

УДК 669.168:669.18

Ю.С. Пройдак, Г.Н. Трегубенко, Г.А. Поляков, С.Н. Подгорный

**РАЗРАБОТКА СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАТУР НА ОСНОВЕ ОТСЕВОВ
ФЕРРОСПЛАВНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Анотація: Встановлена можливість ефективного застосування відсівів ферросплавного виробництва для отримання азотовмісних лігатур з регульованим, високим та рівномірним вмістом азоту.

Ключові слова: відсів ферросплаву, лігатура, азот, карбамід, склад, технологія.

Аннотация: Установлена возможность эффективного применения отсевов ферросплавного производства для получения азотсодержащих лигатур с регулируемым, высоким и равномерным содержанием азота.

Ключевые слова: отсев ферросплава, лигатура, азот, карбамид, состав, технология.

Abstract: Possibility of effective application of sifting out of ferro-alloy production is set for the receipt of nitrogen of containing ligatures with the maintenance of nitrogen managed, high and even.

Keywords: sifting out of ferro-alloys, ligature, nitrogen, carbamidum, composition, technology.

Постановка проблемы

Постоянная интенсификация условий эксплуатации машин, агрегатов и строительных конструкций ставит перед металлургами достаточно сложную задачу создания новых сталей массового производства, обладающих комплексом высоких потребительских свойств. Принципиально новый уровень свойств достигается в сталях с карбонитридным упрочнением, микролегированных азотом и сильными нитридообразующими элементами (V, Nb, Ti, Al и др.) [1]. Наличие в стали высокодисперсных карбонитридов или нитридов приводит к измельчению зерна, параллельному повышению прочностных характеристик и ударной вязкости, снижению температурного порога хладноломкости и т.п.

Одной из важных причин, сдерживающих расширение производства сталей с карбонитридным упрочнением, является дефицит и очень высокая стоимость азотоносителей.

Актуальность исследования

В настоящее время актуальными являются исследования, направленные на создание принципиально новых экономических азотсодержащих лигатур на базе практически любого металлического материала (в т.ч. и техногенных отходов ферросплавной промышленности) и недефицитных органических азотоносителей, а также по разработке высокопроизводительной технологии их получения, позволяющей обеспечить практически неограниченный объем выплавки сталей с карбонитридным упрочнением с минимальными затратами.

Связь исследования с важными научными и практическими заданиями

Исследование направлено на решение следующих важных научных и практических заданий:

- создание научных и технологических основ получения принципиально новых азотсодержащих лигатур, в которых азотоноситель дополнительно выполняет роль связки;
- разработку состава и технологии получения экономичных азот-содержащих лигатур;
- эффективное применение техногенных отходов ферросплавной промышленности;
- создание необходимой сырьевой базы для производства сталей с карбонитридным упрочнением.

Анализ последних исследований и публикаций

В настоящее время технология производства низколегированных и углеродистых сталей с карбонитридным упрочнением традиционна, т.е. в основном такая же, как у базовых сталей [2]. В качестве азотоносителей обычно используют азотированные в твердом состоянии сплавы хрома, марганца [3, 4], реже ванадия, главными недостатками которых являются прежде всего дефицитность и очень высокая стоимость, а также крайне низкая однородность по концентрации азота и, соответственно, сложность обеспечения его стабильного содержания в стали и, как следствие, уровня свойств готового проката.

Методы легирования сталей азотом непосредственно из газовой фазы либо очень дорогие (плазменно-дуговая плавка [5], автоклавные процессы [6] и др.) либо пока имеют крайне ограниченное распространение (газо-кислородное рафинирование в конвертерах с донной продувкой газовыми смесями переменного состава [7]) и недоступны для массового производства углеродистых и низколегированных сталей с карбонитридным упрочнением.

В литературе имеются сведения [8] о попытках использования в качестве азотоносителя при выплавке низколегированных сталей минеральных и органических соединений (например, селитры, карбамида и др.). Однако сколь-нибудь широкого распространения в сталеплавильной практике эти азотсодержащие материалы не получили ввиду их нетехнологичности (мелкодисперсность, малая плотность) и крайне низкого усвоения азота жидкой ванной.

Выделение нерешенной раньше части общей проблемы

Как следует из вышеизложенного, существующие традиционные промышленно освоенные способы производства азотированных ферросплавов отличаются малой производительностью, высокой энергоемкостью и требуют сложного в эксплуатации дорогостоящего оборудования.

