

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МАГНИТОГОРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Г.И. НОСОВА»

На правах рукописи



МАНАШЕВ Ильдар Рауэфович

**Научно обоснованные технические и технологические решения для создания
СВС-технологии производства композиционных легирующих и огнеупорных
материалов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов**

Специальность 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация

на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант:

доктор технических наук, профессор

Бигеев Вахит Абдрашитович

Магнитогорск - 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	стр. 6
ГЛАВА 1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА. ПРОБЛЕМА ОБРАЗОВАНИЯ И УТИЛИЗАЦИИ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ.....	20
1.1. Способы переработки циклонных пылей и отсевов ферросплавов.....	22
1.2. Технологические возможности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для утилизации мелкодисперсных ферросплавов.....	28
Выводы по главе 1. Обоснование цели и задач исследования.....	35
ГЛАВА 2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ И ПРОЧИХ НЕКОНДИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СВС-МЕТОДОМ.....	36
2.1 Методика теоретических исследований.....	36
2.2 Термодинамический анализ СВС-реакций.....	37
а. Расчёт адиабатических температур горения СВС-систем с участием ферросплавных пылей и отсевов.....	37
б. Расчёт адиабатических температур горения борсодержащих СВС-систем с участием некондиционных материалов.....	60
в. Анализ полученных результатов.....	63
2.3 Фильтрационный и безгазовый СВ-синтез.....	66
Выводы по главе 2.....	71
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВС-ПРОЦЕССОВ ПРИ УТИЛИЗАЦИИ ДИСПЕРСНЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ В РЕЖИМЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО И БЕЗГАЗОВОГО ГОРЕНИЯ.....	73
3.1 Методика, материалы и оборудование для проведения экспериментальных исследований.....	73
3.2 Исследование закономерностей и механизма азотного горения дисперсных ферросплавов.....	77
а. Исследование закономерностей СВ-синтеза нитридов феррохрома	

и ферросиликохрома.....	78
б. Оценка возможности СВ-синтеза нитрида феррохрома в режиме спутной фильтрации реагирующего газа.....	84
в. Исследование закономерностей фильтрационного горения в азоте феррованадиевых сплавов.....	90
г. Закономерности нитридообразования ПУД ферросилиция и ферросиликомарганца при их азотировании в режиме фильтрационного горения.....	97
3.3 Исследование закономерностей горения безгазовых систем $Ti_{губ} - B_4C_{ш}$ и $Al_{вт} - B_2O_3$ при получении композиционных борсодержащих материалов-антиоксидантов.....	105
Выводы по Главе 3.....	111
ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ПРОМЫШЛЕННОЙ СВС-ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ ДИСПЕРСНЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ И СОЗДАНИЕ НА ЕЁ ОСНОВЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЛИНИИ В УСЛОВИЯХ ООО «НТПФ “ЭТАЛОН”».....	113
4.1 Технология изготовления композиционных СВС-материалов в условиях ООО «НТПФ “ЭТАЛОН”».....	113
4.2 Технологическая линия по СВС-переработке дисперсных ферросплавов в композиционные азот и борсодержащие легирующие и огнеупорные материалы.....	126
а. Энергетические затраты СВС-технологии утилизации мелкодисперсных ферросплавов в композиционные огнеупорные и легирующие материалы.....	134
б. Экономическая эффективность СВС-технологии переработки мелкодисперсных ферросплавов в азотированные и композиционные товарные ферросплавы.....	136
Выводы по главе 4.....	138

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕЙ В АО «ЕВРАЗ НТМК» ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НИТРИДА ФЕРРОВАНАДИЯ, СИНТЕЗИРОВАННОГО ИЗ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ FeV-СПЛАВОВ.....	139
5.1. Особенности производства и марочный сортамент сталей, микролегированных азотом.....	139
5.2 Особенности технологии переработки ванадийсодержащих чугунов в конвертерном цехе АО «ЕВРАЗ НТМК».....	145
5.3 Разработка технологии микролегирования стали азотом и ванадием в АО «ЕВРАЗ НТМК» с использованием композиционного нитрида феррованадия, полученного из мелкодисперсных FeV-сплавов.....	149
Выводы по главе 5.....	162
ГЛАВА 6 РАЗРАБОТКА И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ОКСИДОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЗОТ И БОРСОДЕРЖАЩИМИ КОМПОЗИЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ.....	163
6.1 Состояние и тенденции развития огнеупорных материалов для металлургического производства. Опыт применения бескислородных материалов в производстве оксидоуглеродистых огнеупоров.....	163
а. Современные огнеупорные материалы для доменного производства.....	163
б. Оксидные и оксидоуглеродистые огнеупорные материалы для сталеплавильного производства.....	168
6.2 Разработка технологии легирования периклазуглеродистых изделий сталеплавильного производства композиционными материалами на основе диборида титана, нитрида кремния и нитрида бора.....	174
а. Оценочный расчёт антиокислительных свойств потенциальных веществ-антиоксидантов.....	178
б. Лабораторные испытания композиционных бор и азотсодержащих композиционных материалов в составе периклазуглеродистых	

огнеупоров.....	183
6.3 Разработка технологии легирования лёточных и желобных масс доменного производства упрочняющими композициями на основе нитрида кремния.....	191
а. Модифицирование отечественных лёточных масс традиционного состава композиционным нитридом ферросилиция.....	200
б. Разработка модифицированной композиционным нитридом ферросилиция набивной массы для футеровки желобов литейного двора доменной печи.....	211
Выводы по главе 6.....	216
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.	218
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	224
ПРИЛОЖЕНИЕ А – ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ (ТИТУЛЬНЫЕ ЛИСТЫ) НА КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПУТЁМ СВС-ПЕРЕРАБОТКИ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ.....	241
ПРИЛОЖЕНИЕ Б – АКТЫ ВНЕДРЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ.....	246

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Сталь в ближайшем будущем останется базовым конструкционным материалом для возведения различных зданий и сооружений, производства транспорта, машин, механизмов и прочего. Производство и потребление стали неуклонно растёт и в ближайшие десятилетия этот рост, очевидно, сохранится [1]. В структуре производства и потребления стальной продукции можно отметить снижение доли обычной углеродистой стали и увеличение доли легированной стали, в особенности микролегированной ванадием, титаном, ниобием, бором, азотом и другими элементами. Выгода от применения таких сталей в различных отраслях промышленности (взамен традиционных углеродистых сталей) заключается в возможности снижения металлоёмкости изделий и конструкций, а также повышении качества и надёжности деталей машин и механизмов [2]. В связи с этим растёт потребность в ферросплавах, и легирующих материалах: в России в 2017г. было выпущено 2,018 млн т. различных ферросплавов, в 2018 г. – 2,112 млн т., а в 2019 уже 2,389 млн т [3]. Они играют важную и незаменимую роль в современном сталеплавильном производстве, однако в тоже время их выпуск сопровождается образованием большого количества техногенных отходов – пылей, шламов, шлаков и пр., требующих утилизации [4]. Так, при производстве ферросилиция суммарное количество образующихся отходов втрое превышает количество товарного сплава [5]. Нерешенной проблемой отечественных ферросплавных заводов остаётся эффективная переработка ферросплавных пылей и других дисперсных некондиционных материалов. Традиционные способы их утилизации путём окускования и последующего переплава или непосредственного применения брикетов в плавке стали отличаются довольно низкой эффективностью, ввиду того, что при этом большая часть материала, как показывает практика, сгорает или теряется со шлаком [6]. Переплав брикетов в электропечах имеет и другие недостатки: высокие удельные энергозатраты, конструктивная сложность оборудования и пр. [7-9]. В связи с этим разработана новых энергоэффективных и экологически чистых технологий, позволяющих

обеспечить максимально полное извлечение ценных компонентов мелкодисперсных ферросплавов в процессе их утилизации, является актуальной задачей.

Перспективным способом переработки мелкодисперсных некондиционных ферросплавов является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), открытый в 1967 г. советскими учёными А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской, В.М. Шкиро [11]. СВС был предложен как энергоэффективный способ получения тугоплавких неорганических соединений – карбидов, силицидов, нитридов и прочих [12]. Суть данного метода заключается в сжигании одного или нескольких порошковых компонентов (смеси) в инертной или реагирующей атмосфере [13]. Так как СВС-процесс протекает в большинстве случаев исключительно за счёт «собственной» теплоты экзотермических реакций, то в сравнении с традиционным печным синтезом неорганических соединений [14, 15] имеет минимальные энергозатраты и высокую производительность [16, 17]. При этом СВС продукты, в отличие от материалов, получаемых в традиционных печах, имеют уникальную композиционную структуру и отличаются «чистотой» по вредным примесям. Такая структура образуется в результате прохождения в объеме шихты высокотемпературного фронта горения (температура реакции здесь может достигать 2500 °С и более) и последующего структурообразования продукта в условиях большого градиента температур и высокой скорости. Использование СВС-метода для переработки дисперсных ферросплавов открывает возможности для получения новых композиционных легирующих и огнеупорных материалов с уникальными свойствами [18]. Разработка и применение таких материалов в металлургических переделах имеет большой потенциал для повышения их эффективности и сокращению удельных расходов.

Степень разработанности темы

В отечественной практике проблемой образования и утилизации отходов и некондиционных материалов ферросплавного производства занимались многие исследователи и учёные: В.П. Елютин, В.П. Нахабин, Я.В. Щедровский, М.А.

Рысс, М.И. Гасик, Н.П. Лякишев, В.Г. Мизин, В.Я. Дашевский, Л.И. Леонтьев, В.И. Жучков и другие. Получению азотсодержащих ферросплавов и лигатур электропечным способом посвящены работы Н.П. Чижевского, А.М. Самарина, В.С. Емельянова, М.И. Гасика, М.А. Рысса, В.П. Зайко и др. Работы О.А. Банных, Рашева Ц.В., В.М. Блинова, М.В. Костиной, А.Г. Свяжина, Л.М. Капуткиной, И.В. Горынина, К.В. Григоровича, В.А. Малышевского, Л.Г. Ригиной, Г.Ю. Калинина и других посвящены изучению влияния азота на свойства сталей различных схем легирования, а также разработке новых марок азотсодержащих сталей и способов их получения. Исследованию процессов самораспространяющего высокотемпературного синтеза и развитию его практических и теоретических основ посвящены работы А.Г. Мержанова, И.П. Боровинской, В.М. Шкиро, В.Г. Абрамова, В.В. Барзыкина, Э.И. Максимова, Б.И. Хайкина, А.П. Алдушина, Б.С. Сеплярского, К.Г. Шкадинского, Ю.С. Найбороденко, А.С. Рогачева, А.С. Мукасьяна, А.С. Дубровина, В.И. Юхвида, В.М. Маслова, А.Н. Питюлина, Ю.М. Максимова, И.М. Шатохина, А.П. Амосова, В.В. Закоржевского и многих других учёных и исследователей. Их усилиями за более чем полувековую историю развития СВ-синтеза разработаны технологии получения СВС методом множества неорганических (и органических) соединений – боридов, карбидов, нитридов, силицидов, интерметаллидов, сиалонов и пр., а также различных композиционных сплавов на их основе и непосредственно готовых СВС-изделий – твёрдосплавного абразивного и металлорежущего инструмента, мишеней для напыления, керамических труб, электродов, стержней, печных нагревателей, фильтров и прочих [15-37]. Большой вклад в развитие научных основ и промышленное освоение СВС технологии внёс М.Х. Зиатдинов, предложивший «металлургический СВС» [38]. В данном варианте СВС процесса была показана принципиальная возможность применения в качестве шихтовых материалов «металлургического» сырья – технических металлов и неметаллов, ферросплавов, раскислителей, и прочих материалов [39-47]. Представляет интерес развитие технических и технологических основ «металлургического СВС-процесса» для получения композиционных легирующих и огнеупорных материалов при

переработке мелкодисперсных ферросплавов и прочих некондиционных материалов, образующихся в больших количествах на отечественных заводах. При такой утилизации предлагается получение композиционных материалов на основе нитридов и боридов для производства современных азот и борсодержащих сталей и огнеупорных материалов. Разработка новых и совершенствование традиционных огнеупоров путём использования при их производстве композиционных СВС материалов является перспективным направлением для улучшения их служебных свойств и повышения срока службы. В то же время для выпуска широкой номенклатуры азотсодержащих сталей (0,01-1,0 % N) востребованы легирующие материалы на основе нитридов Cr, V, Si и Mn, а для выплавки борсодержащих сталей – комплексные лигатуры, обеспечивающие получение в металле малых концентраций растворенного бора в узких пределах (~0,001-0,003 % B).

Целью работы является разработка новой энергосберегающей и экологически чистой технологии производства композиционных легирующих и огнеупорных материалов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Задачи исследования. Для выполнения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

1. Изучение отечественных и зарубежных практик утилизации мелкодисперсных ферросплавов и лигатур.
2. Оценка технологических возможностей СВС-метода для синтеза композиционных легирующих и огнеупорных материалов на основе нитридов и боридов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов. Проведение термодинамических расчётов.
3. Разработка нового опытно-промышленного проточного СВС-реактора для получения продуктов с низким тепловым эффектом образования при переработке мелкодисперсных ферросплавов и прочих материалов.
4. Разработка экспериментальной методики для исследований закономерностей СВ-синтеза композиционных материалов на основе нитридов и боридов при

переработке мелкодисперсных ферросплавов и прочих некондиционных материалов.

5. Проведение экспериментальных исследований закономерностей СВ-синтеза композиционных легирующих и огнеупорных материалов в лабораторных и промышленных СВС-реакторах при переработке мелкодисперсных ферросплавов и прочих некондиционных материалов.

6. Разработка технологий выплавки азотсодержащих сталей в условиях отечественных сталеплавильных заводов с использованием композиционных лигатур на основе нитридов, полученных в результате СВС-переработки мелкодисперсных ферросплавов.

7. Исследование качественных и эксплуатационных характеристик традиционных огнеупоров, модифицированных композиционными СВС-материалами на основе боридов и нитридов.

8. Разработка новых технических решений для создания опытно-промышленной СВС-технологии переработки мелкодисперсных ферросплавов в композиционные материалы на основе боридов и нитридов для металлургического и огнеупорного производств.

Объект исследования – композиционные легирующие и огнеупорные материалы, получаемые в результате СВС-переработки мелкодисперсных ферросплавов и прочих некондиционных материалов.

Предмет исследования – СВС-процессы и устройства для получения композиционных легирующих и огнеупорных материалов на основе нитридов и боридов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов и прочих некондиционных материалов.

Оборудование и методы исследований. Термодинамический анализ и расчёт адиабатических температур горения композиционных материалов при СВС-переработке мелкодисперсных ферросплавов и прочих некондиционных материалов проводили по методике, описанной в работе Новикова Н.П. с соавторами. Для расчёта равновесного состава продуктов синтеза использовали программный комплекс "Терра". Экспериментальные исследования СВС-

процессов проводили в лабораторных СВС-реакторах «Бомба постоянного давления (БПД)» объёмом 3 и 15 дм³, опытно-промышленном проточном СВС-реакторе объёмом 0,05 м³ и универсальном промышленном СВС-реакторе объёмом 0,15 м³. Для исследований закономерностей СВ-синтеза исследуемых композиционных материалов использовали термопарный метод измерения температуры СВС-процессов и оптический метод замера скорости горения с помощью фото видеорегистратора. Измельчение материалов осуществляли в лабораторной вибромельнице с твёрдосплавной размольной гарнитурой «Эталон 0,5×6». Для приготовления шихтовых смесей использовали лабораторный смеситель «Турбула 2.0», для сушки исходных порошков использовали вакуумный сушильный шкаф СНВС-4,3.4,3.4,9/3-И2-Ф. Химический анализ исходных материалов и продуктов синтеза определяли при помощи ретгенофлуоресцентного анализатора ARL Advant'x, газоанализатора LECO TCH 600 и анализатора серы и углерода LECO CS230. Рентгенофазовый анализ материалов определяли с помощью дифрактометра Shimadzu XRD 6000 и микронзондового анализатора CAMEBAX-MICROBEAM. Гранулометрический состав порошковых материалов определяли при помощи набора сит и лазерного анализатора частиц Fritsch Analysette 22. Анализ микроструктуры синтезированных композиционных материалов осуществляли при помощи просвечивающего электронного микроскопа Philips CM 30 и растрового электронного микроскопа Philips SEM 515. Для исследований термических и термогравиметрических свойств материалов использовали дериватограф Setaram Setsys TGA.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

1. Впервые выполнен термодинамический анализ и рассчитаны адиабатические температуры ($T_{ад}$) СВ-синтеза композиционных материалов на основе нитридов и боридов при переработке ферросплавных циклонных пылей и отсевов, а также других некондиционных материалов, таких как шлам карбида бора и счистка с реторт титановой губки. Проведённые расчёты показали, что при азотировании некондиционных ферросплавов наибольшими значениями $T_{ад}$ обладают сплавы

ферросилиция марок ПУД – ФС 45/65/75: 3198, 3836 и 4139 °С соответственно. Высокие значения Тад (более 1700 °С) также получены для сплавов феррованадия (FeV80 и ФВд50) и ферросиликохрома (ПУД-ФХС48); более низкие значения адиабатических температур горения отмечены у сплавов ферросиликомарганца (ПУД-МнС17) и низкоуглеродистого феррохрома (ФХ003) – 1458 и 1594 °С соответственно, в связи с чем возможность азотирования данных материалов в режиме СВ-синтеза требует практического подтверждения. Крайне низкое значение Тад получено для высокоуглеродистого феррохрома марки ПУД-ФХ 850 (< 100 °С), в связи с чем реализовать азотирование такого материала в режиме горения будет практически невозможно. В борсодержащих системах: $Ti_{губ.}-B_4C_{ш.}$; $Al_{вт.}-B_2O_3$; $Al_{вт.}-B_4C_{ш.}$; $Al_{вт.}-B_2O_3-N_2$; $Ti_{губ.}-B_2O_3$ также получены высокие значения расчётных температур горения (Та_д = 1977-3197 °С), что говорит о высокой вероятности реализации СВС-процессов в данных системах и возможности получения композиционных борсодержащих антиоксидантов для углеродсодержащих огнеупоров.

2. Впервые проведено исследование возможности азотирования порошка низкоуглеродистого феррохрома в режиме фильтрационного горения при принудительной фильтрации азота и повышенном давлении в опытно-промышленном проточном реакторе СВС объёмом 0,05 м³. Показано, что переход на режим вынужденной фильтрации позволяет азотировать порошки низкоуглеродистого феррохрома с большим размером частиц без дополнительного их помола и классификации. Обнаружено, что синтез горением в этом случае возможен при расходе газа свыше 4,5 л/с и давлении в реакторе 1-5 МПа. Увеличение расхода азота приводит к росту температуры и скорости горения. При росте расхода азота до 9,5 л/с содержание азота в продуктах горения снижается на ~2%. Установлена зависимость скорости горения и содержания азота в продуктах горения от давления азота в проточном СВС-реакторе.

3. Показана принципиальная возможность азотирования в режиме горения циклонных пылей ферросиликохрома (ПУД-ФХС48) и ферросиликомарганца (ПУД-МнС17) и установлены основные закономерности их горения. Выявлено,

что при давлении азота в реакторе $P_{N_2} \geq 6$ МПа процесс фильтрационного горения ПУД-МнС17 протекает в стационарном послойном режиме, однако в случае $P_{N_2} < 6$ МПа горение переходит в нестационарный поверхностный режим, в результате чего продукт становится неоднородным и состоит из высокоазотированной периферийной зоны (8,6-9,1 % N) и плотноспечённой центральной (5,9-6,6 % N); предел горения наступает при снижении давления в реакторе менее 4 МПа. В случае азотирования в режиме горения ПУД-ФХС48 установлено, что увеличение давления азота в реакторе с 3 до 9 МПа приводит к двукратному повышению скорости горения (с 0,25 до 0,51 мм/с) и росту степени азотирования продукта с 79 до 91 %. Предел горения наступает в случае снижения давления реагирующего газа в реакторе ниже 3 МПа.

4. Установлены закономерности азотирования в режиме фильтрационного горения циклонной пыли ферросилиция. Показано, что в зависимости от давления азота в СВС-реакторе горение пылевидных отходов ферросилициевых сплавов может протекать в послойном или поверхностном режимах. При более низком давлении (до 3 МПа) азотирование реализуется в поверхностном режиме фильтрационного горения. При повышении давления азота горение переходит в послойный режим. При этом, чем больше диаметр азотируемых образцов тем при более высоком давлении азота наблюдается переход поверхностного режима в послойный. Такая смена режимов горения обусловлена фильтрационными затруднениями, возникающими при снижении давления. Показано, что в случае снижения экзотермичности СВС-шихты путём разбавления ее продуктами горения или другим инертным тугоплавким веществом, повышается степень превращения ферросилициевой пыли в азотированный ферросилиций. При этом для реализации процесса горения с максимальным превращением исходного сплава в нитрид ферросилиция требуется не менее 10% инертного разбавителя для сплава марки ПУД-ФС45, для сплава ПУД-ФС65 – 15-20 %, а для ПУД-ФС75 – 20-25 %.

5. Впервые показана возможность получения в режиме фильтрационного горения компактных спёков нитрида феррованадия массой до 200 кг путём азотирования

порошков феррованадия марок FeV80 и ФВд50, полученных из промышленных отсеков. Установлено, что с ростом давления в СВС-реакторе объёмом 0,15м³ содержание азота в продуктах горения растёт и достигает максимальных значений при $P_{N2} = 8$ МПа: 12,7 % для FeV80 и 10,7 % для ФВд50 при использовании порошков насыпной плотности с пористостью более 50 %. Уплотнение исходной шихты ухудшает условия фильтрация реагирующего газа к очагу горения, что приводит к снижению содержания азота в продуктах синтеза. Нитрид феррованадия, полученный из низкопроцентного сплава ФВд50 представляет собой высокоплотный ($\rho \sim 6,4$ г/см³) практически беспористый сплав (П \sim 2 %) с литой структурой. Сплав является двухфазным и состоит из моонитрида ванадия (δ -VN) и альфа-железа (α -Fe). Азотированный сплав, полученный из 80%-го феррованадия, имеет спечённую структуру с пористостью \sim 40 % и плотностью \sim 4,9 г/см³, основными его составляющими являются полунитрид и нитрид ванадия и альфа-железо.

6. Показана принципиальная возможность реализации СВ-синтеза в борсодержащих системах $Ti_{губ.}-B_4C_{ш}$; $Al_{вт.}-B_2O_3$; $Al_{вт.}-B_2O_3-N_2$; $Ti_{губ.}-B_2O_3$ при использовании в качестве исходных компонентов шламов карбида бора, некондиционной титановой губки (счистка с реторт), вторичного алюминия и борного ангидрида. Определены пределы горения и зависимости скорости горения данных систем от соотношения шихтовых компонентов.

Практическая ценность и реализация результатов работы

1. Разработана и внедрена в производство в ООО «НТПФ “Эталон”» энергосберегающая и экологически чистая технология утилизации ферросплавных пылей, отсеков и прочих некондиционных материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. За период 2011-2021 гг. при переработке мелкодисперсных ферросплавов и прочих некондиционных материалов была произведена продукция в виде композиционных легирующих и огнеупорных материалов на сумму 1,68 млрд руб. без НДС, за счёт реализации которой получен экономический эффект более

100 млн руб.

2. Создана конструкция опытно-промышленного проточного СВС-реактора объёмом 0,05 м³, позволяющего синтезировать материалы в условиях спутного потока и противотока газов. На базе нового реактора разработан энергосберегающий способ получения спеков низкоуглеродистого нитрида феррохрома массой до 120 кг в режиме спутного горения порошков низкоуглеродистого феррохрома, полученных из промышленных отсевов. Синтезированный низкоуглеродистый нитрид феррохрома рекомендован для применения в ООО «ЗМЗ» и других металлургических предприятиях для производства нержавеющей азотсодержащих сталей различного назначения: 12Х25Н16Г7АР (ЭИ835), 07Х21Г7АН5 (ЭП 222), 12Х17Г9АН4 (ЭИ878) и др.

3. В конвертерном цехе АО «ЕВРАЗ НТМК» разработана и внедрена технология микролегирования азотом и ванадием рельсовой, конструкционной и других азотсодержащих марок сталей (К76ХФ, 16Г1АФ-1 и др.). Новая технология основана на использовании при выплавке металла СВС-нитрида феррованадия марки Fervanit, полученного путём переработки отсевов феррованадия в режиме фильтрационного горения. В соответствии с разработанным регламентом микролегирование нитридом феррованадия осуществляют путём отдачи кускового сплава при выпуске плавки из конвертера или путём ввода порошковой проволоки после вакуумной обработки металла. Кроме того, в процессе ковшевой обработки металла производят продувки расплава азотом через пористые донные пробки сталеразливочного ковша. Разработанная технология микролегирования обеспечивает надёжное получение в составе азотсодержащего рельсового и конструкционного металла заданных концентраций азота и ванадия в узких пределах.

4. Разработан новый способ получения композиционных азот и борсодержащих антиоксидантов для углеродсодержащих огнеупоров при переработке в режиме горения некондиционных материалов в виде шламов карбида бора, циклонного кремния, счистки с реторт титановой губки. По предложенному методу в НТПФ «Эталон» освоена СВС-технология получения

антиоксидантов на основе диборида титана (ВорТiХ ММ), нитрида бора (Нитро-борал НБ-1) и нитрида кремния (НК-2). Новые антиоксиданты испытаны в составе периклазуглеродистых изделий марки «ПУПК Ш» производства ООО «Огнеупор». В результате проведённых испытаний показано улучшение физико-механических и физико-химических характеристик опытных изделий, содержащих композиционные антиоксиданты, в сравнении с серийными. Рекомендовано провести опытно-промышленные испытания опытных изделий марки «ПУПК Ш» в рабочей футеровке сталеразливочных ковшей с целью повышения её стойкости и срока службы.

5. Разработаны новые импортозамещающие лёточные и желобные массы для доменного производства, модифицированные упрочняющими композиционными материалами на основе нитрида кремния марок Nitro-fesil и Refrasin (последние синтезированы в результате СВС-утилизации циклонных пылей ферросилиция и технического кремния). В условиях ООО «Динур» освоено производство модифицированной лёточной массы марки ВГМЭ-308М с нитридным упрочнением. Проведены опытно-промышленные испытания новой лёточной массы, по результатам которых она рекомендована для использования в доменном цехе ПАО «ММК», где серийно применяется, начиная с 2020 г, на всех доменных печах.

7. Разработана СВС-технология получения композиционных материалов на основе нитрида кремния путём утилизации циклонных пылей ферросилиция и технического кремния в режиме фильтрационного горения. Синтезированные нитридкремниевые материалы с ферросилицидной связкой внедрены в ООО «Дельта» в качестве металлокерамической связки алмазного шлифовального и режущего и инструмента. По результатам опытно-промышленных испытаний новый связующий материал рекомендован для серийного применения в металлических матрицах алмазного инструмента в качестве замены более дорогих и дефицитных карбид-вольфрамовых сплавов.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты анализа проблемы образования и утилизации мелкодисперсных

ферросплавов в отечественной и зарубежной практике.

2. Результаты термодинамических расчётов и оценочная методика возможности получения композиционных материалов на основе нитридов и боридов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов СВС методом. Результаты компьютерного моделирования и расчётов равновесного состава продуктов синтеза.

3. Результаты экспериментов, проведённых в лабораторных и опытно-промышленных СВС-реакторах при переработке в режиме фильтрационного и безгазового горения ферросплавных пылей, отсевов и прочих некондиционных материалов.

4. Новая конструкция опытно-промышленного проточного СВС-реактора объёмом 0,05 м³; результаты экспериментов и закономерности азотирования в режиме спутного горения порошков низкоуглеродистого феррохрома с размером частиц до 0,4 мм без использования внешних источников энергии.

5. Промышленная СВС-технология получения композиционных материалов на основе нитридов и боридов для сталеплавильного и огнеупорного производств при утилизации мелкодисперсных ферросплавов и прочих некондиционных материалов в режиме горения.

6. Технология комбинированного микролегирования низколегированного и рельсового металла азотом и ванадием в конвертерном цехе АО «ЕВРАЗ НТМК», основанная на применении композиционного нитрида феррованадия, полученного при переработке отсевов феррованадия в режиме фильтрационного горения.

7. Результаты разработки и испытаний улучшенных огнеупорных материалов для доменного и сталеплавильного производств, модифицированных композиционными СВС-материалами на основе нитридов и боридов.

Соответствие паспорту специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов по направлениям:

- термодинамика и кинетика металлургических процессов;
- рециклинг материалов, переработка отходов производства и потребления;

- твёрдофазные процессы в получении черных, цветных и редких металлов;
- подготовка сырьевых материалов к металлургическим процессам и металлургические свойства сырья;
- тепло- и массоперенос в низко- и высокотемпературных процессах;
- пирометаллургические процессы и агрегаты.

Апробация работы

Основные положения работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: XIV, XVI и XVII Международных конгрессах сталеплавильщиков и производителей металла (Электросталь, 2016; Первоуральск, 2021; Магнитогорск, 2023), IX Международном конгрессе доменщиков (Нижний Тагил, 2018); III-м Конгрессе металлургов Урала (Челябинск, 2008), 68-70-й Международных научно-технических конференциях «Актуальные проблемы современной науки, техники и образования» (Магнитогорск, 2008-2010); XIII съезде литейщиков (Челябинск, 2017), Научно-технической конференции «Современное состояние и перспективы развития металлургии железа», посвященной 100-летию со дня рождения А.М. Бигеева (Магнитогорск, 2017); конгрессе с международным участием и конференцией молодых ученых V Форума «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований. Уральский рынок лома, промышленных и коммунальных отходов» (Екатеринбург, 2017); научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: ФЕРРОСПЛАВЫ» (Екатеринбург, 2018), XI-м литейном консилиуме (Челябинск, 2018), V-м Конгрессе с международным участием и научно-технической конференцией молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» (Екатеринбург, 2021), IX-XI и XV-XX ежегодных международных конференциях огнеупорщиков и металлургов (Москва, 2012-2014, 2018-2023), XV международной научной конференции "Физико-химические основы металлургических процессов им.

академика А.М. Самарина" (Выкса, 2022).

В 2019 г. работа отмечена **Премией Правительства РФ в области науки и техники** «За разработку физико-химических основ и внедрение новой высокоэффективной экологически чистой технологии композиционных материалов для металлургии с применением синтеза горением при высоких давлениях и освоение с их использованием производства новых марок стали, титановых сплавов и огнеупоров».

По теме диссертации опубликовано 40 работ, в том числе: 16 работ в изданиях рекомендованных ВАК РФ, 8 работ в изданиях, входящих в базу Scopus, получено 8 патентов на изобретения и подана 1 заявка на изобретение [50-58], издана одна монография [40]. Материалы диссертации докладывались и опубликовались в трудах 11 международных и российских конференций [59-69].

Личный вклад соискателя

Автор осуществлял поиск и анализ литературных источников, постановку цели и задач исследований, разрабатывал план исследований по теме диссертации. Лично проводил расчёты и выполнял экспериментальную часть работы, проводил обработку, анализ и систематизацию полученных результатов. Разрабатывал новые технические и технологические решения для получения композиционных материалов легирующих и огнеупорных материалов при переработке в режиме горения мелкодисперсных ферросплавов, определял закономерности СВ-синтеза. Разрабатывал нормативную документацию на новые композиционные СВС-материалы и технологии их применения в сталеплавильном и огнеупорном производствах.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, основных результатов и заключения, а также приложений на 13 страницах. Список цитированной литературы состоит из 193 наименований. Объем диссертации составляет 258 страниц. Диссертация содержит 56 таблиц и 94 рисунка.

ГЛАВА 1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА. ПРОБЛЕМА ОБРАЗОВАНИЯ И УТИЛИЗАЦИИ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ФЕРРОПЛАВОВ

Ферросплавная промышленность играет важную роль для развития сталеплавильной отрасли. В 2020 г. в странах СНГ было произведено ~4,80 млн т ферросплавов, из них в России было выпущено 2,08 млн т (43 %). Для нужд отечественного сталеплавильного производства было потреблено 0,85 млн т ферросплавов, из них: 0,44 млн т FeSiMn, 0,174 млн т FeSi, 0,172 млн т FeMn и 0,064 млн т FeCr [70]. В структуре ферросплавного производства России можно выделить три большие группы (рис. 1.1). Наибольшую долю (42,4 %) занимают железокремнистые сплавы с ежегодным объёмом производства ~0,9 млн т, около трети суммарного выпуска ферросплавов приходится на марганцовистые сплавы – ферромарганец и ферросиликомарганец (0,24 и 0,40 млн т/год соответственно) и около 20 % от общего производства ферросплавов принадлежит хромистым сплавам – феррохрому и ферросиликохрому (0,34 и 0,06 млн т/год соответственно).

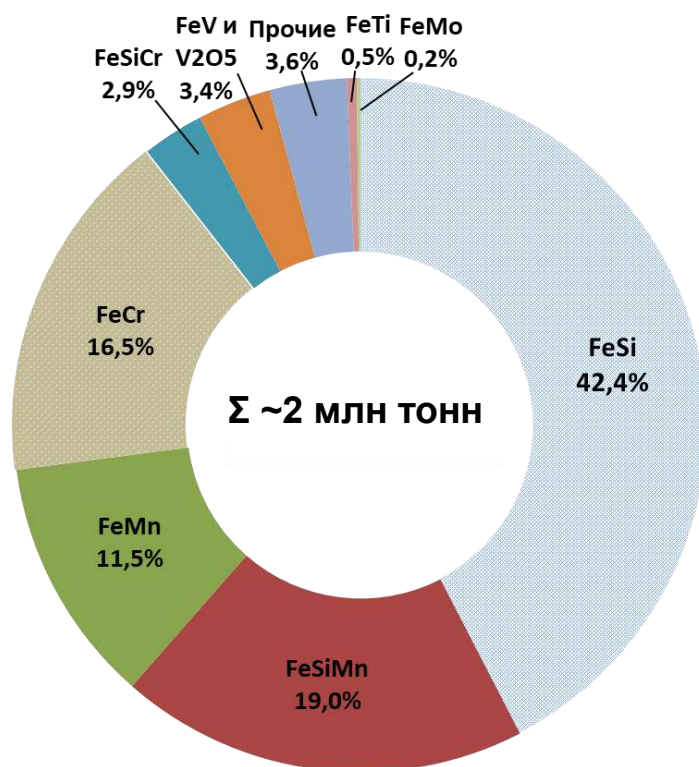


Рисунок 1.1 – Структура ферросплавного производства России (2020 г) [71]

Малотоннажная группа ферросплавов здесь представлена главным образом ферротитаном, феррованадием и ферромolibденом. Такие металлы и сплавы как ферробор, кальций и марганец выпускаются ежегодно в минимальном объёме (менее 500 т/год) или полностью импортируются. Крупнейшими производителями ферросплавов в России являются АО «ЧЭМК» (г. Челябинск), АО «Кузнецкие ферросплавы» (г. Новокузнецк), ООО «Братский ферросплавный завод» (г. Братск), ПАО «Серовский завод ферросплавов» (г. Серов), ООО «Тихвинский завод ферросплавов» (г. Тихвин), ООО «Западно-сибирский электрометаллургический завод» (г. Новокузнецк), АО «Саткинский чугуноплавильный завод» (г. Сатка), ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат» (г. Липецк), ПАО «Косогорский металлургический завод» (г. Тула), ПАО «Ключевской завод ферросплавов» (п. Двуреченск), АО «ЕвразВанадийТула» (г. Тула). Предприятия находятся, как правило, в черте городов или непосредственной близости от них, что вносит негативный вклад в их экологию, ввиду того, что производство ферросплавов сопровождается образованием довольно большого количества различных отходов. Твёрдые отходы в значительном объёме продолжают складироваться в отвалы, занимающие обширные территории. Часть из них подвергается переработке и возврату в производство, в случае наличия в них ценных компонентов. Другая часть твёрдых отходов в виде шлаков, пылей газоочисток и прочего находит внешних потребителей и используется в огнеупорном и металлургическом производствах, строительстве, дорожном хозяйстве и пр. Дисперсные некондиционные ферросплавы в виде циклонных и аспирационных пылей и различных порошкообразных материалов не находят потребителей и трудно поддаются утилизации. В тоже время ежегодный объём образования таких материалов исчисляется десятками тысяч тонн. Так, при производстве одной тонны ферросилиция и других крупнотоннажных ферросплавов может образовываться до 80 кг субмикронной аспирационной пыли, известной как продукт улавливания от дробления и фракционирования (ПУД). Ежегодно в России образуется до 50 тыс. т ПУД различных ферросплавов, а также до

400 тыс. т других порошкообразных фракций в виде мелочи, отсевов, счисток и пр. Рассмотрим способы переработки таких материалов в отечественной и зарубежной практике.

