

УДК 669.182.71

© Харлашин П.С.*

**РАЗВИТИЕ УЧЕНИЯ О КИНЕТИКЕ И МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ
ПРИМЕСЕЙ РАСПЛАВЛЕННОГО ЖЕЛЕЗА НА ОСНОВЕ
ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О КРИТИЧЕСКИХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ**

Предложен новый подход к оценке «критической» концентрации примесей в металлургических расплавах и показана неприменимость традиционного метода их расчета, основанного на кинетических исследованиях процессов окисления, для элементов, сродство к кислороду которых ниже, чем у основного металла расплава. Построены кинетические кривые окисления примесей в координатах «концентрация – время». На примере «критической» концентрации мышьяка в расплаве Fe-As впервые показано, что в таких случаях роль окисляющего компонента переходит к металлу растворителю (железу), «критическую» концентрацию которого и следует определять.

Ключевые слова: мышьяк, железобуглеродистые расплавы, окислительный процесс, скорость окисления, молекулярная диффузия, диффузионный массоперенос, «критическая» концентрация.

Харлашин П.С. Развитие учения про кінетику і механізм окиснення домішок розплавленого заліза на основі уявлень про критичні концентрації. Запропоновано новий підхід до оцінки «критичної» концентрації домішок в металургійних розплавах і показане незастосування традиційного методу їх розрахунку, заснованого на кінетичних дослідженнях процесів окиснення, для елементів, спорідненість до кисню яких нижче, ніж у основного металу розплаву. Побудовані кінетичні криві окиснення домішок в координатах «концентрація - час». На прикладі «критичної» концентрації миш'яку в розплаві Fe-As вперше показано, що в таких випадках роль окисляючого компонента переходить до металу розчинника (залізу), «критичну» концентрацію якого і слід визначати.

Ключові слова: миш'як, залізобуглецеві розплави, окислювальний процес, швидкість окислення, молекулярна дифузія, дифузійний масоперенос, «критична» концентрація.

P.S. Kharlashin. The development of study of the kinetics and oxidation of molten iron impurities using the critical concentrations as the base. A new approach to the assessment of the «critical» concentration of impurities in metallurgical melts has been put forward by the author. The inapplicability of the traditional method of their calculation, based on kinetic studies of oxidation processes for the elements, the affinity with oxygen of which is lower than that of the base metal melt has been shown. The nature of the oxidation process when the impurities concentration is above the critical concentration, has been ascertained, a great number of laboratory and field data having been used. It has been proved experimentally using the developed installations that oxidation of arsenic hardly occurs in real metallurgical melts. There is a concentration gradient as to the molecular and convective diffusion, providing for the transfer of the reacting components in steel tubs. The kinetic equation for the oxidation of impurities at concentrations below the «critical» concentration has been shown. An attempt was made to determine the «critical» concentration of arsenic; arsenic being one of those elements, chemical affinity with oxygen of which is higher than that of iron; it forming volatile oxides. The author managed to show that in case the concentration of arsenic in the melt Fe-As is critical iron becomes the oxidizing component and it is its «critical» concentration that should be determined. Kinetic curves of impurities' oxidation in «concentration – time» coordinates have been built. The «critical» concentration of solvent metal can always be determined from the beginning of the oxidation process retardation. The data obtained in the refining

* д-р техн. наук, професор, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

of arsenic-bearing conversion pig iron at the steel works «Azovstal» have been listed. Critical concentration of arsenic is possible and can only be detected under certain conditions of the oxidating refining, that provides for the transition from the surface of the reaction to gaseous As_2O_3 .

Keywords: arsenic, iron-carbon melts, oxidation, the rate of oxidation, molecular diffusion, diffusion mass transfer, «critical» concentration.

Постановка проблеми. При рафинировании железоуглеродистых сплавов отмечается резкое замедление окисления некоторых примесей металлического расплава и переход от одного кинетического режима их окисления к другому. Концентрация примеси, при которой происходит смена одного кинетического режима процесса ее окисления другим, получила название «критической» [1, 2].