Получение новых недорогих и эффективных азотсодержащих лигатур (АЛ) с регулируемым, высоким и равномерным содержанием азота может быть осуществлено путем совместного окускования порошковых ферросплавов практически любого состава и недефицитных азотсодержащих соединений [9].

Данная статья посвящена разработке оптимального состава и высокопроизводительной технологии получения АЛ на основе отсевов ферросплавного производства.

Новизна исследования

Создание на базе отходов ферросплавной промышленности принципиально новых азотсодержащих лигатур, в которых азотоноситель дополнительно выполняет роль связки.

Общенаучное значение исследования

Исследование посвящено развитию научных и технологических основ производства азотсодержащих сталей и утилизации техногенных отходов ферросплавной промышленности.

Изложение основного материала исследования

Основным ингредиентом АЛ является азотоноситель. В качестве последнего нами был выбран карбамид (мочевина) – вещество очень богатое азотом (46,7%). По способу производства мочевина является самым доступным азотоносителем, что связано с ее широким применением как органического удобрения.

Анализ свойств карбамида послужил основанием для выбора способа производства АЛ, наполнителя и связки. Так низкая плотность карбамида (1,335 т/м³) обуславливает необходимость наличия в АЛ металлического наполнителя с высокой плотностью (ферросплава); низкие температуры плавления (132,7°C) и разложения (150°C) не позволяют применять высокотемпературные способы окускования. А неограниченная растворимость карбамида в воде налагает жесткие требования на связующий ингредиент. Поэтому на первом этапе разработок наиболее приемлемым способом производства АЛ было принято окомкование (грануляция). Учитывая свойства поверхности частиц наполнителя (ферросплава), роль связки при таком способе окускования может выполнять только жидкое стекло.

Экспериментально установлено, что отсеvy ферросплавов (SiMn, FeSi, FeCr и др.) с карбамидом (10-25% мас.) крупностью 0-3 мм и 1-3 мм, соответственно, при добавлении жидкого стекла (5-15% мас.) хорошо окомковываются с образованием гранул диаметром 5-12 мм, обладающих удовлетворительной прочностью в сыром состоянии (сбрасывание не менее 3 раз с высоты 0,5 м), значительно упрочняющихся (прочность на сжатие составляет 110-145 кг/гран.) при высушивании в потоке теплоносителя. При этом насыпная плотность гранулированных АЛ составляет ≥ 4 т/м³.

Полученные результаты позволили разработать энерго- и ресурсосберегающую технологию получения гранулированных АЛ холодного твердения, которая включает следующие операции:

- смешивание отсеv ферросплавов и карбамида;
- предварительную грануляцию смеси в режиме зародыше-образования;
- накат оставшейся части ферросплава на поверхность зародышей в основном периоде грануляции с доведением АЛ до заданного состава;
- сушку гранул в потоке теплоносителя.

Применение отдельной грануляции смеси вызвано интенсификацией процесса зародышеобразования и гигроскопичностью карбамида и, следовательно, необходимостью защитить частицы карбамида от прямого воздействия влаги в процессе хранения гранул. Многослойная конструкция окатышей с поверхностным слоем из практически чистого ферросплава обеспечивает как влагостойкость гранул и их повышенную прочность в сыром и затвердевшем виде, так и термостойкость частиц карбамида при введении АЛ в жидкую сталь. Последнее значительно повышает степень усвоения азота из лигатуры жидким металлом и эффективность ее применения.

В ходе производства опытной партии было получено более 5,0 т гранулированных АЛ холодного твердения (табл.1) на базе отсеv различных

ферросплавов (SiMn, FeSi, FeCr). Определено, что металлургические свойства гранулированных АЛ соответствуют по уровню железорудным окатышам хорошего каче

Таблица 1

Химический состав гранулированных АЛ

Исходный сплав	Содержание элементов в АЛ ¹⁾ , мас. %						
	N	C ²⁾	Si	Mn	Cr	S	P
МнС17	8,2	$\frac{4,8}{1,28}$	14,3	61,0	-	0,03	0,41
ФС45	8,4	$\frac{3,6}{0,04}$	37,4	0,48	0,4	0,02	0,04
ФС15	8,7	$\frac{4,4}{0,63}$	13,0	0,72	-	0,02	0,08
ФХ800	9,1	$\frac{10,6}{6,68}$	0,32	-	53,1	0,02	0,03

Примечание: ¹⁾ - остальное железо. ²⁾ - В числителе приведено полное содержание углерода в АЛ, в знаменателе – в наполнителе. Остальной углерод содержится в карбамиде в виде оксидов и при легировании стали удаляется практически полностью в газовую фазу.