1.1. Способы переработки пылей и отсевов ферросплавов

Известными способами утилизации пылевидных и порошкообразных ферросплавов является окомкование, брикетирование и агломерирование (добавление в агломерационную шихту). Наибольшее практическое применение на отечественных заводах получила технология экструзионного и валкового брикетирования. Технологический процесс брикетирования включает подготовку исходного материала к формованию (классификация, дозировка, смешивание со связующим и пр.), прессование брикетной шихты в валковом прессе или экструдере и обработка готовых брикетов (сушка, вылёживание) с целью упрочнения. Для брикетирования мелкозернистых ферросплавов используют жидкое стекло, вещества растительного происхождения (патока, крахмал, декстрин и др.), битум, химические соединения и пр.

В патенте РФ [72] предложен способ изготовления брикетов из мелкофракционных отсевов или порошкообразных отходов ферросиликомарганца и ферросилиция. По данному способу мелкие фракции ферросиликомарганца или ферросилиция дозируют, вводят пластификатор, смешивают с жидким стеклом, осуществляют прессование полученной смеси в брикеты, проводят упрочнение брикетов путем нейтрализации щелочного элемента в жидком стекле и сушку брикетов. В качестве пластификатора используют жидко-пластичное вещество с кислотной средой, которое наносят на поверхность частиц упомянутых отходов при перемешивании смеси до смешивания с жидким стеклом. Упрочнение брикетов проводят при нейтрализации щелочного элемента в жидком стекле за счет химической реакции между жидким стеклом и пленкой пластификатора, состоящей из патоки-мелассы, предварительно обработанной кислотосодержащими добавками, в качестве которых могут использоваться растворы кислотного лигносульфоната, ацетатов целлюлозы, минеральных или

органических кислот (соляной, уксусной и др.). По заявлению авторов разработанный способ увеличивает производительность процесса брикетирования и позволяет снизить окисление кремния жидким стеклом.

В патенте РФ [73] заявлен способ изготовления брикетов из дисперсных фракций ферросплавов (преимущественно кремнийсодержащих) по которому порошкообразные фракции ферросилиция обрабатывают водным раствором органического вещества, например раствором поливинилового спирта, или неводным раствором органического вещества, например раствором поливинилбутиральной смолы (ПВБ) в органическом растворителе 646 или 647. Далее осуществляют дозирование и подачу в смеситель связующего вещества на основе жидкого стекла или щелочных водных растворов каустической соды со сверхдисперсным кремнеземом. Компоненты перемешивают, готовую смесь брикетируют и проводят сушку и упрочнение брикетов на воздухе или в потоке горячих газов. По заявлению авторов предварительная обработка дисперсного ферросилиция указанными растворами позволяет изолировать его частицы от взаимодействия с водными щелочными растворами каустической соды и тем самым сократить окисление кремния. В представленных примерах заявленные потери кремния составили 0,2-0,4 % при прочности готовых брикетов 6,8 – 7,2 МПа.

На Челябинском электрометаллургическом комбинате в 2018 г. была внедрена технология жесткой вакуумной экструзии марганецсодержащей пыли газоочисток и других дисперсных материалов на оборудовании американской компании O.C. Steele-and-Sons (рис. 1.2). По данной технологии исходный материал дозируется и подаётся в вакуумный смеситель, где перемешивается с водой и связующим (цементом). Готовая масса шнеком выдавливается через фильеру с получением цилиндрических «брэксков», которые после сушки и упрочнения используют в шихте руднотермической плавки ферросплавов. Производительность установки составляет до 30 тонн в час. Данные по усвоению брэксов и извлечению из ведущих элементов (Mn, Si, Cr) отсутствуют.

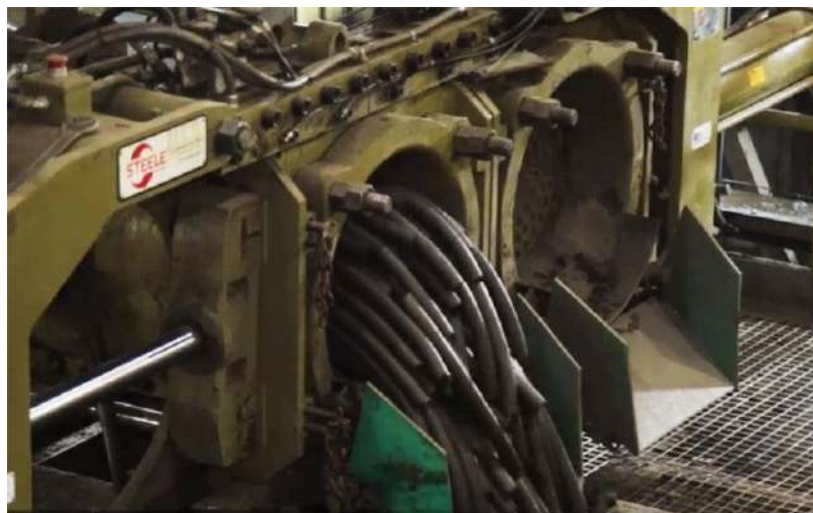


Рисунок 1.2 – Экструдер фирмы O.C. Steele-and-Sons, установленный на «ЧЭМК» для окускования мелкодисперсных некондиционных материалов

В работе [74] исследована возможность окатывания мелкофракционной аспирационной пыли феррохрома марок ФХ800-ФХ900 производства Аксуского завода ферросплавов (АЗФ) с целью использования окускованного сырья в сталеплавильном производстве. Аспирационная пыль высокоуглеродистого феррохрома образуется на АЗФ в значительном объёме (более 100 т/мес.) в процессе измельчения готовых слитков и имеет состав, аналогичный товарному сплаву: Cr ~68 %; С 8-9 %; Si 1,4 %; S 0,016 %; P 0,010 %. По гранулометрическому составу такая пыль практически полностью состоит из частиц менее 200 мкм, что делает практически нецелесообразным её возврат в ферросплавную руднотермическую плавку в исходном виде из-за высокого улёта. В результате экспериментальных исследований показана возможность её окатывания в тарельчатом грануляторе при использовании в качестве связующего лигносульфоната. Готовые окатыши, обожжённые при 500 °С, имели прочность на сжатие 1,9 кН, барабанную прочность на удар 70,1 % и по мнению авторов могут рекомендоваться для использования в смеси со стандартным феррохромом в электросталеплавильной плавке.

Отечественными и зарубежными исследователями также разработаны технологии утилизации мелкодисперсных ферросплавов путем их азотирования вакуумтермическим способом. В работе [75] предложен способ получения

азотированного феррохрома, по которому исходный порошок углеродистого феррохрома (6-8 % С) смешивают с хромитовой рудой, окалиной или нагревают на воздухе при 1200-1250 °С, насыщая до 5-6 % кислорода. Брикетированную смесь обезуглероживают в вакуумной печи, не допуская её оплавления. По достижению в сплаве ~0,06 % С в печь подают азот и проводят процесс азотирования, в результате которого образуется продукт, содержащий от 2 до 8% азота и плотностью 4500-5500 кг/м³. Существенными недостатками данного способа являются большая продолжительность процесса (9-10 суток) и высокий расход электроэнергии (9500 кВт·ч/т), что обуславливает высокую стоимость готового продукта. Кроме того, неравномерное распределение азота по объёму брикета и разное его содержание в брикетах одной партии приводит к нестабильному усвоению азота стальным расплавом (30-80 %).

В работе [76] проведены исследования процесса твёрдофазного азотирования порошкообразного феррованадия в лабораторной вакуумной печи сопротивления. Авторами установлено сильное влияние температуры на скорость взаимодействия сплава с азотом. Процесс азотирования 50 %-го феррованадия начинался с заметной скоростью при 750-800 °С и ускорялся при повышении температуры. При этом было обнаружено, что содержание азота в сплаве в большей степени зависит от температуры, чем от времени изотермической выдержки. Максимальное содержание азота в сплаве составило 10,11 % при содержании ванадия в исходном сплаве 49,1 %. Кроме того, была показана сильная зависимость скорости и степени азотирования от размера частиц азотируемого сплава. Увеличение дисперсности от 0-1 до 1-2 мм приводило к снижению скорости азотирования примерно втрое. Начало плавления порошка сопровождается значительным увеличением скорости азотирования. Авторы связывают этот эффект с каталитическим влиянием поверхности жидкого металла на кинетику поглощения газообразного азота. В Германии предложен промышленный вакуумтермический способ переработки порошкообразных фракций феррованадия в азотированные легирующие сплавы [77]. По данному способу исходный алюминотермический сплав, содержащий 60-80 % V в виде

порошка фракции 0-0,2 мм подвергают предварительному брикетированию в таблетки диаметром 35 мм, используя в качестве связки патоку или жидкое стекло. Процесс азотирования проводят в вакуумной печи сопротивления при температуре 900-1100 °С., по окончании которого получают брикеты, содержащие 10-15 % N и 50-70 % V, которые могут непосредственно использоваться для легирования азотсодержащей стали.

За рубежом также освоены способы азотирования пылевидного ферросилиция в печах сопротивления (рис. 1.3). По технологии, разработанной японской компанией Denki Kagaku Kogyo [78], сырьем для азотирования служит сплав, содержащий ~75 % Si, который в виде порошка дисперсностью менее 0,105 мм смешивают с 3-х % водным раствором поливинилового спирта в массовом соотношении 100:22. В исходный порошок ферросилиция предварительно добавляют 25-30 % порошка готового азотированного ферросилиция. Полученную шихту формуют в брикеты диаметром 115-170 мм и высотой 105-115 мм, имеющие сквозные отверстия для достижения равномерного содержания азота по объему и для предотвращения перегрева внутренних слоев шихты и



Рисунок 1.3 – Вакуумные печи сопротивления для азотирования брикетов ферросплавов

последующего их заплвления вследствие высокой экзотермичности реакции нитридообразования. Штабель из брикетов помещается в печь в атмосферу азота, температура в которой повышается со скоростью 300 град/ч. По достижении

1200 °С внешний нагрев отключается и в дальнейшем процесс азотирования продолжается за счет тепла, выделяющегося при реакции синтеза $3\text{Si} + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 750 \text{ кДж/моль}$. Во внешних слоях штабеля температура повышается до 1450-1500 °С, во внутренних она может достигать 1700-1800°С. Продолжительность азотирования составляет более суток. За счет поглощения большого количества азота вес брикетов увеличивается в 1,33-1,41 раз. Продукт при этом содержит 30,3-31,2 % N при пористости брикетов около 30 %. Полученный таким образом нитрид ферросилиция рекомендуется использовать в качестве упрочняющего агента набивных желобных масс, спекающего материала в керамике, полирующего материала и пр.

В [79] описана технология производства нитрида ферросилиция на заводе компании «FESIL LILLEY» в Норвегии. В вертикальные цилиндрические печи сопротивления загружается циклонная пыль ферросилиция (или кремния) в количестве ~2 т. Печь герметизируется и заполняется азотом. Затем порошок медленно нагревается с целью создания по объему шихты равномерного температурного поля. Нагрев осуществляется до тех пор, пока в порошке не начнется реакция нитридообразования. После этого подача электроэнергии прекращается. В дальнейшем температурный режим поддерживается за счет экзотермичности реакции образования Si_3N_4 . Управление температурой процесса осуществляется скоростью подачи азота. Полный цикл азотирования составляет 3-4 суток в зависимости от состава используемого сырья. Вес шихты за это время увеличивается до ~3-х тонн. Продукт содержит более 30 % N. Наряду с таким достоинством этой технологии, как значительная единовременная загрузка печи (до 2 т), ей присущи некоторые недостатки. Большая продолжительность процесса (до 100 ч), в течение которого необходимо поддерживать практически постоянную сравнительно низкую (~ 1200 °С) температуру. Это требование необходимо для того, чтобы не превысить температуру плавления ферросилиция и осуществлять процесс в режиме твердофазного азотирования. По достижении температуры плавления резко снижается проницаемость шихты, насыщение ее азотом замедляется и может полностью прекратиться. При таком твердофазном

азотировании очень медленны процессы спекания, поэтому продукт формируется в виде тонкодисперсной пыли. Последующее применение такой пыли в качестве азотсодержащей лигатуры весьма проблематично.

Из проведённого обзора можно констатировать, что на сегодняшний день в мировой практике используются в основном две технологии утилизации дисперсных ферросплавов:

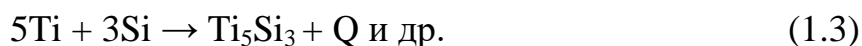
1) Окускование с целью возврата сырья в производство или применения брикетов в сталеплавильном производстве. В этом случае извлечение продукта не является полным ввиду того, значительная часть материала (до 50 %) сгорает или теряется со шлаком.

2) Получение азотсодержащих ферросплавов путём азотирования порошкообразных материалов в вакуумтермических печах. Основными недостатками данного способа является высокий расход электроэнергии – до 9500кВт·ч/т, большая продолжительность процесса от 2 до 9 суток и необходимость предварительного окускования исходного сырья.

1.2. Технологические возможности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для утилизации мелкодисперсных ферросплавов

В традиционном смысле под горением мы понимаем физико-химический процесс, протекающий в результате экзотермических реакций окисления или окисления-восстановления. СВС является разновидностью горения, целью которого, в большинстве случаев, является не теплота, выделяемая в процессе синтеза, а конечный продукт. В СВС-реакциях кислород, как правило, отсутствует. Роль окислителя здесь могут выполнять различные неметаллы – С, В, N, H и др., а при синтезе интерметаллидов – даже металлы. Примером классического СВС процесса является синтез неорганических соединений в результате реакций прямого синтеза:





Среди технологически привлекательных сторон СВС-метода является его скоротечность, а значит высокая производительность, отсутствие отходов и затрат электроэнергии, простота конструкции СВС установок, в отличие от сложного и энергоёмкого печного оборудования. Однако в то же время необходимость использования дорогих исходных реагентов в традиционном СВС процессе – тонкодисперсных порошков чистых металлов и неметаллов, обуславливает высокую стоимость синтезируемого продукта. Стоимость сырья играет здесь ключевую роль в себестоимости готовой продукции. В зависимости от ведущей реакции синтеза и агрегатного состояния реагентов выделены четыре основных класса СВС-систем [16, 80]: фильтрационные, безгазовые, газовыделяющие и металлотермические.

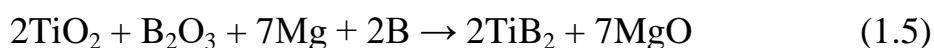
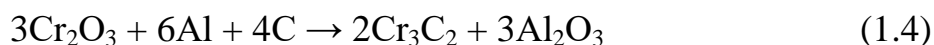
При безгазовом СВ-синтезе шихтовые компоненты, промежуточные и конечные продукты находятся в конденсированном состоянии. Такой тип горения присущ получению боридов, силицидов, карбидов, интерметаллидов и др. соединений. В данном случае процесс синтеза, как правило, проводят в вакууме или под давлением инертного газа для исключения окисления продуктов. Газовыделение здесь практически отсутствует и возможно лишь при выгорании примесных компонентов. Основными факторами, влияющими на процесс безгазового синтеза, являются: фракционный состав и соотношение исходных компонентов, пористость шихты, размеры и масса образца.

Фильтрационный синтез проводят в гибридных системах твёрдое – газ. Традиционно такой тип синтеза применяют для получения нитридов (и гидридов). Состав продукта и параметры горения здесь сильно зависят от давления реагирующего газа, диаметра брикета и его пористости. В зависимости от этих параметров процесс синтеза может протекать в послойном или поверхностном режиме. В первом случае содержание азота в объёме спека продукта будет одинаковым, а при поверхностном режиме горения центральная часть спека может быть недогоревшей, из-за недостаточного давления реагирующего азота или высокой плотности исходной шихты. Сохранить достаточную для догорания

пористость шихты и избежать плавления полупродуктов синтеза возможно путём добавления в неё готового продукта или других добавок, снижающих температуру СВС реакции. В обратном случае, при необходимости синтеза нитридов с низкой энтальпией образования, может применяться приём принудительной продувки азота через образец в направлении движения фронта горения (режим спутной фильтрации газа), при этом может достигаться сверхадиабатический режим горения, в результате которого температура СВС-процесса будет выше адиабатической.

К газовыделяющим системам относятся системы с легколетучими исходными реагентами – серой, фосфором, селеном и пр. Синтез с участием таких компонентов затруднён из-за потерь таких компонентов в окружающую среду. Решением этой проблемы является проведение синтеза в герметичной установке, полностью заполненной шихтой. Легкоиспаряющийся компонент в этом случае не покидает реакционное пространство, а только заполняет поры образца. Испарение легколетучих реагентов можно также уменьшить созданием внешнего давления инертного газа. Таким образом синтезируют сульфиды, селениды, фосфиды и другие халькогениды.

В металлотермических СВС системах последовательно протекают реакции восстановления элементов из оксидов и последующего взаимодействия элементов между собой и другими компонентами шихты. Различают алюмино и магниетермические СВС системы, примером которых являются реакции:



В большинстве металлотермических СВС реакциях температура горения значительно превышает температуру плавления продуктов реакции, в связи с чем они образуются в литом виде, а сами процессы называют «жидкопламенными». Изменяя условия синтеза и охлаждения полученного расплава можно получать продукты в фазоразделённом виде на шлаковую и металлическую составляющую или в виде керметного сплава, в котором оксидный и металлический компоненты полностью перемешаны. Изучением «жидкопламенных» процессов занимается

«СВС-металлургия» [20, 30, 81].

Из рассмотренных классов СВС систем для утилизации дисперсных некондиционных ферросплавов перспективным представляется применение фильтрационной и безгазовой технологий синтеза. Первая может быть применена для получения азотсодержащих ферросплавов и лигатур, востребованных при производстве сталей, легированных азотом (рельсовой, конструкционной, коррозионностойкой и пр.). Безгазовый тип СВ-синтеза может быть приспособлен для получения комплексных лигатур и композиционных материалов на основе боридов, карбидов и других тугоплавких соединений для огнеупорной промышленности и сталеплавильного производства. Прежний опыт использования некоторых ферросплавов и лигатур в качестве шихтовых материалов для их азотирования в режиме горения или синтеза комплексных сплавов показывает принципиальную возможность таких СВС-процессов [82]. В отличие от реакций прямого синтеза, СВС с участием ферросплавов становится возможным в результате обменных экзотермических реакций [41, 42]. Впервые способ получения азотированных ферросплавов синтезом горением был разработан М.Х. Зиатдиновым с коллегами [83]. По предложенному способу один или несколько исходных компонентов (сплавов), содержащих по крайней мере один металл VIII группы и по крайней мере один металл III-VII групп, измельчают в порошок и помещают в азотсодержащую среду с избыточным давлением, затем инициируют горение шихты путём её локального нагрева и поддерживают избыточное давление азота до окончания реакции. В результате реакции азотирования получают такие азотсодержащие сплавы как: Nb-Ta-Fe-N, Ti-Co-N, V-Mo-Fe-N и др., обладающие следующими характеристиками: прочность на раздавливание 5-300 кг/мм², плотность 5-8 г/см³, пористость от 1 до 30%, содержание азота 5-17 %. Несмотря на довольно высокое содержание азота в продуктах синтеза, заявленная неравномерность его содержания в объёме слитка может достигать 10 %. Полученные сплавы рекомендуются в качестве легирующего материала для выплавки азотсодержащих сталей и сплавов.

В работе [84] исследована возможность получения нитридов кремния,

ниобия, ванадия и др. элементов путём азотирования в режиме горения стандартных сплавов железа с последующей кислотной отмывкой указанных нитридов от продуктов синтеза. Показано, что для полноты превращения ведущего элемента в соответствующий нитрид в процессе СВС-азотирования ферросплавов необходимо экспериментальным путём подбирать для каждого сплава оптимальную температуру и скорость горения путём регулирования давления реагирующего газа, введения в шихту инертных добавок, изменения состава шихтовых компонентов и пр. Показана принципиальная возможность выделения из азотированного феррониобия, ферросилиция и других ферросплавов «чистых» нитридов металлов по следующей схеме: синтез и измельчение азотированного сплава → обработка порошка в растворе соляной кислоты → фильтрация → промывка и сушка осадка (готового нитрида).

В работе [85] исследованы закономерности получения нитридов хрома и феррохрома СВС методом. Установлено, что азотированием в режиме горения стандартного металлического хрома (99,0 % Cr) при давлении азота до 10 МПа можно получать продукт, содержащий до 20 % N и состоящий из нитрида и полунитрида хрома. Показано, что реакция азотирования порошка хрома протекает преимущественно в твёрдофазном виде в две стадии: на первой стадии происходит реакция $4\text{Cr} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{Cr}_2\text{N}$, на второй $2\text{Cr}_2\text{N} + \text{N}_2 \rightarrow 4\text{CrN}$. Также, в ходе экспериментальных исследований установлено, что стационарное горение алюмотермического феррохрома марки ФХ003 достигается только при фракции исходного порошка менее 40 мкм и внешнем давлении газообразного азота более 5 МПа. При внесении в систему дополнительного источника теплоты (путём подогрева реагирующего газа) показана возможность азотирования порошков феррохрома большей крупности (200-300 мкм). Так, при нагреве азота до 250-350 °С готовый продукт содержит 8-12 % N и имеет спеченную структуру, а при увеличении температуры газа до 500-600 °С сплав имеет плавленную структуру и содержит 3,5-4,0 % N. Полученные таким образом сплавы автор рекомендует использовать в качестве легирующего материала при выплавке азотсодержащих хромистых сталей.

В работе [86] показана возможность получения СВС методом ферросиликотитановых сплавов для легирования стали путем безгазового горения смесей технического кремния с ферротитаном и ферросилиция с губчатым титаном в среде инертного газа или в вакууме. В результате лабораторных исследований показано, что СВ-синтез в данных системах реализуется в широком интервале изменения соотношения шихтовых компонентов: в системе Ti-FeSi возможно получение продукта с 62-75 % Ti и 18-27 % Si, а в системе FeTi-Si – продукта с 46-57 % Ti и 18-34 % Si. Обнаружена экстремальная зависимость скорости горения указанных смесей от исходной плотности образцов: первоначальное увеличение плотности шихтовой смеси, приводящее к росту её теплопроводности, способствует увеличению теплопередачи из зоны горения в зону прогрева, что в итоге проявляется в увеличении скорости горения. Однако при еще большем росте плотности образцов усиливаются теплопотери из зоны горения во внешнюю среду, в результате чего скорость горения снижается, а при максимальных плотностях горение исходной шихты становится невозможным. По результатам опытно-промышленных испытаний показана целесообразность использования силикотитановых СВС-сплавов для легирования сталей титаном в качестве альтернативы обычному ферротитану.

Работа [87] посвящена исследованию закономерностей СВС-процессов и разработке технологий получения нитридов алюминия, кремния, циркония, титана и азотированного ванадий-алюминиевого легирующего сплава. В результате экспериментальных исследований в лабораторном и промышленном СВС-реакторе показано, что путём подбора таких параметров, как: дисперсность исходных порошков, состав шихтовых компонентов и пористость шихты, давление реагирующего газа, наличие в шихте солевых и газифицирующихся добавок (NH_4Cl , AlF_3 , NH_4F и др.) возможно получение СВС методом качественных «высокочистых» нитридов: кремния (α и β модификаций), алюминия (равноосной и игольчатой формы частиц), циркония, титана и композиционных керамических и легирующих материалов: $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ и $\text{AlN-VN-V}_2\text{N}$. Предложены оптимальные параметры и условия синтеза для

каждого материала и освоено их опытно-промышленное производство СВС методом для нужд отечественных предприятий.

В работе [88] показана возможность получения СВС методом комплексных борсодержащих сплавов для микролегирования стали бором, получаемых из порошков стандартного ферробора (ФБ 20), алюминия (АСД-1) и титана марки ПТХ. Установлено, что горением порошков титана и ферробора выбранной дисперсности (0-50 мкм) можно получить композиционную лигатуру, содержащую 8,6-14,5 % В и 32,1-59,8 % Ti, основным компонентом которой является диборид титана, а его своеобразной связкой – сплав на основе железа. Показано, что давление инертного газа не оказывает влияние на скорость горения смесей FeB-Ti и FeB-Ti-Al, которая в зависимости от соотношения компонентов и исходной плотности образцов составляет 0,06-0,31 см/с. Промышленные испытания синтезированной лигатуры, содержащей, %масс: 59,6 % Ti, 6,4 % В, 10,1 % Al, Fe – ост., при выплавке стали 40Г1Р показали, что она позволяет получать в металле малые концентрации растворенного бора в узких концентрационных пределах (0,001-0,002 % В) при расходе на плавку 55 кг легирующего материала.

Таким образом, предшествующий опыт применения безгазовой и фильтрационной СВС технологии для переработки некоторых порошкообразных ферросплавов в композиционные соединения и материалы показывает принципиальную возможность этого. В тоже время требуется проведение комплексных теоретических и прикладных исследований для оценки возможности утилизации СВС-методом дисперсных некондиционных ферросплавов, образующихся на отечественных предприятиях. Первоначально необходимо исследовать физико-химические свойства самих материалов и затем провести термодинамические расчёты адиабатических температур горения СВС-реакций с их участием.

Выводы по главе 1. Обоснование цели и задач исследования

1. Россия является крупным производителем ферросплавов (~2 млн т/год), в процессе изготовления которых образуется значительное количество дисперсных ферросплавов, требующих утилизации: до 50 тыс. тонн/год циклонных пылей от дробления и до 400 тыс. т порошкообразных фракций в виде мелочи, отсевов, счисток и пр.
2. Дисперсные некондиционные ферросплавы в виде циклонных и аспирационных пылей не находят потребителей и в тоже время трудно поддаются переработке. На отечественных заводах их в основном подвергают окускованию с целью возврата сырья в производство или применения брикетов в сталеплавильном производстве. В этом случае извлечение продукта не является полным ввиду того, значительная часть материала (до 50 %) сгорает или теряется со шлаком.
3. В зарубежной практике наряду с окускованием дисперсных ферросплавов, разработаны технологии их утилизации путём азотирования в вакуумтермических печах. Особенности данных способов является высокий расход электроэнергии – до 9500 кВт·ч/т, большая продолжительность процесса от 2 до 9 суток и необходимость предварительного брикетирования исходных материалов.
4. Отечественными исследователями установлена принципиальная возможность применения СВС технологии для получения комплексных и азотированных легирующих материалов при использовании шихтовых материалов в виде сплавов железа и других металлов и соединений. Показано, что в сравнении с традиционной печной технологией синтеза материалов СВС метод отличается минимальными удельными энергозатратами, высокой экологичностью, а получаемые продукты отличаются высоким качеством.
5. Требуется провести исследования физико-химических свойств дисперсных некондиционных ферросплавов, образующихся на отечественных предприятиях, после чего выполнить термодинамические расчёты адиабатических температур горения указанных материалов для оценки возможности их утилизации СВС методом.

ГЛАВА 2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ И ПРОЧИХ НЕКОНДИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СВС-МЕТОДОМ

2.1 Методика теоретических исследований

Для оценки возможности получения СВС материалов при переработке дисперсных ферросплавов и прочих бескислородных веществ предложена методика исследований, схематично изображённая на рис. 2.1. Синтез материалов в режиме горения возможен только при их высокой энтальпии образования, поэтому оценка возможности реализации СВС-процесса в исследуемой системе веществ начинается с поиска и анализа термодинамических свойств шихтовых компонентов и потенциальных продуктов СВС-реакций.



Рисунок 2.1 – Методика оценки возможности использования СВС-метода для получения продуктов в режиме горения

Кроме энтальпий образования материалов, важными величинами здесь являются их температуры плавления, диссоциации и фазовых превращений, а также зависимости теплоёмкостей веществ от их температуры. Как правило, для большинства веществ указанные параметры имеются в справочной литературе. На основании полученных данных проводят термодинамический анализ адиабатических температур горения материалов, по результатам которого проводят сравнительный анализ полученных значений температур с температурами горения других подобных веществ, ранее успешно синтезированных в режиме горения. В заключение принимают решение о целесообразности или нецелесообразности проведения экспериментальных исследований с целью фактического подтверждения возможности осуществления СВ-синтеза в исследуемой системе веществ. Традиционно такие исследования проводят в лабораторной СВС-установке. В случае успешной реализации СВ-синтеза устанавливают оптимальные параметры процесса, которые используют для создания опытно-промышленной технологии.

2.2 Термодинамический анализ СВС-реакций

а. Расчёт адиабатических температур горения СВС-систем с участием ферросплавных пылей и отсевов

Как известно основным условием для синтеза материалов СВС методом является высокий тепловой эффект их образования, необходимый для протекания самоподдерживающегося процесса горения без подвода внешних источников энергии. Традиционным методом оценки возможности реализации СВС процесса в конкретной системе веществ является термодинамический расчёт адиабатической температуры горения [48, 89-91]. Основным условием для её определения является равенство энтальпий исходных веществ при начальной температуре T_0 и конечных продуктов при температуре $T_{ад}$. Оно означает, что всё выделившееся при реакции тепло идёт на нагрев продуктов от начальной температуры до температуры горения (при отсутствии теплопотерь) и может быть представлено в виде:

$$\sum_{i=1}^n [H(T_{ad}) - H(T_o)]_i = Q, \quad (2.1)$$

где T_{ad} – адиабатическая температура горения; T_o – температура исходных материалов; Q – тепловой эффект реакции. Знак $\sum_{i=1}^n$ показывает, что суммирование ведётся по всем продуктам реакции.

При таком термодинамическом расчёте также могут учитываться полиморфные превращения и разложение исходных компонентов, плавление и диссоциация продуктов в процессе синтеза, которые сопровождаются тепловыми эффектами. Для большинства простых неорганических соединений адиабатические температуры СВ-синтеза известны и являются справочными данными [15, 16]. Выполним расчёты T_{ad} исследуемых дисперсных некондиционных ферросплавов и прочих материалов (табл. 2.1), образующихся на отечественных заводах и требующих утилизации. Исходные материалы представлены аспирационными и циклонными пылями крупнотоннажных ферросплавов (ферросиликомарганца, ферросилиция, высокоуглеродистого феррохрома и ферросиликохрома), а также отсевами феррованадия и низкоуглеродистого феррохрома, шламом карбида бора, некондиционной титановой губкой (счисткой с реторт), вторичным алюминием и борным ангидридом. Термодинамический расчёт произведём при условии их СВС-переработки в азотсодержащие соединения, т.е. конечным продуктом будут являться композиционные материалы на основе нитридов. Также оценим возможность получения композиционных материалов на основе боридов при утилизации борсодержащих материалов по безгазовому или совмещенному (безгазовый+фильтрационный) вариантам СВ-синтеза.

Рассчитаем адиабатическую температуру азотного горения циклонной пыли ферросилиция марки ПУД-ФС65 Братского завода ферросплавов. В табл. 2.1 представлены результаты её химического анализа. Материал в исходном виде представляет собой пылевидный порошок (рис. 2.2), образующийся при дроблении и фракционировании слитков товарного ферросилиция ФС65, который накапливается в системе пылеулавливания. Образование пыли происходит из-за выделения при кристаллизации Fe-Si – расплава различных избыточных фаз

ввиду наличия примесей, а также фазовый переход при температуре 918°C : $\text{FeSi}_{2,3} \rightarrow \text{FeSi}_2 + \text{Si}$. Такое эвтектоидное превращение лебоита в дисилицид кремния сопровождается увеличением объема и разрушением сплава [92].



Рисунок 2.2 – Внешний вид и макроструктура циклонной пыли ферросилиция марки ФС65

В результате рентгенонофазового анализа установили, что материал содержит две основные фазы – свободный кремний и дисилицид железа (рис. 2.3). Анализ гранулометрического состава циклонной пыли показал, что максимальный размер её частиц составляет 100мкм при $\delta_{50} \approx 20\text{мкм}$ (рис. 2.4).