Актуальной проблемой является определение «критической» концентрации примеси в реальных железоуглеродистых сплавах.

Анализ последних исследований и публикаций. Как показано в работе [2], скорость окисления примесей железа при концентрациях выше «критической» не зависит от состава металла (содержания в нем этих примесей) и лимитируется интенсивностью подвода кислорода к реакционной поверхности. Для установившихся условий питания металлической ванны кислородом (окислителем), когда кинетические факторы становятся постоянными величинами, скорость окисления примеси сохраняется неизменной вплоть до «критической» ее концентрации в расплаве и выражается простейшим кинетическим уравнением первого порядка:

$$-\frac{dc}{d\tau} = B, \quad (1)$$

где B – постоянная величина при заданных условиях плавки.

Такой характер окислительного процесса при концентрациях примеси выше «критической», установленный на большом количестве лабораторных и производственных данных, объясняется более высокой скоростью переноса окисляемого элемента, чем окислителя, из объема металла на поверхность реагирования, которая заполняется преимущественно частицами окисляемой поверхностно-активной примеси [1, 2].

Перенос реагирующих компонентов в условиях сталеплавильной ванны происходит путем молекулярной и конвективной диффузии, в направлении которой имеется градиент концентраций. По мере снижения содержания примеси в металле по ходу окислительной плавки уменьшается и перепад ее концентрации, а, следовательно, и скорость доставки этой примеси в реакционную зону. При достижении определенной для заданных условий плавки концентрации окисляемого элемента и окислителя к поверхности реагирования выравниваются.

Очевидно, что ниже этой концентрации, которая и является «критической», лимитирующим звеном процесса окисления примеси становится диффузионный перенос ее из объема металла на реакционную поверхность, которая заполняется уже преимущественно частицами кислорода [1-4].

Кинетическое уравнение окисления примеси при концентрациях ее ниже «критической» в соответствии с теорией диффузионного массопереноса [3] можно представить следующим образом:

$$-\frac{dc}{d\tau} = \frac{S}{V_m} \cdot \gamma \cdot ([c] - [c]_n), \quad (2)$$

где S – поверхность реагирования примеси и кислорода, m^2 ; V_m – объем металлической ванны, m^3 ; γ – константа скорости переноса примеси в металле, m/c ; $[c]$, $[c]_n$ – концентрации примеси соответственно в объеме металла и на поверхности реагирования, mol/m^3 .

Если пренебречь величиной $[c]_n$ по сравнению с $[c]$ в связи с большим избытком кислорода на реакционной поверхности, то уравнение (2) упрощается:

$$\frac{dc}{d\tau} = \frac{S}{V_m} \cdot \gamma \cdot [c]. \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что ниже «критической» концентрации примеси скорость ее окисления зависит от состава металла (содержания примеси) и возрастает с увеличением ин-

тенсивности перемешивания ванны. При неизменных условиях плавки линейной функцией времени становится логарифм концентрации примеси и при заданных условиях плавки (постоянстве интенсивности перемешивания ванны) часть кинетической кривой окисления в координатах «время - логарифм концентрации примеси» переходит в прямолинейный участок.

Таким образом, кинетические кривые окисления примесей, построенные в координатах «концентрация – время», обычно разделяются на две части: выше «критической» концентрации содержание примеси понижается со временем прямолинейно, т.е. с постоянной скоростью, а ниже «критической» - с замедлением.

Следовательно, «критическую» концентрацию примеси металла растворителя всегда можно определить по началу замедления окислительного процесса на экспериментальной кривой зависимости скорости окисления примеси от ее содержания в металле при постоянной интенсивности питания ванны кислородом [2] или же по началу прямолинейного участка на кинетической кривой окисления примеси в полулогарифмических координатах при заданных условиях окислительной плавки [4].

