения сильно ядовиты (исключение составляют CF_4, SF_6, CaF_2 и некоторые другие химически инертные вещества). Фтор в виде соединения с кальцием CaF_2 (флюорит, плавиковый шпат) нашёл применение в сталеплавильном производстве как шлакообразующая добавка, позволяющая при данном составе шлака снизить температуру его плавления, вязкость и ускорить растворение извести. Плавиковый шпат используют как флюсующую добавку в начальный период конвертерной плавки. В рафинировочном процессе электрошлакового переплава наибольшее распространение получил шлак АНФ-6, состоящий из 70 % CaF_2 и 30 % Al_2O_3. Этот шлак обеспечивает минимальный расход электроэнергии, обладает высокой обессеривающей способностью, хорошо адсорбирует оксидные включения при переплаве расходуемых электродов. Плавиковый шпат используют в алюминиевой промышленности для производства криолита Na_3AlF_6 ($3NaF{\cdot}AlF_3$), в расплаве которого растворяется глинозем Al_2O_3. Криолит с растворенным глиноземом образует электролит состава, масс. %: Na_3AlF_6 75–90, AlF_3 5–12, MgF_2 2–5, CaF_2 2–4, Al_2O_3 2–10, при пропускании через который постоянного тока напряжением 4–4,3 В при удельной плотности тока на аноде 0,65–1,0 А/см^2 происходит выделение алюминия на катоде по реакции $2Al^{3+} + 6e = 2Al$. На аноде выделяется кислород, взаимодействующий с углеродом анода: $3O^{2-} - 6e + 3C = 3CO$. На 1 т алюминия расходуется 14–16 МВт·ч электроэнергии, 0,5–0,6 т анодной массы, ≈ 1,95 т глинозёма, ≈ 25 кг криолита и 25 кг фтористого алюминия AlF_3.

Хлор – зеленовато-желтый газ с резким запахом. Ядовит. Хлор встречается в виде выделяющихся из морской воды хлористых соединений NaCl, KCl, $KCl{\cdot}MgCl_2{\cdot}6H_2O$. Хлористый натрий NaCl и хлористый барий $BaCl_2$ в расплавленном состоянии используют в закалоч-

ных ваннах. NaCl и особенно KCl используют в литейном производстве для рафинирования алюминия и его сплавов.

Бром – красно-бурая тяжёлая жидкость. **Йод** – чёрные металлически блестящие кристаллы.

Хлор и йод необходимы для жизнедеятельности организмов. NaCl содержится в плазме крови, состав которой близок к составу морской воды. HCl – составная часть желудочного сока, йод нужен для функционирования щитовидной железы и других органов.

14.2. Элементы подгруппы VIIБ

Элементы подгруппы VIIБ **марганец, технеций и рений** будут рассмотрены далее в разделе, посвященном легирующим элементам.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие элементы входят в подгруппы VIIA и VIIБ Периодической системы элементов Д.И. Менделеева?
2. Какова степень окисления элементов и их распространённость в земной коре?
3. Каковы свойства фтора, каковы источники фтора, каково участие соединений фтора в металлургических процессах?
4. Каковы свойства хлора, каковы источники хлора, каково участие соединений хлора в металлургических процессах?
5. Каковы свойства брома и йода?

Литература для самостоятельного изучения: [1, 2, 4, 5, 6, 7, 14].

15. ЭЛЕМЕНТЫ ШЕСТОЙ – ВОСЬМОЙ ГРУПП. ЛЕГИРУЮЩИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Ключевые слова: сталь, хром, молибден, вольфрам, марганец, технеций, семейство галогенов, железо, кобальт, никель, легирование, раскисление, модифицирование, платиновая группа.

Сталь представляет собой сплав на основе железа, содержание которого в сплаве выше, чем содержание любого другого металлического или неметаллического элемента, а содержание углерода не превышает 2,14 %. В российских стандартах каждая марка стали имеет обозначение, состоящее из букв и цифр. Первые две цифры указывают среднее содержание углерода в сотых долях процента. Каждый элемент обозначают присвоенной ему буквой, а цифры после них указывают на среднее содержание элемента в процентах. Укрупнённо все марки стали делят на три класса: нелегированные (углеродистые), легированные и стали и сплавы специального назначения с высоким содержанием легирующих элементов. Легирующие элементы – это специально введенные элементы, изменяющие свойства железа (стали) в желательном направлении. В нелегированных (углеродистых) сталях также содержатся разнообразные элементы, они либо сознательно введены для раскисления (Mn, Si, Al), либо попали в сталь вместе с шихтовыми материалами. Обозначение элементов и верхняя граница содержания элементов в нелегированных (углеродистых) сталях приведены ниже:

Элемент	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	Al	Ti	Cu	V
Буква	Г	С	Х	Н	М	В	Ю	Т	Д	Ф
Верхняя граница содержания, %	1,65	0,6	0,4	0,3	0,08	0,3	0,3	0,05	0,4	0,1

После отвердевания расплавленной стали элементы могут размещаться в кристаллической решётке железа следующим образом:

1. Элемент, имеющий атомный диаметр примерно равный атомному диаметру железа, замещает железо в узле кристаллической решётки. В этом случае образуется раствор замещения (рис. 46).

2. Легирующий элемент, имеющий атомный диаметр меньший, чем атомный диаметр железа, размещается в пустотах (тетра- или октаэдрических) внутри кристаллической решётки. В этом случае образуется раствор внедрения (рис. 46).

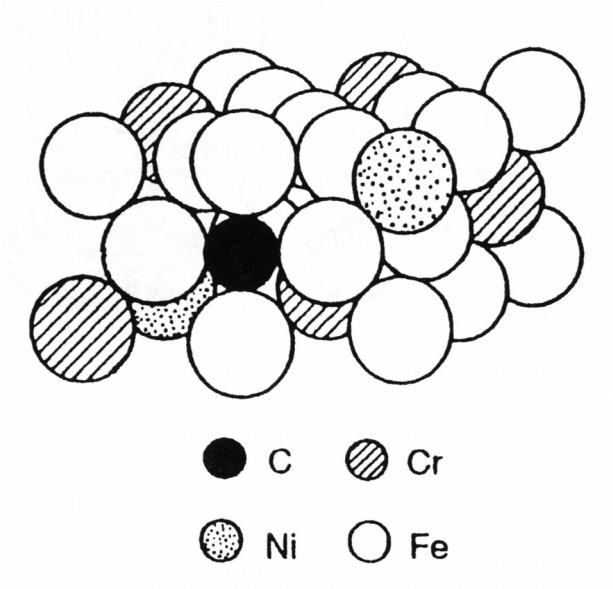


Рис. 46. Пример γ-твёрдого раствора аустенитной стали 10Х18Н10 (0,1 % C, 18 % Cr и 10 % Ni). Хром и никель заместили атомы железа в γ-решётке (раствор замещения), углерод образовал раствор внедрения

3. Легирующий элемент образует с железом или другими элементами соединения с собственной кристаллической решёткой (например, карбиды, нитриды). В этом случае кристаллическая решётка новой фазы размещается в недрах кристаллической решётки железа, образуя фазу (фазы) внедрения (рис. 47).

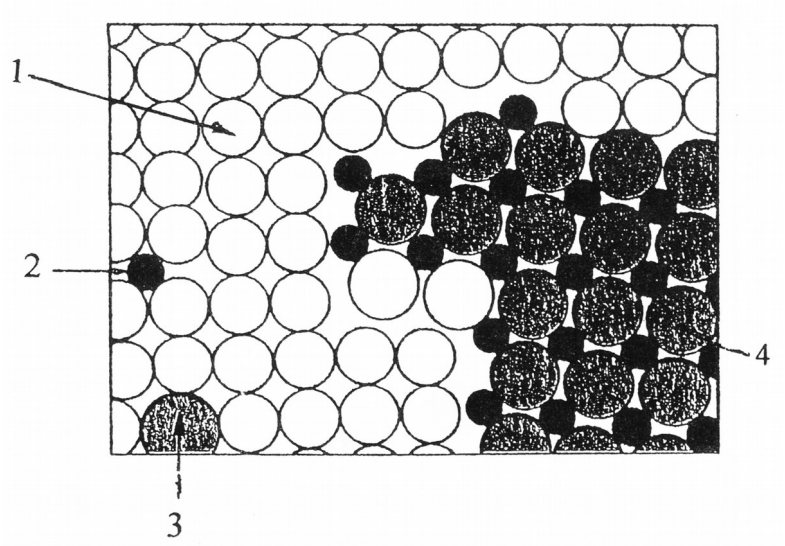


Рис. 47. Схема выделения карбида легирующего элемента, например, вольфрама (второй фазы) из пространственной решётки железа: *1* – пространственная решётка железа; *2* – внедрённый атом углерода; *3* – легирующий элемент в твёрдом растворе замещения; *4* – пространственная решётка выделившегося карбида

Механические свойства и разрушение сталей зависят от её структуры, которая в первую очередь определяется химическим составом, размером действительного зерна и состоянием его границ, видом и характером неметаллических включений. Влияние легирующих элементов на свойства стали обусловлено действием на измельчение зерна, упрочнением феррита за счёт образования твёрдых растворов внедрения и замещения, упрочнением за счёт выделения частиц второй фазы различной степени дисперсности и изменением прокаливаемости. Последнее связано с тем, что все стали в состоянии поставки или в готовых изделиях подвергаются той или иной термической обработке. Легирующие элементы оказывают влияние на свойства феррита, положение критических точек в стали, скорость ($\gamma \rightarrow \alpha$)-превращения и размер зерна.

При введении легирующих элементов в сталь происходит её упрочнение по различным механизмам [15, 19, 20].

Твёрдорастворное упрочняющее влияние легирующих элементов связывают в первую очередь с различием атомных диаметров введённых элементов и железа. Атомы легирующих элементов, располагаясь вокруг покоящихся дислокаций, могут закреплять их положение или оказывать сопротивление их перемещению. Оба эффекта требуют повышения напряжения для пластической деформации. Упрочнение особенно эффектно при введении элементов внедрения – углерода и азота. При образовании твёрдых растворов внедрения эффект упрочнения в 10–100 раз превышает упрочнение в твёрдых растворах замещения. На рис. 48 показано влияние легирующих элементов на упрочнение аустенита. Упрочнение твёрдых растворов отрицательно влияет на пластичность и вязкость стали. При этом растворы внедрения обладают худшими пластическими свойствами, чем растворы замещения. Из рис. 49 видно, что все легирующие элементы повышают твердость феррита. При этом хром и особенно никель почти не уменьшают вязкость стали. Никель наиболее сильно снижает порог хладноломкости. Кроме того Ni, Cr, Mn и некоторые другие элементы, хорошо растворимые в аустените, повышают его устойчивость при охлаждении, тем самым увеличивая прокаливаемость стали. Наиболее эффективно Ni и Cr увеличивают прокаливаемость при одновременном введении в сталь, то есть при комплексном легировании. Возможность достижения высокой прочности, пластичности, вязкости и прокаливаемости делает Ni и Cr важнейшими легирующими элементами в высоко- и среднелегированных сталях.