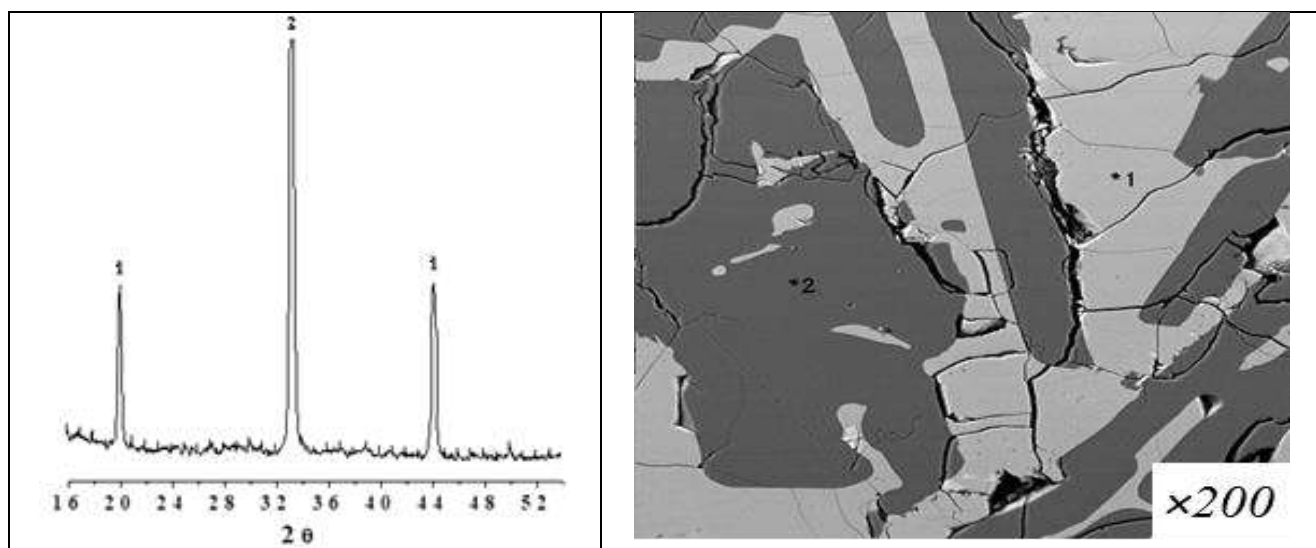


Рисунок 2.3 – Фрагмент рентгенограммы (слева) и микроструктура (справа) циклонной пыли ферросилиция марки ФС65 (1- FeSi_2 ; 2-Si)

Таблица 2.1 – Химический и гранулометрический составы исходных материалов

№ п/п	Наименование материала, марка и производитель	Грануломет. состав, мм	Si	Cr	C	Ca	Al	S	P	O	Основные фазы	
1	Циклонная пыль ферросилиция	ПУД-45 /ЧЭМК/	0-0,05	47,5	0,10	0,3	1,3	1,8	0,02	0,03	2,5	FeSi, FeSi ₂
		ПУД-65 /Братский ЗФ/	0-0,16	72,0	0,08	0,2	0,8	1,4	0,01	0,02	2,2	FeSi ₂ , Si
		ПУД-75 /Кузнецкие ферросплавы/	0-0,05	79,1	0,08	0,2	0,7	1,2	0,01	0,02	2,0	Si, FeSi ₂
2	Циклонная пыль высокоуглеродистого феррохрома	ПУД-ФХ 850 /Актюбинский ЗФ/	0-0,04	0,94	68,1	8,18	0,12	Ti 0,06	0,05	0,025	1,8	Cr ₇ C ₃ , Fe ₃ C
3	Аспирационная пыль ферросиликохрома	ПУД-ФХС48 /Аксуский ЗФ/	0-0,05	40,5	28,1	0,07	2,2	1,52	0,08	0,03	2,1	CrSi FeSi ₂
4	Циклонная пыль ферросиликомарганца	ПУД-МнС17 /ЗСЭМК/	0-0,08	19,0	Mn 59,0	0,6	0,5	0,8	0,13	0,02	2,7	MnSi, σ-Mn(Fe)
5	Отсев низкоуглеродистого феррохрома	ФХ003 /Ключевский ЗФ/	0-10	0,71	72,5	0,03	0,1	0,8	0,01	0,02	0,7	Cr(Fe)
0	Отсев феррованадия	ФВд50 /Уралредмет/	0-2	2,5	49,5V	0,4	0,3	0,2	0,03	0,04	1,5	σ-VFe
		FeV80 /Евраз Ванадий Тула/	0-2	0,86	80,5V	0,16	0,2	0,6	0,012	0,029	1,5	V(Fe)
7	Шлам карбида бора	B ₄ C _ш /Запорожский абразивный комбинат/	0-0,1	0,1	93,7 B ₄ C	0,8	-	0,2	-	-	2,1	B ₄ C
8	Титановая губка (считка с реторт)	Ti _{губ.} /ВСМПО-АВИСМА/	0-100	0,3	93,7 Ti	0,2	0,2	2,3 Fe	0,01	0,01	1,9	Ti, FeTi
9	Борный ангидрид порошкообразный	B ₂ O ₃ /Дальнегорский бор/	0-0,1	0,1	30,4 B	-	0,1	0,2	-	-	68,5	B ₂ O ₃
10	Алюминий вторичный пассивированный	АПВ-П «Кузоцм»	0-0,2	0,3	-	0,2	0,4	91,5	0,02	0,02	3,5	Al, Al ₂ O ₃

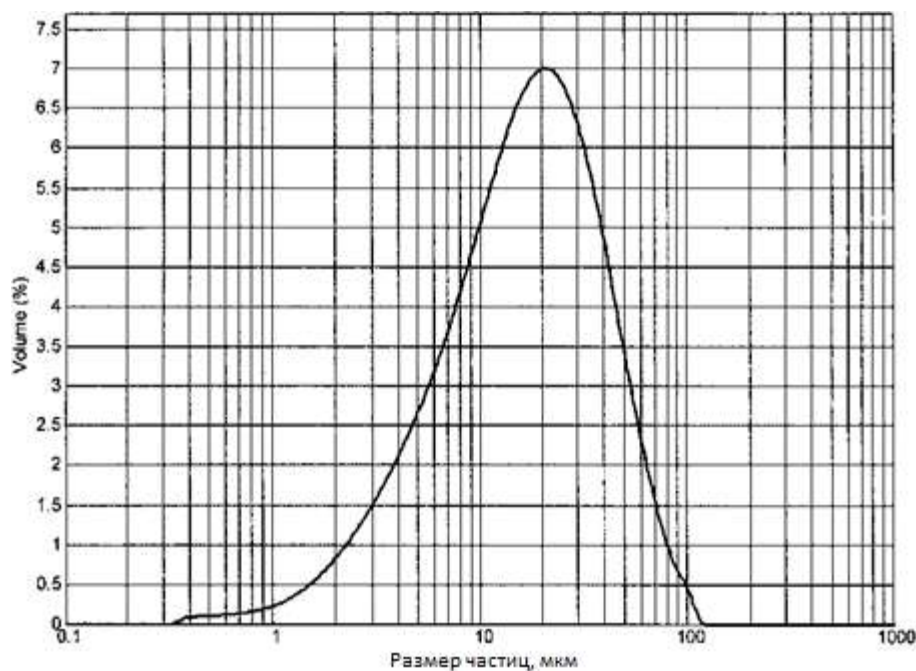


Рисунок 2.4 – Распределение частиц циклонной пыли ферросилиция марки ПУД-ФС65

По результатам химического и фазового анализа для термодинамических расчётов принимаем следующий состав материала:

- 45 % - дисилицид железа (FeSi_2);
- 50 % - свободный кремний (Si);
- 5 % примеси, преимущественно в виде кремнийсодержащих оксидов, для упрощения в расчётах будем учитывать их как оксиды кремния.

В процессе нитридообразования будут протекать две основные реакции:

1. Прямое азотирование свободного кремния:



2. Разложение дисилицида кремния с образованием нитрида кремния и свободного железа:



В результате протекания таких реакций конечный продукт будет содержать: 81,5 % Si_3N_4 ; 15,2 % Fe ; 3,3 % примеси. Ввиду незначительности, теплоты сублимации нитрида кремния, плавления и полиморфных превращений железа и примесей учитываться не будут. Также предполагаем химическую инертность железа и оксидных примесей, ввиду того, что возможные реакции их нитридообразования

в процессе синтеза будут протекать с незначительным тепловыделением или поглощением тепла. Исходя из таких условий уравнение (2.1) можно представить в следующем виде:

$$\mu_{Si_3N_4} [H(T_{ad}) - H(T_o)]_{Si_3N_4} + \mu_{Fe} [H(T_{ad}) - H(T_o)]_{Fe} + \mu_{SiO_2} [H(T_{ad}) - H(T_o)]_{SiO_2} = \mu_{Si_3N_4} \cdot Q, \quad (2.4)$$

где: Q – тепловой эффект образования Si_3N_4 ;

$\mu_{Si_3N_4}$, μ_{Fe} , μ_{SiO_2} – соответственно доли нитрида кремния, железа и примесей в продукте;

$H(T_{ad})$, $H(T_o)$ – энтальпии продуктов горения при T_o и T_{ad}

С учетом теплоты, затрачиваемой на разложение дисилицида железа, выражение (2.4) будет иметь следующий вид:

$$\mu_{Si_3N_4} \int_{T_o}^{T_{ad}} C_{Si_3N_4}(T) dT + \mu_{Fe} \int_{T_o}^{T_{ad}} C_{Fe}(T) dT + \mu_{SiO_2} \int_{T_o}^{T_{ad}} C_{SiO_2}(T) dT = \mu Q - \Delta H_{FeSi_2} \cdot \nu_{FeSi_2}, \quad (2.5)$$

где $C_{Si_3N_4}(T)$, $C_{Fe}(T)$, $C_{SiO_2}(T)$ - теплоёмкости нитрида кремния, железа и оксида кремния при заданной температуре;

$\Delta H_{FeSi_2} = 19,2$ ккал/моль - стандартная энтальпия образования $FeSi_2$ [92];

ν_{FeSi_2} - массовая доля дисилицида железа в исходном материале.

Зависимость теплоёмкости материалов от температуры выражается следующими уравнениями [48]:

$$C = \alpha + \beta \cdot T + \gamma \cdot T^2, \text{ [кал/моль} \cdot \text{град]} \text{ (для нитрида кремния)} \quad (2.6)$$

$$C = \alpha + \beta \cdot T \text{ (для железа и оксида кремния)} \quad (2.7)$$

Справочные коэффициенты α , β , γ представлены в табл. 2.2:

Таблица 2.2 - Коэффициенты α , β , γ для железа, нитрида и оксида кремния [39]

Соединение	α	$\beta \cdot 10^{-3}$	$-\gamma \cdot 10^5$
Si_3N_4	32,074	4,79	2,31
SiO_2	14,41	1,94	-
Fe	4,18	5,92	-

При высоких температурах влияние коэффициента “гамма” на теплоёмкость нитрида кремния незначительно (рис. 2.5), поэтому для упрощения вычислений,

для температур выше 2000 °К, его использовать не будем.

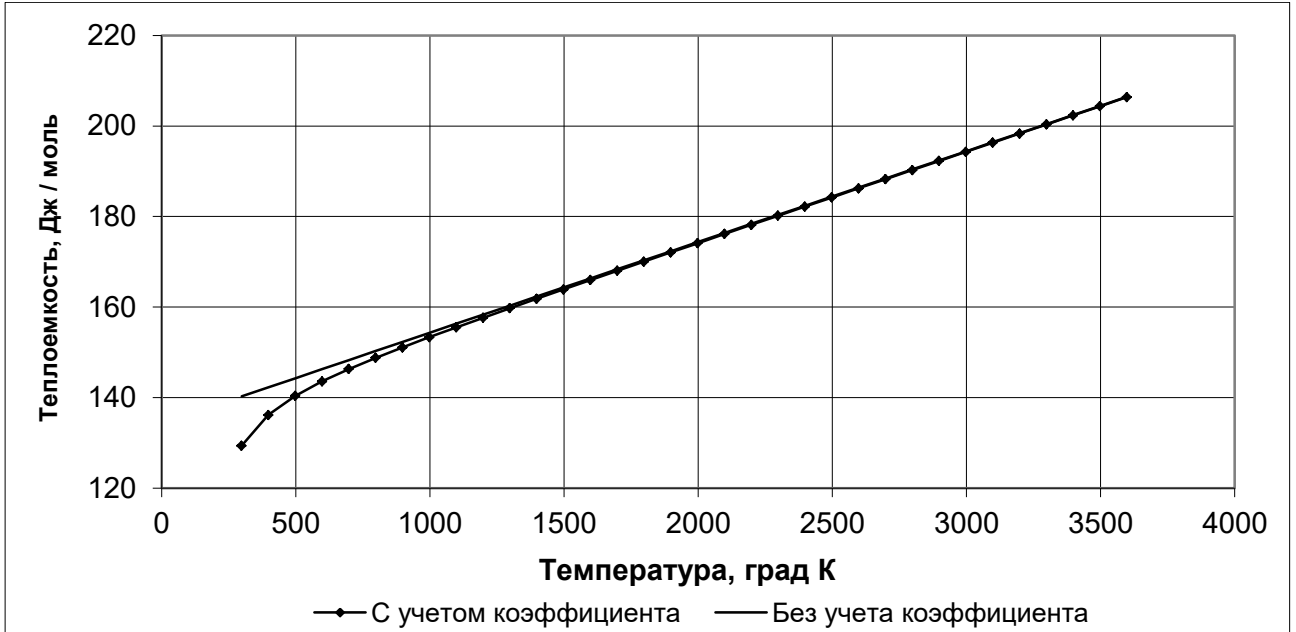


Рисунок 2.5 – Влияние коэффициента γ на теплоёмкость нитрида кремния

Раскрыв интегралы получим квадратные уравнения:

$$\int_{T_o}^{T_{ad}} C_{Si_3N_4}(T) dT = \int_{T_o}^{T_{ad}} [\alpha + \beta \cdot 10^{-3} T + \gamma \cdot 10^5 T^{-2}] (T) dT = \alpha \cdot T + \beta \cdot 10^{-3} \cdot \frac{T^2}{2} + \gamma \cdot 10^5 \cdot \left(-\frac{1}{T}\right) \Big|_{T_o}^{T_{ad}} =$$

$$\alpha \cdot T_{ad} + \beta \cdot 10^{-3} \cdot \frac{T_{ad}^2}{2} - \alpha \cdot T_o - \beta \cdot 10^{-3} \cdot \frac{T_o^2}{2} + \gamma \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{T_o} = 32,074 \cdot T_{ad} + 0,002395 T_{ad}^2 - \quad (2.8)$$

$$32,074 \cdot 298 - 0,002395 \cdot 298^2 + 775,21 = 0,002395 T_{ad}^2 + 32,074 \cdot T_{ad} - 8995,8$$

$$\int_{T_o}^{T_{ad}} C_{Fe}(T) dT = \int_{T_o}^{T_{ad}} (\alpha + \beta T)(T) dT = \alpha T + \frac{\beta T^2}{2} \Big|_{T_o}^{T_{ad}} = 4,18 T_{ad} + 2,96 \cdot 10^{-3} T_{ad}^2 - 1508,5 \quad (2.9)$$

$$\int_{T_o}^{T_{ad}} C_{SiO_2}(T) dT = \int_{T_o}^{T_{ad}} (\alpha + \beta T)(T) dT = \alpha T + \frac{\beta T^2}{2} \Big|_{T_o}^{T_{ad}} = 14,41 T_{ad} + 0,97 \cdot 10^{-3} T_{ad}^2 - 4380,3 \quad (2.10)$$

Подставив полученные уравнения в выражение (2.5) получим:

$$0,815 \cdot (0,002395 T_{ad}^2 + 32,074 \cdot T_{ad} - 8995,8) + 0,152 \cdot (4,18 T_{ad} + 2,96 \cdot 10^{-3} T_{ad}^2 - 1508,5) + 0,033 \cdot (14,41 T_{ad} + 0,97 \cdot 10^{-3} T_{ad}^2 - 4380,3) = 0,815 \cdot 1,79 \cdot 10^5 - 19200 \cdot 0,45 \quad (2.11)$$

$$0,001952 T_{ad}^2 + 26,14 T_{ad} - 7331,577 + 0,63536 T_{ad} + 0,00045 T_{ad}^2 - 229,292 + 0,47553 T_{ad} + 0,000032 T_{ad}^2 - 144,5499 = 137245 \quad (2.12)$$

Решив квадратное уравнение: $0,001952T_{ад}^2 + 27,25T_{ад} - 144950,42 = 0$, получим адиабатическую температуру азотного горения циклонной пыли ферросилиция марки ПУД-ФС65 (72,5%Si): 4109 К.

По этой методике были расчёты адиабатических температуры горения в азоте ферросилиция двух других марок:

$$T_{ад} [\text{ПУД-ФС75}(79,1\%\text{Si})] = 4412 \text{ К},$$

$$T_{ад} [\text{ПУД-ФС45}(47,5\%\text{Si})] = 3471 \text{ К}.$$

Как видим адиабатические температуры азотного горения циклонной пыли ферросилиция довольно высоки, даже для низшей марки ПУД-ФС45. Принято считать, что самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких соединений, к которым относятся и нитриды, может быть осуществлен в реальности, если $T_{ад}$ волны горения составляет не менее ~ 1800 К [48]. В тоже время известно, что нитриды металлов при высоких температурах подвергаются диссоциации, что может существенно снижать температуру горения. В работе [15] было показано, что диссоциация Si_3N_4 при горении металлического кремния в среде газообразного азота почти в два раза снижает температуру СВС-процесса: расчётная температура горения $T_{ад}$ уменьшается с 4486 до 2250 К. В связи с этим провели оценку $T_{ад}$ циклонных пылей ферросилиция с учетом диссоциации продуктов горения при помощи программного комплекса «Терра» [49], включающего как расчетный модуль, так и базу данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ. В данном комплексе используется принцип максимума энтропии отдельной закрытой системы ($S=S_{max}$). Термодинамическая система рассматривается здесь изолированной от окружающей среды, что количественно выражается в форме закона сохранения массы и энергии. Для описания энергетического состояния системы используется понятие полной внутренней энергией вещества $U_{пi}$, под которым подразумевается сумма его внутренней U_i и химической энергии Q_{xi} :

$$U_{пi} = U_i + Q_{xi} = \int_{T_0}^T C_i(T) dT + Q_{xi} \quad (2.13)$$

Равновесие системы выражается постоянством суммы полных внутренних

энергий всех её компонентов: $\sum U_{pi} = \text{const}$. Чтобы вычислить адиабатическую температуру СВС-процесса в заданной системе веществ необходимо для каждого компонента шихты и готового продукта рассчитать полную внутреннюю энергию. Расчёт проводится в интервале температур $T_0 - T_{ад}$ с учётом всех фазовых переходов и полиморфных превращений вещества (плавление, испарение, диссоциацию и пр.). В результате уравнивания сумм U_p всех исходных компонентов и всех продуктов определяют расчётную $T_{ад}$ процесса. На рис. 2.6 представлены результаты расчёта адиабатических температур азотного горения циклонной пыли ферросилиция. Для трёх рассматриваемых марок сплавов установлены одинаковые значения адиабатических температур горения в зависимости от давления в системе, что объясняется ограничением роста их $T_{ад}$ диссоциацией продукта в зоне горения. Даже при наивысшем давлении 200 МПа $T_{ад}$ составила 2826 К, что значительно меньше расчётной $T_{ад}$ низшей марки ПУД-ФС45 без учета диссоциации продукта – 3471 К.

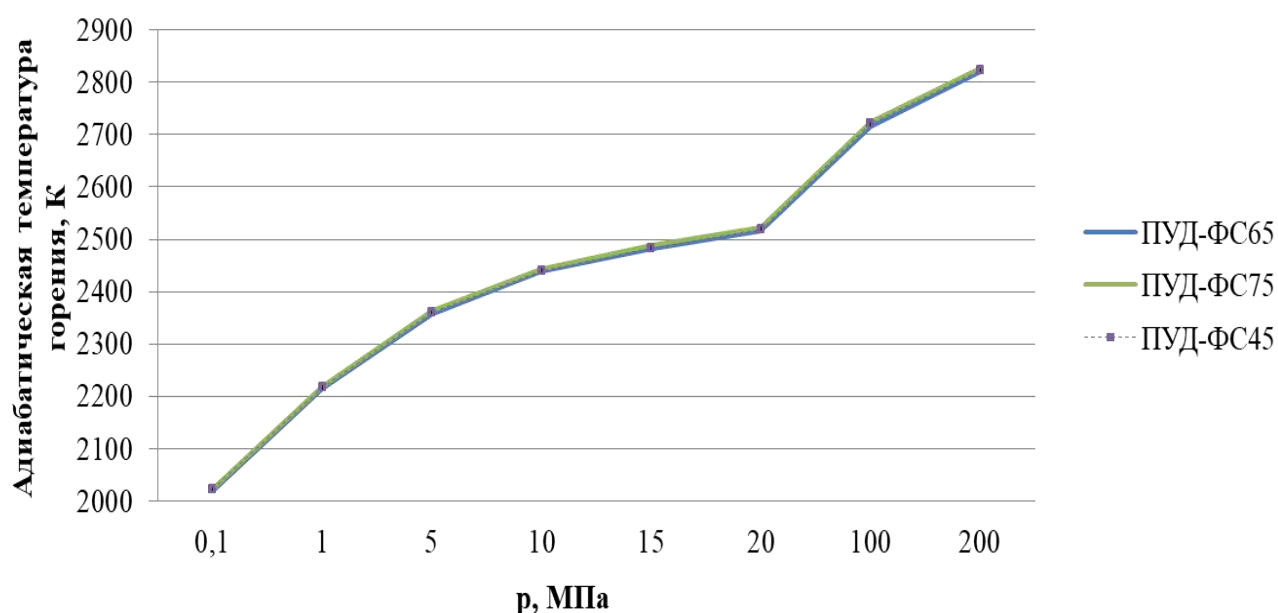


Рисунок 2.6 – Адиабатические температуры горения циклонных пылей ферросилиция с учётом диссоциации продуктов горения

Несмотря на это можно предполагать успешную реализацию процесса азотирования ферросилициевых циклонных пылей в режиме горения при условии обеспечения оптимальных условий синтеза. В соответствии с общепринятой теорией горения [93-95] для реализации волнового процесса горения необходимо

обеспечить выполнение необходимых и достаточных условий:

1. Необходимые условия синтеза:

$$\beta = R(cT_0 + Q) / cE_{ак} \ll 1; \gamma = R(cT_0 + Q)^2 / cE_{ак}Q \ll 1, \quad (2.14)$$

где β – параметр, характеризующий высокую температурную чувствительность скорости химической реакции; γ – параметр, характеризующий кроме высокой температурной чувствительности еще и сильную экзотермичность реакции; Q – тепловой эффект реакции, $E_{ак}$ – энергия активации (энергетический барьер химической реакции, ккал/моль), c – теплоемкость при постоянном давлении, T_0 – начальная температура исходных реагентов, R – газовая постоянная.

2. Достаточные условия синтеза: теплотери в окружающую среду не должны превышать некоторого критического значения от уровня тепловыделения в волне горения:

$$F(g_+, g_-) \geq Q, \text{ где:} \quad (2.15)$$

Q – тепловой эффект реакции; g_+ – уровень тепловыделения в волне горения, g_- – теплотери в окружающую среду.

К примеру, уменьшение диаметра цилиндрического образца с шихтой приводит к росту удельных теплотерь в окружающую среду. По достижению некоторого критического значения $D_{кр}$ процесс СВ-синтеза становится невозможным, ввиду того, что скорость тепловыделения в волне горения становится меньше скорости теплоотвода. В «гибридных» системах реагенты пространственно разделены, поэтому большое влияние на процесс СВ-синтеза оказывают такие параметры как давление и состав газовой среды, диаметр и пористость образца, физико-химические свойства исходного вещества. В зависимости от величины критерия Π процесс фильтрационного горения может протекать в послойном или поверхностном режиме [13]:

$$\Pi = \frac{4\nu RT_o}{\pi^2 \mu} \cdot \frac{u_m d}{k p_o^2}, \quad (2.16)$$

где u_m – скорость поглощения азота в образце; p_o – давление азота; d – диаметр образца; T_o – начальная температура; k – коэффициент проницаемости; μ – молекулярный вес; ν – показатель степени в законе $u_m \sim p^\nu$; R – универсальная

газовая постоянная.

В случае если $П \ll 1$ имеет место послойное горение, при $П \gg 1$ – поверхностное. При поверхностном горении скорость реакции лимитируется скоростью подвода азота и всегда сопровождается дореагированием. При послойном режиме, как правило, наблюдается только один стационарный фронт горения с наличием или отсутствием стадии дореагирования. В ходе лабораторных экспериментальных работ требуется определить оптимальные параметры и режимы горения, при которых СВ-синтез в исследуемой системе веществ успешно реализуется и протекает в стационарном режиме.

Проведём расчёт адиабатической температуры азотного горения хромсодержащих аспирационных пылей, улавливаемых при дроблении высокоуглеродистого феррохрома и ферросиликохрома, в табл.1 представлен их химический состав, а на рис. 2.7 – внешний вид, гранулометрический и фазовый составы. Исходные материалы представляют собой субмикронные порошки дисперсностью 0-50 мкм. По результатам проведённого рентгенофазового анализа главными составляющими циклонной пыли марки ПУД ФХ 850 являются карбиды хрома и железа. Поскольку Fe_3C в реакциях нитридообразования практически не участвует, то можно утверждать, что основная реакция азотирования такого материала будет выглядеть в следующем виде:



В тоже время термодинамические предпосылки для успешного протекания данной реакции в режиме горения отсутствуют: энтальпия образования карбида хрома значительно выше теплоты образования его нитрида – 42,5 против 28,5 ккал/моль. Попытаться осуществить процесс азотирования такой циклонной пыли в режиме горения можно только используя дополнительные источники энергии, такие как:

- подогрев исходного материала (повышение T_0),
- применение внешней химической печи,
- введение в шихту высокоэнергетических материалов (Al, Ti, Si и др.),
- использование горячего реагирующего газа и пр.



ПУД-ФХ 850

Гранулометрический состав: 0-50 мкм

Фазовый состав:

~ 22% - карбид железа (Fe_3C);

~ 74% - карбид хрома (Cr_7C_3);

~ 4% другие карбиды системы Fe-C-Cr и примеси.

ПУД-ФХС48

Гранулометрический состав: 0-50 мкм

Фазовый состав:

~44% моносилицид хрома (CrSi);

~48% дисилицид кремния (FeSi_2)

~8% другие фазы системы Cr-Fe-Si и примеси, преимущественно в виде оксидов.

Рисунок 2.7 – Внешний вид и составы аспирационных пылей высокоуглеродистого феррохрома (а) и ферросиликохрома (б)

В связи с этим проведём термодинамическую оценку возможности осуществления СВ-синтеза при условии предварительного нагрева исходного материала до температуры 750 °С. Практически реализовать такой подогрев можно с помощью ТЭНов, смонтированных в СВС-реакторе или используя теплоту сопряжённого СВС-процесса при реализации синтеза во внешней химической печи (рис. 2.8). В последнем случае химические реакции «донора» и «акцептора» тепла протекают независимо друг от друга, а теплота от более экзотермичной реакции способствует реализации другой слабоэкзотермичной реакции.

В расчётах будем считать, что карбид железа, содержащийся в исходном материале вместе с остаточными фазами системы Fe-C-Cr и примесями, в химических реакциях участия не принимают, для упрощения расчёта будем считать их как один материал (карбид железа).

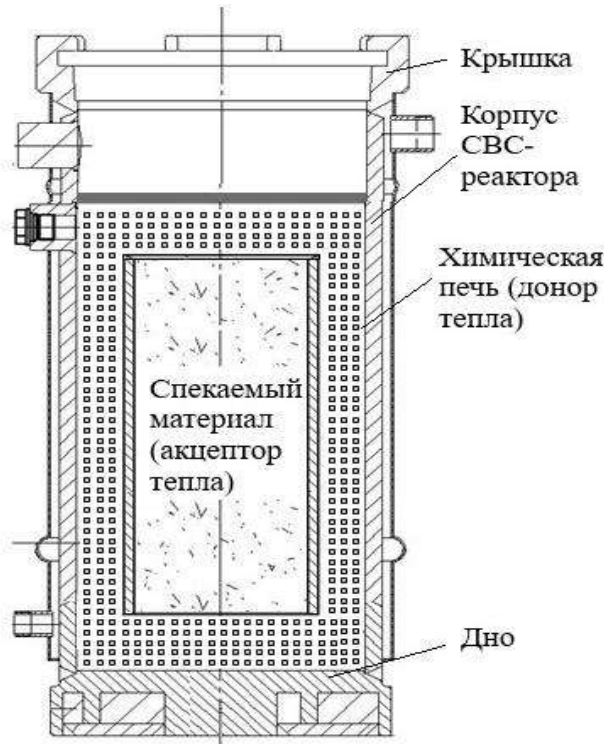


Рисунок 2.8 – Схема проведения СВС-процесса во внешней химической печи (слева) и фотография его практической реализации (справа)

Таким образом, компонентный состав исходного материала будет представлен карбидом хрома (74 %) и карбидом железа (26 %). Тогда расчетный состав продукта, после прохождения реакции (2.17), будет следующим, % мас.: 72 CrN; 22 Fe₃C; 6 С.

Тогда уравнение (2.1) будет выглядеть следующим образом:

$$\mu_{CrN}[H(T_{ad}) - H(T_0)]_{CrN} + \mu_{Fe_3C}[H(T_{ad}) - H(T_0)]_{Fe_3C} + \mu_C[H(T_{ad}) - H(T_0)]_C = \mu_{CrN} \cdot Q_{CrN}, \quad (2.18)$$

где: Q_{CrN} – тепловой эффект образования нитрида хрома (28,5 ккал/моль);

μ_{CrN} , μ_{Fe_3C} , μ_C – соответственно доли нитрида хрома, карбида железа и углерода в продукте; $H(T_{ad})$, $H(T_0)$ – энтальпии продуктов горения при $T_0=1073K$ и T_{ad} .

С учетом теплоты, затрачиваемой на разложение карбида хрома, выражение (2.18) будет иметь следующий вид:

$$\mu_{CrN} \int_{T_0}^{T_{ad}} C_{CrN}(T) dT + \mu_{Fe_3C} \int_{T_0}^{T_{ad}} C_{Fe_3C}(T) dT + \mu_C \int_{T_0}^{T_{ad}} C_C(T) dT = \mu_{CrN} Q_{CrN} - \Delta H_{Cr_7C_3} \cdot \nu_{Cr_7C_3}, \quad (2.19)$$

где $C_{CrN}(T)$, $C_{Fe_3C}(T)$, $C_C(T)$ - теплоёмкости нитрида хрома, карбида железа и углерода при заданной температуре;

$\Delta H_{Cr_7C_3} = 42,5$ ккал/моль – стандартная энтальпия образования Cr_7C_3 [96];

$\nu_{Cr_7C_3} = 0,74$ – массовая доля карбида хрома в исходном материале.

Справочные коэффициенты для расчёта теплоёмкости материалов представлены в табл. 2.3:

Таблица 2.3 – Справочные коэффициенты α , β , γ для расчёта теплоёмкости нитрида хрома, карбида железа и углерода [48]

Соединение	$C = \alpha + \beta \cdot T + \gamma \cdot T^{-2}$, [кал/моль·град]		
	α	$\beta \cdot 10^{-3}$	$-\gamma \cdot 10^5$
CrN	9,84	3,90	
Fe ₃ C:			
273-463K	19,64	20,0	
>463K	25,62	3,0	
C:			
273-1173K	4,01	1,02	2,0
>1173K	4,01	1,02	

Раскрыв интегралы получим квадратные уравнения:

$$\int_{T_o}^{T_{ad}} C_{CrN}(T) dT = \int_{T_o}^{T_{ad}} [\alpha + \beta \cdot 10^{-3} T] (T) dT = \alpha \cdot T + \beta \cdot 10^{-3} \cdot \frac{T^2}{2} \Big|_{T_o}^{T_{ad}} = \alpha \cdot T_{ad} + \beta \cdot 10^{-3} \cdot \frac{T_{ad}^2}{2} - \alpha \cdot T_o - \beta \cdot 10^{-3} \cdot \frac{T_o^2}{2} = 9,84 \cdot T_{ad} + 0,00195 T_{ad}^2 - 9,84 \cdot 1023 - 0,00195 \cdot 1023^2 = 0,00195 T_{ad}^2 + 9,84 \cdot T_{ad} - 12107,1 \quad (2.20)$$

$$\int_{T_o}^{T_{ad}} C_{Fe_3C}(T) dT = \int_{T_o}^{T_{ad}} [\alpha + \beta \cdot 10^{-3} T] (T) dT = \alpha \cdot T + \beta \cdot 10^{-3} \cdot \frac{T^2}{2} \Big|_{T_o}^{T_{ad}} = \alpha \cdot T_{ad} + \beta \cdot 10^{-3} \cdot \frac{T_{ad}^2}{2} - \alpha \cdot T_o - \beta \cdot 10^{-3} \cdot \frac{T_o^2}{2} = 25,62 \cdot T_{ad} + 0,0015 T_{ad}^2 - 19,64 \cdot 1023 - 0,01 \cdot 1023^2 = 0,0015 T_{ad}^2 + 25,62 \cdot T_{ad} - 30557 \quad (2.21)$$

$$\int_{T_o}^{T_{ad}} C_C(T) dT = \int_{T_o}^{T_{ad}} [\alpha + \beta \cdot 10^{-3} T + \gamma \cdot 10^5 T^{-2}] (T) dT = \alpha \cdot T + \beta \cdot 10^{-3} \cdot \frac{T^2}{2} + \gamma \cdot 10^5 \cdot \left(-\frac{1}{T}\right) \Big|_{T_o}^{T_{ad}} = \alpha \cdot T_{ad} + \beta \cdot 10^{-3} \cdot \frac{T_{ad}^2}{2} - \alpha \cdot T_o - \beta \cdot 10^{-3} \cdot \frac{T_o^2}{2} + \gamma \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{T_o} = 4,01 \cdot T_{ad} + 0,00051 T_{ad}^2 - 4,01 \cdot 1023 - 0,00051 \cdot 1023^2 + 186,4 = 0,00051 T_{ad}^2 + 4,01 \cdot T_{ad} - 4449,6 \quad (2.22)$$

Подставив полученные уравнения в выражение (2.18) получим:

$$0,72 \cdot (0,00195T_{ad}^2 + 9,84 \cdot T_{ad} - 12107,1) + 0,22 \cdot (0,0015T_{ad}^2 + 25,62 \cdot T_{ad} - 30557) + 0,06 \cdot (0,00051T_{ad}^2 + 4,01 \cdot T_{ad} - 4449,6) = 0,72 \cdot 28500 - 42500 \cdot 0,74 \quad (2.23)$$

$$0,001404T_{ad}^2 + 7,0848 \cdot T_{ad} - 8717,1 + 0,00033T_{ad}^2 + 5,6364 \cdot T_{ad} - 6722,54 + 0,0000306T_{ad}^2 + 0,2406 \cdot T_{ad} - 266,976 = -10930 \quad (2.24)$$

$$0,0018T_{ad}^2 + 12,962 \cdot T_{ad} - 4766,6 = 0 \rightarrow T_{ad} = 350,1 \text{ K} \quad (2.25)$$

Как видим расчётная адиабатическая температура азотного горения циклонной пыли высокоуглеродистого феррохрома очень низка, даже в случае внесения в систему внешнего источника теплоты (предварительного подогрева материала до температуры ~ 1000 К), поэтому можно утверждать, что реализовать СВ-синтез в системе «ПУД-ФХ 850 – азот» будет практически невозможно.

Более благоприятные условия имеются для азотирования в режиме горения циклонной пыли ферросиликохрома (ПУД-ФХС48) и ферросиликомарганца (ПУД-МнС17) (табл. 2.1). Кремний, содержащийся в данных материалах, может служить своего рода топливом для интенсификации процесса синтеза. Проведенные ранее термодинамические расчёты показали, что горение в азоте циклонной пыли ферросилиция сопровождается значительным тепловыделением и развитием высоких температур. Исходя из диаграмм состояния Si-Cr, Si-Mn и Fe-Si (рис. 2.9) и химического состава исходных материалов можно предположить, что кремний в циклонной пыли марки ПУД-ФХС48 будет связан главным образом в силициды хрома и железа (CrSi и FeSi), а в циклонной пыли марки ПУД-МнС17 – в силициды MnSi и FeSi. Проведённый рентгенофазовый анализ материалов в целом подтвердил эти предположения: было установлено, что ПУД-МнС17 включает следующие фазы: ~ 65 % MnSi, ~ 29 % σ -Mn(Fe), остальное – примеси, преимущественно в виде оксидов; в тоже время материал марки ПУД-ФХС48 включает: ~ 44 % CrSi; ~ 48 % FeSi₂, остальное – другие фазы системы Cr-Fe-Si и примеси, также в оксидной форме.