Если начальная концентрация примеси в металлической ванне ниже «критической», то последняя может быть рассчитана, например, с помощью уравнения, полученного из условия равенства потоков реагирующих веществ на реакционную поверхность [2]:

$$[c]_к = [c]_н + \frac{\alpha}{\gamma} m(p_0 - p_n), \quad (4)$$

где $[c]_к$, $[c]_н$ – массовая доля примеси соответственно «критическая» и на поверхности реагирования, %; p_0 , p_n – содержание кислорода соответственно в объеме газообразного окислителя и на поверхности реагирования, моль/м³; α – константа скорости переноса кислорода, м/с; m – постоянный коэффициент пропорциональности; γ – константа скорости переноса примеси в металле, м/с.

Из выражения (4) вытекает, что «критическая» концентрация примеси должна возрастать с увеличением интенсивности снабжения ванны кислородом и уменьшаться при усилении перемешивания металла, что подтверждается опытными данными [2, 3].

В более поздней работе [4] на основании сопоставления результатов расчета по математической модели процессов, протекающих при продувке железоуглеродистых расплавов кислородом, с данными промышленных исследований сделан вывод, что «критическая» концентрация углерода зависит от соотношения между продолжительностью контакта газовой фазы с расплавом и временем полного восстановления железа из пленки оксидов, окружающей газовые пузырьки.

Следовательно, согласно имеющимся данным, для одной и той же примеси в зависимости от условий проведения окислительной плавки может быть получено различное значение «критической» концентрации. Например, в работе [4], изменяя содержание окислителя в дутье и интенсивность перемешивания металла на лабораторных плавках, получили значения «критической» концентрации углерода в пределах от 0,02 до 0,32%.

Учитывая столь сильное влияние кинетических факторов окислительного процесса на величину «критической» концентрации каждой из примесей, представляется неправильным связывать «критические» концентрации элементов с экспериментальными значениями объемных характеристик бинарных металлических расплавов и их поверхностных свойств, как это сделано в работе [5]. Приведенные в ней «критические» концентрации элементов-примесей в двойных системах на основе железа, при которых обнаруживаются максимальные значения изменения объема (ΔV) при плавлении сплавов и минимальные – энергии образования «дырок» в расплаве (E), а также экстремумы на изотермических кривых концентрационной зависимости поверхностного натяжения и адсорбции этих расплавов, получены, по существу, при строго равновесных условиях существования указанных расплавов и поэтому являются для них чисто термодинамическими характеристиками. Такой вывод подтверждается возможностью использования этой концентрации, для теоретических расчетов эффективного радиуса иона примеси в бинарном сплаве и коэффициента активности растворенного в нем элемента с помощью известных в теории твердых и жидких растворов соотношений.

Подобные расчеты были проведены для сплавов железа с окисляющимися (Si, Mn, Cr, C), трудноокисляющимися (P, Mo, S) и практически неокисляющимися (Ni, Co, Cu) в условиях

сталеплавильных процессов элементами, а также для системы Fe-O. Полученное, таким образом, значение критической концентрации примеси железа, найденное по экспериментальным значениям ΔV и E соответствующего сплава, имеет иной физический смысл, чем «критическая» концентрация растворенного в железе элемента, которая обнаруживается при кинетических исследованиях процессов его окисления и удаления из расплава. Действительно, оно не зависит от кинетических параметров окислительного процесса (например, интенсивности перемешивания расплава, состава дутья, его расхода и т. п.) и для каждой примеси железа является своего рода физической константой, величина которой определяется природой соответствующего элемента, но при этом не связана с химическим средством последнего к кислороду. Например, согласно расчетам авторов работы [6] по формуле:

$$c_{кр} = 100 \frac{V}{r_{эф}^3 \frac{4}{3} \pi N} \% \text{ (а.т.)}, \quad (5)$$

где V – молярный объем бинарного сплава, m^3 ; $r_{эф}$ – эффективный радиус действия иона примеси, m ; N – общее число атомов сплава).