Однако, обладая целым рядом преимуществ перед традиционными азотированными ферросплавами, гранулированные АЛ холодного твердения имеют определенные ограничения по производству, составу и свойствам. Указанные ограничения могут быть в значительной степени устранены путем использования фундаментального свойства некоторых органических азотоносителей переходить при нагреве в жидкое состояние без разложения. В этом случае жидкофазный синтез окускованных АЛ осуществляется за счет вязущих свойств расплава азотоносителя, что позволяет отказаться от жидкого стекла, повысить качественные показатели продукта и производительность, снизить себестоимость и др.

Сущность разработанного нами способа получения жидкофазно окускованных АЛ состоит в том, что при нагревании смеси активного наполнителя и азотсодержащей твердой добавки до температуры, обеспечивающей ее плавление без разложения, последняя выполняет роль связки, обеспечивая тем самым способность смеси к формообразованию. При охлаждении на воздухе азотсодержащая добавка кристаллизуется, чем достигается окускование смеси и придание окускованному материалу прочности, требуемой технологическим процессом легирования. При этом в качестве азотсодержащих добавок выбираются материалы, имеющие высокое содержание азота (не менее 14%) и плавящиеся при относительно низкой температуре (до 300-400°С) без разложения. Совокупность этих требований обеспечивает возможность введения практически любых необходимых количеств азота в АЛ (7-10%), минимальные трудо- и энергозатраты при их производстве.

На основании подробного анализа температур плавления и разложения, содержания азота, стоимости, токсичности, объемов производства и других свойств ряда известных азотсодержащих соединений минерального и органического происхождения сделан вывод, что широко производимый карбамид наиболее оптимально подходит для осуществления низкотемпературного жидкофазного синтеза, и может быть применен в составе АЛ не только как азотоноситель, но и как связка для жидкофазного окускования.

Опытная проверка возможности использования свойств плавкости карбамида для осуществления "жидкофазного спекания" отсевов ферросплавов, при получении окускованных АЛ нового класса проводилась на стандартном оборудовании в условиях Национальной металлургической академии Украины. Отсевы ферросплавов смешивали с гранулированным карбамидом и полученную смесь помещали в емкость, а затем в рабочую камеру нагревательной печи. Смесь выдерживали в печи при заданной температуре до перехода ее в жидкоподвижное состояние и после перемешивания и достижения равномерного оплавления извлекали и охлаждали вместе с емкостью на воздухе до полной кристаллизации карбамида. Полученные образцы АЛ по форме в точности воспроизводили очертания емкости, представляли собой достаточно прочные компоненты с характерными признаками сплошного беспористого материала.

Исследование взаимодействия расплавленного карбамида и отсевов различных ферросплавов показало высокую адгезионную активность расплава карбамида. Введение частиц в соприкосновение с расплавом сопровождалось активным их захватом. Этим, главным образом, и объясняется высокая прочность окускованных АЛ после кристаллизации карбамида при охлаждении.

В ходе опробования нового способа производства АЛ определена оптимальная температура нагрева смеси 135-145°C. Понижение температуры до 125°C не позволяет реализовать жидкофазную схему, повышение до 150°C сопровождалось наряду с активным плавлением интенсивным газовыделением с характерным запахом аммиака, что свидетельствовало о разложении карбамида.

Таким образом, экспериментально была подтверждена возможность совместного использования карбамида и как азотоносителя, и как связки при получении нового класса жидкофазно окускованных АЛ.

Дальнейшее исследование явления низкотемпературного жидко-фазного окускования были направлены на определение оптимальных соотношений азотоноситель-наполнитель и номенклатуры возможных составов АЛ. Установлено, что для осуществления качественного жидкофазного окускования и обеспечения содержания азота в АЛ не менее 7% оптимальное количество карбамида в смеси должно составлять 15-20%.