В табл. 2.4 представлены стандартные энтальпии образования рассматриваемых силицидов в сравнении с образующимися нитридами. Видно, что теплота образования нитрида кремния значительно выше остальных

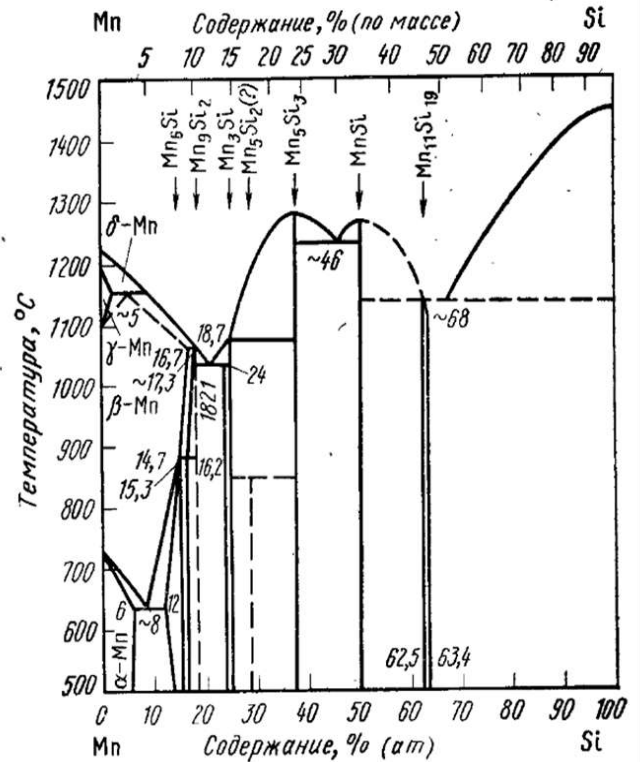
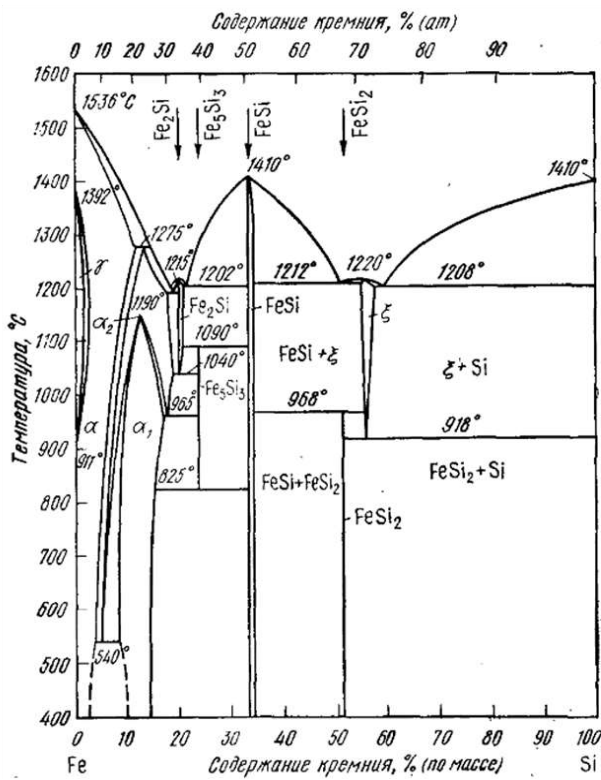
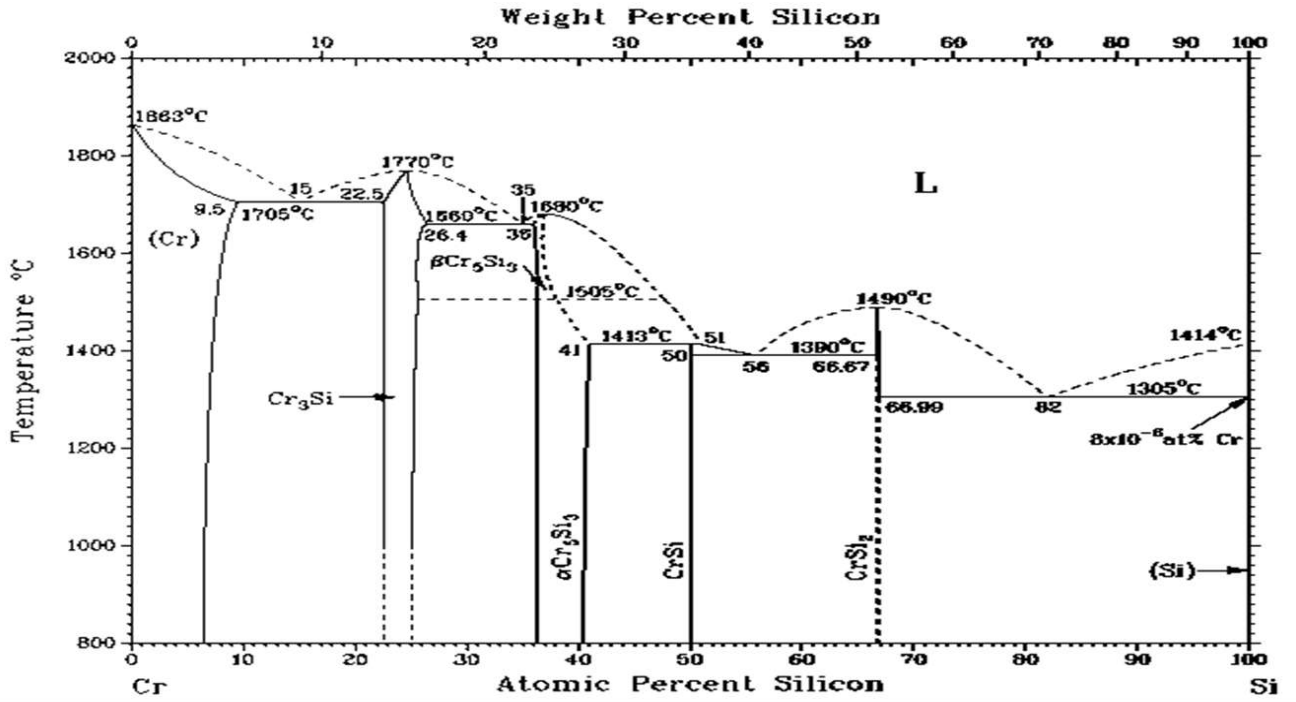


Рисунок 2.9 – Диаграммы состояния Cr-Si (сверху), Fe-Si (слева), Mn-Si (справа)

соединений, что может косвенно указывать на возможность азотирования циклонных пылей марок ПУД-ФХС48 и ПУД-МнС17 в режиме горения. Для более точной оценки провели расчёт адиабатических температур азотного горения данных материалов.

Таблица 2.4 – Энтальпии образования силицидов и нитридов [48, 96]

Соединение	Si ₃ N ₄	CrN	Mn ₄ N	Mn ₃ N ₂	MnSi	FeSi/ FeSi ₂	CrSi	CrSi ₂	Cr ₅ Si ₃
$-\Delta H_{f298}^{\circ}$, ккал / моль	179,0	28,2	31,2	45,8	17,0	19,2	18,4	28,6	77,6

Выражение (2.1) для расчёта Тад рассматриваемых веществ будет иметь следующий вид:

Для циклонной пыли ПУД-ФХС:

$$\mu_{CrN} \int_{T_0}^{T_{ad}} C_{CrN}(T) dT + \mu_{Si_3N_4} \int_{T_0}^{T_{ad}} C_{Si_3N_4}(T) dT + \mu_{Fe} \int_{T_0}^{T_{ad}} C_{Fe}(T) dT = \mu_{CrN} Q_{CrN} + \mu_{Si_3N_4} Q_{Si_3N_4} - \Delta H_{CrSi} \cdot \nu_{CrSi} - \Delta H_{FeSi_2} \cdot \nu_{FeSi_2} - L_{Fe} \cdot \nu_{Fe} \quad (2.26)$$

где: $\mu_{CrN}, \mu_{Si_3N_4}, \mu_{Fe}$ - доли в продукте нитрида хрома, нитрида кремния и железа; $\nu_{CrSi}, \nu_{FeSi_2}, \nu_{Fe}$ - доли в исходном материале силицида хрома, дисилицида кремния и железа; L_{Fe} - теплота плавления железа; $\Delta H_{CrSi}, \Delta H_{FeSi_2}$ - теплоты образования силицида хрома и дисилицида железа; $Q_{CrN}, Q_{Si_3N_4}$ - теплоты образования нитридов хрома и кремния (табл. 2.4).

Для циклонной пыли ПУД-МнС17:

$$\mu_{Mn_4N} \int_{T_0}^{T_{ad}} C_{Mn_4N}(T) dT + \mu_{Si_3N_4} \int_{T_0}^{T_{ad}} C_{Si_3N_4}(T) dT + \mu_{Fe} \int_{T_0}^{T_{ad}} C_{Fe}(T) dT = \mu_{Mn_4N} Q_{Mn_4N} + \mu_{Si_3N_4} Q_{Si_3N_4} - \Delta H_{MnSi} \cdot \nu_{MnSi} - L_{Fe} \cdot \nu_{Fe} \quad (2.27)$$

где: $\mu_{Mn_4N}, \mu_{Si_3N_4}, \mu_{Fe}$ - доли в продукте нитрида марганца, нитрида кремния и железа; ν_{MnSi}, ν_{Fe} - доли в исходном материале силицида марганца и железа; L_{Fe} - теплота плавления железа; ΔH_{MnSi} - теплота образования силицида марганца; $Q_{Mn_4N}, Q_{Si_3N_4}$ - теплоты образования нитридов марганца и кремния (табл. 2.4).

Для расчёта теплоёмкостей синтезируемых веществ использовали справочные коэффициенты, представленные в [48, 96]. В результате проведённого термодинамического расчёта было установлено, что теоретическая температура азотного горения ПУД-ФХС48 (3159 К) значительно выше Тад ПУД-МнС17

(1731 К) (табл. 2.5), что можно объяснить существенно более высокой концентрацией кремния в первом материале (40,5 против 19,0 %).

Таблица 2.5 – Адиабатические температуры азотного горения циклонных пылей ферросиликохрома и ферросиликомарганца

Материал	ПУД-ФХС48	ПУД-МnC17
Состав исх. материалов, использованный для термодинам. расчёта	44 % CrSi; 48 % FeSi ₂ ; остальное - примеси	65 % MnSi; 29 % Mn(Fe); остальное - примеси
Реакции нитридообразования	CrSi + N ₂ → CrN + Si ₃ N ₄ ; FeSi ₂ → Si ₃ N ₄ + Fe	MnSi + N ₂ → Si ₃ N ₄ + Mn ₄ N; Mn(Fe) + N ₂ → Mn ₄ N + Fe
Расчётный состав продуктов, %масс.	27 CrN 49 Si ₃ N ₄ 24 Fe и примеси	52% Mn ₄ N 30% Si ₃ N ₄ 18% Fe и примеси
Допущения	Примеси и железо являются инертными материалами и в реакциях участия не принимают, в расчётах учитываются как один материал (Fe).	
Адиабатическая температура горения, К	3159	1731

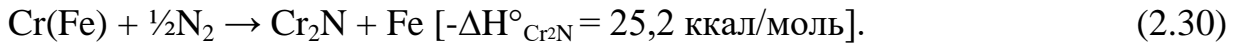
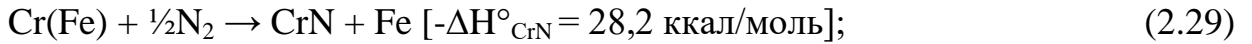
С большой долей вероятности можно говорить о возможности реализации СВС процесса в системах «ПУД ФХС48 – азот». В тоже время азотирование в режиме горения циклонной пыли марки ПУД-МnC17 может вызвать затруднения.

Рассмотрим возможность азотирования в режиме горения отсеков феррованадия марок ФВд50 и FeV80 и низкоуглеродистого феррохрома марки ФХ003 (табл. 2.1). По результатам проведённого рентгенофазового анализа установлено, что высокопроцентный феррованадий FeV80 и феррохром марки ФХ003 представляют собой практически однофазные твёрдые растворы железа в ванадии/хrome, а порошок низкопроцентного феррованадия ФВд50 – гамма-интерметаллид (γ-FeV). Данные материалы отличаются относительной чистотой по кислороду и другим примесям в сравнении с другими рассматриваемыми дисперсными ферросплавами. Поскольку в системе V-N устойчивым является только моонитрид VN, а системе Cr-N – моонитрид CrN и полунитрид Cr₂N, то реакции азотирования сплавов можно представить в следующем виде:

1. Азотирование феррованадия FeV80 / ФВд50:



2. Азотирование феррохрома ФХ003:



По энтальпиям образования нитридов видно, что химическое сродство ванадия к азоту значительно выше, чем хрома, поэтому вероятность азотирования в режиме горения железо-ванадиевых сплавов значительно больше. Это косвенно подтверждают и рассчитанные ранее адиабатические температуры образования нитридов ванадия и хрома (без учёта их диссоциации) [15; 48]:

$$T_{ад}(VN) = 3500 \text{ К}; T_{ад}(Cr_2N) = 2030 \text{ К}; T_{ад}(CrN) = 2770 \text{ К}.$$

При азотировании ферросплавов нужно учитывать затраты теплоты на полиморфные превращения и плавление железа, поэтому уравнение (1) будет выглядеть в следующем виде:

Для феррованадия:

$$\begin{aligned} \mu_{VN}[H(T_{ад}) - H(T_0)]_{VN} + \mu_{Fe}[H(T_{ад}) - H(T_0)]_{Fe} = \\ \mu_{VN}(Q_{VN} - \nu_{VN} \cdot L_{VN}) - \mu_{Fe} \cdot (\nu_{Fe} \cdot L_{Fe} + L_{\alpha \rightarrow \gamma} + L_{\gamma \rightarrow \delta}), \end{aligned} \quad (2.31)$$

где: Q_{VN} – тепловой эффект образования нитрида ванадия;

μ_{VN} и μ_{Fe} – доли нитрида ванадия и железа в продукте;

$H(T_{ад})$, $H(T_0)$ – энтальпии продуктов горения при T_0 и $T_{ад}$;

L_{VN} , L_{Fe} , ν_{Fe} , ν_{VN} – соответственно теплоты плавления и степени оплавления нитрида ванадия и железа; $L_{\alpha \rightarrow \gamma}$, $L_{\gamma \rightarrow \delta}$ – теплоты полиморфного превращения железа (табл.5).

Для феррохрома:

$$\begin{aligned} \mu_{CrN}[H(T_{ад}) - H(T_0)]_{CrN} + \mu_{Cr_2N}[H(T_{ад}) - H(T_0)]_{Cr_2N} + \mu_{Fe}[H(T_{ад}) - H(T_0)]_{Fe} = \\ \mu_{CrN}(Q_{CrN} - \nu_{CrN} \cdot L_{CrN}) + \mu_{Cr_2N}(Q_{Cr_2N} - \nu_{Cr_2N} \cdot L_{Cr_2N}) - \mu_{Fe} \cdot (\nu_{Fe} \cdot L_{Fe} + L_{\alpha \rightarrow \gamma} + L_{\gamma \rightarrow \delta}), \end{aligned} \quad (2.32)$$

где: Q_{CrN} и Q_{Cr_2N} – тепловой эффект образования нитрида и полунитрида хрома;

μ_{Cr_2N} , μ_{CrN} и μ_{Fe} – доли нитридов хрома и железа в продукте; принимаем, что доли мононитрида и полунитрида хрома в продукте будут одинаковыми.

$H(T_{ад})$, $H(T_0)$ – энтальпии продуктов горения при T_0 и $T_{ад}$;

$L_{Cr_2N}, L_{CrN}, L_{Fe}, \nu_{Cr_2N}, \nu_{CrN}, \nu_{Fe}$ - соответственно теплоты плавления и степени оплавления нитридов хрома и железа;

$L_{\alpha \rightarrow \gamma}, L_{\gamma \rightarrow \delta}$ - теплоты полиморфного превращения железа (табл. 2.6).

Теплоты разложения феррохрома и феррованадия в термодинамическом расчёте не учитываются ввиду незначительности.

Таблица 2.6 – Теплоты полиморфного превращения железа

Полиморфное превращение	Температура, К	Тепловой эффект полиморфного превращения, кал/моль (Дж/моль)
$\alpha \rightarrow \gamma$	1181	216 (905,0)
$\gamma \rightarrow \delta$	1674	165 (691,4)
плавление	1808	3230 (13533,7)

Из условий $T_{ад} = T_{III}^{Fe}, \nu_{Fe} = 1$ и $T_{ад} = T_{III}^{Fe}, \nu_{Fe} = 0$ определяем диапазон концентраций железа в системе VN-Fe, в котором $T_{ад}$ будет постоянна и равна температуре плавления нитрида ванадия T_{III}^{VN} . Также из условий $T_{ад} = T_{III}^{VN}, \nu_{VN} = 1$ и $T_{ад} = T_{III}^{VN}, \nu_{VN} = 0$ определяем диапазон концентраций нитрида ванадия в системе VN-Fe, в котором $T_{ад}$ будет постоянна и равна температуре плавления нитрида ванадия T_{III}^{VN} .

Результаты расчётов показали (табл. 2.7), что при азотировании обеих марок феррованадия продукты горения будут находиться в жидком виде. При этом их адиабатические температуры горения оказались довольно высокими: 2366 К для ФВд50 и 3085 К для FeV80, что делает весьма вероятным их азотирование в режиме СВ-синтеза.

Полученные значения температур довольно точно согласуются с расчётными температурами, полученными путем вычислений в программе «Терра» (рис. 2.10). Из представленного рисунка видно, что $T_{ад}$ низкопроцентного сплава ФВд50 составляет **2330 К** и остаётся неизменной при повышении давления в системе, в то время как у сплава FeV-80 % температура горения растёт и достигает **3260 К** при давлении реагирующего газа ≥ 5 МПа. Причиной этого является различные энергетические возможности сплавов – феррованадий с 50 % V является менее экзотермичным и его адиабатическая температура горения не

достигает значений, когда начинается диссоциация VN.

Таблица 2.7 – Адиабатические температуры горения феррованадия в зависимости от содержания нитрида ванадия в продукте

Адиабатическая температура горения, $T_{ад}$, К	Расчётное содержание VN в продукте, %, при соответствующей $T_{ад}$	Примечание
1808 (Плавление железа)	23,7 – 28,5	В этом диапазоне степень оплавления Fe будет изменяться от 0 до 100% ($\nu_{Fe} = 0 - 1$) (при $VN > 28,5$ оно будет полностью оплавлено)
2323 (Плавление нитрида ванадия)	38,8 – 52,0	В этом диапазоне степень оплавления VN будет изменяться от 0 до 100% ($\nu_{VN} = 0 - 1$) (при $VN > 52,0\%$ он будет полностью оплавлен)
2366	56,6	При азотировании ФВд 50 (49,5%V) продукты будут полностью оплавлены ($\nu_{Fe} = 1, \nu_{VN} = 1$)
3085	88,3	При азотировании FeV 80 (80,5%V) продукты будут полностью оплавлены ($\nu_{Fe} = 1, \nu_{VN} = 1$)

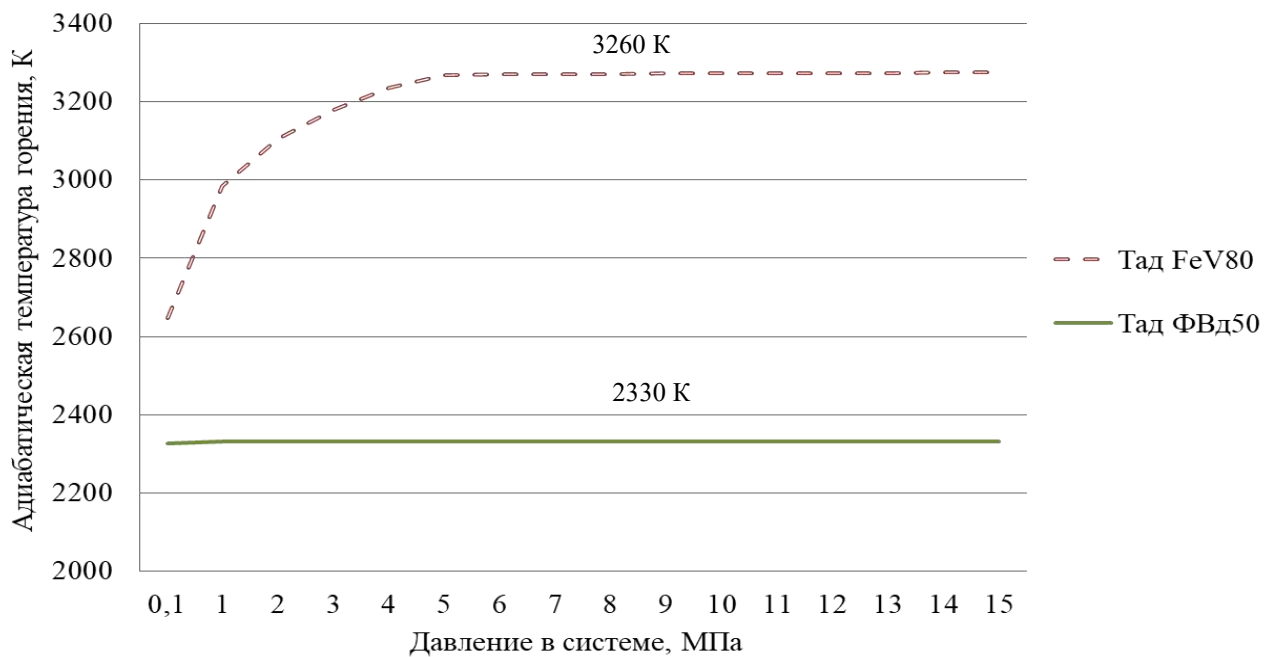


Рисунок 2.10 – Зависимость адиабатической температуры горения феррованадиевых сплавов от давления

У 80 %-го феррованадия температура горения выше, её ограничивает процесс диссоциации нитрида ванадия. Рост давления подавляет этот процесс, смещая равновесие в сторону более полного превращения $V \rightarrow VN$, что наглядно видно по рис. 2.11, где представлен расчётный равновесный состав продуктов горения. При

достижении давления 5 МПа, весь ванадий будет связан в нитрид, при этом продукт будет содержать 83,2 % нитрида ванадия и 13,7 % свободного железа. В тоже время для низкопроцентного 50 %-го сплава во всём диапазоне давлений азота равновесный состав продукта будет неизменным (рис. 2.12), ввиду того, что его $T_{ад}$ будет ниже температуры, при которой имеет место диссоциация VN.

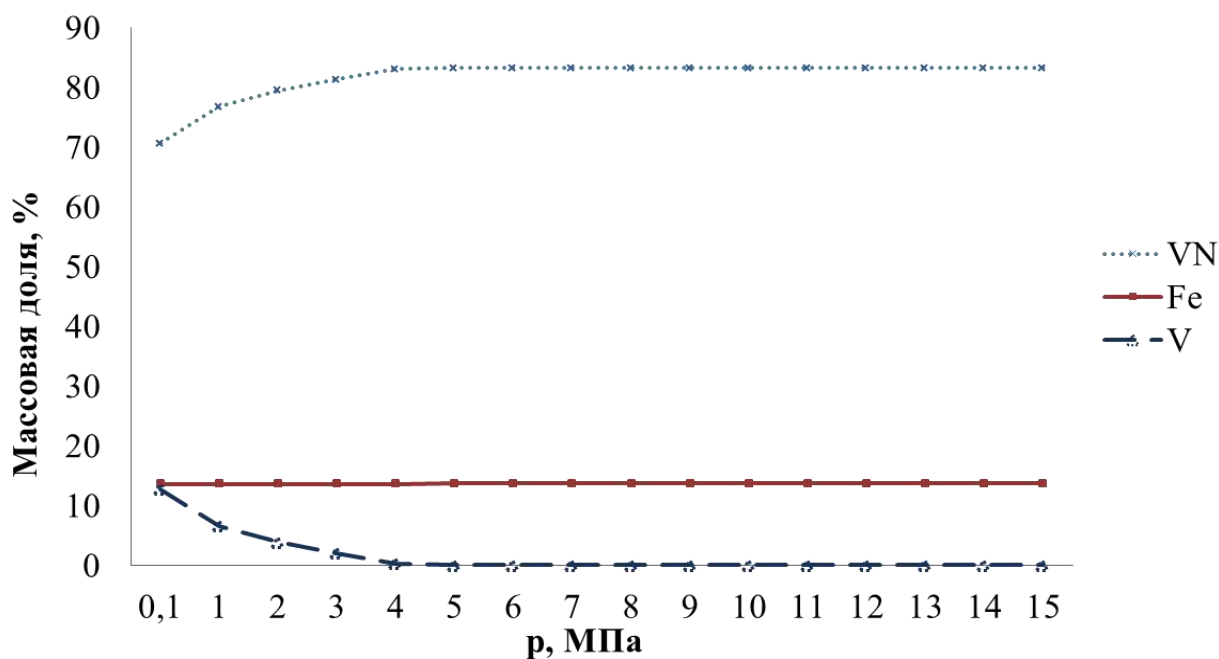


Рисунок 2.11 – Равновесный состав продуктов азотного горения феррованадия FeV80 (отсев) в зависимости от давления

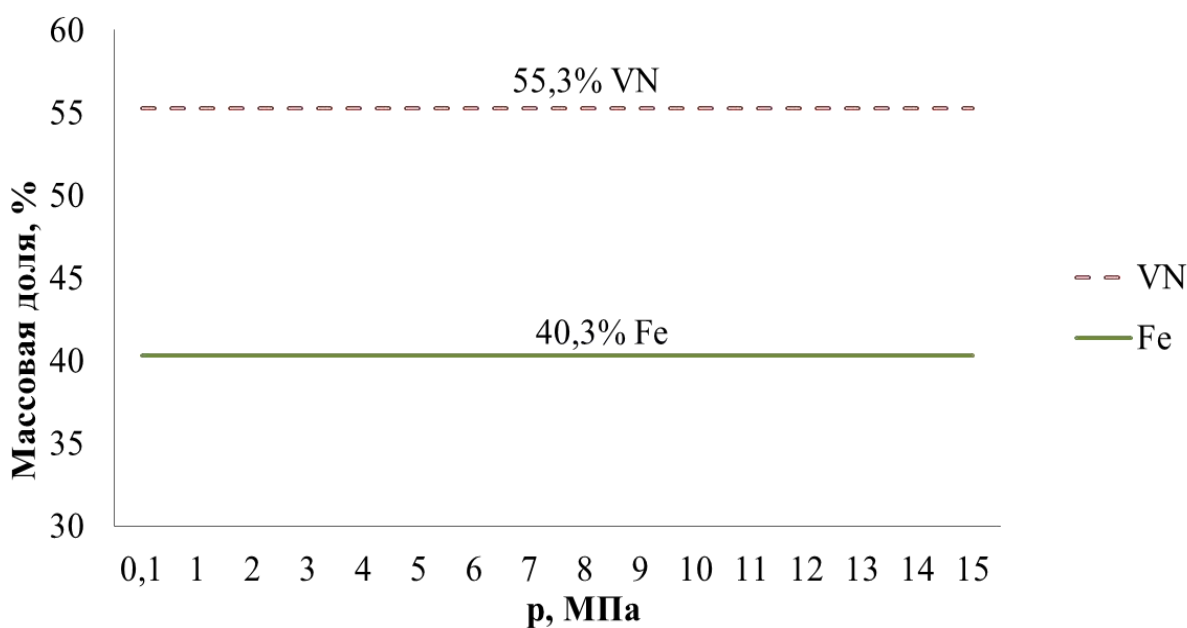


Рисунок 2.12 – Равновесный состав продуктов азотного горения феррованадия FeV50 (отсев) в зависимости от давления

При проведении термодинамических расчётов азотного горения низкоуглеродистого феррохрома марки ФХ003 (72,5 % Cr) оказалось, что его адиабатическая температура СВ-синтеза значительно ниже температур горения феррованадиевых сплавов (рис. 2.13).

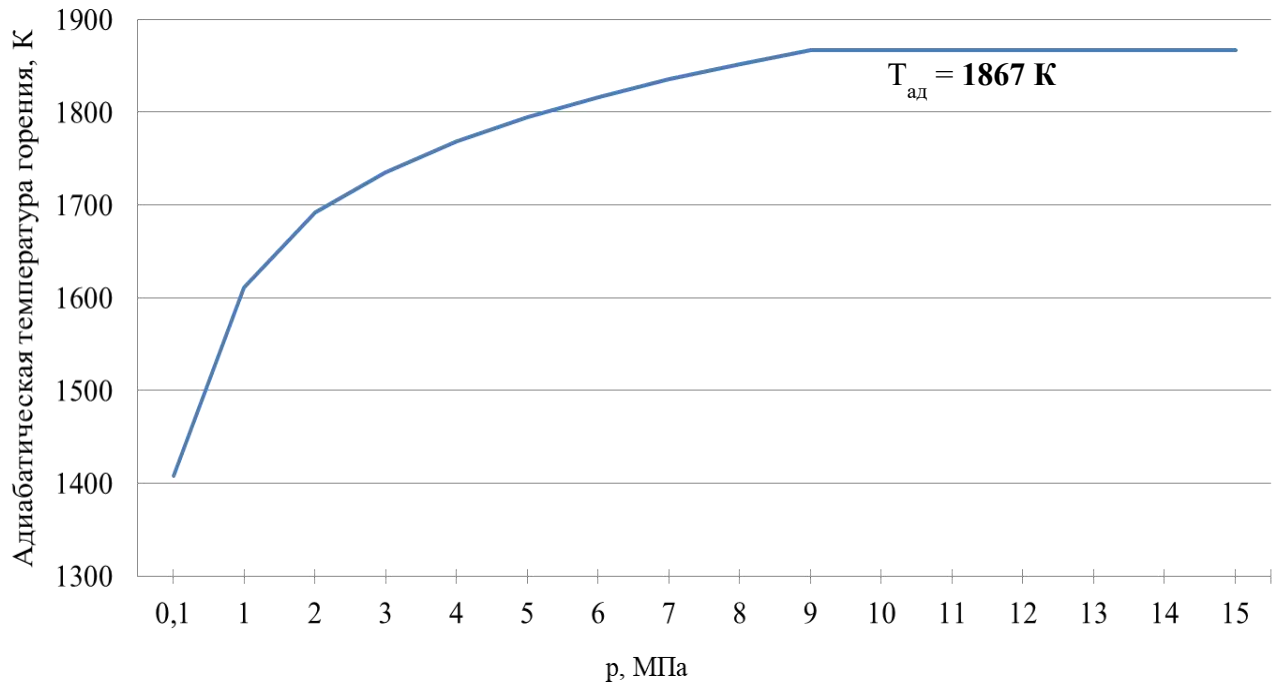


Рисунок 2.13 – Зависимость адиабатической температуры горения сплава FeCr72,5 (ФХ003) от давления

Максимальная $T_{ад} = 1867 \text{ К}$ оказалась ниже температуры плавления рассматриваемого сплава ($\sim 1880 \text{ К}$), а также температур плавления нитридов хрома $T_{пл}^{Cr_2N} = 2013 \text{ К}$, $T_{пл}^{CrN} = 1993 \text{ К}$. В связи с этим можно утверждать, что процесс азотирования феррохрома марки ФХ003 может реализоваться только по твёрдофазному механизму, однако сама возможность азотирования такого материала в режиме горения требует экспериментального подтверждения. Программный расчёт равновесного состава продуктов горения показал, что с ростом давления в системе доля полунитрида хрома будет снижаться, а мононитрида – увеличиваться (рис. 2.14). Полное превращение $Cr \rightarrow Cr_2N \rightarrow CrN$ будет достигаться при давлении в системе $\geq 9,0 \text{ МПа}$, при этом готовый продукт будет содержать максимальное количество азота, а его равновесный состав будет следующим: 76,9 % CrN и 21,0 % Fe, остальное - примеси.