Физико-химическая (термодинамическая) критическая массовая доля Si в сплаве на основе железа составляет 0,35-0,45%, для Mn она равна 0,5, для Mo и Ni это значение увеличивается до 1,0, а для Cu значение $c_{кр}$ снова уменьшается до 0,3%.

Между тем, если исходить из уравнения (4), то «критические» концентрации элементов $c_{кр}$, при которых начинается замедление процесса их окисления, в одних и тех же условиях окислительной плавки и снабжения ванны кислородом должны находиться примерно в таком же соотношении, как и концентрации этих элементов в реакционной зоне c_p , которые к моменту изменения кинетического режима процесса почти не отличаются от равновесных значений относительно кислорода c_p . Отсюда вытекает, что при одновременном наличии примесей в жидком железе и неизменных условиях питания металлической ванны кислородом кинетические «критические» концентрации различных элементов можно сравнить с некоторым приближением [6-7], пользуясь соотношением:

$$\frac{[c']_к}{[c'']_к} = \frac{[c']_н}{[c'']_н} = \frac{[c']_р}{[c'']_р}, \quad (6)$$

которое показывает, и это подтверждается опытом [2], что чем меньше раскисляющая способность элемента, тем более высокой должна быть его «критическая» концентрация при равенстве всех прочих условий окислительной плавки. Очевидно, что в случае близости нормального химического средства к кислороду у примеси и у основного металла (например, железа) «критическая» концентрация примеси должна стать сопоставимой с содержанием металла-растворителя. В условиях обычных сталеплавильных процессов концентрации подобных примесей в металлической ванне никогда не превышают «критических» значений, и поэтому для их определения необходимо ставить специальные опыты на сплавах с высоким исходным содержанием таких элементов либо применять расчетный метод, пользуясь соотношением (6).

Если же химическое средство к кислороду у примеси ниже, чем у основного металла расплава, то в условиях окислительной плавки растворитель становится раскислителем по отношению к этой примеси, к которой понятие «критическая» концентрация в том виде, как оно сформулировано в [1, 2], оказывается уже неприменимым, поскольку содержание ее в расплаве по ходу окислительного процесса будет не уменьшаться, а увеличиваться за счет окисления основного металла. В данной ситуации логичнее было бы определять «критическую» концентрацию самого металла-растворителя, поскольку именно к нему в этом случае переходит роль окисляющегося компонента. Такой подход, очевидно, был бы вполне оправдан, например, по отношению к железу в его сплавах с никелем, кобальтом, медью и другими элементами, отличающимися меньшей химической активностью относительно кислорода по сравнению с железом.

Тем не менее была предпринята попытка определить «критическую» концентрацию мышьяка, входящего в группу тех элементов, химическое средство которых к кислороду выше, чем у железа, и которые к тому же образуют летучие оксиды. Для этого были использованы результаты химического анализа металла опытных лабораторных плавков, проведенных при различной интенсивности подвода окислителя к железоуглеродистым расплавам с массовой долей As от 0,17 до 3,0%. Справедливо полагая, что на всех этих плавках окислительный про-

цесс протекал при концентрациях мышьяка значительно ниже «критических», авторы использовали для определения $[As]_{кр}$ выражение (6). При этом они исходили из предположения, что в конечном металле опытных плавов с очень низкой массовой долей углерода (<0,03%) концентрация кислорода определяется мышьяком. Основываясь на этом допущении, ими была найдена для гипотетической реакции раскисления металла мышьяком



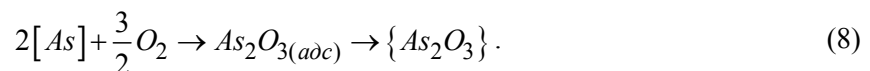
константа равновесия $K_{As} = \alpha_{As_2O_3} / [As]^2 \cdot [O]^3$, среднее значение которой для трех плавов с наименьшим содержанием углерода в конечном металле было получено равным 0,00077 при $\alpha_{As_2O_3}^3 = 1$. С учетом этого значения K_{As} и приняв величину «критической» концентрации углерода, равной 0,20%, а соответствующую ей равновесную массовую долю кислорода – 0,162%, получили расчетное значение «критической» концентрации мышьяка порядка 13,5%.