Результаты проведенных исследований также показали, что на процесс жидкофазного окускования не влияет вид наполнителя. При этом в качестве наполнителя могут быть использованы любые ферросплавы в зависимости от назначения АЛ, т.е. от марки выплавляемой стали. Универсальными материалами являются практически все отсевы ферросплавов марганца и кремния (углеродистый и среднеуглеродистый ферромарганец, ферросиликомарганец, ферросилиций и др.). Для специальных случаев в качестве наполнителя могут быть использованы феррохром, феррованадий и другие ферросплавы.

Учитывая, что АЛ применяются, главным образом, для выплавки сталей с карбонитридным упрочнением, для увеличения степени усвоения азота при их использовании можно вводить в их состав сильные нитридообразующие элементы (титан, алюминий, ванадий, ниобий и др.).

Если при выплавке стали планируется легирование легкоокисляющимися элементами (редкоземельные металлы, кальций и др.), то их лучше вводить в составе АЛ. Это связано с тем, что в результате разложения карбамида выделяется большое количество восстановительных газов (~ 1,5 м³/кг), чем обеспечивается не только интенсивное перемешивание металлической ванны, но и

одновременное создание восстановительной атмосферы вокруг микролегирующих и модифицирующих добавок и, тем самым, резкое снижение их окисления и повышения степени усвоения.

На основании всего комплекса выполненных теоретических и экспериментальных исследований разработана энерго- и ресурсосберегающая технология получения жидкофазно окускованных АЛ и ее аппаратное обеспечение. Разработанная технология включает в себя следующие операции:

- нагрев отсевов и их прокатка;
- смешивание отсевов и гранулированного карбамида;
- подогрев смеси, плавление карбамида и выдержка расплава в течение 5-10 мин. в интервале температур 135-145°С ;
- разливка в формы или приемную воронку брикетного пресса;
- охлаждение до кристаллизации.

В соответствии с описанной технологией разработаны и изготовлены полупромышленные установки производительностью 250 кг/ч и 700 кг/ч. Установки позволяют реализовать схему совместного смешивания компонентов с одновременным нагревом смеси, ее плавлением и получать конечный продукт в виде большегрузных или фрагментированных композитов (массой ~50 кг). Во всех случаях обеспечивается получение беспористого материала повышенной плотности. При эксплуатации полупромышленных установок была получена опытно-промышленная партия жидкофазно окускованных АЛ весом более 150 т. Химический состав, полученных АЛ приведен в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав жидкофазно окускованных АЛ

Базовый сплав	Содержание элементов в АЛ ¹⁾ , мас. %							
	N	C ²⁾	Si	Mn	Al	Cr	S	P
ФМ _н 78	8,2	$\frac{8,8}{4,8}$	1,7	58,2	-	-	0,03	0,14
ФМ _н 70	7,1	$\frac{8,2}{4,2}$	2,4	54,0	-	-	0,03	0,15
М _н С17	7,0	$\frac{5,8}{1,3}$	13,8	57,0	-	-	0,03	0,04
ФС15	9,3	$\frac{4,6}{0,6}$	12,1	0,54	0,65	-	0,02	0,08
ФС45	7,6	$\frac{4,7}{0,7}$	36,7	0,42	0,70	-	0,02	0,03
ФС65	9,5	$\frac{4,5}{0,5}$	56,8	0,26	1,0	-	0,02	0,03
ФХ800	9,4	$\frac{10,4}{6,3}$	0,37	-	3,0	52,1	0,02	0,03
	8,2	$\frac{10,3}{6,7}$	0,35	-	-	53,5	0,02	0,03
	7,0	$\frac{9,9}{6,9}$	0,40	-	-	55,5	0,02	0,03

Примечания: ¹⁾ - остальное железо. ²⁾ - В числителе приведено полное содержание углерода в АЛ, в знаменателе – в наполнителе.

Результаты исследований изготовленных АЛ свидетельствуют о достаточно высокой гомогенности жидкофазно окускованных лигатур как по содержанию ведущих элементов, так и по примесям, что позволяет сделать вывод о

возможности их эффективного использования для выплавки сталей, в том числе с узкими пределами содержания легирующих элементов.