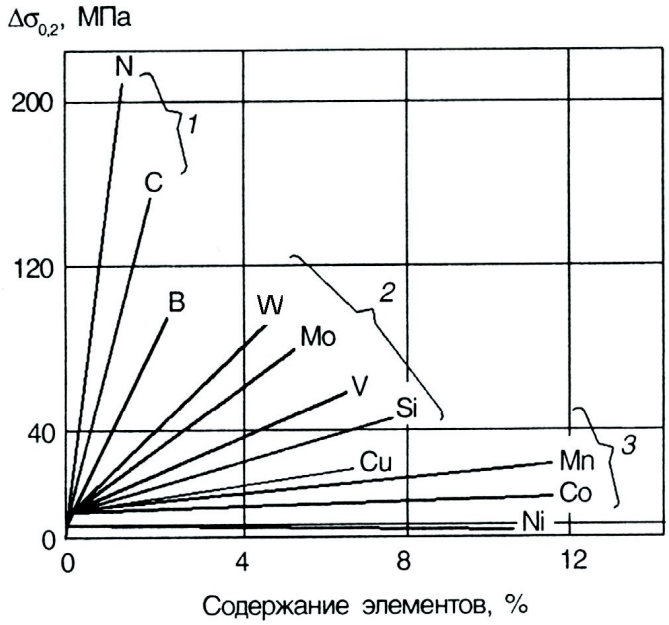


Рис. 48. Влияние легирующих элементов на упрочнение железа:
1 – элементы, образующие твёрдые растворы внедрения;
2 – ферритообразующие элементы, растворяющиеся по типу замещения;
3 – аустенитообразующие элементы, растворяющиеся по типу замещения

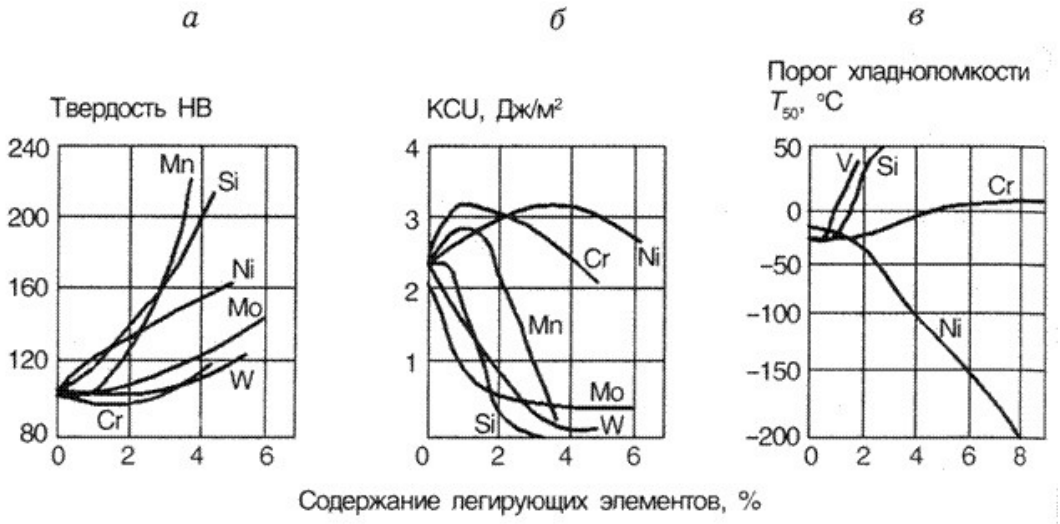


Рис. 49. Влияние легирующих элементов на свойства нормализованного феррита и порог хладноломкости:
а – твёрдость; *б* – ударная вязкость; *в* – порог хладноломкости

Дислокационное упрочнение стали при пластической деформации обусловлено образованием новых дислокаций и увеличением их плотности. Это приводит к тому, что перемещению дислокаций начинают препятствовать сами же дислокации. Дислокационное упрочне-

ние отрицательно сказывается на пластических и вязких характеристиках стали. Увеличение плотности дислокаций снижает пластичность при растяжении, уменьшает ударную вязкость и повышает критическую температуру вязко-хрупкого перехода. Равномерно распределённые дислокации оказывают менее вредное влияние на ударную вязкость, чем их скопления.

Дисперсионное упрочнение связывают с образованием в микролегированных конструкционных сталях, содержащих небольшое количество Ti, V, Zr, Nb, твёрдых дисперсных частиц карбонитридов. Растворенный в стали алюминий образует с азотом твёрдые частицы AlN.

Зернограничное упрочнение происходит за счёт уменьшения размеров зёрен стали. Это способствует росту предела текучести. Движущиеся дислокации не могут пройти через границу зёрен, и передача деформации происходит методом эстафеты – путём возбуждения дислокационных источников, расположенных по другую сторону границ.

Механические свойства стали характеризуют несколькими величинами: прочностью и пределом текучести, относительными удлинением и сужением при растяжении, ударной вязкостью при разрушении образца на копре, твёрдостью и другими параметрами. Практически все легирующие элементы увеличивают прочность стали на растяжение, но одновременно (за исключением никеля) снижают пластические свойства. На рис. 50 приведена «банановидная» диаграмма взаимосвязи относительного удлинения и предела текучести различных типов сталей[1]. Видно, чем прочнее сталь, тем ниже ее пластичность. Однако имеется группа новых марок сталей, названных HSD (High Strength and Ductility, стали высокой прочности и пластичности), которые в интервале предела текучести 400–1000 МПа обладают относительным удлинением в 60–30 %, что существенно выше, чем у других марок сталей. Стали типа HSD имеют высокое содержание марганца, алюминия и кремния. О них более подробно будет сказано при рассмотрении марганца как легирующего элемента.

На рис. 50 выделены следующие типы сталей (расшифровка дана с комментариями):

IF–Stähle (Interstitial Free – стали, в которых ферритная матрица свободна от примесей внедрения).

---

[1] S. Kämpfer. Forschunginnovation für den Kunden. // Stahl und Eisen. 2009, N 6, S. 74–80

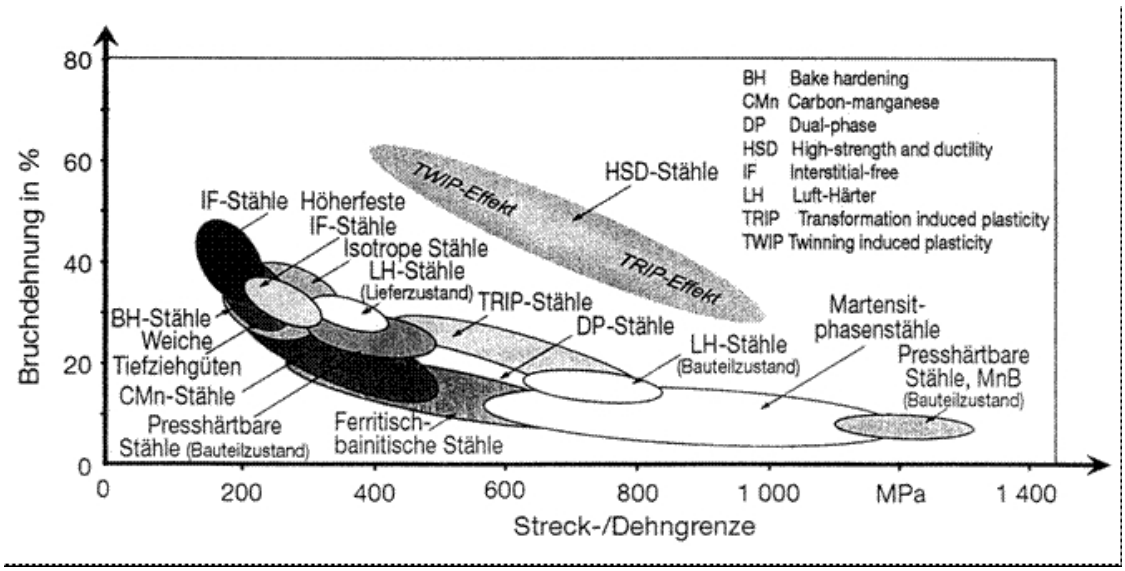


Рис. 50. Взаимосвязь относительного удлинения и предела текучести при растяжении различных типов сталей

Höherfeste IF-Stähle – высокопрочные IF–стали.

BH-Stähle – IF-стали с упрочнением при сушке изделия (Bake Hardenin) за счёт легирования стали марганцем на 1,0 % и фосфором на 0,055 %.

Weiche Tiefziehgüten – мягкие стали для глубокой вытяжки.

CMn-Stähle – углеродистые стали с марганцем.

Presshärtbare Stähle – стали с упрочнением в штампе при горячей штамповке (в состоянии изделия).

Ferritisch-bainische Stähle – ферритно-бейнитные стали.

Isotrope Stähle – изотропные стали.

LH-Stähle (Lufthärtende Stähle) – стали с упрочнением (закалкой) на воздухе (в состоянии поставки).

TRIP-Stähle (Transformation Induced Plasticity) – трип-стали, пластичность которых достигается в результате фазового превращения остаточного аустенита в бейнит.

DP-Stähle (Dual phase) – двухфазные стали (ферритная матрица + мартенсит 5–30 %).

LH-Stähle – стали в состоянии изделия.

Martensitphasenstähle – стали мартенситного класса.

Presshärtbare MnB Stähle – стали с марганцем (22 %) и бором (5 %) – стали с упрочнением в штампе при горячей штамповке (в состоянии изделий).

HSD-Stähle (High Strength and Ductility) – стали, имеющие высокую прочность и пластичность.

TRIP-Effekt (Transformation Induced Plasticity) (см. выше трип-стали).

TWIP-Effekt (Twinning Induced Plasticity-Effekt) – эффект повышения пластичности стали за счёт двойникования в структуре при деформации.

15.1. Элементы подгруппы VIБ

Хром $Cr^{24}_{51,996}$, молибден $Mo^{42}_{95,94}$, вольфрам $W^{74}_{183,85}$ относятся наряду с другими элементами к важнейшим легирующим металлам. Содержание элементов в земной коре составляет: Cr ≈ $1\cdot10^{-1}$ %, Mo $1{,}1\cdot10^{-4}$ %, W $5\cdot10^{-4}$ %. Температуры плавления и кипения (через косую черту, °C): Cr 1875/2680, Mo 2622/4840, W 3410/5930. Плотности элементов, кг/м^3: Cr 7190, Mo 10230, W 19230. Характерные степени окисления: Cr +3 (Cr_2O_3) и +6 (CrO_3); Mo и W +6 (MoO_3 и WO_3). Большое значение имеет сульфид молибдена MoS_2, содержащий Mo^{4+}. Элементы Cr, Mo и W – белые блестящие металлы, они очень тверды (царапают стекло) и тугоплавки. Вольфрам – наиболее тугоплавкий из металлов.