Этот расчет, даже как сугубо приближенный, по нашему мнению, не может быть применен на практике, поскольку выполнялся он на основе ряда некорректных допущений без учета экспериментальных данных при кислородном рафинировании расплавов системы Fe-C-As. Результаты их экспериментов, выполненных на стационарной лабораторной установке с замкнутым рабочим пространством показывают, что из синтетических железоуглеродистых расплавов как при их поверхностной обдувке, так и продувке мышьяк удаляется в очень небольших количествах (не более 2,5% исходного его количества) и преимущественно в газовую фазу, при этом концентрация As в металлической ванне остается практически постоянной при высокой (более 2%) массовой доле углерода и быстро увеличивается с началом интенсивного окисления железа и появлением на поверхности расплава оксидной пленки, наличие которой оказывает тормозящее влияние на процесс перехода мышьяка в газовую фазу.

Таким образом, возникает задача исследования поведения мышьяка при окислительном рафинировании железоуглеродистых сплавов, проводившемся примерно в таких же условиях.

Цель статьи – разработка нового подхода к определению «критической концентрации» для примесей, у которых химическое сродство к кислороду больше, чем у основного металла расплава.

Изложение основного материала. Удаление мышьяка из железоуглеродистых расплавов главным образом в газовую фазу и заметное ослабление этого перехода с появлением шлаковой пленки на поверхности жидкого металла послужило основанием для термодинамически обоснованного предположения, что окисление мышьяка происходит на поверхностях «металл - окисляющий газ» путем непосредственного взаимодействия с кислородом газовой фазы по схеме



Реальность такого механизма окислительного процесса, подобно предложенному в работе [8] для серы, основана на известных данных об удалении примеси в газовую фазу в оксидной форме при кислородной продувке чугуна, особенно заметно во вращающихся конвертерах. Допускаемая нами аналогия в поведении мышьяка и серы при кислородном рафинировании железоуглеродистых расплавов находит подтверждение в том, что мышьяк, подобно сере, является по отношению к железу поверхностно-активным элементом [9] и образует при окислении кислородом высоколетучий оксид As_2O_3 с температурой кипения 465°C [9, 10].

Очевидно, что реализация предполагаемого механизма процесса окисления мышьяка должна стать невозможной или затруднительной в случае кислородного рафинирования чугуна, поскольку вследствие окисления химически активных Si и Mn на поверхности зеркала металлической ванны и на границах раздела «металл - газовый пузырь» в объеме расплавленного металла при его продувке образуется шлаковая прослойка, нарушающая контакт металла с окислительной газовой фазой. Результаты выполненных нами экспериментов подтверждают этот вывод.

Опыты проводились на специальной лабораторной установке с неподвижным замкнутым рабочим пространством, конструкция которой позволяла осуществлять обдувку и продувку жидкого чугуна кислородом с интенсивностью до $(5,8-6,7) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$ через специальные фурмы с диаметром сопла 3 мм, отбирать пробы металла и шлака по ходу рафинирования и улавливать мышьяк изходящих газов. Масса чугуна составила 25-40 кг, продувку начинали при температуре 1350°C.

Данные, полученные при рафинировании мышьяксодержащего передельного чугуна металлургического комбината «Азовсталь», приведены на рисунке, из которых следует, что как при поверхностной обдувке зеркала жидкого металла, так и при его продувке кислородной струей концентрация мышьяка остается, по существу, на постоянном уровне с понижением массовой доли углерода до 0,8-0,9%. В этом периоде рафинирования чугуна мышьяк в газовой фазе отсутствовал. Дальнейшая продувка чугуна сопровождается быстрым нарастанием содержания мышьяка в расплаве в связи с интенсивным окислением железа.