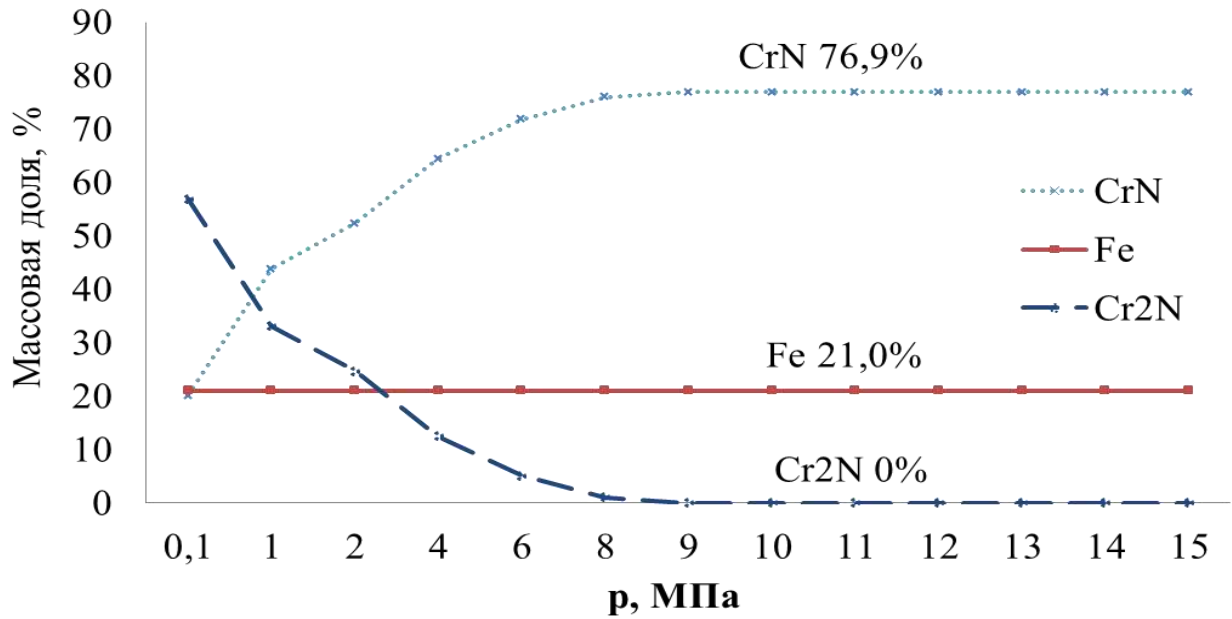


Рисунок 2.14 – Равновесный состав продуктов азотного горения феррохрома 72,5 % Cr (отсев ФХ 003) в зависимости от давления среды

б. Расчёт адиабатических температур горения борсодержащих СВС-систем с участием некондиционных материалов

Несмотря на то, что Россия располагает значительными разведанными запасами минералов бора, залегающими на Дальнем Востоке, Якутии, Северном Кавказе и других регионах, на сегодняшний день имеется дефицит в борсодержащем сырье для производства легирующих материалов и бескислородных соединений. Единственным отечественным производителем борного ангидрида – основного источника бора при производстве ферросплавов и лигатур бора является «ГХК Дальнегорский бор». Выпуск борного ангидрида осуществляется на данном предприятии только по предварительным специальным заказам в ограниченных объёмах. Бескислородные соединения бора выпускаются в РФ на двух небольших предприятиях. Опытным заводом института «УНИХИМ» в малых объёмах освоено производство аморфного и кристаллического бора, полиборида магния, гексагонального нитрида бора и диборидов: хрома, титана, циркония и гафния. Высокая стоимость таких материалов ограничивает их широкое применение в промышленности. АО «Авиабор» наряду с аморфным

бором предлагает для изготовления различные химикаты бора – боргидриды, борановые комплексы, бораты и др. В металлургии и огнеупорном производстве такие материалы не нашли применения. В металлургических переделах, используются главным образом легирующие сплавы бора для выплавки борсодержащих сталей и некоторых алюминиевых сплавов. Перспективным направлением считается использование рудных борсодержащих материалов, таких как колеманит, для стабилизации высокоосновных сталеплавильных шлаков. В огнеупорном производстве имеется потребность в борсодержащих антиокислительных добавках для производства углеродсодержащих огнеупоров. Бескислородные соединения бора, такие как MgB_{12} , AlB_2 , B_4C , $h-BN$ и др., считаются одними из самых эффективных антиоксидантов, однако из-за дефицитности и высокой стоимости в сравнении с металлическими антиоксидантами они применяются только в узкоограниченном количестве. Актуальной проблемой является разработка отечественных недорогих и эффективных композиционных борсодержащих антиоксидантов, включающих комплекс материалов в виде активных металлов, боридов и прочих соединений. Компонентный состав таких антиокислительных композиций может оказывать синергетический эффект на увеличение срока службы огнеупора. Представляет интерес применение безгазовой и фильтрационной СВС-технологий для синтеза композиционных борсодержащих антиоксидантов при переработке дисперсных некондиционных материалов, таких как: шламы карбида бора, порошковый борный ангидрид, некондиционная титановая губка и вторичный алюминий. Однако, непременным условием для синтеза продуктов в режиме горения, как отмечалось ранее, является высокая энтальпия их образования, достаточная для успешного протекания СВС-процесса. В связи с этим проведём оценочный термодинамический расчёт адиабатических температур СВ-синтеза борсодержащих систем при переработке вышеуказанных материалов по следующим вариантам:





Получение композиционного материала «двойной диборид-карбид титана» по реакции (2.34) на первый взгляд не должно составить труда, так как энтальпии образования и температуры горения карбида и диборида титана довольно высоки (табл. 2.8). Наличие примесей и частичное окисление исходных некондиционных материалов – шламов карбида бора и некондиционной титановой губки не должно оказывать существенное влияние в протекании реакции горения. В тоже время осуществление реакции горения (2.35) с заменой в шихте губчатого титана на вторичный алюминий может вызвать затруднения ввиду того, что энтальпии образования продуктов синтеза (AlB_{12} и Al_4C_3) значительно ниже. Более вероятна возможность реализации в режиме горения металлотермитных реакций (2.36) и (2.37), ввиду высокого химического сродства алюминия и титана к кислороду.

Таблица 2.8 – Адиабатические температуры горения веществ в зависимости от их энтальпий образования

№ п/п	Реакция синтеза	Энтальпия реакции, $-\Delta H^\circ_{298}$, ккал/моль	Адиабатическая температура горения, К
1	$2\text{Al} + 3\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$	400,0	3635
2	$\text{Ti} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2$	225,5	3273
3	$\text{Ti} + 2\text{B} \rightarrow \text{TiB}_2$	70,04	3190
4	$2\text{B} + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3$	304,0	3200*
5	$\text{B} + 0,5\text{N}_2 \rightarrow \text{BN}$	60,7	3700
6	$\text{Al} + 12\text{B} \rightarrow \text{AlB}_{12}$	48,0	2850*
7	$\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$	45,5	3210
8	$4\text{Al} + 3\text{C} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3$	35,9	1200
9	$\text{Al} + 2\text{B} \rightarrow \text{AlB}_2$	16,0	1700*
10	$4\text{B} + \text{C} \rightarrow \text{B}_4\text{C}$	12,2	1000

*оценочные значения

В заключительном варианте переработки (2.38) предлагается реализовать горение в азоте шихтовой смеси $\text{Al}_{\text{вт.}}-\text{B}_2\text{O}_3$ с получением продукта в виде

композиционного сплава гексагонального нитрида бора и оксида алюминия.

Проведём термодинамические расчёты адиабатических температур горения рассматриваемых СВС-систем. При отсутствии диссоциации продуктов балансное соотношение (2.1), при котором тепло, выделившееся в результате СВ-синтеза обеспечивает нагрев конечных продуктов от начальной температуры (T_0) до конечной $T_{ад}$ для реакции (2.33) будет выглядеть в следующем виде:

$$\mu_{TiB_2} \int_{T_0}^{T_{ад}} C_{TiB_2}(T) dT + \mu_{TiC} \int_{T_0}^{T_{ад}} C_{TiC}(T) dT + \mu_{TiO_2} \int_{T_0}^{T_{ад}} C_{TiO_2}(T) dT = \mu_{TiB_2} Q_{TiB_2} + \mu_{TiC} Q_{TiC} - \Delta H_{B_4C} \cdot \mu_{B_4C} \quad (2.38)$$

где $C_{TiB_2}(T)$, $C_{TiC}(T)$, $C_{TiO_2}(T)$ - теплоёмкости диборида, карбида и оксида титана при заданной температуре;

$\Delta H_{B_4C}, \mu_{B_4C} = 0,28$ – стандартная энтальпия образования карбида бора и его доля в исходной шихте.

$Q_{TiB_2} = 70,04; Q_{TiC} = 45,5$ ккал / моль - стандартные теплоты образования диборида и карбида титана.

$\mu_{TiB_2}, \mu_{TiC}, \mu_{TiO_2}$ - концентрации в продукте диборида, карбида и оксида титана.

В расчётах будем считать, что примесь окиси бора, содержащаяся в карбиде бора, в процессе синтеза полностью восстанавливается титаном с образованием TiB_2 и TiO_2 , исходя из этого состав продукта реакции (2.33) будет следующим, % мас: 66 TiB_2 ; 27 TiC ; 7 TiO_2 ($\mu_{TiB_2} = 0,66, \mu_{TiC} = 0,27, \mu_{TiO_2} = 0,07$).

В табл. 2.9 приведены справочные коэффициенты для расчёта теплоёмкостей соединений титана, подставив их в уравнение (2.38) получим:

$$\begin{aligned} &0,66 \cdot (14,99 \cdot T + 3,73 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{T^2}{2} + 4,98 \cdot 10^5 \cdot (-\frac{1}{T})) \Big|_{T_0}^{T_{ад}^{TiB_2}} + 0,27 \cdot (11,83 \cdot T + 0,8 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{T^2}{2} + \\ &+ 3,58 \cdot 10^5 \cdot (-\frac{1}{T})) \Big|_{T_0}^{T_{ад}^{TiC}} + 0,07 \cdot (17,14 \cdot T + 1,15 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{T^2}{2} + 3,78 \cdot 10^5 \cdot (-\frac{1}{T})) \Big|_{T_0}^{T_{ад}^{TiO_2}} = \\ &0,66 \cdot 70040 + 0,27 \cdot 45500 - 0,28 \cdot 12200 \end{aligned} \quad (2.39)$$

Раскрыв интегралы получим квадратное уравнение:

$$0,0013 T_{ад}^2 + 14,28 \cdot T_{ад} - 57959,6 = 0 \rightarrow T_{ад} = 3153 \text{ K} \quad (2.40)$$

Таблица 2.9 - Коэффициенты α, β, γ для расчёта теплоёмкостей диборида, карбида

и оксида титана [48]

Соединение	$C = \alpha + \beta \cdot T + \gamma \cdot T^2$, [кал/моль·град]		
	α	$\beta \cdot 10^{-3}$	$-\gamma \cdot 10^5$
TiB ₂	14,99	3,73	4,98
TiC	11,83	0,8	3,58
TiO ₂	17,14	1,15	3,78

Поскольку адиабатическая температура СВ-синтеза по реакции (2.34) оказалась довольно высокой, можно с уверенностью говорить о возможности получения в режиме безгазового горения композиционного сплава «двойной диборид – карбид титана» при переработке шламов карбида бора и некондиционной титановой губки. Рассчитанные по такой же методике адиабатические температуры горения для остальных реакций (2.35-2.38) также оказались довольно высоки (рис. 2.15), что говорит о потенциальной возможности использования безгазовой СВС-технологии для синтеза композиционных борсодержащих антиоксидантов путём переработки шламов карбида бора, порошкового борного ангидрида, некондиционной титановой губки и вторичного алюминия.

в. Анализ полученных результатов

В результате проведённых термодинамических расчётов впервые были получены адиабатические температуры СВ-синтеза композиционных сплавов на основе нитридов и боридов при переработке ферросплавных циклонных пылей и других дисперсных некондиционных материалов, таких как шлам карбида бора и титановая губка (счистка с реторт) (рис. 2.15). Проведённые теоретические исследования показали, что в случае азотного горения дисперсных ферросплавов наибольшими значениями $T_{ад}$ обладают аспирационные пыли ферросилиция марок ПУД – ФС 45/65/75: 3198, 3836 и 4139 °С соответственно. Высокими значениями $T_{ад}$ (более 1700 °С) также обладают сплавы феррованадия (FeV80 и ФВд50) и ферросиликохрома (ПУД-ФХС48), поэтому можно с достаточной уверенностью говорить о возможности азотирования указанных сплавов в режиме горения.

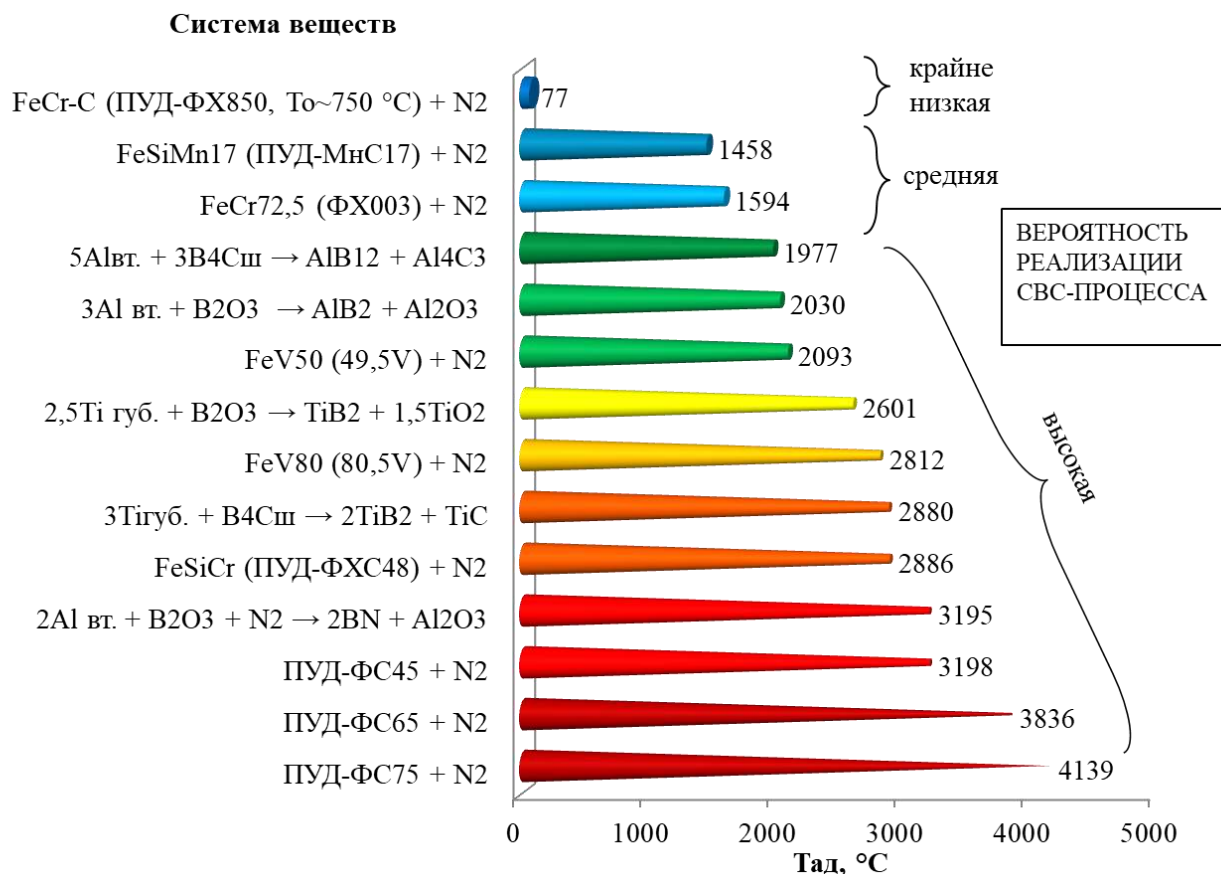


Рисунок 2.15 – Сводная диаграмма адиабатических температур азотного и безгазового горения исследуемых дисперсных материалов (без учёта диссоциации продуктов горения)

Более низкие значения адиабатических температур горения отмечены у сплавов ферросиликомарганца (ПУД-МнС17) и низкоуглеродистого феррохрома (ФХ003) – 1458 и 1594 °C соответственно, в связи с чем возможность азотирования данных материалов в режиме СВ-синтеза требует практического подтверждения. Крайне низкое значение адиабатической температуры азотного горения было получено для циклонной пыли высокоуглеродистого феррохрома марки ПУД-ФХ 850 ($T_{ад} < 100$ °C), что связано с фазовым составом такого материала – наличия в нём высокого содержания карбида хрома. Реализовать азотирование такого материала в режиме СВ-синтеза будет практически невозможно, даже в случае его предварительного подогрева (повышение T_0).

Рассчитаны адиабатические температуры СВ-синтеза композиционных борсодержащих материалов-антиоксидантов при использовании в качестве шихтовых материалов шламов карбида бора, порошкообразного борного

ангидрида, некондиционной титановой губки и вторичного алюминия. В случае синтеза предложенных составов борсодержащих композиций по технологии безгазового и эстафетного (безгазового и фильтрационного) горения расчётные $T_{ад}$ составили 1977-3197 °С, что говорит о высокой вероятности получения таких материалов СВС-методом.

2.3 Фильтрационный и безгазовый СВ-синтез

За более чем полувековую историю развития СВС-метод доказал свою эффективность для получения различных неорганических соединений и композиционных материалов на их основе. Анализ литературных источников по получению нитридов в режиме СВ-синтеза свидетельствует о том, что данный метод может успешно применяться для получения широкого ряда азотированных металлов и сплавов. Высокая производительность СВ-синтеза и отсутствие затрат электроэнергии делают его привлекательным для получения композиционных материалов на основе нитридов и боридов путём утилизации дисперсных ферросплавов. Как показали проведённые расчёты адиабатических температур азотного горения ($T_{ад}$) данных сплавов, теоретические предпосылки для успешной реализации такой технологии утилизации имеются. Расчётные $T_{ад}$ большинства исследуемых систем оказались довольно высокими – зачастую они превышают не только температуры плавления исходных сплавов, но и температуры плавления конечных соединений. В связи с этим горение дисперсных ферросплавов в азоте, по всей видимости, будет сопровождаться плавлением продуктов синтеза. Присутствие расплава в волне горения изменяет механизм взаимодействия металла с азотом, переводя твёрдофазное азотирование в жидкофазное, при этом изменяется и структура продуктов горения, что требует детального исследования.

В процессе горения порошков ферросплавов в азоте реагирующий газ непрерывно поступает в очаг горения посредством фильтрации через пористую часть образца. Фильтрационный СВС-процесс может протекать в послойном или поверхностном режимах. Послойный синтез реализуется при отсутствии фильтрационных затруднений доставки азота к очагу горения, когда пористость

образца велика, а давление газа велико. Поверхностное горение образуется при малых скоростях фильтрации – азот за время распространения фронта не успевает проникать в центр образца. При этом скорость горения лимитируется скоростью подвода азота. Глубина превращения во фронте горения зависит от толщины слоя шихты, через который осуществляется фильтрация азота. При подводе азота через холодную часть образца навстречу фронту происходит образование низкоазотированного продукта; затем при догорании образуются высокоазотированные продукты. При подаче азота через сгоревшую часть образца фронт догорания отсутствует, в волне горения сразу образуются высокоазотированные соединения. В первом случае фильтрационный режим характеризуется неполным превращением вещества во фронте горения (РНП), во втором – полным (РПП) [97]. Скорость распространения фронта в режиме неполного превращения определяется соотношением:

$$u = \frac{p_o^2 \cdot k_\phi \cdot m}{2R \cdot T_n \cdot \mu \cdot \rho_n \cdot \eta_k \cdot L}, \quad (2.41)$$

где: p_o – начальное давление газа; k_ϕ – коэффициент фильтрации; m – пористость образца; T_n – начальная температура; μ – весовой стехиометрический коэффициент по окислителю; ρ_n – исходное содержание реагирующего вещества в единице объёма образца; η_k – конечная глубина превращения в волне горения; L – длина несгоревшей части образца.

В режиме полного превращения металл во фронте горения полностью превращается в нитрид. РПП может реализовываться в фильтрационной и кинетической областях. В первом случае скорость горения не зависит от кинетических и теплофизических характеристик и полностью определяется параметрами фильтрации:

$$u_\phi = \frac{p_o^2 \cdot k_\phi \cdot m}{2R \cdot T_n \cdot \mu \cdot \rho_n \cdot L} \quad (2.42)$$

Во втором случае скорость горения не зависит от условий фильтрации и определяется кинетическими и теплофизическими характеристиками:

$$u_k^2 = (n+1)(n+2)k_0 \frac{\lambda RT_g^2 p^\nu}{\rho_n Q E} e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (2.43)$$

где k_0 – предэкспонент; E – энергия активации; λ – коэффициент теплопроводности; ν – показатель скорости реакции по давлению; Q – весовой тепловой эффект; T_g – адиабатическая температура горения.

Из формул видно, что и РНП и РПП характеризуются сильной зависимостью скорости горения от давления реагирующего газа и исходной плотности образца. Поэтому в ходе экспериментальных исследований процессов азотного горения важно подобрать оптимальные значения пористости исходной шихты и давления азота в СВС-реакторе. Кроме того, важными параметрами здесь являются: дисперсность шихтовых порошков, концентрация активного компонента в исходной шихте и начальная температура шихты. Получение нитридов с низким тепловым эффектом образования можно осуществить путём повышения начальной температуры шихты. Реализовать это на практике можно путем электроподогрева или используя внешнюю химическую печь [98]. В последнем случае недостаток теплоты слабоэзотермичной системы компенсируется теплотой высококалорийного «донора» при проведении параллельных СВС-процессов. Другим эффективным приёмом является проведения СВ-синтеза в условиях вынужденной фильтрации азота [99]. В данном случае можно обеспечить сверхадиабатическую температуру горения путём организации СВС-процесса в условиях спутного потока реагирующего газа [100]. Это становится возможным благодаря разогреву шихты горячими конвективными потоками азота и газов, образующихся при горении. При этом становится возможным получение нитридов и композиционных материалов на их основе, энтальпия образования которых недостаточна для реализации волнового горения в стандартных условиях, например таких сплавов как Fe-Mn-N, Ni-Cr-N, Mo-Nb-N и др.

Для получения композиционных борсодержащих материалов-антиоксидантов целесообразным видится применение так называемого безгазового СВС. Теория безгазового горения или «твёрдого пламени» была сформулирована в работах

Мержанова А.Г. с соавторами [101, 102]. Источником тепла в таком процессе являются экзотермические реакции, протекающие между компонентами шихты. При этом исходные вещества, а также промежуточные и конечные продукты находятся в конденсированном состоянии. Основным условием безгазового СВС-процесса является выражение:

$$p(T_r \ll p_0), \quad (2.44)$$

где p – упругость пара наиболее летучего компонента при температуре горения; p_0 – внешнее давление.

Элементарная модель безгазового процесса [102] строится на следующих условиях:

1. Температурное поле в волне горения одномерно, а температурные неоднородности, связанные с гетерогенностью системы, несущественны;
2. Диффузионный перенос продукта горения в направлении распространения фронта отсутствует, что является следствием малости числа Льюиса:

$$Le = D/\alpha \ll 1, \quad (2.45)$$

где D – коэффициент диффузии; α – коэффициент температуропроводности;

3. Скорость тепловыделения определяется законами, справедливыми для гомогенных реакций:

$$\Phi(T, \eta) = K_0 e^{-\frac{E}{RT}} (1 - \eta)^n, \quad (2.46)$$

где E – энергия активации; K_0 – предэкспоненциальный фактор; n – порядок реакции.

Вещество в зоне тепловыделения не претерпевает фазовых превращений;

4. Физические параметры: плотность ρ , коэффициент теплопроводности λ , удельная теплоёмкость c – не изменяются в ходе процесса. Система уравнений, описывающая процесс горения в данном случае имеет вид:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q\rho\Phi(T, \eta); \quad (2.47)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \Phi(T, \eta), \quad (2.48)$$

где: Q – тепловой эффект; ρ – плотность вещества; η – глубина превращения

исходных веществ в конечные; t – время; $\Phi(T, \eta)$ – кинетическая функция, вид её приведён выше.

В безгазовом процессе синтеза возможны два режима распространения фронта горения – стационарный и автоколебательный. При стационарном горении мгновенная скорость горения постоянна и определяется выражением:

$$u^2 = \sigma_n \alpha \frac{c}{Q} \cdot \frac{RT_z^2}{E} K_o e^{-\frac{E}{RT_z}}, \quad (2.49)$$

где σ_n для $n=0$ $\sigma_0 = 2$; для $n=1$ $\sigma_1 = 1,1$; для $n=2$ $\sigma_2 = 0,73$.

В случае автоколебательного горения мгновенная скорость непостоянна и колеблется вокруг некоторого значения u . Граница между двумя режимами определяется параметром α :

$$\alpha = 9,1 \frac{cRT_z^2}{EQ} - 2,5 \frac{RT_z}{E}, \quad (2.50)$$

при $\alpha > 1$ осуществляется стационарный режим, при $\alpha < 1$ – автоколебательный.

В реальных порошковых системах законы химического взаимодействия существенно отличаются от законов гомогенной кинетики. В смесях порошков для протекания реакции требуется диффузионный транспорт реагентов друг к другу. В процессе экзотермической реакции тепловыделение происходит здесь не равномерно по всему реакционному пространству, а локализовано на контактных поверхностях. В связи с этим важную роль здесь играют такие параметры, как дисперсность и соотношение шихтовых материалов, плотность и размеры исходных образцов. Поэтому одной из главных задач при экспериментальных исследованиях таких процессов является определение влияния указанных параметров на скорость и температуру горения исследуемых систем и выявление оптимальных режимов СВ-синтеза.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

1. Проведённые комплексные исследования исходных дисперсных ферросплавов показали, что их аспирационные циклонные пыли представляют собой полидисперсные порошки с размером частиц менее 100 мкм. Так же как и отсеvy ферросплавов, они имеют химический состав, близкий к составу товарного продукта, но при этом могут быть загрязнены оксидными примесями до 5-10 %.
2. Предложена блок-схема для оценки возможности осуществления СВ-синтеза в исследуемой системе веществ, основанная на анализе термодинамических свойств исходных компонентов и продуктов реакций, и проведении термодинамического расчёта адиабатической температуры СВС процесса. Методика позволяет провести предварительную оценку возможности применения СВС-метода для получения продуктов в режиме горения из заданных шихтовых материалов.
3. В результате проведённых термодинамических расчётов установлено, что выбранные для исследований некондиционные ферросплавы в виде циклонных пылей и отсеvов обладают высоким химическим потенциалом для их переработки в азотсодержащие соединения СВС методом. Расчётные адиабатические температуры их азотного горения составили 1731-4412 К (1458-4139 °С) (без учёта диссоциации продуктов). Исключение составляет аспирационная пыль высокоуглеродистого феррохрома (ПУД-ФХ850) – термодинамические предпосылки для её утилизации в режиме горения отсутствуют, из-за присутствия хрома в виде прочных карбидов.
4. Показана потенциальная возможность переработки шламов карбида бора, порошкообразного борного ангидрида, некондиционной титановой губки и вторичного алюминия по технологии безгазового горения с получением композиционных борсодержащих антиоксидантов для углеродсодержащих огнеупоров. По пяти вариантам переработки указанных материалов расчётные адиабатические температуры СВ-синтеза составили 2250-3470 К (1977-3197 °С),

что говорит о высокой вероятности реализации СВ-синтеза в предложенных системах.

5. Построена сводная диаграмма адиабатических температур СВ-синтеза композиционных азот и борсодержащих материалов при переработке ферросплавных циклонных пылей и отсевов, а также прочих некондиционных материалов в виде шлама карбида бора и титановой губки (счистка с реторт).

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВС-ПРОЦЕССОВ ПРИ УТИЛИЗАЦИИ ДИСПЕРСНЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ В РЕЖИМЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО И БЕЗГАЗОВОГО ГОРЕНИЯ

3.1 Методика, материалы и оборудование для проведения экспериментальных исследований

В качестве исходных материалов для проведения экспериментов использовали промышленные ферросплавные пыли и отсеvy, а также другие некондиционные материалы в виде шлама карбида бора, счистки с реторт титановой губки, вторичного алюминия и порошкообразного борного ангидрида (табл. 3.1). Полный химический состав исходных материалов представлен ранее в табл. 2.1.

Таблица 3.1 – Наименование и состав исходных материалов

№ п/п	Наименование материала и его марка	Содержание ведущего элемента, %	Основные фазы по данным РФА	Грануломет. состав в исх. состоянии, мм	
1	Циклонная пыль ферросилиция	ПУД-45	Si 47,5	FeSi, FeSi ₂	0-0,05
		ПУД-65	Si 72,0	FeSi ₂ , Si	0-0,16
		ПУД-75	Si 79,1	Si, FeSi ₂	0-0,05
2	Циклонная пыль высокоуглеродистого феррохрома ПУД-ФХ850	Cr 68,1 C 8,18	Cr ₇ C ₃ , Fe ₃ C	0-0,04	
3	Аспирационная пыль ферросиликохрома ПУД-ФХС48	Si 40,5 Cr 28,1	CrSi FeSi ₂	0-0,05	
4	Циклонная пыль ферросиликомарганца ПУД-МnС17	Mn 59,0 Si 19,0	MnSi, σ-Mn(Fe)	0-0,08	
5	Отсев низкоуглеродистого феррохрома ФХ003	Cr 72,5	Cr(Fe)	0-10	
0	Отсев феррованадия	ФВд50	V 49,5	σ-VFe	0-2
		FeV80	V 80,5	V(Fe)	0-2
7	Шлам карбида бора В ₄ С _ш	B 70,8 C 24,5	B ₄ C	0-0,1	
8	Титановая губка (счистка с реторт), Ti _{губ.}	Ti 93,7 Fe 2,3	Ti, FeTi	0-100	
9	Борный ангидрид порошкообразный	B 30,4	B ₂ O ₃	0-0,1	
10	Алюминий вторичный пассивированный, Al _{вт}	Al 91,5 O 3,5	Al, Al ₂ O ₃	0-0,2	

Материалы использовали в исходном состоянии, а также после доизмельчения и классификации. Помол осуществляли в лабораторной вибромельнице с твёрдосплавной гарнитурой «Эталон 0,5х6» и промышленной стержневой вибромельнице VM500, выделение порошков требуемой дисперсности производили при помощи ситового виброрассеивателя «Литмашприбор» (рис. 3.1). Гранулометрический состав материалов контролировали при помощи анализатора частиц Fritsch Analysette 22.



Рисунок 3.1 – Вибромельница «Эталон 0,5×6» (слева) и виброрассеиватель «Литмашприбор» (справа)

Для сушки порошков использовали вакуумный сушильный шкаф СНВС-4,3.4,3.4,9/3-И2-Ф, влажность контролировали при помощи анализатора влажности ОНАУС МВ-35. Приготовление смесей осуществляли в смесителе типа «пьяная бочка» Турбула 2.0 (рис. 3.2) при времени смешивания 60 мин и частоте вращения чаши 40 Гц. Смешивание шихтовых компонентов осуществляли с загрузкой в чашу смесителя шаров из стали ШХ15 на 1/3 объёма для обеспечения однородности смешивания. В экспериментах использовались цилиндрические образцы двух видов – формованные и неформованные (насыпной плотности). В первом случае образцы получали прессованием на прессе Лабтулс ПЛГ-20, во втором – шихтовая смесь засыпалась в газопроницаемый цилиндрический стакан из стальной сетки. Пористость исходных образцов (П) вычисляли по

относительной плотности:

$$\Pi = (1 - \rho_n/\rho_{и}) \cdot 100\%, \quad (3.1)$$

где ρ_n и $\rho_{и}$ – насыпная и истинная плотность материала.



Рисунок 3.2 – Смеситель лабораторный «Турбула 2.0»

Температура горения (T_r) измерялась с помощью микротермопар ВР-5/ВР-20. Спай термопары помещался в нижний торец образца на глубину 15-20 мм. СВ-синтез осуществляли в лабораторных СВС-реакторах БПД-3 и БПД-15 (объёмом 3 и 15 л., рис. 3.3). В первом случае использовали образцы диаметром 30-40 мм и высотой 60-80 мм, а во-втором – Ø60-80мм и высотой 120-160 мм.



Рисунок 3.3 – Лабораторные СВС-реактора: БПД-3 объёмом 3 дм³ (слева) и БПД-15 объёмом 15 дм³ (справа)

Скорость горения измеряли посредством фото видеосъёмки процесса через штатные окна реакторов. Кроме того, для проведения экспериментов также использовали разработанный автором проточный СВС-реактор объёмом 0,05 м³ (рис. 3.4).

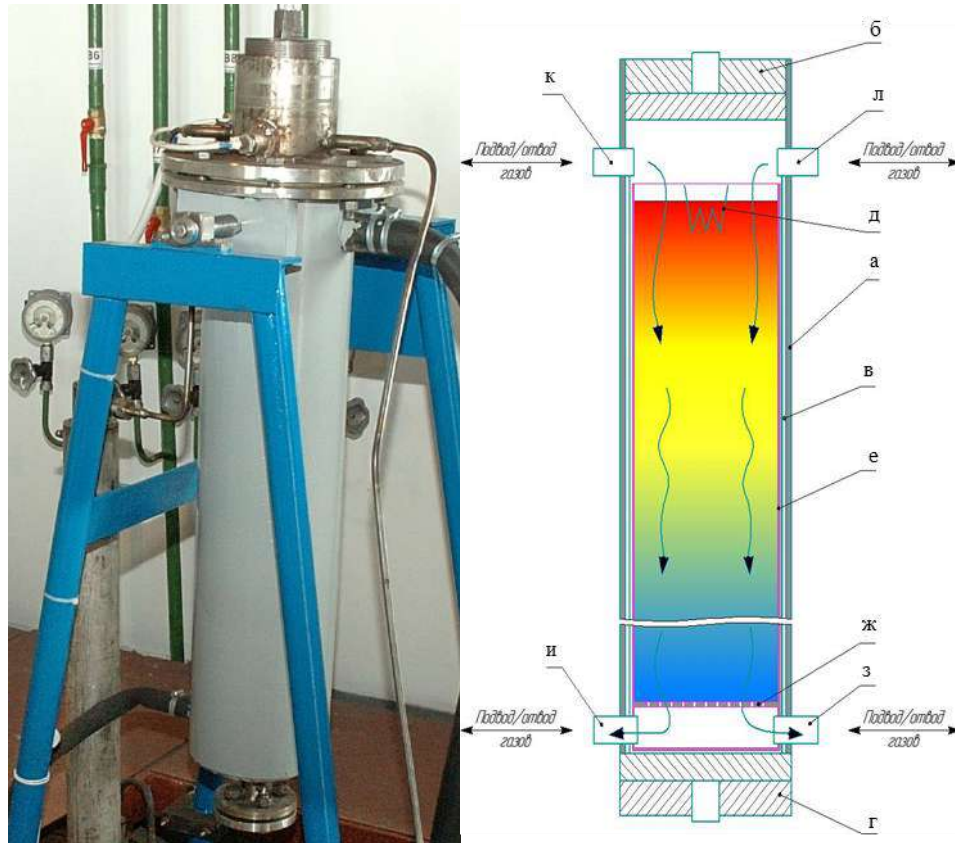


Рисунок 3.4 – Внешний вид и схема опытно-промышленного проточного СВС-реактора объёмом 0,05 м³

а – корпус с рубашкой охлаждения (в); б – крышка; г – дно; д – устройство зажигания; е – контейнер для шихты (Ø250×1200 мм) с перфорированным дном ж; з, и – нижние патрубки для подвода/отвода газов; к, л – верхние патрубки для подвода/отвода газов.

Предложенный СВС реактор способен работать при давлении до 15 МПа и снабжён водоохлаждаемым корпусом, съёмной крышкой, дном, инициирующим устройством, контейнером для реакционной шихты Ø 250×1200 мм с перфорированным дном, нижними и верхними патрубками для подвода и отвода газов. В отличие от классического СВС реактора, предложенная конструкция обладает возможностью проведения СВ-синтеза в токе реагирующего или инертного газов, которые могут быть направлены по ходу или против распространения фронта горения (организован процесс СВ-синтеза в спутном или

встречном потоке газов). При проведении СВС процесса в спутном потоке газов могут достигаться температуры горения выше адиабатических (т.н. сверхадиабатический разогрев), что позволяет расширить возможности СВС для получения продуктов с низким тепловым эффектом образования, а также синтеза материалов с новой структурой и составом [3, 5, 9].

СВ-синтез композиционных материалов на основе нитридов осуществляли в среде газообразного азота чистотой 99,95 %, «безгазовые» смеси спекали в атмосфере аргона (99,90 %) при избыточном давлении 0,1-0,3 МПа или в вакууме глубиной 10^{-2} мбар. Для инициирования процесса горения использовали запальную смесь, изготовленную из порошков титана (ТПП-8) и кремния (КРО) в массовом соотношении 75Ti/25Si, которую зажигали раскалённой нихромовой спиралью.

Продукты синтеза анализировали с использованием следующего аналитического оборудования. Химический анализ определяли при помощи спектрометра ARL Advant'x, газоанализатора LECO TCH 600 и анализатора серы и углерода LECO CS230. Рентгенофазовый анализ синтезированных материалов определяли с помощью дифрактометра Shimadzu XRD 6000 и микрозондового анализатора CAMEBAX-MICROBEAM, анализ микроструктуры проводили при помощи просвечивающего и растрового электронных микроскопов Philips CM30 и Philips SEM 515.