Хром образует с железом непрерывный ряд жидких и твёрдых растворов. Область γ-фазы, имеющей форму петли, полностью замыкается при 13 % Cr. Хром является ферритообразующим элементом в растворах Fe-Cr. Хром образует с железом растворы замещения и вызывает существенные изменения физических, химических, механических и технологических свойств железа (рис. 46, 48 и 49). При содержании хрома более 13 % сталь становится коррозионно-стойкой (нержавеющей). Никель усиливает антикоррозионные свойства хрома в стали. Хром в виде ряда сплавов с железом и другими элементами (феррохром, ферросиликохром, азотированный феррохром и др.) широко используют для легирования конструкционных, коррозионно-стойких, жаропрочных, окалиностойких, демфирующих сталей и сплавов, в том числе аморфных, например, состава $Fe\text{-}Cr_{10}\text{-}P_{11–13}\text{-}C_7$. Хромоникелевые коррозионно-стойкие стали находят применение в авиастроении, космической технике, в ядерной энергетике. Однако в ряде сталей хром является нежелательной примесью, и его содержание обычно ограничивают пределами не более 0,15–0,20 %.

Имеются определённые термодинамические трудности производства коррозионно-стойких сталей с пониженным содержанием углерода (менее 0,04 %). Выплавлять такую сталь в окислительных

условиях без специальных приёмов невозможно без больших потерь хрома. Дело в том, что при содержании углерода менее 0,20 % сродство хрома к кислороду превышает таковое углерода, и хром будет окисляться предпочтительно. Технология производства коррозионно-стойких сталей с содержанием углерода менее 0,04–0,03 % основывается на окислении углерода в условиях вакуумного или аргонокислородного рафинирования при пониженном парциальном давлении оксида углерода p_{CO}. Для массового производства такой стали наиболее предпочтителен конвертер аргонокислородного рафинирования (конвертер АОД – Argon – Oxygen – Decarbonization, рис. 51).

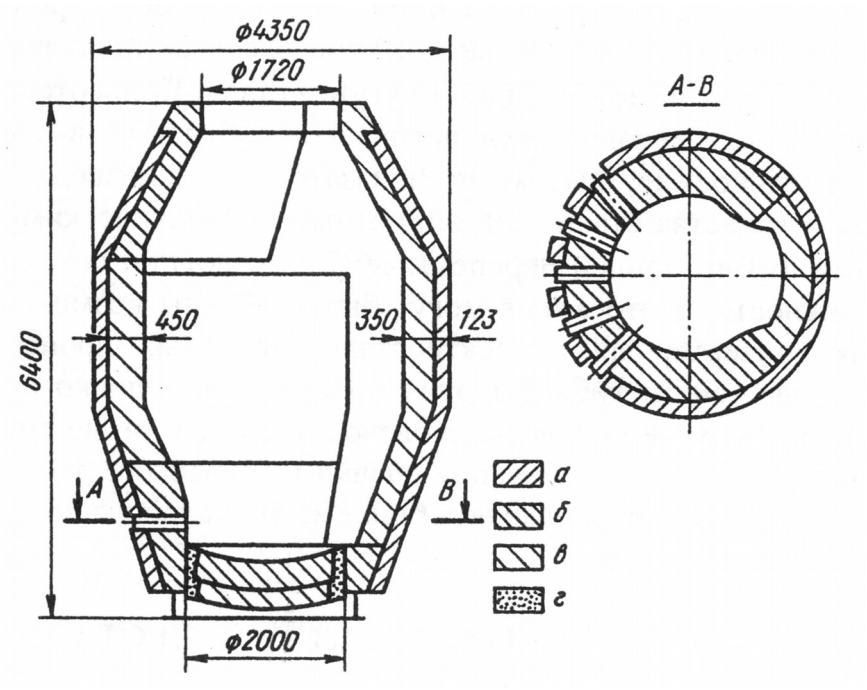


Рис. 51. Устройство аргонокислородного конвертера, футеровка:
а – обожжённый смолодоломитовый кирпич; *б* – смолодоломитовый кирпич повышенного качества; *в* – обожжённый доломитовый кирпич;
г – смолодоломитовая набивная масса

В конвертере АОД металлический расплав Fe-C-Cr-Ni, приготовленный в электродуговой печи из исходных материалов с повышенным содержанием углерода и перелитый в конвертер АОД, продувают смесью кислорода и аргона, при этом происходит разбавление продукта окисления углерода CO за счет аргона и снижение парциального давления оксида углерода p_{CO}, что смещает равновесие реакции окисления углерода вправо:

$$2[C] + \{O_2 + Ar\} \rightarrow \{2CO + Ar\}.$$

При этом по мере окисления углерода доля кислорода в смеси с аргоном понижается в соотношении 3:1 в начале плавки, 1:1 в середине плавки и 0:1 в конце продувки.

При отсутствии вакуумных технологий используют приём окисления углерода в присутствии хрома путём повышения температуры. Так, при 2100 К (1827 °С) и 15 % Cr равновесная концентрация углерода [C] > 0,10 %. Повышение температуры на 100 К снижает равновесную концентрацию углерода и создаёт условия для обезуглероживания до [C] < 0,10 % расплавов Fe – Cr – 10 % Ni – C с повышенной концентрацией углерода.

Легирующие элементы одновременно могут выступать и раскислителями стали, реагируя с растворенным в расплавленном металле кислородом. На рис. 31 сопоставлена раскислительная способность некоторых элементов при 1600 °С.

Хром, обладая сравнительно высоким сродством к кислороду, в сталеплавильных ваннах окисляется довольно интенсивно. Оксиды хрома и его соединения имеют высокую температуру плавления (1800–2330 °С) и ограниченную растворимость в сталеплавильных шлаках. При заметной (более 8 %) концентрации оксидов хрома шлаки переходят в гетерогенное состояние, затрудняющее ведение технологических процессов.

Оксид хрома Cr_2O_3 (температура плавления 2330 °С) входит в состав хромопериклазовых (15–32 % Cr_2O_3 и 42 % MgO) и периклазохромовых (5–17 % Cr_2O_3 и 65–70 % MgO) огнеупорных материалов, используемых для футерования различных агрегатов.

Молибден. Основным источником молибдена является минерал молибденит MoS_2, залегающий в кварцевых жилах, часто совместно с шеелитом $CaWO_4$, вольфрамитом (Fe, Mn) WO_4, касситеритом SnO_2, халькопиритом $CuFeS_2$ и другими минералами. Кварцево-молибденовые руды содержат от 0,3 до 1 масс. % Mo.

Молибден в чистом виде находит применение в производстве электроосветительных ламп и электровакуумных приборов, а также в лабораторных высокотемпературных установках в виде тиглей, нитей и нагревательных устройств. Из дисилицида молибдена $MoSi_2$ изготавливают силитовые стержни нагревательных устройств, сульфид MoS_2 применяют как смазочный материал в парах трения. Радиоактивный изотоп Mo^{99} используют в медицине. В виде сплава с железом (ферромолибден с содержанием Mo 50–60 масс. %) молибден используют как легирующий элемент стали.

В интервале концентраций 0–30 масс. % молибден практически линейно снижает температуру плавления железа (температуру ликвидус) с 1539 до 1450 °С; дальнейшее повышение содержания молибдена в расплаве приводит к значительному повышению температуры ликвидус. Максимальная растворимость молибдена в расплаве Fe–Mo при 1600 °С составляет 50 масс. %. В твёрдых сплавах Fe–Mo молибден ограничивает в виде петли область существования γ-Fe; наибольшая концентрация Mo в γ-Fe при 1060 °С составляет 3,95 масс. %. С понижением температуры область твёрдых растворов молибдена в δ(α)-Fe суживается, и при температуре 700 °С растворимость молибдена в α-Fe не превышает 5 масс. %.

Влияние молибдена на некоторые свойства стали приведены на рис. 48 и 49. Содержание молибдена колеблется от 0,1–0,3 % в легированных сталях до 3–10 % в инструментальных сталях. Молибден повышает прочность сталей, их твёрдость, жаропрочность и износостойкость. Примерами могут служить штамповая сталь 5ХНМ, сталь для роторов турбогенераторов 30ХН3М1ФА, коррозионно-стойкая сталь с повышенным сопротивлением разбуханию в ядерной энергетике 03Х20Н30М2, экономнолегированная быстрорежущая сталь с вольфрамом Р6М5, высокожаропрочный сплав Х16Н25М6 и др.

Молибден обладает меньшим сродством к кислороду, чем железо: в присутствии железа он не окисляется. Поэтому молибденсодержащий лом можно при выплавке стали с молибденом вводить в металлическую шихту сталеплавильных агрегатов, а ферромолибден присаживать в нераскисленную металлическую ванну. Учитывая высокую плотность ферромолибдена, необходимо тщательно перемешивать ванну после его присадки.

Вольфрам. Промышленное значение для получения вольфрама имеют следующие минералы: ферберит $FeWO_4$, гюбнерит $MnWO_4$, вольфрамит $(Fe, Mn)WO_4$ и шеелит $CaWO_4$. Руды вольфрама содержат в среднем 0,2–0,5 % WO_3.

Металлический вольфрам высокой чистоты благодаря тугоплавкости и низкому давлению пара является незаменимым материалом для изготовления деталей электровакуумных приборов в радио- и рентгенотехнике, а также нитей и спиралей в лампах накаливания. Вольфрам используют как элемент сопротивления в нагревательных устройствах.

Диаграмма состояния Fe-W в области «железного» угла сходна с диаграммой состояния Fe-Mo. Вольфрам также выклинивает в виде

петли область твёрдых растворов на основе γ-Fe: область γ-петли простирается до 4,12 масс. % W при 1150 °С. При температуре 1548 °С протекает перитектическая реакция *Ж* + Fe_2W = δ(α)-Fe. Растворимость вольфрама в δ(α)-Fe снижается с 35,45 масс. % при этой температуре до 3,3 масс. % при 700 °С.

Сплав вольфрама с железом (ферровольфрам с содержанием вольфрама 65–80 масс. %) вводят в сталь для её легирования. Влияние вольфрама на некоторые свойства стали приведено на рис. 45 и 46. Вольфрам повышает прочность стали, её износостойкость и жаропрочность. Примерами могут служить штамповая сталь 5ХНВ (автор имел честь выплавлять стали 5ХНМ и 5ХНВ в 50-т мартеновских печах, работая на одном из предприятий г. Горького; стали были предназначены для изготовления штампов для автозавода ГАЗ), уже отмеченная экономнолегированная быстрорежущая сталь с молибденом Р6М5 и др. В магнитных сталях вольфрам увеличивает интенсивность намагничивания и улучшает коэрцитивные свойства. Карбид вольфрама WC является основой твёрдых сплавов, используемых для изготовления твёрдосплавного режущего инструмента (фрезы, свёрла, зенкеры и др.).

15.2. Элементы подгруппы VIIБ

В подгруппу элементов VIIБ входят **марганец** $Mn^{25}_{54,938}$, **технеций** $Tc^{43}_{98,91}$, **рений** $Re^{75}_{186,21}$. В природе встречаются только марганец и рений (в виде соединений). Технеций в природе не встречается, его получают искусственно с помощью ядерных превращений.

Содержание **марганца** в земной коре составляет $3{,}2\cdot10^{-2}$ масс. %, рения – $8{,}5\cdot10^{-9}$ масс. %. Плотность α-Mn равна 7460 кг/м^3, рения – 21020 кг/м^3. Марганец является полиморфным металлом, достоверно известны четыре модификации Mn. Температура плавления δ-Mn равна 1245 °С, температура кипения 2119 °С. Марганец име-ет аномально высокое давление пара: при 1600 °С оно равно 2,5 кПа, тогда как давление пара железа при этой температуре составляет всего 20 Па (рис. 36). Это обусловливает заметное испарение марганца из стали при вакуумировании. Металлический марганец очень хрупок, поэтому в чистом виде имеет ограниченное применение.