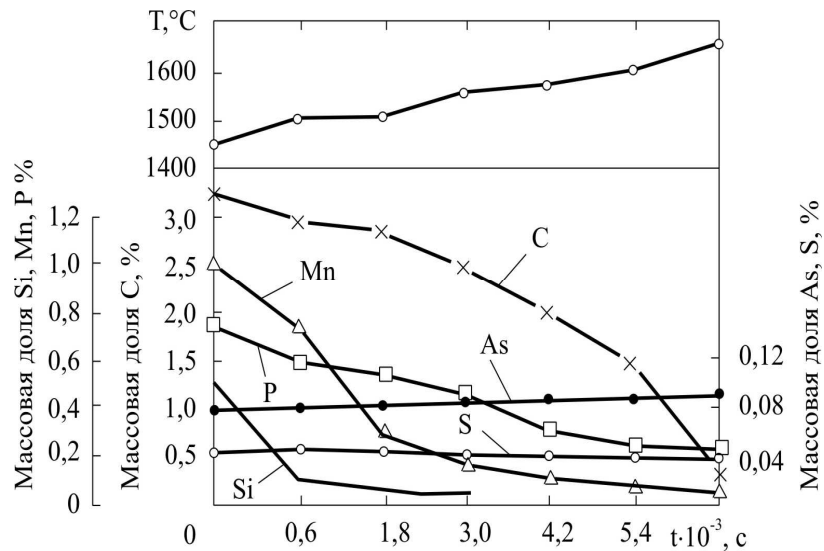


Рисунок – Изменение состава металла и температуры ванны при продувке кислородом сверху передельного чугуна металлургического комбината «Азовсталь»

Переход мышьяка в газовую фазу должен, по-видимому, заметно усиливаться при окислительном рафинировании мышьяковистого чугуна во вращающихся конвертерах благодаря происходящему в них частичному обнажению металлической ванны. Подтверждением этого допущения служат экспериментальные данные, полученные при проведении окислительной плавки передельного чугуна из керченских руд в лабораторной роторной печи [9-11, 12].

Из вышесказанного вытекает, что критическая концентрация мышьяка возможна и может быть обнаружена лишь при определенных условиях проведения окислительного рафинирования, обеспечивающих его переход с поверхности реагирования в газовую фазу в виде паров As_2O_3 . Поскольку скорость этого процесса, как отмечалось, очень мала даже при содержаниях As до 6,5%, удаление мышьяка из расплава по ходу рафинирования, если оно имеет место, перекрывается увеличением его концентрации за счет окисления других компонентов расплава, в том числе железа, и связанного с этим уменьшением количества металла [9, 10, 13].

Выводы

1. Предложен новый подход к оценке «критической» концентрации примесей в металлургических расплавах и показана неприменимость традиционного метода их расчета, основанного на кинетических исследованиях процессов окисления, для элементов, сродство к кислороду которых ниже, чем у основного металла расплава. Характер окислительного процесса при концентрациях примеси выше «критической», установлен на большом количестве лабораторных и производственных данных.
2. Экспериментально с использованием разработанной установки доказано, что в реальных металлургических расплавах окисление мышьяка практически не происходит. Имеется градиент концентраций в направлении молекулярной и конвективной диффузии, путем которой происходит перенос реагирующих компонентов в условиях сталеплавильной ванны.
3. Представлено кинетическое уравнение окисления примеси при концентрациях ее ниже «критической». На примере «критической» концентрации мышьяка в расплаве Fe-As впервые показано, что в таких случаях роль окисляющего компонента переходит к металлу рас-

- творителю (железу), «критическую» концентрацию которого и следует определять.
- «Критическую» концентрацию примеси металла растворителя всегда можно определить по началу замедления окислительного процесса. Построены кинетические кривые окисления примесей в координатах «концентрация–время».
 - Критическая концентрация мышьяка возможна и может быть обнаружена лишь при определенных условиях проведения окислительного рафинирования, обеспечивающих его переход с поверхности реагирования в газовую фазу в виде паров As_2O_3 . Приведены данные, полученные при рафинировании мышьяксодержащего передельного чугуна металлургического комбината «Азовсталь».