3.2 Исследование закономерностей и механизма азотного горения дисперсных ферросплавов

В первую очередь исследовали возможность азотирования в исходном виде ферросплавных циклонных и аспирационных пылей, а также отсевов ферросплавов марок ФХ003, FeV80 и ФВд50 после предварительного измельчения до порошка фракции 0-50 мкм. На рис. 3.5 представлены результаты опытов, проведённых в установке БПД-15 с образцами насыпной плотности в режиме естественной фильтрации. Температуры азотного горения дисперсных ферросплавов ожидаемо оказались значительно ниже расчётных адиабатических

значений, что, в первую очередь, связано со значительными потерями тепла в окружающее пространство реактора. Попытки азотирования в режиме горения аспирационной пыли высокоуглеродистого феррохрома марки ПУД-ФХ850 оказались безрезультатными. Повышение энтальпии материала путём его подогрева в реакторе до температуры $T_0=500-1000$ °С при помощи ТЭНов также были безуспешными – инициировать азотирование материала в режиме горения было невозможно, что подтвердило теоретические расчёты – термодинамических предпосылок для её азотирования не было, даже при повышении калорийности исходной системы.

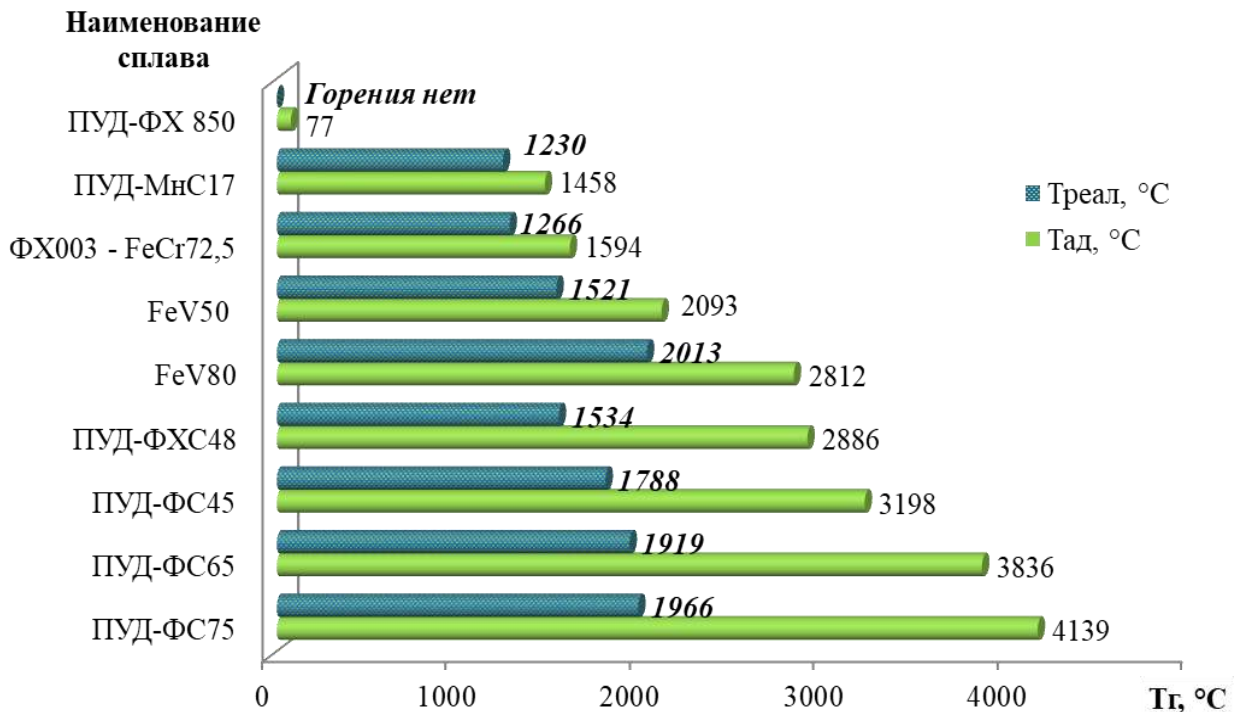


Рисунок 3.5 – Фактические температуры азотного горения дисперсных ферросплавов, в сравнении с расчётными ($p_{N_2} = 6$ МПа; $d_{обр} = 60$ мм; плотность образцов насыпная)

а. Исследование закономерностей СВ-синтеза нитридов феррохрома и ферросиликохрома

Азотирование низкоуглеродистого феррохрома марки ФХ003 оказалось более успешным. Горение в азоте порошка ФХ003 фракции 0-50 мкм протекало в стационарном режиме со скоростью $\sim 0,56$ мм/с при максимально

зафиксированной температуре 1266 °С (рис. 3.6). Температурный профиль его горения свидетельствует о наличии стадии догорания. Основная доля азота поглощается материалом непосредственно в волне синтеза, в режиме послойного горения. Непрореагировавший материал «догорает» уже после прохождения волны горения, в результате чего наблюдается прирост содержания азота в готовом продукте на 10-40 % в зависимости от состава исходного сплава и условий синтеза [103].

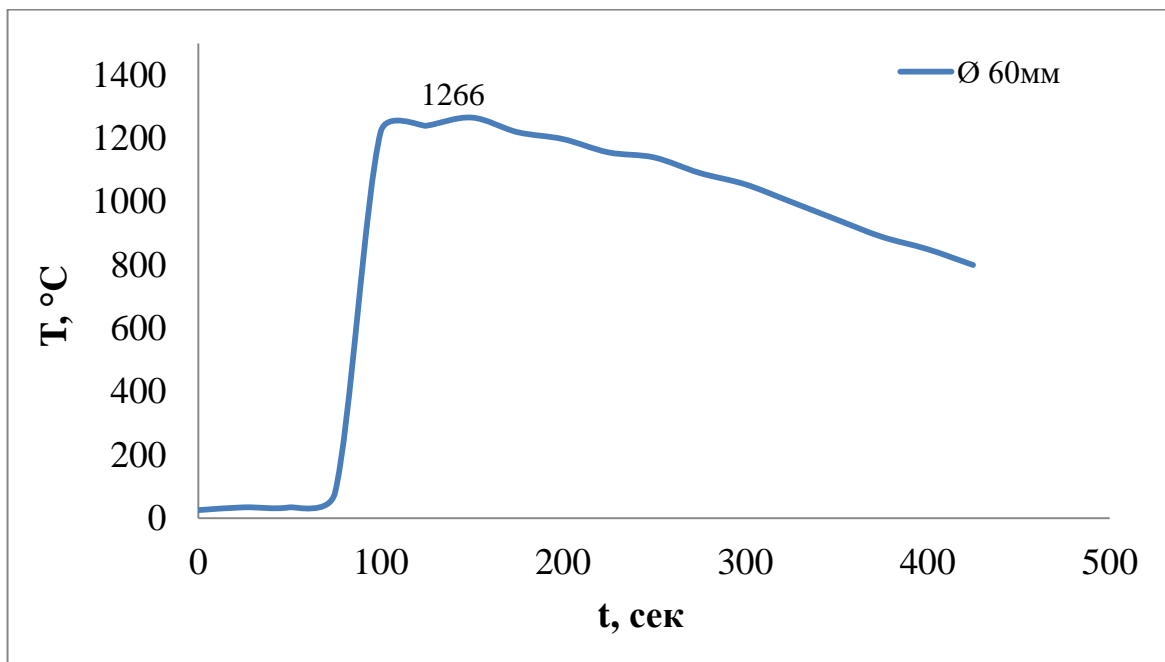


Рисунок 3.6 – Типичный температурный профиль азотирования порошка феррохрома ФХ003 фракции 0-50мкм (БПД-15: $P_{N_2} = 5$ МПа; $d = 60$ мм; $N = 9,5$ %)

При начальных условиях синтеза ($P_{N_2} = 5$ МПа; $d_{обp} = 60$ мм; $\Pi = 50$ %) содержание азота в продукте составило 9,5 % при степени азотирования 72 % (относительная доля хрома, которая связалась в нитрид). С повышением давления азота в реакторе степень азотирования и скорость горения низкоуглеродистого феррохрома увеличиваются (рис. 3.7), что связано с ростом концентрации азота в порах исходного порошка и увеличением производительности подвода азота к фронту горения. Предел горения наступает при снижении давления азота в реакторе менее 5 МПа.

Аналогичная картина наблюдается при азотировании аспирационной пыли ферросиликохрома марки ПУД-ФХС48: при увеличении давления с 3 до 9 МПа

имеет место двукратный рост скорости горения (с 0,25 до 0,51 мм/с) и увеличение степени азотирования с 79 до 91%. Более широкий интервал азотного горения ферросиликохрома (3-9 МПа) по сравнению с низкоуглеродистым феррохромом (5-9 МПа) связан, во-первых, с гораздо большим энергетическим потенциалом первого, из-за наличия в его составе кремния, а во-вторых, с полидисперсным составом аспирационной пыли ПУД-ФХС48: при общем гранулометрическом составе 0-50 мкм основная доля её частиц находится на диапазон 0-20 мкм.

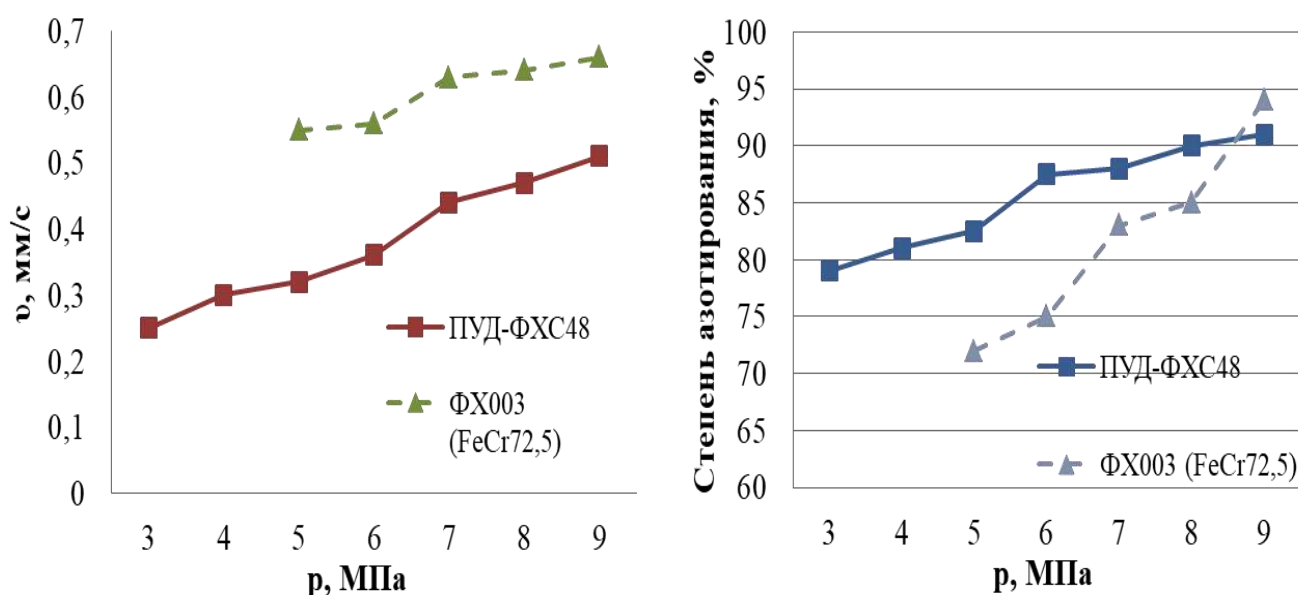


Рисунок 3.7 – Зависимости скорости горения (слева) и степени азотирования (справа) сплавов ПУД-ФХС48 (П=44 %; фр. 0-50 мкм) и ФХ003 (П=50 %; фр. 0-50 мкм) от давления азота

В тоже время получение такого мелкодисперсного порошка низкоуглеродистого феррохрома является довольно сложной задачей ввиду его исключительно высокой износостойкости и твёрдости. Проведённые экспериментальные помолы отсеков низкоуглеродистого феррохрома марки ФХ003 в вибромельнице ВМ500 показали, что энергозатраты процесса измельчения резко возрастают, а производительность значительно снижается в случае необходимости производства порошка мельче 0,15 мм (табл. 3.2).

В связи с этим опробовали возможность азотирования в режиме горения крупнодисперсных порошков сплава ФХ003 фракций 0,15-0,4 мм и 0,4-1,0 мм. Поскольку в исходном виде горение в азоте таких порошков реализовать не

удалось, то использовали дополнительные средства для энергостимуляции процесса синтеза.

Таблица 3.2 – Энергозатраты и производительность вибромельницы ВМ-500 при помоле отсевов низкоуглеродистого феррохрома марки ФХ003

Агрегат	Исходный материал	Основной диапазон размера частиц молотого материала, мм	Энергозатраты на помол 1т. ФХ003, кВт·ч	Производительность по готовому продукту, кг/ч
ВМ-500, мелющие тела – стержни 65Г Ø 40 мм	Отсев ФХ003 фр. 0-10мм	0-0,05	910	80
		0,05-0,15	390	210
		0,15-0,4	165	480
		0,4-1,0	66	1200

В первую очередь исследовали возможности реализации СВС-реакции при условии предварительного подогрева исходного материала (повышение T_0 шихты). Для этих целей изготовили специальный цилиндрический нагреватель из ТЭНов (рис. 3.8) и смонтировали его внутри СВС-реактора.

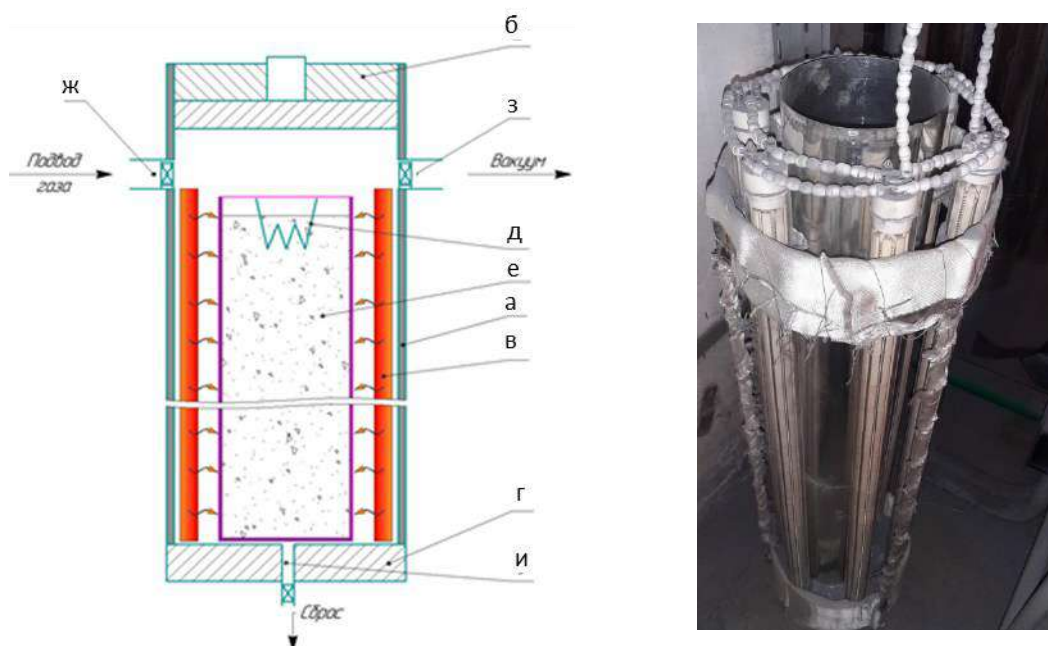


Рисунок 3.8 – Схема СВС-реактора с электроподогревом (слева) и внешний вид электронагревателя (справа), в центре – тигель Ø200×1000мм.

а - корпус, б – крышка, в – электронагреватель, г – дно, д – инициирующее устройство, е – контейнер с реакционной шихтой, ж – патрубков подвода технологических газов, з – патрубков набора вакуума, и – патрубков сброса.

При проведении опытов тигель с материалом устанавливался в центр нагревателя, который после герметизации реактора и подачи реагирующего газа равномерно разогревал шихтовый материал до температуры $100\div 800$ °С, после чего осуществлялся его зажигание.

В результате проведённых исследований установили, что устойчивое горение в азоте низкоуглеродистого феррохрома возможно при использовании порошка фракции 0,15-0,40 мкм (рис. 3.9). Укрупнение фракции до 0,4-1,0 мм делает процесс СВ-синтеза невозможным даже при максимальной температуре нагрева 800 °С. Наибольшее содержание азота в продукте (10,0-10,5 % N) получено при азотировании порошка ФХ003 фракции 150-400 мкм с предварительным разогревом исходного материала до температуры 300-350 °С.

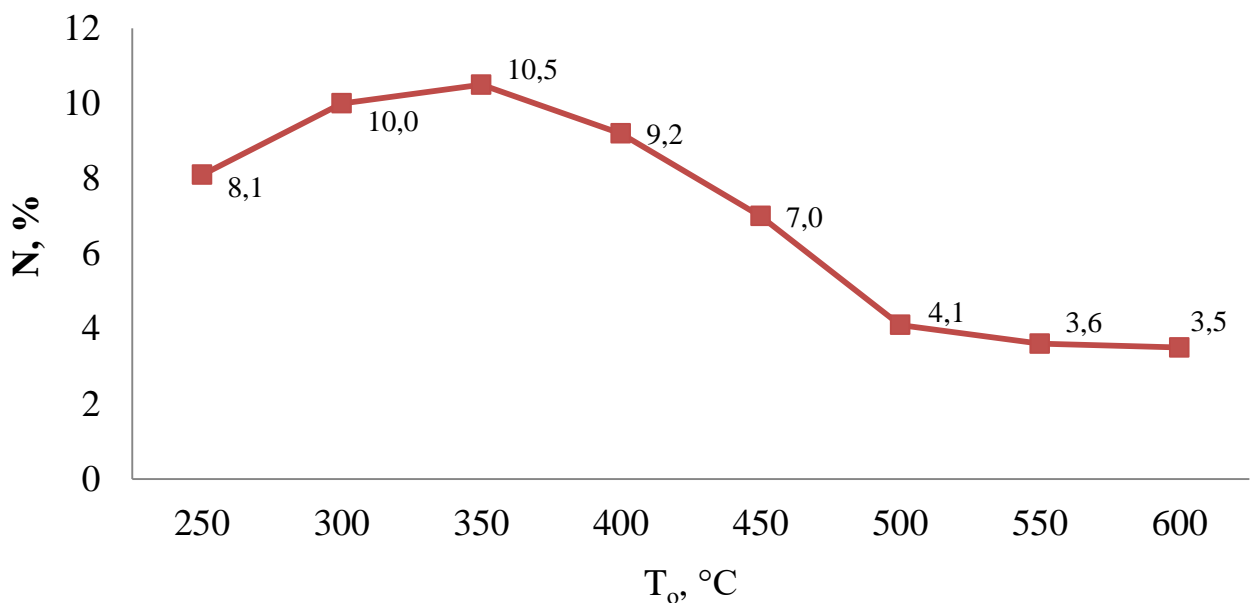


Рисунок 3.9 – Зависимость содержания азота в нитриде феррохрома от температуры подогрева исходного порошка ФХ003 фракции 150-400 мкм. Давление азота 5 МПа.

Синтезированные в этой области сплавы имеют спеченную структуру, основными составляющими которой являются нитриды CrN и Cr₂N (с преобладанием мононитрида) и железо с растворенным хромом и азотом (рис. 3.10). При увеличении температуры нагрева до 400-450 °С структура продукта становится неоднородной, с наличием спечённых и оплавленных участков, при этом общее содержание азота снижается, а его локальная концентрация в различных частях

брикета может значительно изменяться. При температуре нагрева исходного сплава ≥ 500 °С азотирование переходит в жидкофазный режим, такой продукт имеет литую высокоплотную структуру, состоящей из полунитрида хрома, железа, и полунитрида хрома-железа (рис. 3.10). Содержание азота в этом случае равномерно распределено по объёму слитка и находится в пределах 3,5-4,5 % N. Удельный вес литого нитрида феррохрома составляет 5,5-6,0 г/см³ в сравнении со спеченным продуктом плотностью 3,5-4,0 г/см³. Таким образом, путём азотного горения порошка феррохрома фракции 150-400 мкм показана возможность получения нитрида феррохрома двух типов – высокоплотного литого и высокоазотистого спечённого. Сплав обоих типов подходит для легирования широкой номенклатуры азотистых и высокоазотистых нержавеющей сталей [104-113].

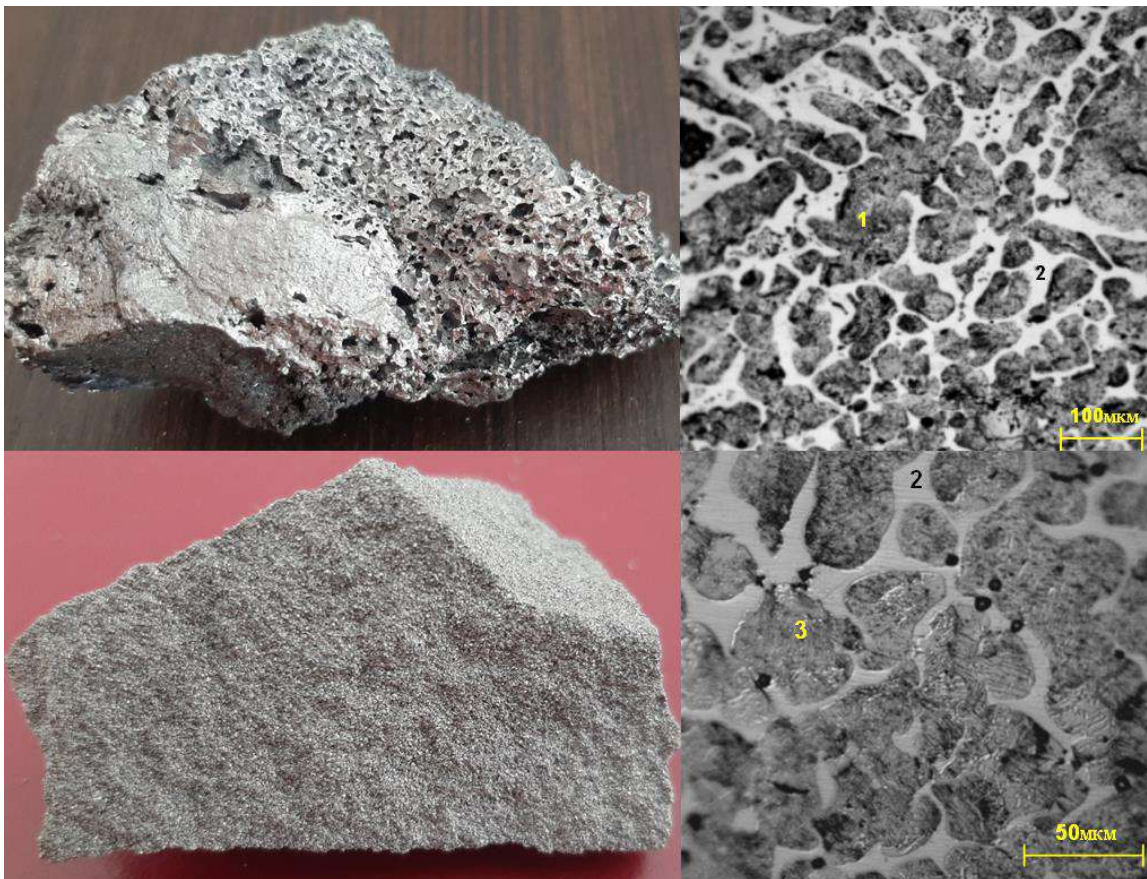


Рисунок 3.10 – Макро и микроструктура плавного (сверху) и спеченного (снизу) азотированного низкоуглеродистого феррохрома ($T_0 = 300$ и 600 °С соответственно). 1 – Cr_2N и $(\text{Cr,Fe})_2\text{N}$; 2 – железо с растворенным хромом и азотом; 3 – CrN и Cr_2N

Однако необходимым условием для успешного протекания процесса азотирования в СВС режиме является предварительный нагрев шихтового материала до температуры 300-600 °С. В тоже время организация электронагрева исходного материала внутри СВС-реактора является довольно непростой задачей, а сам процесс существенно увеличивает себестоимость продукта. В связи с этим далее исследовали возможность синтеза нитрида феррохрома альтернативным методом, без использования внешних источников энергии, а путём рекуперации собственной энергии СВС-процесса при горении в спутном потоке азота.

б. Оценка возможности СВ-синтеза нитрида феррохрома в режиме спутной фильтрации реагирующего газа

Получение продуктов в режиме спутной фильтрации газа позволяет рекуперировать «собственную» теплоту СВС-процесса для предварительного подогрева непрореагировавшей шихты [100, 114, 115]. При реализации безгазового СВ-синтеза продувка шихты осуществляется инертным газом, традиционно аргоном или гелием [116]. В гибридных системах, например, при СВС нитридов, принудительная фильтрация осуществляется реагирующим газом (азотом) или его смесью с аргоном [100]. Такую технологию можно использовать для синтеза соединений, тепловой эффект которых недостаточен для возбуждения обычного СВС процесса, например, таких как: V_4C , VC , SiC , Mn_4N , WB_2 , MoB_2 и др. Первоначальным тепловым импульсом здесь является запальный слой высокоэнергетического состава, засыпаемый сверху основной шихты. Сгоревший слой запальной смеси (и сгораемые за ним слои основной шихты) являются своеобразным регенератором для подогрева продуваемого технологического газа. Конвективный поток разогретого газа фильтруется сквозь холодные слои непрореагировавшей шихты, отдавая ей своё тепло, в результате чего температура её горения становится выше адиабатической [100, 117, 118].

Выполним оценочный расчёт количества теплоносителя (азота), требуемого для нагрева порошка феррохрома условной массы 1кг до температуры 300 °С (необходимая минимальная температура для азотного горения порошка ФХ003

фракции 150-400 мкм). В начале определим количество теплоты Q_0 , требуемое для нагрева 1 кг феррохрома до 300 °С по формуле:

$$Q_0 = c_{\text{FeCr}} \cdot m \cdot (t_1 - t_0), \quad (3.2)$$

где: c_{FeCr} – теплоемкость низкоуглеродистого феррохрома. Поскольку теплоёмкости металлического хрома и железа практически одинаковы (0,448 и 0,46 кДж/кг·К соответственно), то принимаем $c_{\text{FeCr}} = 0,45$ кДж/кг·К.

$t_0 = 298$ К (25 °С) – температура окружающей среды;

$t_1 = 573$ К (300 °С) (требуемая температура подогрева материала).

Таким образом $Q_0 = 0,45 \cdot 1,0 \cdot (573 - 298) = 123,8$ кДж – это количество теплоты нужно сообщить исходному феррохрому для реализации СВС-реакции азотного горения. Принимаем, что при его азотировании образуется двухфазный продукт, состоящий из нитрида хрома и железа. Поскольку содержание хрома в исходном сплаве составляет 72,5 % Cr, то продукт будет состоять из 77 % CrN и 23 % Fe. Рассчитаем количество теплоты, которое будет выделяться в процессе азотного горения феррохрома. Стандартная теплота образования нитрида хрома составляет 114 кДж/моль или 1727 кДж/кг; при азотировании 1 кг феррохрома будет образовываться 1,15 кг нитрида феррохрома, включающего 0,89 кг CrN и 0,26 кг Fe, при этом будет выделяться: $0,89 \cdot 1727 = 1537$ кДж теплоты. Видим, что количество теплоты, выделяемое при азотном горении низкоуглеродистого феррохрома многократно превышает количество теплоты, необходимое для его предварительного подогрева, чтобы реализовать процесс азотного горения в режиме СВС.

Поскольку передача тепла при СВ-синтезе в спутном потоке газа осуществляется главным образом конвекцией, то проведём оценочный расчёт количества газообразного азота, требуемого для нагрева 1 кг феррохрома до температуры $T_0 = 300$ °С. Будем считать, что температура нагретого азота (прошедшего через сгоревшие слои продукта) постоянна и равна 800 °С, а температура охлаждённого азота (после отдачи тепла порошку феррохрома) – 300 °С и также не изменяется. Было определено, что для азотного горения порошка феррохрома ему нужно сообщить 123,8 кДж теплоты, с учётом

теплопотерь заложим дополнительный 30 %-ый запас, которым должен обладать теплоноситель для нагрева феррохрома: $Q_{N_2} = 123,8 \cdot 1,3 = 161$ кДж.

$$Q_{N_2} = c_{N_2} \cdot m_{N_2} \cdot (t_p - t_k), \quad (3.3)$$

где: $c_{N_2} = 1,042$ кДж/кг·К – теплоёмкость азота

$t_p = 1073$ К (800 °С) – температура нагретого азота;

$t_k = 573$ К (300 °С) – температура охлаждённого азота.

Таким образом:

$m_{N_2} = Q_{N_2} / (c_{N_2} \cdot (t_p - t_k)) = 161 / (1,042 \cdot 500) = 0,31$ кг – ориентировочная масса азота, которая потребуется для нагрева 1кг феррохрома с 25 до 300 °С.

В пересчёте на объём, с учётом плотности газообразного азота $\rho_{N_2} = 1,17$ кг/м³, получим требуемый объём азота:

$$V_{N_2} = m_{N_2} / \rho_{N_2} = 0,31 / 1,17 = 0,26 \text{ м}^3 \quad (3.4)$$

При насыпной плотности порошка ФХ003 фракции 150-400мкм – 3000 кг/м³, объём, занимаемый порошком массой 1кг составит:

$$V_{FeCr} = m_{FeCr} / \rho_{FeCr} = 1 / 3000 = 0,00033 \text{ м}^3 \quad (3.5)$$

Определим высоту слоя порошка феррохрома массой 1кг в тигле диаметром $d_T = 0,2$ м:

$$h = 4 \cdot V_{FeCr} / (\pi \cdot d_T^2) = 0,0013 / (3,14 \cdot 0,2^2) = 0,0021 \text{ м} = 21 \text{ мм} \quad (3.6)$$

При оценочной скорости азотного горения феррохрома $v_{FeCr} \sim 0,6$ мм/с определим время горения:

$$t_r = h / v_{FeCr} = 21 / 0,6 = 35,0 \text{ с} \quad (3.7)$$

Соответственно расход азота должен составлять:

$$Q_{N_2} = V_{N_2} / t = 260 / 35,0 = 7,4 \text{ л/с} \quad (3.8)$$

Полученный приближенный расход азота использовали в качестве целевого значения в предварительных экспериментах по получению нитрида феррохрома в проточном СВС-реакторе. Давление азота изменяли в диапазоне 1-5 МПа. Для спекания использовали тигли диаметром 190-200 мм, куда засыпали исходный порошок феррохрома без уплотнения (рис. 3.11). В качестве иницирующего состава использовали стандартную запальную смесь 75% Ti / 25 % Si, которую воспламеняли раскалённой нихромовой спиралью. В ходе проведённых

экспериментов установили принципиальную возможность азотного горения крупнодисперсного порошка низкоуглеродистого феррохрома фракции 150-400 мкм в режиме спутного протока азота с расходом 7,5 л/с.

Выявили, что увеличение давления реагирующего газа с 1 до 5 МПа приводит к росту содержания азота в продукте с 8,6 до 10,9 % (рис. 3.12).

При этом продукты синтеза имеют однородную по сечению спечённую структуру, что говорит о протекании процесса в послойном режиме (рис. 3.13). При рентгенофазовом анализе в продуктах горения обнаруживаются мононитрид и полунитрид хрома и железо с растворенным хромом и азотом.



Рисунок 3.11 – Графитовый тигель Ø190 мм с порошком феррохрома для спекания в проточном СВС реакторе

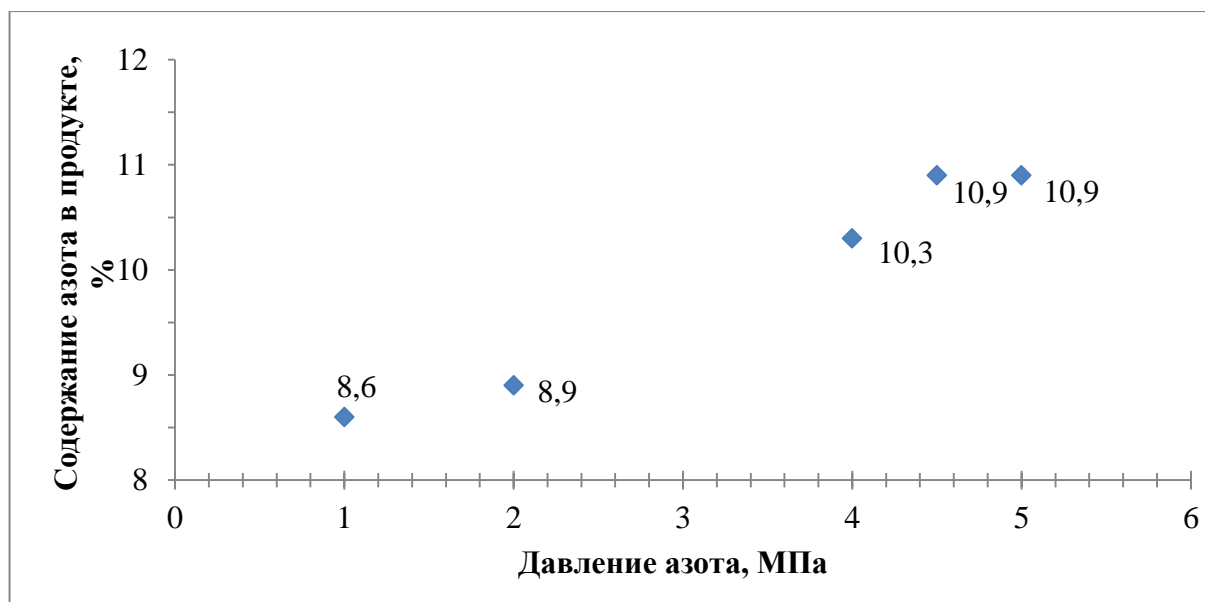


Рисунок 3.12 – Содержание азота в продукте в зависимости от давления в проточном СВС-реакторе. Расход реагирующего газа 7,5 л/с, диаметр спека 190 мм

При увеличении давления в реакторе концентрация CrN в продуктах горения увеличивается, а Cr_2N – уменьшается. Очевидно, что большее давление

реагирующего газа интенсифицирует превращение $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2\text{N} \rightarrow \text{CrN}$ в волне горения, что подтверждается результатами послойного РФА.



Рис. 3.13 – Внешний вид и макроструктура спёка нитрида феррохрома $\text{Ø}190 \times 950 \text{ мм}$, массой 90 кг, синтезированного в проточном СВС-реакторе. Давление азота 5 МПа, расход 7,5 л/с

Если в традиционном варианте синтеза при азотном горении мелкодисперсного порошка феррохрома фронт имеет растянутую зону горения с широкой стадией дореагирования, то при горении в спутном режиме стадия дореагирования практически отсутствует, о чём можно судить по термограммам горения (рис 3.14).