Марганец в расплавленном железе имеет неограниченную растворимость, его растворение протекает без теплового эффекта, поскольку растворы марганца в расплавах железа характеризуются не-

значительными положительными отклонениями от идеального поведения. В системе Fe-Mn в области железного угла при температуре 1473 °С протекает перитектическое превращение

$$Ж_{13\ \%\ (ат) Mn} + \delta\text{-}Fe_{9,6\ \%\ (ат)\ Mn} = \gamma\text{-}Fe_{10,2\ \%\ (ат)\ Mn}$$

(об этом уже упоминалось в главе 5). В сплавах системы существует непрерывный ряд твёрдых растворов на основе γ-модификаций железа и марганца. При температуре 910 °С происходит фазовый переход γ-Fe→α-Fe. Граница двухфазной обрасти α + γ при 400 °С расположена в интервале составов 3,2–30 % (ат.) Mn. (В сплавах Fe-Mn 1 ат. % примерно соответствует 1 масс. % благодаря близости величин молярной массы 55,847 и 54,938 элементов).

Источники марганца. Содержание оксидов марганца в железных рудах, как правило, невелико, редко превышает 2 %. Основными источниками марганца являются марганцевые руды. Известно более 150 минералов марганца, представляющих в основном кислородные соединения и карбонаты. Наиболее распространёнными минералами являются: пиролюзит MnO_2, гаусманит Mn_3O_4, манганит MnO(OH), псиломелан $MnO{\cdot}MnO_2{\cdot}nH_2O$, манганокальцит $(Mn,Ca)CO_3$.

Месторождения марганцевых руд расположены на территории бывшего СССР неравномерно. Основное количество марганцевых руд добывается в Никопольском (≈ 80 %, Украина) и Чиатурском (≈ 20 %, Грузия) марганцеворудных бассейнах. Наиболее распространены карбонатные и смешанные марганцевые руды (70,3 % от общих запасов), оксидные составляют 28,3 %. В России имеется ряд слаборазрабатываемых некрупных месторождений бедных карбонатных руд. Руды марганца основных месторождений стран СНГ характеризуются повышенным содержанием фосфора (0,2–0,3 %).

При выплавке передельного чугуна марганец в доменную печь попадает с агломератом и иногда с добавляемой в небольших количествах марганцевой рудой, а при выплавке доменного ферромарганца в составе марганцевого агломерата или марганцевых руд. Восстановление марганца из оксидов протекает ступенчато от высших оксидов к низшим:

$$MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO \rightarrow Mn.$$

Высшие оксиды марганца непрочны и восстанавливаются при невысоких температурах в верхних горизонтах доменной печи. Низший оксид марганца MnO является химически прочным и восстанавливается только прямым путём с потреблением большого количества тепла:

$$MnO + C_{кокс} = Mn + \{CO\} - 288\ 290\ Дж.$$

При выплавке передельного чугуна степень восстановления марганца составляет 55–65 %, остальная часть марганца остаётся в шлаке в виде MnO. В современной технологии в доменную шихту при выплавке передельного чугуна марганцевую руду не вводят, и содержание марганца в передельном чугуне (от 0,1 до 0,5 %) определяется содержанием оксидов марганца в железной руде или агломерате в виде примеси.

В окислительных сталеплавильных процессах при продувке металла кислородом происходит окисление марганца по реакциям:

$$[Fe] + {}^{1}/_{2}\{O_2\} = (FeO),$$

$$(FeO) + [Mn] = (MnO) + [Fe].$$

Однако при повышении температуры при достаточном содержании углерода может происходить частичное восстановление марганца из оксидов шлака:

$$(MnO) + [C] = [Mn] + \{CO\}.$$

Марганец как раскислитель и легирующий элемент вводят в сталь в виде сплавов с железом (ферромарганцем, ферросиликомарганцем, металлическим марганцем, азотированными марганцем и ферросиликомарганцем) различной технологии выплавки и различного состава. Опробована и рекомендована (А.Я. Наконечный, В.А. Кудрин и др.) для промышленного применения технология прямого легирования стали марганцем на 0,4–0,5 % путём восстановления оксидов марганца при выпуске стали в ковш из кислородных конвертеров или дуговых сталеплавильных печей. В сталеразливочный ковш вводили агломерат марганцевой руды с содержанием оксида марганца 50–52 % и восстановитель в виде стандартного ферросилиция ФС65 или чушковый алюминий. В контакте с жидким металлом происходило восстановление марганца из его оксида кремнием или алюминием, степень извлечения марганца находится в пределах 90–97 %. Дополнительно происходила десульфурация стали.

Марганец является одним из важнейших и полезнейших элементов в металлургии стали. Он обладает заметной раскислительной способностью (рис. 31):

$$[Mn] + [O] = (MnO).$$

При раскислении стали совместно с кремнием и алюминием марганец способствует получению жидких неметаллических включений, что благоприятствует их быстрому укрупнению и удалению.

Марганец, имея высокое химическое сродство к сере, легко образует сульфид MnS по реакции:

$$[Mn] + [S] = (MnS),$$

который при кристаллизации металла выделяется в виде твёрдых включений, приносящих во много раз меньше вреда, чем сульфиды железа FeS (см. раздел 13.1). Для уменьшения вредного влияния серы необходимо иметь отношение концентраций марганца и серы более 20–22.

Влияние марганца на некоторые свойства стали показано на рис. 48 и 49. Марганец повышает прочность стали, несколько снижает пластичность стали, повышает износостойкость и упругость стали. Чаще всего применяют низко- (0,8–1,8 % Mn) и высоколегированные (10–15 % Mn) стали, в которых в качестве легирующих элементов могут быть также хром, никель, кремний и др. Марганец как легирующий элемент входит в состав конструкционных, подшипниковых, пружинно-рессорных и других марок стали. Из высоколегированных наибольшее распространение имеет сталь 110Г13Л (сталь Гатфильда), содержащая 1,0–1,2 % C и 12–14 % Mn и обладающая высокой износостойкостью благодаря большой вязкости при высокой твёрдости. Марганец повышает устойчивость аустенита и увеличивает степень его переохлаждения и прокаливаемость.

Немецкая фирма Salzgitter AG (акционерное общество Зальцгиттер) разработала новые марки стали, названные HSD (High Strength and Ductility – стали высокой прочности и пластичности, рис. 50), имеющие высокие концентрации марганца, алюминия и кремния. Особенность сталей заключается в том, что они равномерно удлиняются при растяжении до разрушения без образования на образцах сужения (шейки). Это ведёт к высокому поглощению энергии до разрыва. Эти свойства сталей объясняются эффектами TRIP (Transformation Induced Plasticity) или TWIP (Twinning Induced Plasticity).

В TRIP-сталях пластичность достигается в результате фазового превращения остаточного аустенита в бейнит. В стали HSD с TRIP-эффектом состава 15 % Mn, 2,5 % Al и 2,5 % Si пластичность достигается за счёт превращения при растяжении аустенитной структуры в мартенситную. Но имеется и остаточный аустенит как резерв для дальнейшего удлинения: материал ещё может деформироваться до 35 %, например, при аварии. Если повышать содержание марганца дальше, то в области TWIP-эффекта происходит быстрая и энергопоглощающая деформация. Для таких сталей типичным является состав

24% Mn, 3 % Al и 3 % Si. TWIP-эффект заключается в двойниковании структуры при деформации. При этом возможно ещё большее удлинение, но при меньшей прочности. Стали HSD рекомендовано использовать в конструкциях, испытывающих аварийные нагрузки, например, в автомобилях, часто совершающих столкновения.

Стали HSD невозможно непрерывно разливать на традиционных установках непрерывной разливки вертикально-радиального типа. Они не выносят изгиба при переходе из вертикального участка в радиальный и выпрямления при переходе из радиальной части в горизонтальное положение. Для разливки сталей HSD фирма AG Salzgitter совместно с Техническим университетом (ТУ) в г. Клаусталь, Германия, разработала литейно-прокатный агрегат (ЛПА) типа «прямой» разливки (от англ. Direct Strip Casting). На рис. 52 приведена схема опытного ЛПА, действующего в ТУ Клаусталь, для отливки полосы толщиной 10–15 мм.

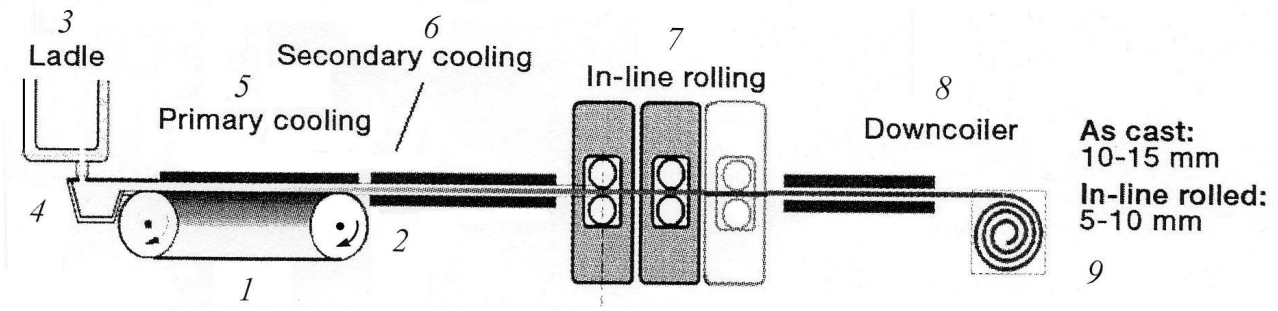


Рис. 52. Схема ЛПА «прямой» разливки:
1 – стальная лента; *2* – ролики; *3* – сталеразливочный ковш;
4 – промежуточное устройство; *5* – первичное охлаждение;
6 – вторичное охлаждение; *7* – прокатные клети;
8 – холодильник; *9* – моталка

Кристаллизатором является подвижная горизонтальная стальная лента *1*, натянутая между двумя роликами *2*. Сталь из ковша *3* через промежуточное устройство *4* подают на ленту *1*. Первичное охлаждение металла осуществляют подачей струй воды сверху *5* и снизу на ленту, вторичное охлаждение *6* осуществляется на воздухе или между холодильными плитами. Полоса подвергается прокатке в потоке в клетях *7* и после охлаждения на холодильнике *8* сматывается моталкой *9* при толщине 5–10 мм. Агрегат позволяет разливать высокопрочные высокопластичные стали HSD для машиностроения с содержанием марганца до 20–25 % и бора до 5 %.

Повышение технологических и эксплуатационных свойств стали в результате легирования её марганцем, а также многими другими элементами, оказывается существенным лишь тогда, когда сталь подвергается соответствующей термической обработке.

Марганец входит в состав сплавов Гейслера (Al-Mn), применяемых для изготовления сильных постоянных магнитов, сплава манганин (12 % Mn, 3 % Ni, 85 % Cu), обладающего ничтожно малым температурным коэффициентом электрического сопротивления.