Список использованных источников:

- Филиппов С.И. Теория процессов обезуглероживания стали / И.С. Филиппов. – М.: Металлургия, 1956. – 166 с.
- Филиппов С.И. Развитие учения о кинетике сталеплавильных процессов в СССР. Металлургия СССР (1917-1957) / С.И. Филиппов. – М.: Металлургия, 1958. – Ч. 1. – С. 360-380.
- Дун Э. Исследование кинетики и механизма окисления примесей расплавленного железа на основе представлений о критических концентрациях / Э. Дун, С.И. Филиппов // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1960 - № 5. – С. 28-38.
- Новак А.А. О критической концентрации углерода в железоуглеродистом расплаве / А.А. Новак, Д.Х. Девятов // Тепло- и массообменные процессы в ваннах сталеплавильных агрегатов. Тезисы докладов III научной конференции. – Жданов: Ждановский металлургический институт, 1982. – С. 129-130.
- Филиппов Е.С. Процессы окислительной плавки стали в роторной лабораторной печи. / Е.С. Филиппов, Т.Ж. Арыстынбаев, П.С. Суровцев // Известия ВУЗов. Черная металлургия. - 1960. - № 2. – С. 10-15.
- Филиппов Е.С. Связь обычных характеристик расплавов железа с «критическими концентрациями» / Е.С. Филиппов, А.А. Вертман // Известия ВУЗов. Черная металлургия. - 1965. - № 5 – С. 5-8.
- Филиппов Е.С. О физической природе критических концентраций. Определение коэффициентов активности по критической концентрации / Е.С. Филиппов, С.И. Филиппов // Известия ВУЗов. Черная металлургия. - 1966. - № 5. – С. 10-16.
- Арсентьев П.П. Критические концентрации мышьяка и возможность его удаления при рафинировании железоуглеродистых расплавов / П.П. Арсентьев, С.И. Филиппов // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1962. - № 5. – С. 25-33.
- Харлашин П.С. К вопросу о механизме окисления мышьяка при кислородном рафинировании железоуглеродистых расплавов / П.С. Харлашин, Г.Д. Молонов, Ю.И. Кирюшкин // Тепло- и массообменные процессы. Тезисы докладов конференции. – 1982. – С. 124-125.
- Харлашин П.С. Исследование физико-химических свойств Fe-As, Fe-As-C, Fe-As-C-S-P расплавов и поведение мышьяка в процессах производства стали / П.С. Харлашин // Современные технологии для производства и разлива стали. – Варна. – 1989. – С. 289-302.
- Явойский В.И. Окисление примесей расплавленного металла в процессе производства стали. / В.И. Явойский, А.Ф. Вишкарев // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1960. – № 5. – С. 39-48.
- Физико-химические свойства окислов : справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия. – 1965. – 456 с.
- Харлашин П.С. Поверхностная активность мышьяка в железо-мышьяковистых расплавах. / П.С. Харлашин, Г.Д. Молонов // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1977. – № 3. – С. 14-18.