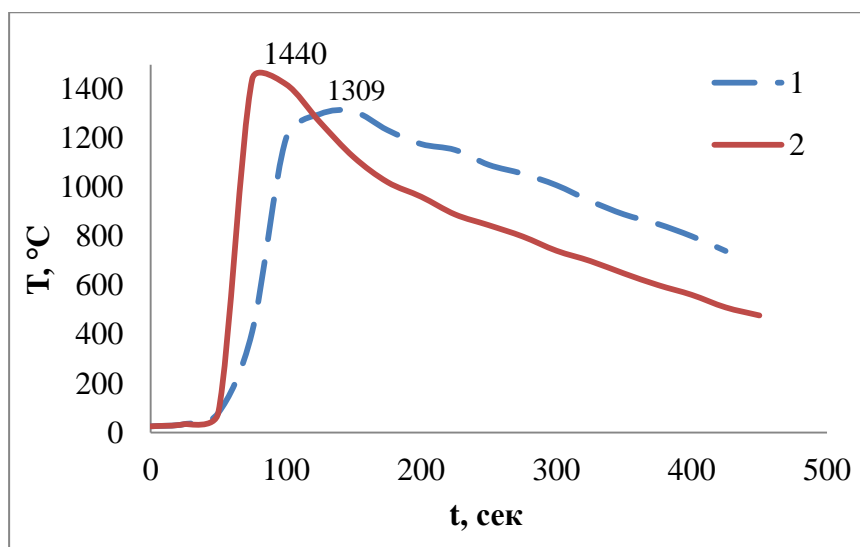


Рисунок 3.14 – Термограммы азотного горения низкоуглеродистого феррохрома. 1 – горение порошка фракции 0-50 мкм в условиях естественной фильтрации, 2 – горение порошка фракции 150-400 мкм в условиях вынужденной фильтрации (расход азота 7,5 л/с). Давление азота 5 МПа.

Стабильное горение порошка феррохрома фракции 150-400 мкм достигается при расходе азота не менее 4,5 л/с (рис. 3.15). Увеличение расхода реагирующего газа до 9,5 л/с приводит к снижению содержания азота в продукте с 11,4 до 9,5 %, что связано с увеличением температуры и интенсификацией процесса горения.

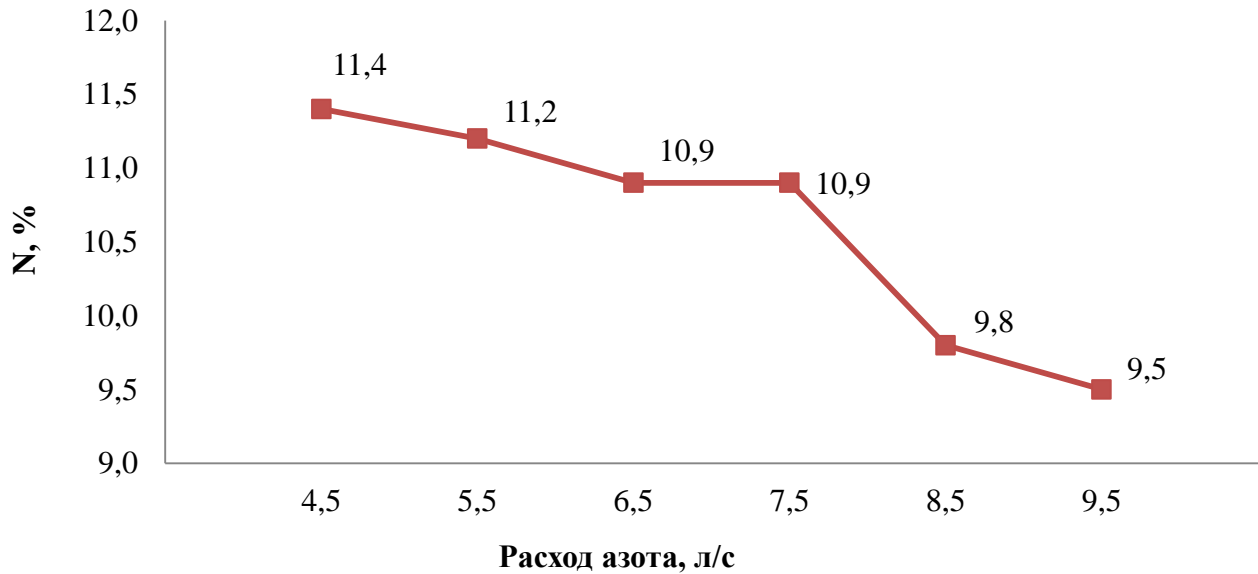


Рисунок 3.15 – Содержание азота в нитриде феррохрома в зависимости от расхода азота. Давление азота 5МПа.

Анализ микроструктуры полученных спёков показал, что при увеличении расхода газа доля оплавления продукта возрастает (рис. 3.16), появление жидкой фазы ухудшает условия фильтрации азота к фронту горения, в результате чего доля нитрида хрома в продукте снижается, а доля полунитрида Cr_2N увеличивается. Ввиду ограничения технических возможностей оборудования исследовать влияние большего расхода азота (≥ 10 л/с) на процесс горения не представлялось возможным.

Таким образом, впервые показана возможность получения спёков нитрида феррохрома диаметром до 250 мм и массой до 120 кг путём азотного горения порошка феррохрома (72,5 % Cr) фракции 150-400 мкм в спутном потоке азота. Определено, что в режиме спутного протока реагирующего газа с расходом 7,5 л/с увеличение давления в реакторе с 1 до 5 МПа приводит к росту содержания азота в готовом продукте с 8,6 до 10,9 %. Увеличение расхода реагирующего газа с 4,5

до 9,5 л/с приводит к увеличению доли оплавления продукта, в результате чего содержание азота в нём снижается с 11,4 до 9,5 %. Предел горения наступает при снижении расхода реагирующего газа ниже 4,5 л/с.



Рисунок 3.16 – Макроструктура нитрида феррохрома в зависимости от расхода азота. Давление азота 4,5МПа.

в. Исследование закономерностей фильтрационного горения в азоте феррованадиевых сплавов

Для азотирования феррованадия в советском союзе была разработана промышленная вакуумтермическая технология [119]. Довольно продолжительное время она использовалась для твёрдофазного азотирования порошкообразного феррованадия (40-50 % V) в вакуумных печах сопротивления ОКБ-616. Способ позволял получать за один цикл до 9 т. азотированного продукта с максимальным содержанием азота 11 %. В тоже время содержание азота в объеме сатки печи не было однородным и могло изменяться более двух раз по причине температурного градиента в объеме печи. Другими недостатками указанного способа были: высокая продолжительность процесса (66 ч.), довольно большой удельный расход электроэнергии (1100-1200 кВт·ч/т продукта), низкая прочность спеков, из-за чего при измельчении, упаковке и транспортировке образуется значительное количество мелкой фракции. Всё это в совокупности затрудняло выплавку азотсодержащих сталей с узко регламентированным содержанием азота и увеличивало себестоимость выплавляемого металла по причине повышенного

расхода легирующего материала.

В зарубежной практике печная вакуумтермическая технология также используется для получения карбонитрид-ванадиевых сплавов, известных по торговой марке «Нитрован» (Nitrovan) [120, 121]. Технология производства таких лигатур заключается в карботермическом восстановлении оксидов ванадия в вакуумной печи сопротивления с последующим насыщением полупродукта газообразным азотом. Исходную шихту в виде смеси углеродистого восстановителя и оксида ванадия (V_2O_3) формируют в брикеты размером не более 40×75 мм. Трехокись ванадия предварительно получают из пятиокиси путем её термообработки в атмосфере водорода:



Процесс восстановления осуществляют в вакууме при температуре 1200-1400°C:



По завершению реакции восстановления в печь подают газообразный азот. В результате азотирования образуется карбонитридный сплав (VCN), который в зависимости от состава исходной шихты и условий получения может содержать от 10 до 19 % азота и около 78% ванадия (табл. 3.3). Продукт также содержит довольно высокое содержание углерода (до 10 %) и серы (~0,15 %), что ограничивает возможности его использования.

Таблица 3.3 – Химический состав сплава Nitrovan [120]

Марка	Нормирование	Массовая доля, %							
		V	N	C	S	P	Al	Fe	O
Nitrovan 12	Спецификация	76- 81	10- 14	max 10	-	-	-	-	max 1,5
	Типичный состав	78	12	7	0,15	0,025	0,15	0,4	0,75
Nitrovan 16	Спецификация	76- 81	14- 19	max 6	-	-	-	-	max 1,5
	Типичный состав	78	16	3,5	0,15	0,025	0,15	0,4	1,25

Сложности применения Nitrovan на практике также связаны с высокой температурой плавления сплава (≥ 2400 °C) и низким удельным весом брикетов ($2,5-3,0$ г/см³). В процессе выплавки стали это снижает усвоение ванадия и азота и приводит к нестабильному их поглощению расплавом от плавки к плавке [122]. Такая же ситуация наблюдается при применении нитрида феррованадия печного синтеза.

В соответствии с диаграммой состояния Fe-V [123] сплавов феррованадия марок ФВд50 и FeV80 имеют различную структуру строения: первый – эквиатомный γ -интерметаллид, а второй – твёрдый раствор на основе α -V. Химический состав промышленных отсеков от дробления (табл. 2.1) близок к составу товарного продукта, содержание примесей марганца, кремния, кислорода, алюминия и пр. не превышает нормируемых пределов по ГОСТ 27130 [124].

При фильтрационном горении сплавов на их реакционную способность больше влияние оказывает их размер частиц. В исходном состоянии (0-2мм) горение в азоте таких сплавов осуществить не удалось, в связи с чем провели их доизмельчение и рассев с получением на выходе трёх фракций каждой марки: 0-0,05; 0,05-0,16; 0,16-0,4 мм. Спекание полученных порошков осуществляли в свободной засыпке в тиглях из стальной сетки диаметром 70 мм. В результате проведённых экспериментов установили возможность азотирования в условиях естественной фильтрации порошков феррованадия крупностью 0-0,05 и 0,05-0,16 мм (табл. 3.4). При большем фракционном составе ($>0,16$ мм) горение сплавов обеих марок становится невозможным даже при повышении давления в реакторе до 10 МПа. Как видно с ростом размера частиц скорость горения сплавов уменьшается, но при этом содержание азота в продуктах увеличивается. Связано это с тем, что при более низкой скорости горения крупных порошков увеличивается время пребывания реагирующего компонента в высокотемпературной зоне горения, что увеличивает степень насыщения его азотом. Кроме того, более низкая скорость тепловыделения при горении крупного порошка уменьшает оплавление продукта.

Таблица 3.4 – Закономерности горения фракционированных порошков феррованадия. Установка БПД-15, давление азота 3МПа, диаметр образцов 70мм.

Марка сплава	Фракция, мм	Температура горения, °С	Скорость горения, мм/с	Содержание азота, %	Степень азотирования (кол-во ванадия, связавшегося в нитрид VN), %
FeV 80	0-0,05	2013	3,3	10,6	60
	0,05-0,16	2091	0,9	13,2	75
	0,16-0,4	Горения нет			
ФВд50	0-0,05	1521	4,3	9,2	84
	0,05-0,16	1588	1,4	10,2	93
	0,16-0,4	Горения нет			

Значительно более низкая степень азотирования высокопроцентного феррованадия в сравнении с 50 %-ым сплавом связана с их различным кристаллическим строением. В результате проведенного послойного рентгенофазового анализа образцов с принудительно остановленным фронтом горения (путём закалки) было обнаружено, что реакции горения ФВд50+N₂ предшествует фазовый переход $\gamma \rightarrow \alpha$. Перестройка кристаллической решетки интенсифицирует диффузионные процессы, что способствует максимальному поглощению азота реагирующим сплавом в зоне горения. Иначе обстоит дело с высокопроцентным феррованадием FeV80. В процессе его азотирования часть исходного материала «догорает» уже после прохождения волны горения, что подтверждают температурные профили азотирования материалов (рис. 3.17). Ввиду высокой температуры нитридообразования FeV80 (~2000 °С), происходит оплавление и коагуляция частиц исходного порошка, в результате чего часть сплава остаётся непрореагировавшей.

С практической точки зрения для азотирования целесообразно использовать порошки FeV80 и ФВд50 фракции 0-160 мкм, так как получение более тонких порошков (0-50 мкм) требует значительно больших энергетических и материальных затрат. Несмотря на более низкие скорости горения крупнодисперсных порошков и, соответственно более низкую производительность процесса, содержание азота в их продуктах горения даже несколько превышает его концентрацию в продуктах, полученных из тонких порошков (табл. 3.4).

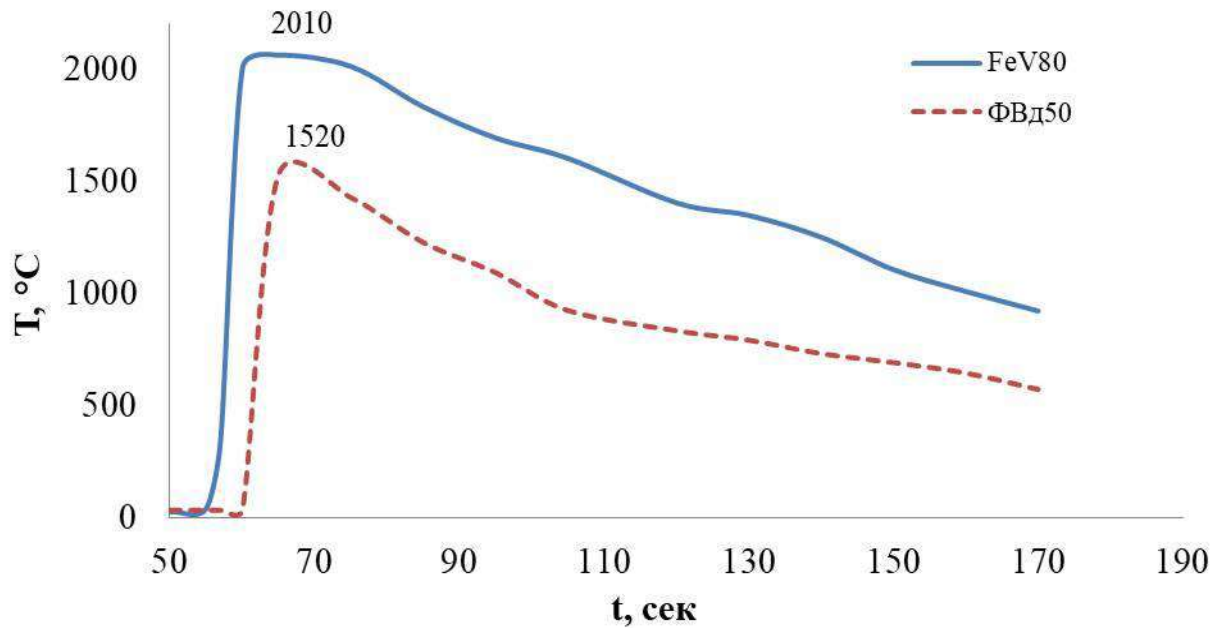


Рисунок 3.17 – Термограммы азотирования порошков сплавов FeV80 и ФВд50 фракции 0-50мкм (БПД-15: $P_{N_2} = 6$ МПа; диаметр образцов 60мм).

В результате проведённых экспериментов показано, что крупнодисперсные порошки феррованадия (0-160 мкм) азотируются в широком интервале давлений реагирующего газа (рис. 3.18).

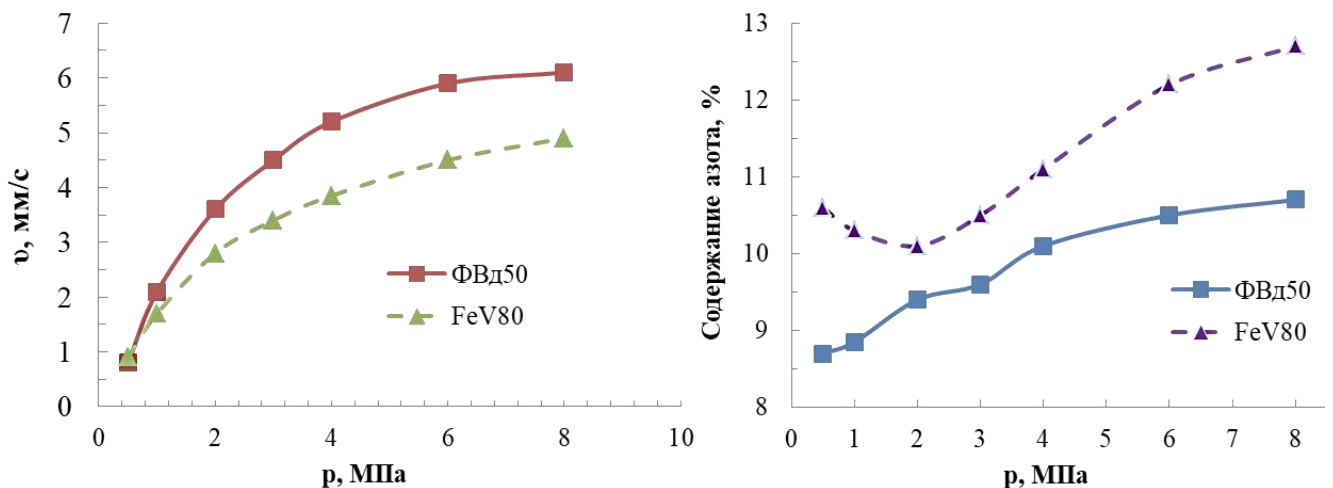


Рисунок 3.18 – Зависимости скорости горения (слева) и содержания азота (справа) в нитриде феррованадия от давления в реакторе. Фракция исходных порошков 0-160мкм.

С ростом давления азота в реакторе скорость горения и содержание азота в продуктах увеличиваются, что характерно для фильтрационных СВС-процессов. При максимальном давлении азота в реакторе 8 МПа содержание азота в

продуктах азотирования FeV80 и ФВд50 составляет, соответственно 12,7 и 10,7 %. Эксперименты с образцами различной пористости показали, что скорость горения и содержание азота в продуктах горения снижаются при уменьшении пористости исходных образцов (рис.3.19).

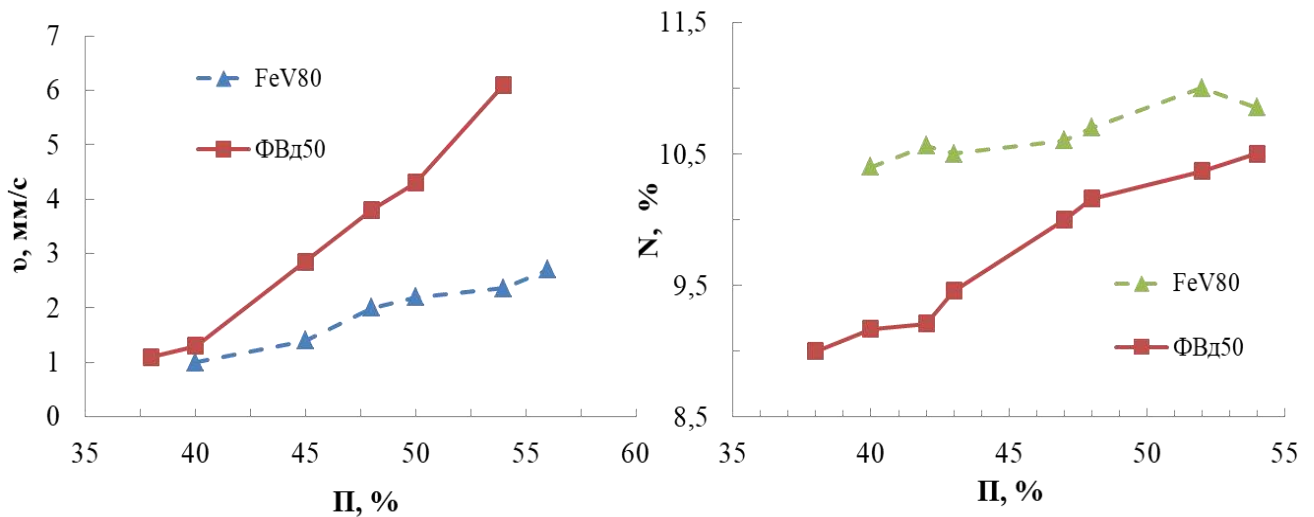


Рисунок 3.19 – Зависимости скорости горения (слева) и содержания азота (справа) в нитриде феррованадия от пористости исходных образцов ($P_{N_2} = 6$ МПа; $d = 70$ мм).

Главным образом это связано с ухудшением фильтрации реагирующего газа к фронту горения. По этой причине горение высокоплотных образцов ($\Pi < 38$ %) реализовать не удаётся. Таким образом, с целью достижения максимального содержания азота в продукте необходимо использовать образцы насыпной плотности (без дополнительного уплотнения) при пористости исходной шихты более 50 %.

Нитрид феррованадия, полученный из ФВд50 в опытно-промышленном реакторе объёмом $0,05 \text{ м}^3$ представлял собой высокоплотный ($\rho \sim 6,4 \text{ г/см}^3$) практически беспористый сплав ($\Pi \sim 2$ %) с литой структурой (рис. 3.20). Содержание азота было одинаково по всему объёму образца и составляло 10,2-10,4 %. Сплав имел двухфазную структуру и содержал мононитрид ванадия (δ -VN) и альфа-железо (α -Fe). Азотированный сплав, полученный из 80 %-го феррованадия, имел спечённую структуру (рис. 3.20), основными фазами которого были полунитрид и нитрид ванадия и альфа-железо. Наличие в продукте полунитрида V_2N связано с иной кристаллической структурой исходного сплава

(α -V(Fe)) и его более высокой температурой азотного горения ~ 2000 °С, в отличие от γ -интерметаллида ФВд50, который азотируется одностадийно при температуре ~ 1500 °С. Коагуляция частиц исходного FeV80 в волне горения препятствует полному доазотированию сплава после прохождения фронта, в результате чего степень его азотирования (~ 75 %) значительно ниже степени азотирования ФВд50 (>90 %). Плотность нитрида FeV80 составляла $\sim 4,9$ г/см³ при пористости ~ 40 %.



Азотированный FeV80 (слева): β -V ₂ N, δ -VN, α -Fe	Азотированный ФВд50 (справа): δ -VN, α -Fe
---	---

Рисунок 3.20 – Макроструктура и фазовый состав нитрида феррованадия, полученного в опытно-промышленном реакторе объёмом 0,05 м³ ($d_{\text{обр}}=250$ мм)

Таким образом, показана возможность получения в СВС-реакторе объёмом 0,05 м³ компактных спеков нитрида феррованадия однородного состава массой до 200 кг путём азотирования в режиме фильтрационного горения порошков феррованадия марок FeV80 и ФВд50, полученных из промышленных отсеков.

Установлено, что с ростом давления в реакторе содержание азота в продуктах горения FeV80 и ФВд50 растёт и достигает максимальных значений 12,7 и 10,7 % соответственно при $P_{N_2} = 8$ МПа. Показано, что для получения продуктов с наибольшим содержанием азота необходимо использовать образцы насыпной плотности при пористости более 50 %. Дополнительное уплотнение шихтового порошка приводит к снижению содержания азота в продукте горения из-за ухудшения фильтрации реагирующего газа к очагу горения. Для промышленного получения нитрида феррованадия оптимально использовать порошки феррованадия насыпной плотности дисперсностью 0-0,16 мм, а процесс азотирования вести при давлении реагирующего газа 6-8 МПа.

г. Закономерности нитридообразования ПУД ферросилиция и ферросиликомарганца при их азотировании в режиме фильтрационного горения

Циклонные пыли от дробления ферросплавов (ПУД) характеризуются субмикронным размером частиц, верхний диапазон которых обычно не превышает 50-100 мкм. Традиционные способы переработки мелочи ферросплавов путём окускования являются малоэффективными для таких дисперсных материалов. Циклонные пыли ферросплавов трудно поддаются брикетированию, а получаемые брикеты имеют низкий удельный вес и содержат повышенную концентрацию связующих материалов. Принципиально иным способом переработки ПУД ферросплавов может стать СВС метод, позволяющий получать в режиме фильтрационного горения азотсодержащие композиции для применения в сталеплавильном, доменном и прочих производствах. Привлекательными сторонами СВС метода является то, что он не требует предварительного окускования исходного материала, в отличие от печного азотирования, а также отличается минимальными затратами электроэнергии для проведения процесса.

Для азотирования в лабораторных СВС-реакторах использовали циклонные пыли от дробления ферросилиция и ферросиликомарганца, состав которых представлен в табл. 3.5.

Таблица 3.5 – Химический и гранулометрический составы циклонных пылей от дробления (ПУД) ферросилиция и ферросиликомарганца

№ п/п	Наименование материала	Марка	Гран. состав, мм	Si	Mn	C	Ca	Al	S	P	O	Основные фазы
1	ПУД ферросилиция	ПУД-45	0-0,05	47,5	0,10	0,3	1,3	1,8	0,02	0,03	2,5	FeSi, FeSi ₂
		ПУД-65	0-0,16	72,0	0,08	0,2	0,8	1,4	0,01	0,02	2,2	FeSi ₂ , Si
		ПУД-75	0-0,05	79,1	0,08	0,2	0,7	1,2	0,01	0,02	2,0	Si, FeSi ₂
2	ПУД ферросилико-марганца	ПУД-МnC17	0-0,08	19,0	59,0	0,6	0,5	0,8	0,02	0,13	2,7	MnSi, σ-Mn(Fe)

В результате проведённых термодинамических расчётов ранее было установлено, что ферросиликомарганец марки ПУД-МnC17 имеет довольно низкую адиабатическую температуру нитридообразования – 1731 К, для сравнения у ферросилиция низшей марки ПУД-ФС45 она составляет 3471 К. Несмотря на это, проведённые эксперименты в лабораторном и опытно-промышленном СВС-реакторе показали возможность азотирования ПУД-МnC17 в исходном состоянии без дополнительной энергостимуляции процесса синтеза. Горение в азоте циклонной пыли ферросиликомарганца протекало в стационарном режиме со скоростью ~0,65 мм/с при максимально зафиксированной температуре 1230 °С (рис. 3.21). Однако при снижении давления реагирующего газа в реакторе с 6 до 5 МПа процесс горения переходил в нестационарный поверхностный режим, подтверждением чего была разнородность структуры и цвета периферийной и центральной частей продуктов (рис. 3.22).

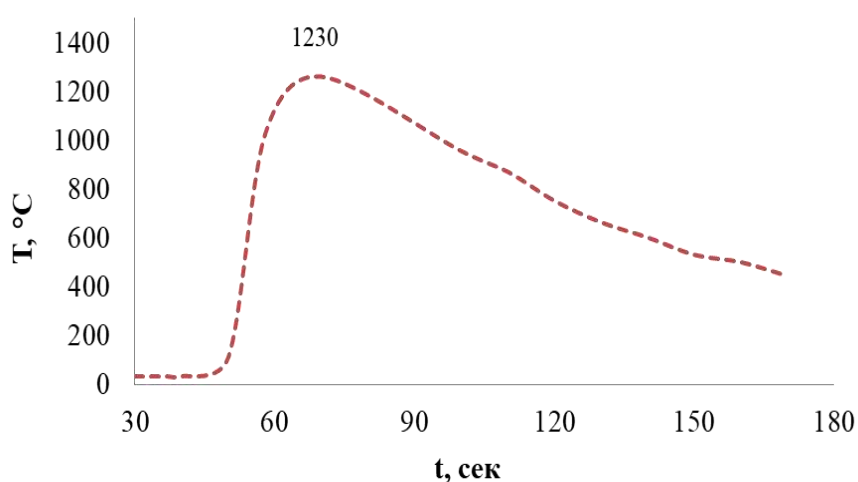


Рисунок 3.21 –
Термограмма азотного
горения циклонной пыли
ферросиликомарганца
марки ПУД-МnC17
($P_{N_2} = 6$ МПа; $d = 80$ мм)

При большем уменьшении давления в установке (с 5 до 4 МПа) размер плотноспеченной и местами оплавленной центральной зоны спека увеличивался,

а при давлении меньше 4 МПа горение порошка реализовать не удавалось. Проведённый химический и рентгенофазовый анализ спеков, полученных при давлении 4-5 МПа, показал, что концентрация азота в их периферийной зоне (8,6-9,1 % N) заметно выше, чем в центральной (5,9-6,6 % N). Проведённый рентгенофазовый анализ показал, что в центральной зоне продукта азот присутствует исключительно в виде низших нитридов марганца и нитриде кремния: Mn_4N и Mn_2N , Si_3N_4 , в тоже время как в периферийной зоне (красного цвета) азот преимущественно присутствует в виде высших нитридов марганца (Mn_3N_2 и Mn_5N_2) и нитрида кремния.

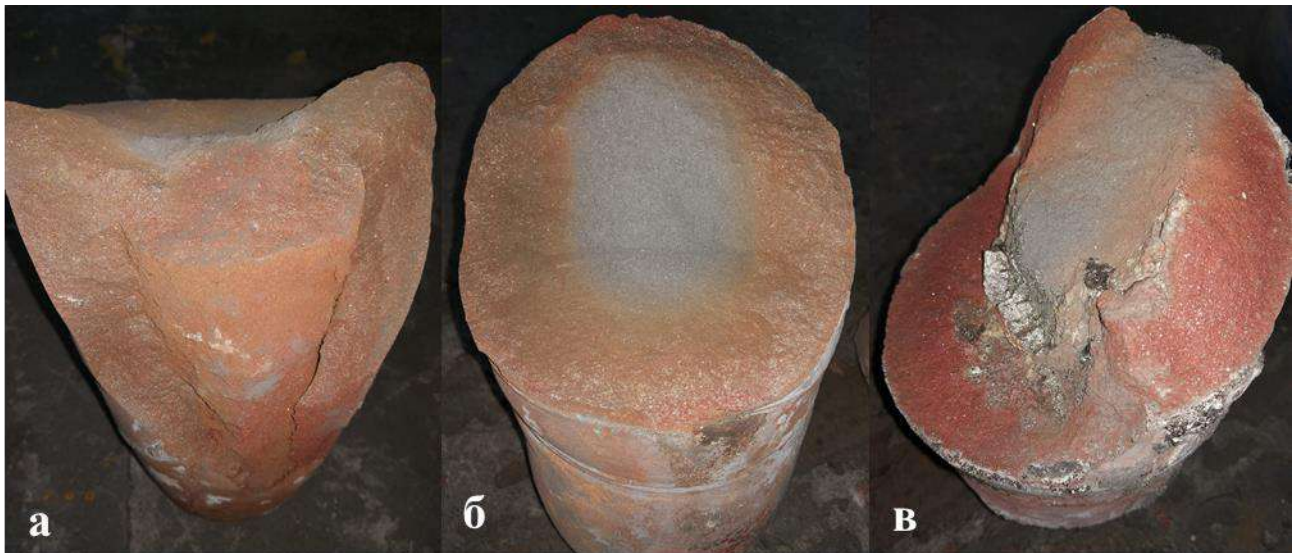


Рисунок 3.22 – Образцы нитрида ферросиликомарганца (Ø180 мм), полученные при различном давлении азота P_{N_2} : 6 МПа (а), 5 МПа (б), 4 МПа (в).

Согласно [97] реализация двух предельных режимов горения – поверхностного или послойного, зависит от величины критерия Π :

$$\Pi \cong \frac{U_m d}{K_f P_0^2}, \quad (3.11)$$

где U_m – массовая скорость горения, d – диаметр образца, P_0 – давление окружающего газа, K_f — коэффициент фильтрации.

В случае $\Pi \ll 1$ – реализуется послойное горение, поскольку газ успеваеет проникнуть к фронту горения и пористый образец не оказывает сопротивления фильтрации. При послойном режиме синтеза волна горения охватывает все

сечение образца. В случае $\Pi \gg 1$ наоборот газ не успевает проникнуть к фронту горения, и реакция притекает лишь в поверхностных слоях (режим поверхностного горения).

При исследовании закономерностей нитридообразования циклонных пылей ферросилиция был обнаружен другой тип нестационарного горения – автоколебательный, не типичный для гибридных систем [125, 126]. При визуальном наблюдении за процессом СВ-синтеза через боковое окно лабораторного реактора было видно, что движение фронта горения сопровождается чередующимися вспышками и затуханиями. Лабораторные и опытно-промышленные образцы нитрида ферросилиция, синтезированные в таком нестационарном режиме, обладали слоистой структурой с толщиной пластов до 5 мм, которые довольно легко отделялись друг от друга (рис. 3.33). Объяснением автоколебательного режима горения циклонных пылей ферросилиция является экстремально высокая энтальпия реакций их нитридообразования. Даже при азотном горении низкопроцентного ферросилиция марки ПУД-ФС45 тепловыделение составляет ~ 280 кДж/моль, а температура процесса достигает $1750-1800^\circ\text{C}$ (рис. 3.34). У высокопроцентных марок ПУД-ФС65 и ПУД-ФС75 температура горения выше и в зависимости от давления в реакторе составляет соответственно: $1840-1930$ и $1910-1970^\circ\text{C}$.



Рисунок 3.33 – Вид продольных сечений образцов нитрида ферросилиция, сгоревших в автоколебательном режиме при азотировании циклонных пылей ферросилиция: ПУД-ФС75 (слева); ПУД-ФС65 (в центре); ПУД-ФС45 (справа) $P_{\text{N}_2}=5\text{МПа}$; $d = 250\text{мм}$; пористость шихты 65-70% (свободная засыпка).

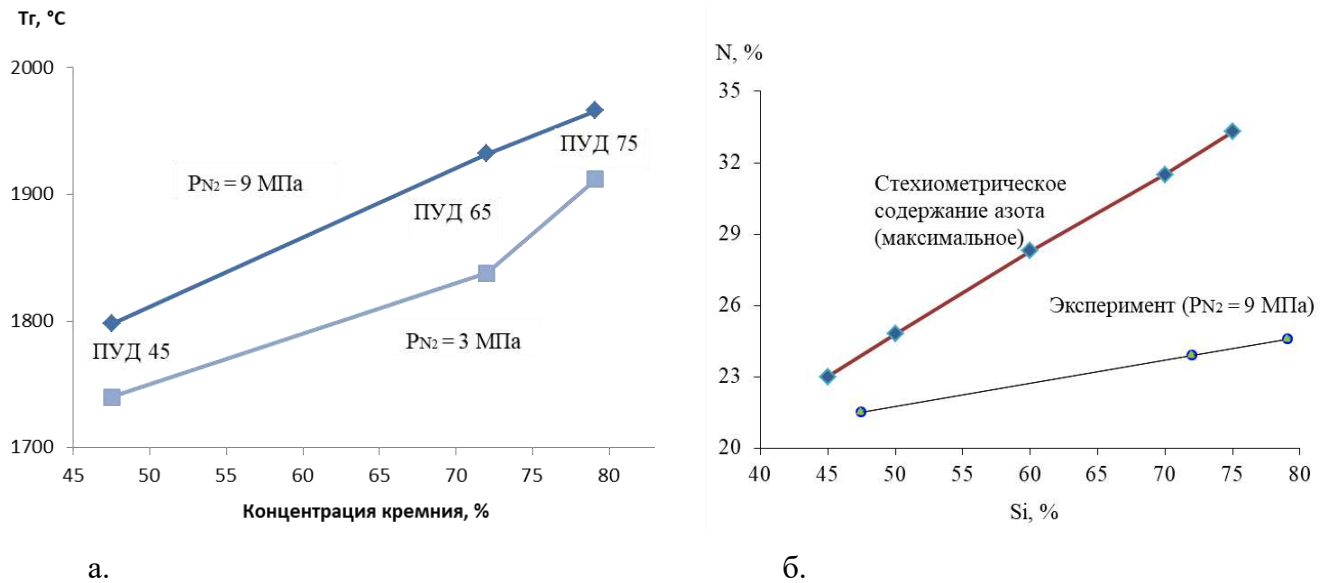


Рисунок 3.34 – Влияние концентрации кремния в циклонной пыли ферросилиция на температуру горения (а) и содержание азота (б)

«Пульсирующий» фронт горения образуется в результате избытка энтальпии в слое шихты, предшествующего фронту горения: по достижению определенного уровня перегрева он воспламеняется и сгорает, затем цикл повторяется в последующем слое по такой же схеме (прогрев → воспламенение → сгорание). При этом мгновенная скорость горения, в зависимости от фазы цикла, может ускоряться или замедляться и таким образом совершает периодические колебания относительно среднего значения. В результате дальнейших экспериментов было установлено, что при снижении энтальпии системы $FeSi-N_2$ путем разбавления исходных циклонных пылей ферросилиция инертным веществом в виде готового продукта, азотирование материалов возможно реализовать в стационарном послыном режиме (рис. 3.35). Определено, что для реализации послыного азотирования минимальная концентрация инертного продукта в исходной шихте должна составлять: 10-15 % для ПУД-ФС45, 15-20 % для ПУД-ФС65, 20-25 % для ПУД-ФС75.