Рений в металлургии нашёл применение в виде термопарной проволоки из сплава вольфрам-рений ВР5/20. В проволоке положительного электрода содержится 95 % W и 5 % Re, в проволоке отрицательного электрода содержится 80 % W и 20 % Re. Вольфрам-рениевая термопара позволяет измерять температуры до 2300 °С. Чис-тый рений используют в радиоэлектронике (детали электро-вакуумных приборов, контакты) и как катализатор.

15.3. Элементы подгруппы VIIIA

Элементы **гелий** $He^{2}_{4,003}$, **неон** $Ne^{10}_{20,18}$, **аргон** $Ar^{18}_{39,95}$, **криптон** $Kr^{36}_{83,80}$, **ксенон** $Xe^{54}_{131,30}$, **радон** Rn^{86}_{222} относятся к группе благородных газов. Они находятся преимущественно в атмосфере; их содержание составляет (об. %): He – $5{,}24\cdot10^{-4}$; Ne – $1{,}8\cdot10^{-3}$; Ar – 0,93; Kr – $3\cdot10^{-4}$; Xe – $0{,}39\cdot10^{-4}$. Радон образуется при радиоактивном распаде радия. Гелий в огромных количествах находится на Солнце и в звёздах. Это второй (после водорода) по распространённости из элементов космоса.

Гелий и **аргон** находят применение в металлургии для создания защитных атмосфер для устранения реагирования расплавленных и твёрдых металлов с другими газами (например, с воздухом). Аргон используют в технологиях ковшовой обработки стали для продувки металла в ковше через погружаемые фурмы или газопроницаемые пробки. Аргон является несущим газом для вдувания в сталь высокоактивных реагентов. Аргон добавляют в кислород при аргоно-кислородном рафинировании коррозионно-стойких сталей от углерода для снижения парциального давления оксида углерода p_{CO} и стимулирования процесса окисления углерода. В установках циркуляционного вакуумирования аргон является транспортирующим газом, обеспечивающим циркуляцию стали через вакуумную камеру.

Остальные газы в металлургии черных металлов не используют.

15.4. Элементы подгруппы VIIIБ. Семейство железа

Семейство железа представляют три элемента: **железо** $Fe^{26}_{55,847}$, **кобальт** $Co^{27}_{58,93}$, **никель** $Ni^{28}_{58,70}$.

Железо – основа металлургии чугуна и стали. Его свойства, значение, производство и применение подробно рассмотрены в первых трёх главах пособия.

Кобальт и никель имеют ничтожное по сравнению с железом распространение в земной коре, масс. %: Fe – 5,10, Co – $3\cdot10^{-3}$, Ni – $8\cdot10^{-3}$; плотность (кг/м^3): Fe – 7860, Co – 8862, Ni – 8963; температуры плавления и кипения (^{o}C, через косую черту): Fe – 1539/2872, Co – 1494/2957, Ni – 1455/2897; давление паров элементов при 1600 ^{o}C равно 20 Па, характерная степень окисления +2.

Кобальт для легирования стали используют сравнительно редко. Он совместно с никелем и титаном входит в состав мартенситно-стареющих сталей. В этих сталях при закалке получается практически безуглеродистый мартенсит, а затем при отпуске (например, при 500 ^{o}C) происходит выделение интерметаллидных фаз типа NiTi или Ni_3Ti, приводящих к упрочнению стали. При этом достигаются высокие значения прочности и пластичности $\sigma_в$ = 1865 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 1470 МПа, δ = 12 %, ψ = 40 %, $a_н$ = 60÷100 Дж/см^2. В наиболее распространенной мартенситно-стареющей стали Н18К10М5Т содержится: < 0,03 % C, 18 % Ni, 10 % Co, 5 % Mo, 0,5 % Ti, 0,1 % Al. В промышленности находит применение сплав кобальта с никелем 29НК. Богатые кобальтом сплавы составов Co_3Cr, $Co_{81}Cr_{19}$, $Co_{79}Cr_{21}$ ферромагнитны. Это свойство сплавов позволяет использовать их в виде тонких плёнок для магнитной записи. Кобальт используют как вязкую составляющую часть твёрдосплавного металлорежущего инструмента, в котором вкраплены исключительно твёрдые частицы карбида вольфрама WC. Fe, Co, Ni широко используют в качестве катализаторов различных процессов.

Никель, наряду с марганцем, кремнием и хромом, является важнейшим легирующим элементом стали. Никель обладает неограниченной растворимостью в расплавленном железе. γ-Fe и никель образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов. Никель, растворяясь в железе, повышает температуру превращения $\gamma\rightarrow\delta$ с 1390 до 1512 ^{o}C; при этой температуре протекает перитектическая реакция:

$$\delta\text{-Fe}_{3,25\ \%\ Ni} + Ж_{5,95\ \%\ Ni} = \gamma\text{-Fe}_{4,35\ \%\ Ni}.$$

Сплавы системы Fe-Ni кристаллизуются в узком интервале температур, не превышающем 10–15 °С. Кривые ликвидус и солидус для сплавов с содержанием 5,95–100 % Ni имеют вид слегка провисающей цепи с минимумом при 1436 °С и содержанием 69,07 масс. % Ni. В точке минимума кривые соприкасаются.

Равновесная концентрация никеля в α-твёрдом растворе на основе железа при понижении температуры возрастает и при 300 °С достигает ≈ 7,55 %. С понижением температуры значительно расширяется двухфазная область α + γ, и при 300 °С граница (α + γ)/γ располагается при 57 % Ni.

Влияние никеля на свойства стали показано на рис. 48 и 49. Никель повышает прочность конструкционной стали, практически не снижая её пластичность. Никель повышает термодинамическую стабильность γ-Fe (аустенита) при обычной температуре. В сочетании с хромом никель повышает коррозионную стойкость стали. Примерами никельсодержащих сталей могут служить штамповые стали 5ХНМ и 5ХНВ, сталь для роторов турбогенераторов 26ХН3М2ФА, коррозионно-стойкая сталь 08Х18Н10Т (титан вводят в количествах, в пять раз превышающих содержание углерода [%Ti] = 5[%C] для устранения межкристаллитной коррозии путём связывания углерода в стойкие карбиды титана) и др.

Никель, подобно молибдену, кобальту и меди, не окисляется в присутствии железа. Поэтому никельсодержащие отходы, ферроникель и чистый электролитический никель возможно вводить в шихту при выплавке стали или в любой период плавки. Присутствие никеля в расплаве сказывается на активности растворенных в стали элементов, свойствах и структуре металлической жидкости. Практика показывает, что никель, растворенный в стальном расплаве, влияет на скорость и глубину протекания металлургических процессов.

В собственном исследовании физические свойства расплавов железа с никелем изучали на пробах с малым шагом изменения содержания последнего, полученных методом предварительного сплавления в вакуумной лабораторной печи чистых железа и никеля. На сплавах с содержанием никеля до 4,61 % обнаружены аномалии на политермах плотности, аналогичные аномалиям на политерме плотности железа и сплавов железо-углерод. Это, как и в предыдущих случаях, также можно объяснить изменением структуры ближнего порядка металлического расплава.

На рис. 53 приведена информация о влиянии никеля на физические свойства расплавленного железа, совмещенная с фрагментом диаграммы состояния («железным углом») системы Fe–Ni.

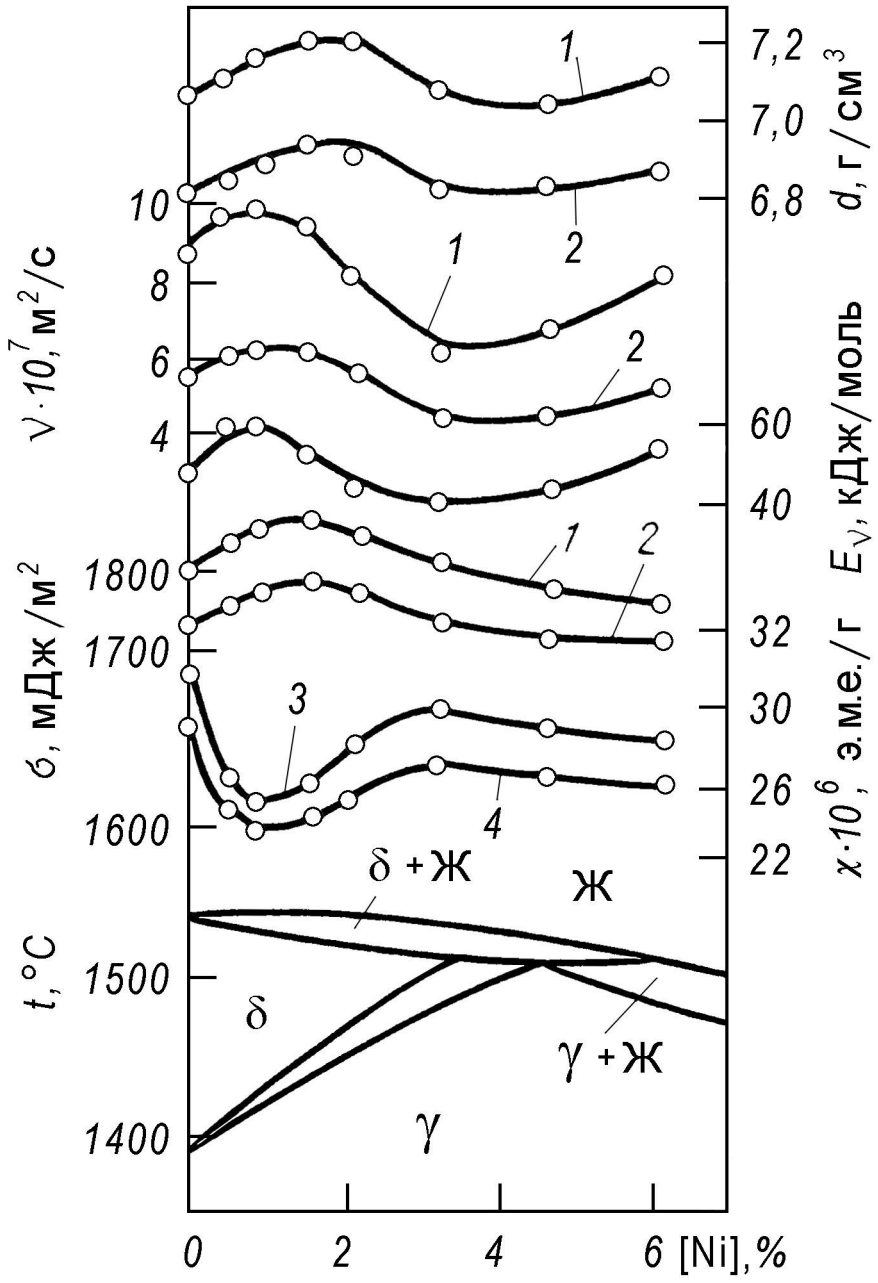


Рис. 53. Влияние никеля на плотность *d*, кинематическую вязкость *ν*, энергию активации вязкого течения E_ν, поверхностное натяжение σ и магнитную восприимчивость χ расплавленного железа; *t*, °C: *1* – 1550; *2* – 1800; *3* – 1100; *4* – 1575

Малый шаг изменения концентрации никеля позволил выявить немонотонный ход изменения свойств расплавленного железа под

влиянием никеля. Обратим внимание на то, что никель, как и углерод, стабилизирует γ-структуру твердых растворов Fe–Ni.