Bibliography:

- Filippov S.I. Theory of the processes of decarburization of steel / I.S. Filippov. – M.: Metallurgiya. - 1956. – 166 p. (Rus.)
- Filippov S.I. Development of the doctrine of the kinetics of steelmaking processes in the USSR. Metallurgy of the USSR (1917-1957) / S.I. Filippov. – M.: Metallurgiya, 1958. – Part 1. – P. 360-380. (Rus.)
- Dun E. the Study of kinetics and mechanism of oxidation of molten iron impurities on the basis of

- critical concentrations / E. Dun, S.I. Filippov // Izvestiya VUZ. Chernaya Metallurgiya. – 1960 - № 5. – P. 28-38. (Rus.)
4. Novak A.A. A critical concentration of carbon in the iron-carbon melt / A.A. Novak, D.H. Devyatov // Heat and mass transfer processes in bathtubs steel-making units. Abstracts III scientific conference. – Zhdanov: Zhdanov metallurgical Institute, 1982. – P. 129-130. (Rus.)
 5. Filippov E.S. Oxidative Processes of melting steel in a laboratory rotary furnace / E.S. Filippov, T.J. Arystanbaev, P.S. Surovtsev // Izvestiya VUZ. Chernaya Metallurgiya. - 1960. - № 2. – P. 10-15. (Rus.)
 6. Filippov E.S. Communication of the common features of molten iron with a "critical concentration" / E.S. Filippov, A.A. vertman // Izvestiya VUZ. Chernaya Metallurgiya. – 1965. – № 5. – P. 5-8. (Rus.)
 7. Filippov E.S. On the physical nature of critical concentrations. Determination of activity coefficients at a critical concentration / E.S. Filippov, S.I. Filippov // Izvestiya VUZ. Chernaya Metallurgiya. - 1966. – № 5. – P. 10-16. (Rus.)
 8. Arsent'ev P.P. Critical concentration of arsenic and the possibility of its removal during refining of iron-carbon melts / P.P. Arsent'ev, S.I. Filippov // Izvestiya VUZ. Chernaya Metallurgiya. – 1962. - № 5. - P. 25-33. (Rus.)
 9. Kharlashin P.S. To the question about the mechanism of oxidation of arsenic during oxygen refining of iron-carbon melts / P.S. Kharlashin, G.D. Molonov, Yu.I. Kiryushkin // Heat and mass transfer processes. Abstracts conference. – 1982. – P. 124-125. (Rus.)
 10. Kharlashin P.S. the Study of physico-chemical properties of Fe-As-Fe-As-C, Fe-As-C-S-P melts and behavior of arsenic in the processes of steel production / P.S. Kharlashin // Modern technologies for the production and casting of steel. – Varna. – 1989. - P. 289-302. (Rus.)
 11. Yavoiskii V.I. the Oxidation of the impurities of the molten metal in the steel production process. / Yavoiskiy V.I., A.F. Vishkarev // Izvestiya VUZ. Chernaya Metallurgiya. – 1960. – № 5. - P. 39-48. (Rus.)
 12. Physico-chemical properties of oxides. Guide / Edited by G.V. Samsonov. – Moscow: Metallurgiya. – 1965. – 456 p. (Rus.)
 13. Kharlashin P.S. Surface activity of arsenic in iron-arsenic melts. / P.S. Kharlashin, G.D. Molonov // Izvestiya VUZ. Chernaya Metallurgiya. – 1977. – №. 3. - P. 14-18. (Rus.)

Рецензент: В.А. Маслов
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 27.04.2015

УДК 621.746.628:668.18

© Макуров С.Л.¹, Ефременко Б.В.²

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ЗАТВЕРДЕВАНИЯ НЕПРЕРЫВНОЛИТОЙ ЗАГОТОВКИ В КРИСТАЛЛИЗАТОРЕ МНЛЗ

В статье рассмотрены современные методы исследования процесса кристаллизации стальных слитков и заготовок МНЛЗ. На основе анализа этих методов предложен новый неразрушающий метод наклонного зондирования непрерывнолитой заготовки, позволяющий оперативно, во время разливки, проводить исследования роста корочки металла в кристаллизаторе и, тем самым, корректировать технологические параметры разливки для получения заготовок с качественной поверхностью.

Ключевые слова: непрерывнолитая заготовка, кристаллизатор, кристаллизация, зондирование, разливка, сталь, стальная корочка.

¹ д-р техн. наук, профессор, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

² аспирант, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь, bodyaefr@gmail.com