Определено, что новые АЛ имеют достаточно высокий уровень прочности (величина раздавливающего усилия составляет 980-2100 Н), что позволяет сделать вывод о возможности проведения транспортных и разгрузочно-погрузочных операций без опасения получения значительных количеств мелкой фракции (≤ 5 мм). Установлено, что плотность АЛ определяется, главным образом, физической плотностью наполнителя и составляет от $3,5 \text{ т/м}^3$ (ФС65) до $6,5 \text{ т/м}^3$ (ФМн78).

Жидкофазно окускованные и гранулированные АЛ холодного твердения были успешно опробованы в условиях: завода “Днепропеталь”, ПАО «КСЗ», АО «Армапром», ДМЗ им. Петровского, НПО «Трубопаль», ММК и ЗСМК.

На основании всего комплекса проведенных исследований разработаны ТУ У 27.3-33686285-001:2006 “Лігатура азотовмісна (ЛАВ)”, позволяющие перейти к массовому производству АЛ, предназначенных для легирования азотом сталей всех методов выплавки.

Выводы

1. Установлена возможность эффективного применения отсеков ферросплавного производства для получения АЛ с регулируемым, высоким и равномерным содержанием азота.

2. Определены составы АЛ и оптимальные технологические параметры процесса получения гранулированных и жидкофазно окускованных лигатур, созданы и апробированы полупромышленные установки для их производства.

3. Показано, что достигнутые прочностные характеристики АЛ удовлетворяют требованиям сталеплавильного производства.

4. Опытно-промышленная проверка АЛ при выплавке сталей различного состава и назначения и всеми методами производства показала их высокую эффективность в качестве альтернативы стандартным азотированным ферросплавам.

Перспективы использования результатов исследования

Разработанный технологический процесс получения АЛ из отсеков может быть реализован в условиях действующего ферросплавного или сталеплавильного производства. По самым общим оценкам использование результатов исследования должно обеспечить повышение производительности в 16 раз (от 5,0 до более чем 80,0 т/сут.), снижение затрат электроэнергии в 13-17 раз (с 1250,0 до 75,0-100,0 кВт·ч/т) и себестоимости в 1,3-1,5 раза в сравнении с существующим процессом.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Isaeva, L. Interfacial distribution of titanium, aluminium and nitrogen in steels with nitride hardening / L. Isaeva, Yu. Proydak, I. Lev et al. [Текст] // Metallurgical and Mining Industry. – 2015. - N 6. – P. 563-567.

2. Рабинович, А.В. Разработка состава и технологии производства экономичных конструкционных сталей с карбонитридным упрочнением [Текст] / А.В. Рабинович, Г.Н. Трегубенко, М.И. Тарасьев и др. // Зб. наукових праць “Сучасні проблеми металургії”. Т. 3. – Дніпропетровськ: Системні технології, 2001. – С. 232-241.

3. Гасик, М.И. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов: Учебник для вузов [Текст] / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев – М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999 г. – 764 с.
4. Рабинович А.В. Исследование процессов взаимодействия азота с металлическими системами и разработка новых методов производства азотированных ферросплавов и высокохромистых сталей: дис. доктора техн. наук: 05.16.02. – Днепропетровск, 1975. – 425 с.
5. Medovar, B.I. Arc-Slag Remelting of steel and alloys / B.I. Medovar, V.Ya. Saenko, G.M. Grigorenko et al. [Текст] – Cambridge: Intern. Soc. Pull, 1996. -160 p.
6. Рашев, Ц.В. Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением [Текст] / Ц.В. Рашев – София, Болгария: Проф. Марин Дринов. – 1995. – 240 с.
7. Нефедов, Ю.А. Разработка и промышленное освоение технологии выплавки коррозионностойких сталей методом ГҚР [Текст] / Ю.А. Нефедов, А.В. Рабинович, Ю.В. Садовник // Сб. "Современные проблемы металлургии". – Днепропетровск: ГМетАУ, 1999. – Вып. I. – С. 102-113.
8. Ефименко, С.П. Некоторые физико-химические аспекты проблемы производства легированных азотом сталей плавильными методами [Текст] / С.П. Ефименко, В.И. Алексеев // Металлы. – 2002. – N1. – С. 10-17.
9. Пат. 59276 А Україна, МПК⁷ С22С 35/00. Спосіб одержання азотовмісної лігатури / О.В. Рабинович, Г.М. Трегубенко, М.І. Тарасєв та інші. – N 20021210430; Заявл. 23.12.2002. Опубл. 15.08.2003, Бюл. N 8.