При анализе влияния никеля на строение и свойства расплавленного железа, как и в случае расплавов Fe–C, исходили из микронеоднородного строения жидкостей и электронной структуры металлов. В расплаве возможно образование достаточно устойчивых группировок (кластеров) типа Fe_xNi_y.

Результаты измерения комплекса структурно-чувствительных свойств расплавов Fe–Ni, дополненные литературными данными дифракционных исследований, и развитые представления о влиянии концентрации и температуры на строение жидкого металла позволили построить диаграмму возможных структур расплавов железо-никель, рис. 54.

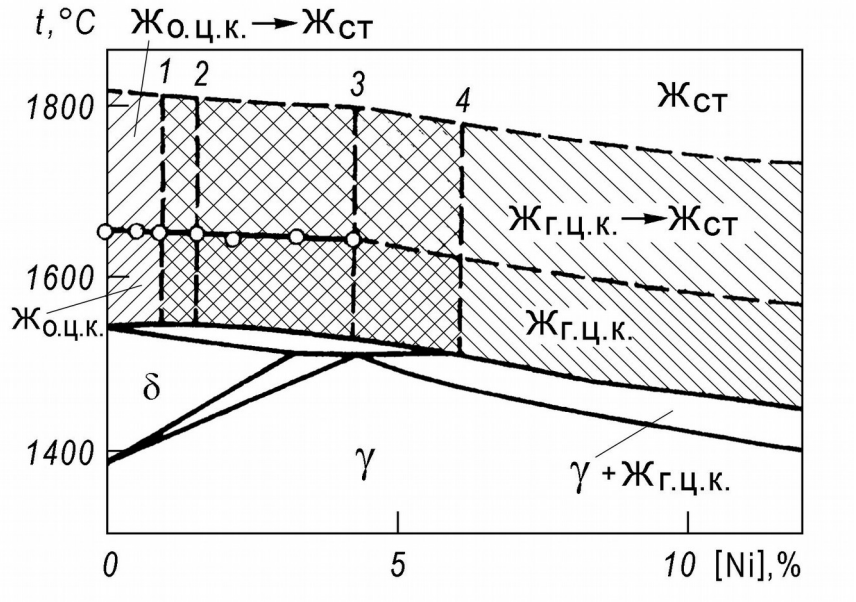


Рис. 54. Структура ближнего порядка расплавов Fe–Ni

На диаграмме выделены области существования различных структур ближнего порядка и области перехода одной структуры в другую.

Имеющиеся собственные экспериментальные данные о процессе обезуглероживания стали с различным исходным содержанием никеля свидетельствуют о достоверной связи этого процесса со строением и свойствами металлического расплава. Исследование в лабораторном конвертере (продувка металла кислородом сверху в индукционной 30-кг печи) позволило установить, что под влиянием никеля (и меди) окисление углерода во внутридиффузионном режиме (т. е. при

концентрациях углерода менее критических) ускоряется, что проявляется в возрастании константы скорости $\gamma_{эф}$. Особенно заметно возрастание $\gamma_{эф}$ при концентрациях отдельно никеля и меди или их суммы в пределах 1–3 %. Точно так же степень дефосфорации легированных расплавов Fe–Ni–Cr–P при исходной концентрации фосфора 0,035–0,045 % наибольшая при содержании никеля в расплаве 1 % (опыты проведены Л.К. Косыревым в лабораторной индукционной печи при продувке металла порошкообразной смесью из извести, плавикового шпата и железной руды при одинаковом составе и расходе смеси и одинаковом расходе кислорода и времени продувки).

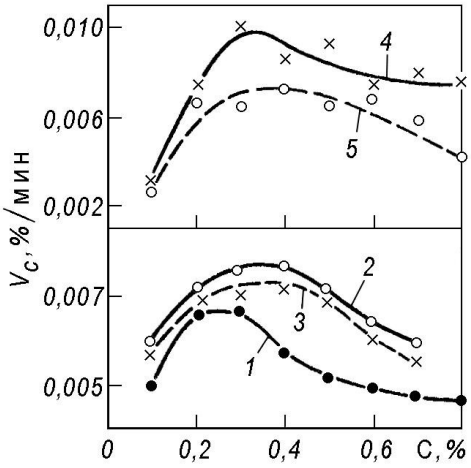


Рис. 55. Зависимость скорости обезуглероживания металла в 150-т мартеновской печи от концентрации углерода: *1* – углеродистые стали; *2* – никелевые стали (1–2 % Ni); *3* – никелевые стали (2,5–3,75 % Ni); *4* – никелемедистая сталь (0,7 % Ni + 0,7 % Cu); *5* – то же (3,5 % Ni + 1,0 % Cu). Каждая точка – среднее значение из 10–200 плавок

На большом массиве никелевых и никелемедистых плавок, выплавленных в 150-т мартеновских печах завода «Красный Октябрь» (скрап-процесс без продувки металла кислородом, естественное кипение ванны, рис. 55), также выявлено благоприятное влияние никеля и меди на процесс обезуглероживания: наиболее высокие скорости окисления углерода имеют место при концентрациях никеля или суммы содержаний никеля и меди в пределах 1–2 %.

Совместный анализ этих результатов и рис. 53–55 («диаграммы состав – свойство») позволяет заключить, что максимум скорости окисления углерода приходится на область концентраций никеля, в

которой происходят наиболее резкие изменения значений физических свойств и структуры расплавленного железа.

15.5. Элементы подгруппы VIIIБ. Платиновые металлы

В подгруппу VIIIБ платиновых металлов входят **рутений** $Ru^{44}_{101,07}$, **родий** $Rh^{44}_{102,91}$, **палладий** $Pd^{46}_{106,4}$, **осмий** $Os^{76}_{190,2}$, **иридий** $Ir^{77}_{192,22}$, **платина** $Pt^{78}_{195,09}$. Это всё белые блестящие металлы.

Платиновые металлы всегда встречаются вместе. Это очень редкие металлы. Их общее содержание в земной коре составляет около 10^{-6} %. Платиновые металлы встречаются в свободном состоянии. Платина и её аналоги в небольших количествах всегда сопутствуют меди и никелю. При очистке этих металлов электролизом образуется шлам, содержащий платиновые металлы (и золото). Наряду с самородной платиной, это важный источник их промышленного получения.

Элементы платиновой группы в металлургии стали не используют. Необходимо отметить только сплавы платины с родием, из которых изготовляют электроды термоэлектрических термометров (термопар) высокой точности. Получила применение термопара ПР 30/6 с диапазоном измерения от 1300 до 1800 °С, в которой положительный электрод изготовлен из сплава с содержанием родия 30 % и платины 70 %; отрицательный электрод состоит из сплава 6 % родия и 94 % платины. Термопару ПР 30/6 можно использовать без компенсационных проводов. Все платиновые металлы и их сплавы и соединения используют в качестве катализаторов во многих органических синтезах, в том числе и для катализаторов выхлопных труб автомобилей для дожигания CO.

Вопросы для самоконтроля

1. Что представляют собой стали?
2. Какими буквами обозначаются отдельные элементы в сталях в Российских стандартах?
3. Как образуется раствор внедрения?
4. Как образуется раствор замещения?
5. Как образуется раствор с фазами внедрения?
6. На чём основывается влияние легирующих элементов на механические свойства и разрушение сталей?
7. Каковы механизмы упрочнения стали под действием различных легирующих элементов?

8. В чём суть твёрдорастворного упрочнения стали?

9. В чём суть дислокационного упрочнения стали?

10. В чём суть дисперсионного упрочнения стали?

11. В чём суть зернограничного упрочнения стали?

12. Какие элементы входят в подгруппы VIБ Периодической системы элементов Д.И. Менделеева?

13. Какова степень окисления элементов и их распространённость в земной коре?

14. Какие растворы образует хром с железом?

15. Как влияет хром на свойства стали?

16. Какая технология наиболее подходит для массового производства коррозионно-стойких сталей с пониженным содержанием углерода?

17. Какими свойствами обладает оксид хрома и какова область его применения?

18. Какими свойствами обладает молибден, какова область его применения?

19. Какими свойствами обладает вольфрам, какова область его применения?

20. Какие элементы входят в подгруппы VIIБ Периодической системы элементов Д.И. Менделеева?

21. Каковы свойства марганца и источники залегания в земной коре?

22. Как ведёт себя марганец в доменном и сталеплавильных процессах?

23. Каковы раскислительная способность марганца и его сродство к сере?

24. Каково влияние марганца на свойства стали, какие стали легируют марганцем, какова технология легирования?

25. Каковы свойства рения и какова область его применения?

26. Какие элементы входят в подгруппы VIIIA Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, какова их распространенность в природе?

27. Для каких целей используют гелий и аргон?

28. Какие элементы входят в состав семейства железа, какова их распространенность в земной коре, каковы их свойства?

29. Какова область использования кобальта?

30. Какие растворы с железом образует никель?

31. Как влияет никель на свойства стали, какие стали легируют никелем?

32. Как влияет никель на свойства расплавленного железа?

33. Какова структура расплавов железо-никель?

34. Как влияет никель (и медь) на процесс обезуглероживания стали?

35. Какие элементы образуют платиновую группу, какова область их применения?

Литература для самостоятельного изучения: [1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 17, 16, 19, 20, 21].

16. РОЛЬ КОВШОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ В ФОРМИРОВАНИИ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ РАСПЛАВЛЕННОЙ СТАЛИ

Ключевые слова: ковшовая металлургия, сталь, аргон, продувка стали, физические свойства расплавов, плотность, поверхностное натяжение, кластер, микронеоднородность, микронеравновесность.

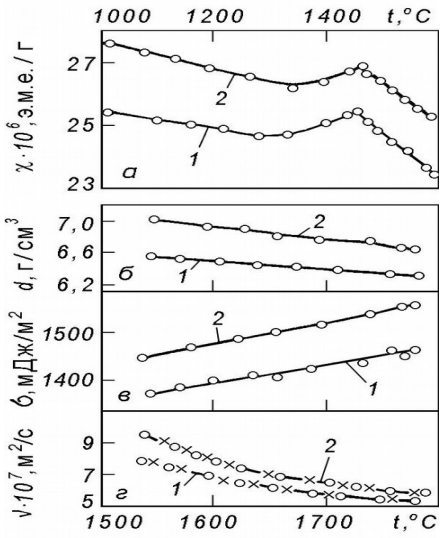
Во всех процессах ковшовой металлургии (обработки стали в сталеразливочном ковше) металл подвергается достаточно интенсивному и длительному перемешиванию за счет продувки аргоном. Пузыри аргона пронизывают толщу расплавленного металла, создают новую, постоянно возобновляющуюся поверхность раздела металл – газ. Рекомбинация атомов на межфазной поверхности должна, по нашему мнению, привести к изменению структурных характеристик металлического расплава и его свойств, что также отразится на качественных показателях готовой продукции.

Собственные исследования по влиянию процессов ковшовой металлургии на свойства стали проводили на Златоустовском металлургическом заводе и Московском металлургическом заводе «Серп и молот». На Златоустовском металлургическом заводе сталь 18Х2Н4МА выплавляли в дуговых печах вместимостью 10 т по технологии с окислением. После выпуска сталь продували в ковше аргоном через пористую пробку в днище с расходом 0,45–0,50 $м^3$/мин в течение 3–12 мин. Пробы металла для исследования свойств стали отбирали из ковша в течение продувки аргоном. На Московском металлургическом заводе «Серп и молот» сталь 08Х18Н10 выплавляли в 10-т дуговых печах. Сталь выпускали в ковш с периклазо-углеродистой футеровкой и подвергали обработке на агрегате ковш–печь с электродуговым подогревом и одновременной продувкой аргоном через пористую пробку в днище ковша. Пробы металла отбирали до и после обработки. Свойства промышленной стали сравнили со свойствами синтезированной стали 08Х18Н10, полученной в лабораторных условиях путем сплавления исходных технически чистых железа, никеля и электролитического хрома.

Результаты исследования свойств стали 18Х2Н4МА приведены на рис. 56 и 57. Видно, что обработка стали в ковше аргоном приводит к заметному возрастанию плотности, поверхностного натяжения (оба свойства определены методом большой капли), кинематической вязкости (метод крутильных колебаний) и магнитной восприимчиво-

сти (метод Фарадея). Изменение физических свойств расплавленной стали зависит от длительности продувки (рис. 57); наибольшее изменение физических свойств приходится на первые 3–7 мин продувки. Дальнейшая продувка слабо изменяет свойства.

Анализ проб металла показал, что при продувке стали аргоном ее химический состав практически не изменяется. Содержание кислорода в необработанном металле колебалось в пределах 0,0049–0,0078 %, азота – 0,0072–0,0193 %. После продувки содержание кислорода понизилось до 0,0034–0,0067 %, а азота – до 0,0049–0,0175 %, т. е. средняя степень удаления кислорода составила 15 %, а азота – 20 %. Отмечено также некоторое снижение загрязненности стали оксидными включениями.



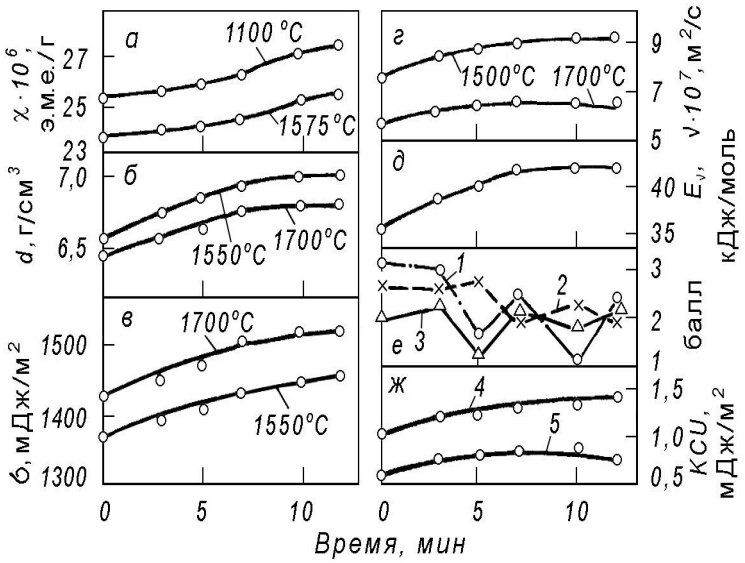


Рис. 56. Зависимость физических свойств стали 18Х2Н4МА от температуры (рисунок слева): *1* – до обработки, *2* – после обработки

Рис. 57. Зависимость физических свойств и загрязненности стали 18Х2НМА от времени продувки (рисунок справа)

Точно так же обработка стали 08Х18Н10 на агрегате ковш-печь приводит к заметному повышению плотности и поверхностного натяжения. Аналогичные по характеру температурные зависимости плотности и поверхностного натяжения зафиксированы и для синтезированной стали 08Х18Н10, выплавленной в лабораторной вакуумной печи из исходных чистых железа, никеля и хрома (рис. 58). Видно, что физические свойства промышленной стали после ее обработки на агрерате ковш-печь практически полностью совпадают с таковыми синтезированной стали.

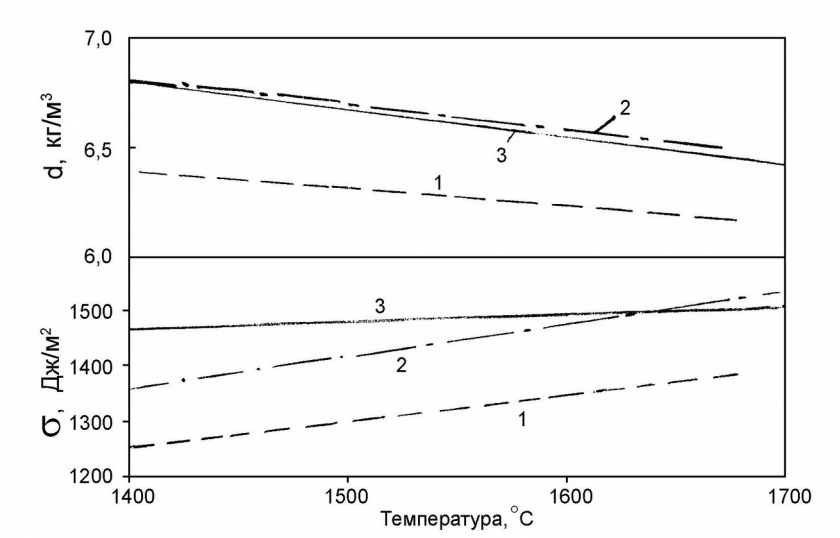


Рис. 58. Сопоставление температурных зависимостей плотности и поверхностного натяжения стали 08Х18Н10:
1 – промышленная сталь до обработки; *2* – то же, после обработки; *3* – синтезированная сталь

Анализ полученных результатов проведен в рамках квазихимической модели металлических расплавов, развиваемой в работах Б.А. Баума, Г.В. Тягунова, В.С. Цепелева и др. Согласно квазихимической модели металлический расплав состоит из пространственных областей (кластеров), расположение атомов внутри которых характеризуется определенной упорядоченностью (ближним порядком). В результате плавления в системе образуются кластеры – динамические пространственные группировки. В сложных по составу расплавах стали помимо кластеров на основе железа существуют и качественно иные микрообласти примесных кластеров, ближний порядок в которых формируется межчастичным взаимодействием между разноименными атомами (рис. 24). При нагреве расплава размеры и время жизни кластеров уменьшаются. Устойчивые во времени кластеры возникают только благодаря примесям с сильным межчастичным взаимодействием. Расплав представляется микронеоднородным и микронеравновесным. Равновесному состоянию расплава соответствует наиболее равномерное из всех возможных в данной системе способов распределение частиц.

Интенсивное перемешивание расплава в процессах ковшовой металлургии с образованием развитой, все время обновляющейся поверхности раздела металл–газ снимает диффузионные затруднения, способствует частичному разрушению существующих в расплаве неравновесных долгоживущих кластеров сильно взаимодействующих

частиц и приближению расплава к микроравновесному состоянию. Часть прочных внутренних связей в кластерах высвобождается и принимает участие во взаимодействии с окружающими кластер структурными единицами расплава. Это приводит к возрастанию средней энергии межчастичного взаимодействия и проявляется в увеличении поверхностного натяжения расплава и энергии активации вязкого течения, и как следствие этого, в росте кинематической вязкости расплава. Повышение средней энергии межчастичного взаимодействия и увеличение степени однородности расплава сопровождается ростом плотности и магнитной восприимчивости (рис. 56–58).

Технология выплавки стали, особенно легированной, предусматривает использование в качестве шихты исходных материалов разного состава и разного происхождения. Они и являются источником примесных атомов с сильным межчастичным взаимодействием, приводящим к возникновению долгоживущих кластеров. Синтезированная сталь типа Х18Н10 была выплавлена в вакуумной лабораторной печи из исходных чистых материалов. В такой стали мала вероятность возникновения кластеров сильновзаимодействующих примесных атомов. Подчиняясь общим температурным закономерностям изменения плотности и поверхностного натяжения (рис. 56), их значения превышают таковые промышленной стали до обработки на установке ковш–печь и совпадают со значениями плотности и поверхностного натяжения после обработки стали. Можно допустить, что выявленные значения физических свойств синтезированной стали являются предельными для данного состава расплава. Процессы ковшовой металлургии, основанные на подогреве металла и его продувке аргоном с возникновением развитой, все время обновляющейся межфазной поверхности металл–газ, приводящие к разрушению долгоживущих кластеров сильно взаимодействующих частиц, приводят расплав к состоянию микроравновесия и позволяют достичь предельных значений физических свойств расплава. Это также является одной из причин повышения качества готовой металлопродукции.

Выявленные закономерности позволяют дополнить наши представления о роли кипения металла в сталеплавильных агрегатах. Благоприятное влияние кипения металла обычно связывают с выравниванием состава и температуры металла по объему ванны, удалением газов и неметаллических включений. Однако кипение металла, вызванное образованием и удалением пузырей CO, должно приводить к такому же эффекту, а может быть даже более сильному благодаря

восстановительным свойствам оксида CO, как и выявленное при продувке металла аргоном, т. е. переводу металлического расплава в состояние микрооднородного и микроравновесного. Во многих исследованиях зафиксирована положительная роль интенсивного кипения металла в получении металлопродукции высокого качества. Так, в нашем исследовании при выплавке легированной стали в 25-т дуговых печах завода «Красный Октябрь» отмечено длительное и равномерное кипение ванны при использовании в завалке специально изготовленных оксидо-угольных брикетов. Углерод брикетов восстанавливает оксиды железа (окалину) с образованием большого количества CO, приводящего к интенсивному кипению ванны. Прокат стали, выплавленной по такой технологии, отличался высокой плотностью макроструктуры и повышенными сдаточными механическими свойствами. Продувка металла кислородом, связанная также с перемешиванием металла, вряд ли окажет такой же эффект, как продувка аргоном и спокойное кипение ванны, поскольку помимо окисления углерода идет растворение кислорода и образование в металлическом расплаве долгоживущих железо-кислородных кластеров, на разрушение которых потребуется длительное время обработки стали на агрегате ковш-печь.

Вопросы для самоконтроля

1. Для чего используют продувку металла аргоном в процессах ковшовой обработки?
2. Как изменяются физические свойства стали 18Х2Н4МА при продувке аргоном?
3. Как влияет время продувки на изменение свойств этой стали?
4. Как изменяются свойства стали 08Х18Н10 при продувке аргоном на установке ковш-печь?
5. Как изменяются свойства синтезированной стали 08Х18Н10 в зависимости от температуры?
6. Совпадают ли значения плотности и поверхностного натяжения стали 08Х18Н10 после продувки аргоном на установке ковш-печь с таковыми синтезированной стали 08Х18Н10?
7. Каково влияние продувки аргоном на структуру ближнего порядка расплавленной стали?

Литература для самостоятельного изучения: [5, 9, 10, 11, 14, 15].

Заключение

В заключении необходимо отметить, что большинство элементов Периодической системы Д.И. Менделеева в той или иной мере принимают участие в процессах металлургии железа, чугуна и стали. Совокупность всех элементов позволяет экономически целесообразно и экологически допустимо производить сталь любого состава и любых свойств как основы современной цивилизации.

На рис. 59 схематически представлено «стальное дерево». Ствол дерева (штамб) образует железо. Крона, на котором расположились многие элементы, подпитывает ствол, укрепляя его и делая гибким и прочным. Но есть элементы, которые иссушают ветви дерева, ветви увядают. Это сера, фосфор, висмут и другие, не указанные на дереве элементы. У дерева мощная корневая система. Корни питаются минералами земли – магнетитом, гематитом, магнезитом, глинозёмом, кремнезёмом и другими минералами. В целом стальное дерево устойчиво, ему не страшны бури мировых кризисов. Кризисы приходят и уходят, а потребность в железе, чугуне и стали в мире останется вечно, пока существует земная цивилизация.

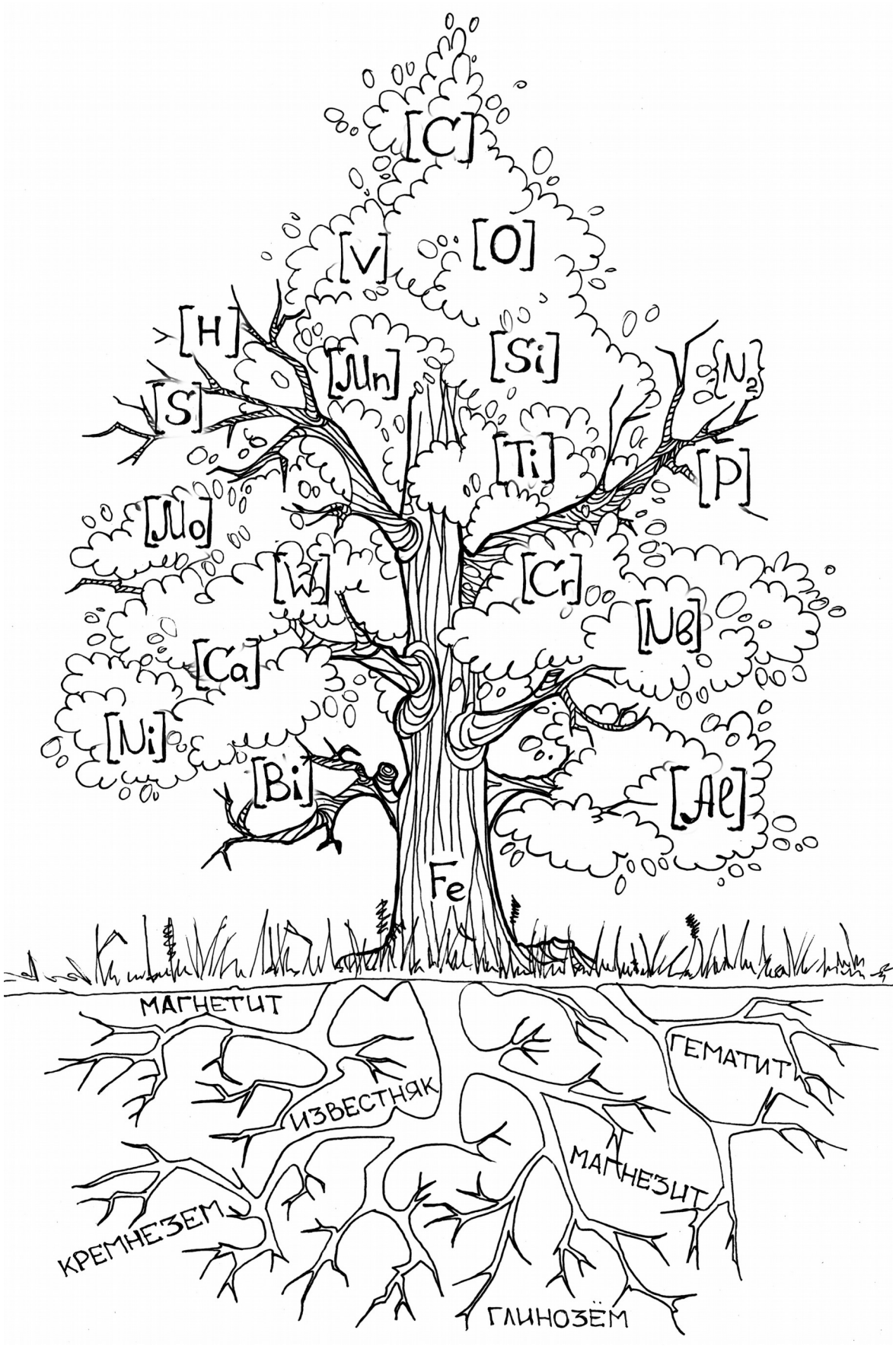


Рис. 59. Стальное дерево

Рисунок Лидии Бабинцевой по идее автора книги

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свойства элементов. Часть 1. Физические свойства. Справочник.//Под ред. чл.-корр. АН УССР Г.В. Самсонова. М.: Металлургия. 1976. – 600 с.

2. *Карапетьянц М.Х., Дракин С.И.* Общая и неорганическая химия. М.: Химия. 1981. – 632 с.

3. *Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф.* Металлургия железа. М.: ИКЦ «Академ-книга». 2007. – 464 с.

4. Металлургия чугуна. Учебник.// Под ред. Ю.С. Юсфина. М.: ИКЦ «Академкнига». 2004. – 774 с.

5. *Кудрин В.А.* Теория и технология производства стали. М.: Мир. 2003. – 528 с.

6. *Бигеев А.М., Бигеев В.А.* Металлургия стали. Магнитогорск, МГТУ. 2000. – 544 с.

7. *Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М.* Общая металлургия. М.: Металлургия. 2000. – 768 с.

8. *Кнюппель Г.* Раскисление и вакуумная обработка стали. Часть I. Термодинамические и кинетические закономерности. М.: Металлургия. 1973. – 312 с. //Часть II. Основы и технология ковшовой металлургии. М.: Металлургия. 1984. – 314 с. Пер. с немецкого Г.Н. Еланского.

9. *Еланский Г.Н., Кудрин В.А.* Строение и свойства жидкого металла – технология плавки – качество стали. М.: Металлургия. 1984. – 239 с.

10. *Еланский Г.Н., Еланский Д.Г.* Строение и свойства металлических расплавов. М.: МГВМИ. 2006. – 228 с.

11. *Еланский Г.Н.* Разливка и кристаллизация стали. М.: МГВМИ. 2010. – 190 с.

12. *Гузенкова А.С., Иванов С.С., Исаев Г.А., Кудрин В.А.* Производство стали, чистой от примесей цветных металлов. М.: МГВМИ. 2008. – 118 с.

13. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. М.: Металлургия. 1986. – 540 с.

14. *Еланский Г.Н., Линчевский Б.В., Кальменев А.А.* Основы производства и обработки металлов. М.: МГВМИ. 2005. – 416 с.

15. *Дурынин В.А., Солнцев Ю.П.* Исследование и совершенствование технологии производства с целью повышения ресурса стальных изделий из крупных поковок ответственного назначения. СПб.: Химиздат. 2006. – 272 с.

16. *Михайлов Г.Г., Леонович Б.И., Кузнецов Ю.С.* Термодинамика металлургических процессов и систем. – М.: Изд. дом МИСИС. 2009. – 520 с.

17. *Лякишев Н.П., Гасик М.И., Дашевский В.Я.* Металлургия ферросплавов. Часть 1. Металлургия сплавов кремния, марганца, хрома. Учебное пособие. М.: МИСИС, Учёба, 2006. – 117 с. Часть 2. Металлургия сплавов вольфрама, молибдена, ванадия, титана, щелочно-земельных и редкоземельных металлов, ниобия, циркония, алюминия, бора. Учебное пособие. М.: МИСИС, Учёба, 2007. – 152 с.

18. *Скребцов А.М.* Радиоактивные изотопы в сталеплавильных процессах. М.: Металлургия, 1972. – 304 с.

19. *Гуляев А.П.* Металловедение. М.: Металлургия. 1977. – 648 с.

20. *Григорович В.К., Шефтель Е.Н.* Дисперсионное упрочнение тугоплавких металлов. М.: Наука. 1980. – 304 с.

21. *Падерин С.Н., Серов Г.В., Шильников Е.В., Алпатов А.В.* Электрохимический контроль и расчёты сталеплавильных процессов. М.: Изд. дом МИСИС. 2011. – 284 с.

Учебное издание

Еланский Геннадий Николаевич

Сталь и Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

Учебное пособие

Редактор Л.А. Иванова
Компьютерная верстка В.Н. Калинин

Подписано в печать 08.11.2011.
Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная № 1. Печать офсетная.
Печ. л. 12,25. Тираж 300 экз. Заказ 6271.

Московский государственный вечерний металлургический институт
111250, г. Москва, Лефортовский вал, 26
тел. (495)-361-14-80

Книга издана за счет средств Московского государственного вечернего металлургического института и автора.

Отпечатано в ГУП Академиздатцентр «Наука» РАН,
ОП «Производственно-издательский комбинат «ВИНИТИ»-«Наука»,
140014, Московской обл., г. Люберцы, Октябрьский пр-т, д. 403.
Тел./факс: 554-21-86, 554-25-97, 974-69-76

Еланский Геннадий Николаевич, Заслуженный деятель науки Российской Федерации, действительный член Инженерной академии РФ, доктор технических наук, профессор. Закончил с отличием в 1959 г. Московский институт стали по специальности «Металлургия чёрных металлов». Трудовую деятельность начал на машиностроительном заводе в г. Горьком мастером мартеновского цеха, через год был назначен начальником смены мартеновского цеха. В 1963–1965 гг. – очный аспирант в Московском вечернем металлургическом институте (ныне Московский государственный вечерний металлургический институт), с января 1966 г. – сотрудник МВМИ. В декабре 1965 г. защитил кандидатскую, в апреле 1983 г. докторскую диссертации. В 1985 г. присвоено звание профессора по кафедре металлургии стали. В 1989 г. избран ректором института. На этом посту проработал 18 лет. В 1998–2009 гг. заведовал кафедрой металлургии стали (ныне металлургических технологий – МТ). Основные научные труды – в области строения и свойств металлических расплавов, ковшовой обработки и разливки стали. Подготовил 11 кандидатов наук, опубликовал 180 научных статей, получил 20 авторских свидетельств и патентов.

Автор монографии (совместно с В.А. Кудриным) «Строение и свойства металлических расплавов. Технология плавки. Качество стали». – М.: Металлургия, 1984. – 209 с.;

учебника для вузов (совместно с Б.В. Линчевким и А.А. Кальменевым) «Основы производства и обработки металлов». – М.: МГВМИ, 2005. – 416 с.;

учебного пособия для вузов (совместно с Д.Г. Еланским) «Строение и свойства металлических расплавов», 2-е изд., переработанное и дополненное. – М.: МГВМИ, 2005. – 228 с.;

учебного пособия для вузов «Разливка и кристаллизация стали». – М.: МГВМИ, 2010. – 192 с.