При увеличении содержания кремния в исходном материале степень его азотирования снижается (рис. 3.36а). Высокопроцентные марки циклонной пыли ферросилиция имеют более высокое содержание азота в продуктах горения (рис. 3.36б), но в тоже время характеризуются значительно меньшей степенью

азотирования. Связано это с образованием большего количества расплава в волне горения из-за большего тепловыделения в процессе нитридообразования и развитием более высокой температуры СВ-синтеза.

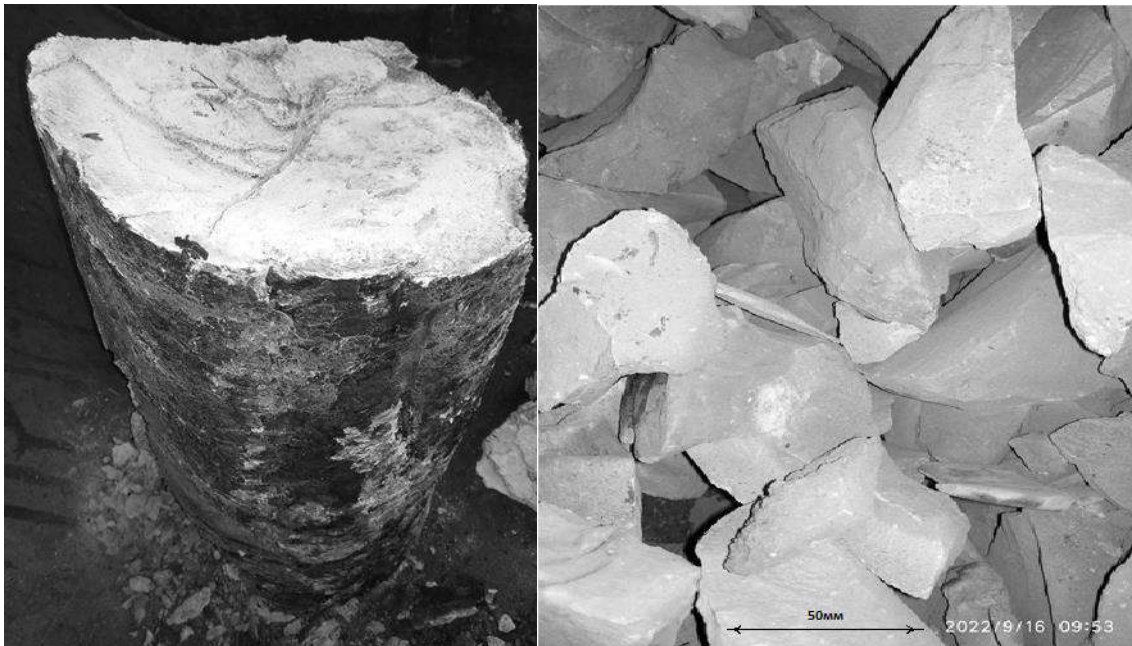


Рисунок 3.35 – Макроструктура нитрида ферросилиция, полученного при азотном горении ПУД-ФС65 в послойном режиме (слева – внешний вид спека Ø250 мм, справа – вид отдельных кусков). Содержание в шихте готового продукта 25%, давление азота 4 МПа.

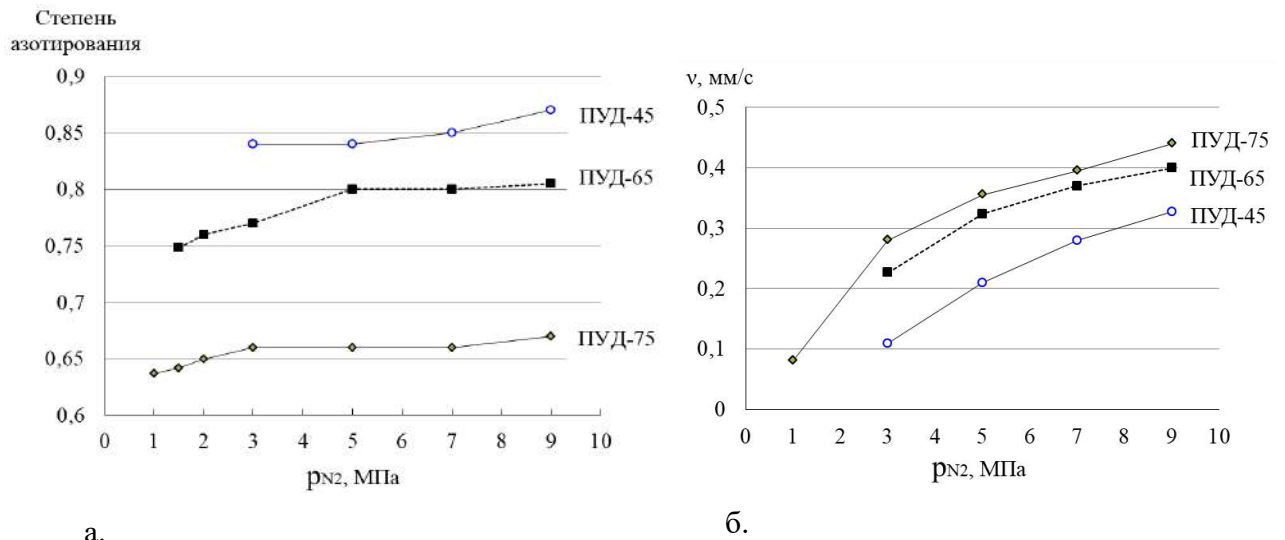


Рисунок 3.36 – Влияние давление азота на степень азотирования (а) и скорость горения (б) циклонной пыли ферросилиция

Начало температуры плавления сплавов марок ПУД-ФС65 и ПУД-ФС75 составляет ~ 1200 °С, а при температуре свыше 1300-1350 °С они полностью

превращаются в расплав. Анализ микроструктур не полностью сгоревших образцов показал, что в волне горения происходит интенсивная коагуляция расплавившихся частиц ферросилиция. Реакционная поверхность в результате этого уменьшается, что приводит к неполному превращению $\text{Si} \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$. Установлено, что повысить степень азотирования продуктов горения возможно путём снижения энтальпии процесса. В случае реализации процесса азотирования в режиме послойного горения (путём добавления готового продукта к исходной шихте) достигается степень азотирования циклонных пылей ферросилиция всех марок более 90 %. Однако непременным условием для её достижения является высокая пористость исходной шихты – не менее 60 %, что обеспечивается применением исходных материалов в свободной засыпке, без дополнительного уплотнения. Дело в том, что при увеличении плотности шихты ухудшаются условия фильтрации реагирующего газа к фронту горения, в результате чего степень азотирования продуктов горения снижается. Азотирование циклонных пылей ферросилиция происходит относительно медленно: максимальная скорость 0,44 мм/с была зафиксирована в процессе горения сплава марки ПУД-ФС75 при давлении 9,0 МПа (Рис. 3.36б). Для марок ПУД-ФС65 и ПУД-ФС45 максимальная скорость составила соответственно 0,40 и 0,33 мм/с при таком же давлении. Причиной этого является низкая теплопроводность ферросилицидов и нитрида кремния, малая растворимость азота в жидком и твердом кремнии и низкая диффузионная подвижность атомов Si и N. С увеличением концентрации кремния в исходном материале повышается его активность – ферросилициевый сплав интенсивнее реагирует с азотом, в результате чего скорость горения также растёт. Рентгенофазовый анализ азотированных FeSi-сплавов показал, что во всех случаях основной их фазой является высокотемпературный нитрид кремния β -модификации. α - Si_3N_4 в продуктах практически не обнаруживается. Дело в том, что альфа-нитрид устойчив лишь до 1350-1400 °С и при большей температуре необратимо превращается в β -фазу [127, 128]. Так как температура горения циклонных пылей ферросилиция в азоте более 1750 °С (рис. 3.34а) α - Si_3N_4 не образуется. Исследования микроструктуры нитрида ферросилиция показали, что

основной её составляющей является β - Si_3N_4 . В образцах, полученных из высокопроцентного сплава марки ПУД-ФС75 объёмная доля нитрида кремния превышает 90 %. (рис. 3.37). Железо, преимущественно в виде силицидов, равномерно распределено по объёму в виде отдельных конгломератов размером до $\sim 0,2$ мм. Образование таких железистых включений происходит вследствие слияния расплава железа и его силицидов, выделяющихся при образовании Si_3N_4 в волне горения.

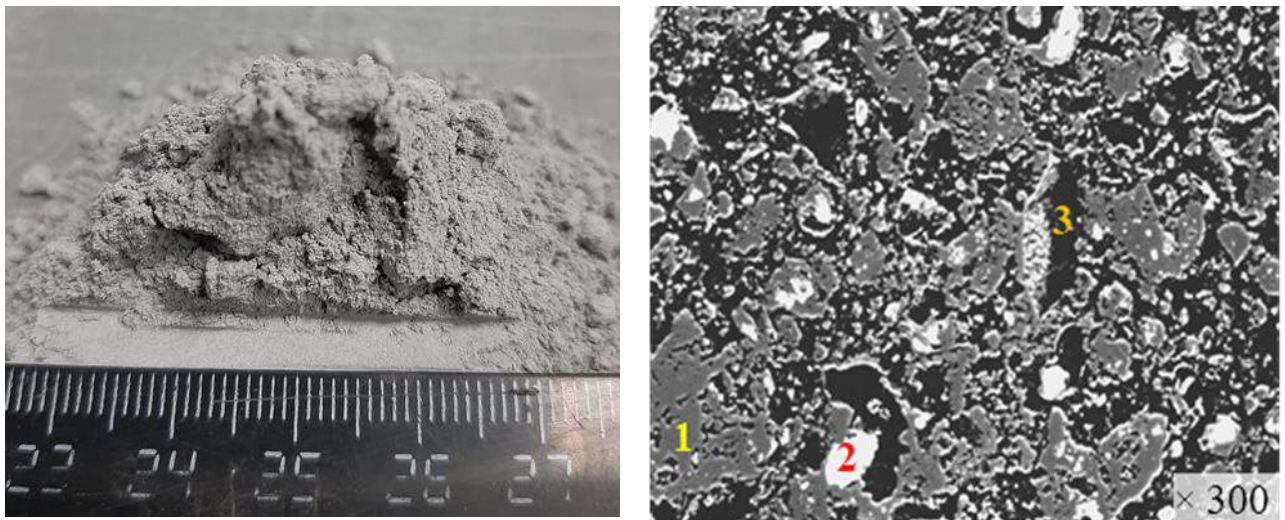


Рисунок 3.37 – Нитрид ферросилиция, синтезированный из ПУД-ФС75 (слева – внешний вид измельченного материала, справа – микроструктура: 1 – β - Si_3N_4 ; 2 – Fe_xSi_y и Fe; 3 – поры)

Таким образом, в результате проведённых исследований была установлена возможность утилизации циклонных пылей ферросилиция и ферросиликомарганца в режиме горения с получением азотсодержащих композиционных материалов. Определено, что горение в азоте циклонной пыли ферросиликомарганца марки ПУД-МnC17 протекает при довольно низкой температуре ~ 1230 °С, в то время как циклонных пылей ферросилиция – при 1750 - 1970 °С. Установлено, что стационарное послойное горение ферросиликомарганца обеспечивается при давлении реагирующего газа не менее $6,0$ МПа, в то время как циклонных пылей ферросилиция при давлении азота не менее 3 МПа, а также обязательного разбавления ферросилициевой шихты конечным продуктом в концентрации 10 - 40 %, в зависимости от марки материала. В результате рентгенофазового анализа и исследования микроструктуры продуктов горения установлено, что они имеют композиционную структуру. При этом

основной составляющей нитрида ферросилиция является нитрид кремния β -модификации, своеобразной связкой которого служат железо и его силициды. Нитрид ферросиликомарганца представлен фазами нитрида кремния, нитридов марганца, преимущественно Mn_5N_2 и Mn_4N , а также силицидами железа и марганца.

3.3 Исследование закономерностей горения безгазовых систем $Ti_{губ} - B_4C_{ш}$ и $Al_{вт} - B_2O_3$ при получении композиционных борсодержащих материалов-антиоксидантов

Система $Ti_{губ} - B_4C_{ш}$ характеризуется высокой экзотермичностью ($T_{ад}=3153$ К) и, следовательно, большой вероятностью осуществления СВС-процесса в широких пределах изменения параметров. Источником бора здесь являются шламы карбида бора, содержащие 68-73 % В (табл. 3.6). Они образуются в процессе получения микропорошков и шлифзерна B_4C . Технологический процесс предусматривает мокрое измельчение карбида бора в стержневых и шаровых мельницах. Обратная вода, используемая в мельницах, подвергается очистке на фильтрах. В результате очистки воды образуются шламы карбида бора, которые затем обезвоживаются и сушатся в муфельных печах. Исходя из химического состава шламов, можно судить о том, что отличие от основного продукта состоит в меньшем содержании бора, большей концентрации оксидов железа и бора, а также повышенном содержании общего углерода.

Таблица 3.6 – Состав товарного карбида бора в сравнении с его шламами

Наименование материала	В	B_2O_3	$C_{общ}$	Fe_2O_3	Фракция, мкм
	Массовая доля, %				
Карбид бора (B_4C) ГОСТ 5744-85	75-77	0,11	20	0,1	45-250
Шламы карбида бора ($B_4C_{ш}$)	68-73	0,4-1,3	24-28	0,6-1,1	-100

Вторым компонентом рассматриваемой системы является счистка с реторт титановой губки. Она образуется в результате очистки внутренней поверхности

реторт магнийтермического восстановления тетрахлорида титана. Куски некондиционной титановой губки имеют пластинчатую форму длиной до ~100 мм и толщиной от 2 до 50 мм (рис. 3.38). После измельчения на щековой дробилке ДЩ 160×240 и отсева на ситовом классификаторе готовый продукт представляет собой однородный порошок серо-стального цвета. Для проведения экспериментов использовали $Ti_{губ}$ фракции 0-2 мм (рис. 3.38), химический состав которого представлен в табл. 3.7.



Рисунок 3.38 – Некондиционная титановая губка (счистка с реторт): слева – исходный материал, справа – после измельчения и просеивания на сите 2 мм

Таблица 3.7 – Состав стандартной титановой губки марки Тг-Тв и некондиционной (счистка с реторт)

Марка	Массовая доля, %							
	Ti,	Fe	Si	Ni	C	Cl	N	O
$Ti_{губ}$ 0-2мм, счистка с реторт	93,7	2,3	0,3	-	0,2	0,35	0,45	1,9
$Ti_{губ}$ Тг-Тв по ГОСТ 17746	97,75 min	1,9 max	-	-	0,1 max	0,15 max	0,1 max	-

Система $Al_{вт} - B_2O_3$ характеризуется значительно меньшей экзотермичностью, расчётная (адиабатическая) температура её горения составляет 2030°C. При этом она отличается легкоплавкостью исходных компонентов: $T_{пл}(Al)=660$ °C, $T_{пл}(B_2O_3)=450$ °C и довольно высокой пористостью исходной шихты ($\Pi \sim 70$ %).

Согласно диаграмме состояния системы Al-B (рис. 3.39) стабильными фазами в ней являются диборид и полиборид алюминия.

AlB_{12} образуется при концентрации бора в системе более 45% (стехиометрический состав AlB_2), а перитектическая реакция $Al + AlB_{12} \rightarrow AlB_2$ происходит при $980^\circ C$.

Для проведения опытов использовали тигли из стальной сетки \varnothing 40-60 мм, в которых спекали шихтовые смеси насыпной плотности.

Также спекали предварительно

сформованные образцы такого же диаметра. Спекание осуществляли в лабораторном СВС-реакторе «БПД-15» в среде аргона давлением 0,1 МПа и в вакууме (10^{-2} бар). В табл. 3.8 представлены результаты опытов по спеканию в режиме горения исследуемых смесей стехиометрического состава. Видно, что температура горения у смеси №1 ($Ti_{губ} - B_4C_{ш}$) выше, чем у металлотермической смеси №2 ($Al_{вт} - B_2O_3$), что главным образом связано с более высокой энергетикой первой системы. Гораздо более высокая скорость её горения очевидно связана с эффектом капиллярного растекания титана, ранее обнаруженного при горении смесей Ti-B и Ti-C [130, 131]. При исследовании закономерностей горения данных систем было выявлено, что частицы титана плавятся во фронте горения и растекаются по поверхности тугоплавких частиц бора и углерода, что существенно интенсифицирует процесс синтеза. Исследования структуры поперечного среза образцов, полученных при горении смесей $Ti_{губ} - B_4C_{ш}$, показали, что она состоит из оплавленных плотных участков и пор (рис. 3.40). Причём по формам и размерам поры совпадают с частицами титана в исходной смеси, что является подтверждением его плавления и растекания по порам реакционной смеси.

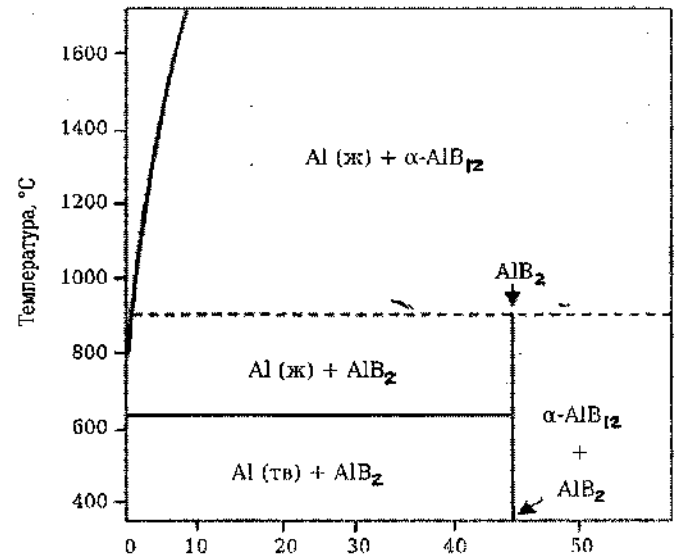


Рисунок 3.39 – Диаграмма состояния системы Al-B [129]

Таблица 3.8 – Скорость и температура горения смесей $Ti_{губ} - B_4C_{ш}$ и $Al_{вт} - B_2O_3$ стехиометрического состава ($\Pi=65-70\%$).

№ п/п	Состав шихты	Размер частиц, менее, мкм	Среда	Расчётный состав продукта	Адиабат. температура горения, °С	Реальная температура горения, °С	Скорость синтеза см/сек
1	Карбид бора (шламы) 27,7 % Титановая губка (счистка с реторт) 72,3 %	100 2000	Аргон 0,1 МПа	$2TiB_2 \cdot TiC$	2880	2527	3,3
2	Борный ангидрид 42,2 % Алюминий вторичный 57,8%	100 200	Аргон 0,1 МПа	$AlB_2 \cdot Al_2O_3$	2030	1825	0,4

По характеру макроструктуры синтезированных образцов, можно судить о том, что горение смесей обоих составов протекает в автоколебательном режиме, подтверждением чего является слоистая структура их продуктов: у состава №1 ($Ti_{губ} - B_4C_{ш}$) она плавная и высокопористая, а у состава №2 ($Al_{вт} - B_2O_3$) – спеченная и без видимых пор (рис. 3.41). Проведённый рентгенофазовый анализ образцов показал, что основными составляющими состава № 1 являются соединения боридов титана и карбид титана, %мас.: 57 TiB_2 , 24 TiC , 12 TiB , а состав № 2 включает оксид алюминия (70,5%), диборид алюминия (14%), элементарный бор (5,5%) и свободный алюминий (4,5%).

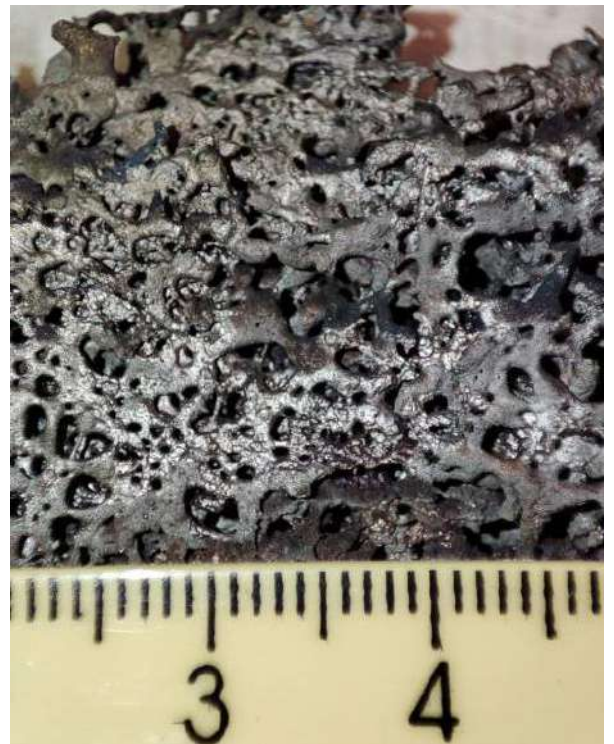


Рисунок 3.40 – Характер макроструктуры продукта синтеза смеси $Ti_{губ} - B_4C_{ш}$ (поперечное сечение образца)

Установлена зависимость скорости синтеза исследуемых смесей от соотношения исходных компонентов (рис. 3.42). Максимум скорости горения ожидаемо приходится на стехиометрические составы смесей: 3,3 см/с для состава, %мас.: $72Ti_{губ} - 28B_4C_{ш}$ и 0,4 см/с для состава, %мас.: $58Al_{вт} - 42B_2O_3$. При

изменении соотношения исходных компонентов скорость горения обоих составов снижается и в определённый момент горение становится невозможным.

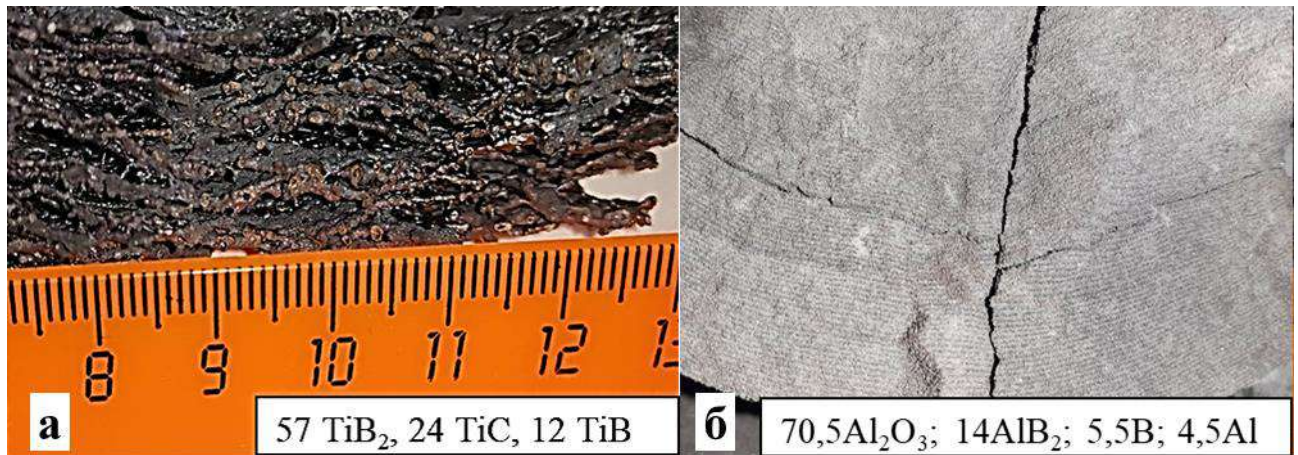


Рисунок 3.41 – Характер макроструктуры (продольное сечение образцов) и фазовый состав (%масс.) продуктов синтеза смесей $Al_{вт} - B_2O_3$ (а) и $Ti_{губ} - B_4C_{ш}$ (б)

Для смеси №1 ($Ti_{губ} - B_4C_{ш}$) предел горения наступает при уменьшении концентрации B_4C менее 14%, а также при увеличении его концентрации более 48%. Для смеси №2 ($Al_{вт} - B_2O_3$) интервал устойчивого горения (без недогорания шихтовой смеси) составляет 32-61% B_2O_3 .

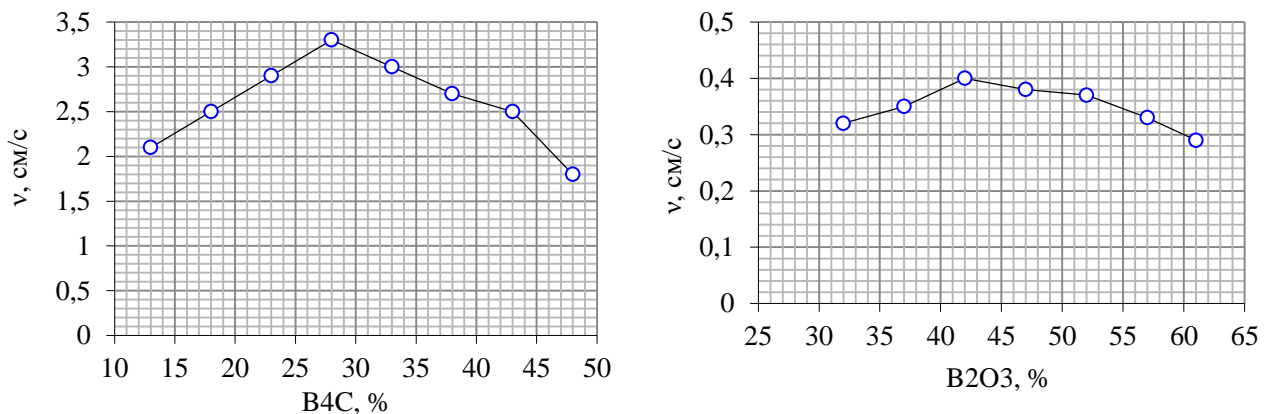


Рисунок 3.42 – Зависимость скорости СВ-синтеза смесей $Ti_{губ} - B_4C_{ш}$ (слева) и $Al_{вт} - B_2O_3$ (справа) от соотношения исходных компонентов

Проведены исследования зависимости пористости исходных образцов на скорость горения экспериментальных смесей (рис. 3.43). Как видно из представленных зависимостей они имеют одинаковый характер для обеих систем. При уплотнении исходной шихты скорость горения первоначально растёт, что

объясняется улучшением контакта между реагирующими компонентами и улучшением теплопередачи от сгоревших слоёв продукта. Пик скорости горения (4,20 и 0,54 см/с) наблюдается соответственно при пористости шихты состава 1 ($Ti_{губ} - B_4C_{ш}$) равной 49 % и $\Pi=59$ % состава 2 ($Al_{вт} - B_2O_3$). Дальнейшее уплотнение шихты исходных образцов приводит к снижению скорости синтеза, что вероятно вызвано опережающим ростом теплопотерь из очага горения. С точки зрения технологии производства целесообразно использовать образцы насыпной плотности с целью исключения дополнительной операции формования. В то же время для обеспечения наивысшей производительности продуктообразования необходимо обеспечивать пористость исходной шихты обоих составов в пределах 50-60 %.

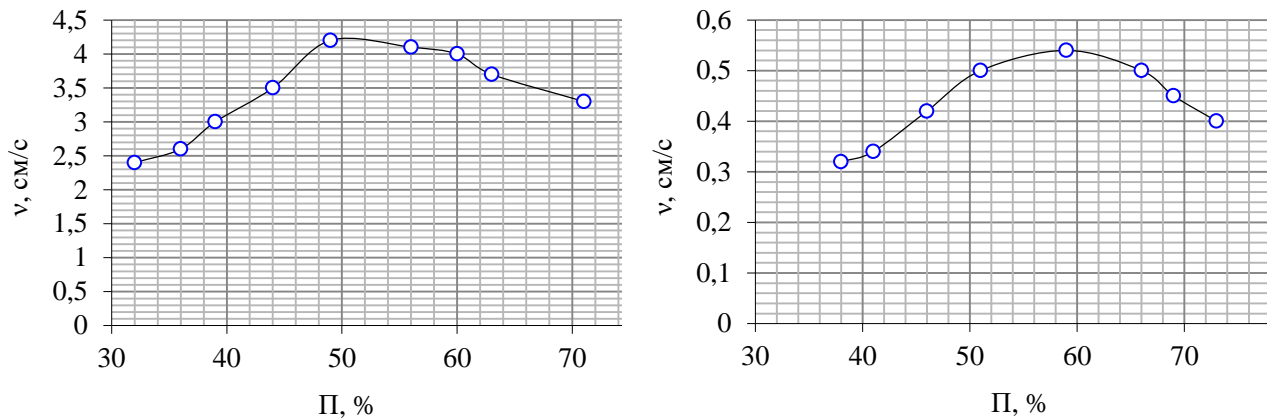


Рисунок 51 – Зависимость скорости СВ-синтеза смесей $Ti_{губ} - B_4C_{ш}$ (слева) и $Al_{вт} - B_2O_3$ (справа) от пористости исходных образцов

В результате проведенных экспериментов показана возможность получения в режиме безгазового горения композиционных борсодержащих материалов-антиоксидантов при использовании в качестве шихтовых материалов шламов карбида бора, некондиционной титановой гибки, вторичного алюминия и борного ангидрида. В табл. 3.9 представлены варианты композиций новых антиоксидантов. Определены условия их получения СВС методом и требования к исходным материалам. Установлены пределы горения систем $Ti_{губ} - B_4C_{ш}$ и $Al_{вт} - B_2O_3$. Проведены лабораторные испытания синтезированных материалов составов №1 и №3 (табл. 3.9) в качестве антиоксидантов периклазуглеродистых огнеупоров, используемых для футеровки шлакового пояса сталеразливочных

ковшей. Результаты исследований представлены в Главе 6.

Таблица 3.9 – Композиции новых борсодержащих антиоксидантов и условия их получения в режиме горения.

№ п/п	Исходное сырьё	Соотнош. компонентов, %	Состав продукта, %	Адиабат темп. горения, °С	Факт. темп. горения, °С	Размер частиц, менее мкм	Скор. синтеза, см/сек	Среда
1	Карбид бора (шламы) Титан (счистка с реторт)	27,7 72,3	Ti 69,3 B 19,7 C 6,0	2880	2527	100 2000	3,3	Аргон
2	Борный ангидрид Алюминий вторичный	42,4 57,6	B 13,4 O* 34,0 Al 52,6	2030	1825	100 200	0,4	Аргон
3	Борный ангидрид Алюминий вторичный	55,8 44,2	B 14,5 O* 34,5 Al 37,0 N**14,0	3195	2610	100 200	0,6	Азот
4	Карбид бора (шламы) Алюминий вторичный	53,6 46,4		1977	Горения нет	100 200	-	Аргон
5	Титан (счистка с реторт) Борный ангидрид	65,2 34,8	Ti 61,0 B 16,5 O*** 11,9	2601	2288	2000 100	0,8	Аргон

*в виде Al_2O_3 ; **преимущественно в виде BN; ***в виде TiO_2

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. В результате проведенных лабораторных и опытно-промышленных экспериментов показана возможность получения композиционных материалов на основе нитридов и боридов при утилизации СВС методом дисперсных ферросплавов и других некондиционных материалов, таких как шламы карбида бора и счистка с реторт титановой губки.

2. Показана возможность получения азотированных сплавов: ферросиликохрома, низкоуглеродистого феррохрома, ферросилиция, ферросиликомарганца и феррованадия путём переработки в режиме фильтрационного горения аспирационных пылей и отсевов указанных ферросплавов. Установлены условия реализации СВ-синтеза и основные закономерности нитридообразования материалов.

3. Впервые установлена возможность азотирования крупнодисперсных порошков низкоуглеродистого феррохрома (до 400мкм) в режиме спутного горения, с получением слитков нитрида феррохрома массой до 120 кг. Теоретически обоснован и экспериментально подтверждён необходимый расход реагирующего газа (~7,5 л/с) для осуществления такого процесса в опытно-промышленном проточном СВС-реакторе объёмом 0,05 м³.
4. Установлена возможность получения композиционных борсодержащих антиоксидантов путём реализации безгазового СВ-синтеза в системах Ti – В₄С и Al – В₂О₃ при использовании в качестве шихтовых материалов шламов карбида бора, некондиционной титановой губки, вторичного алюминия и борного ангидрида. Определены условия для осуществления СВ-синтеза в данных системах и выявлены закономерности их горения.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ПРОМЫШЛЕННОЙ СВС-ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ ДИСПЕРСНЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ И СОЗДАНИЕ НА ЕЁ ОСНОВЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЛИНИИ В УСЛОВИЯХ ООО «НТПФ “ЭТАЛОН”»

Результаты теоретических исследований и экспериментов, проведённых в лабораторных условиях, стали основой для разработки промышленной СВС-технологии утилизации мелкодисперсных ферросплавов и создания на её основе специализированной технологической линии в условиях Научно-технической производственной фирмы «Эталон» (г. Магнитогорск). Мощности созданной технологической линии позволяют ежемесячно перерабатывать до 300 т. циклонных пылей и отсевов ферросплавов методом фильтрационного и безгазового СВ-синтеза, с получением товарной продукции в виде композиционных материалов на основе нитридов и боридов для огнеупорного и сталеплавильного производств.

4.1 Технология изготовления композиционных СВС-материалов в условиях ООО «НТПФ “ЭТАЛОН”»

Разработанная промышленная СВС-технология утилизации мелкодисперсных ферросплавов реализована в цехе по производству композиционных материалов НТПФ «Эталон» (Цех №2), который включает следующие структурные подразделения (рис. 4.1): склад сырья, отделения подготовки шихты, реакторные отделения с системами для охлаждения реакторов и подготовки рабочей среды в реакторах, участок разделки спеков, дробильно-помольное отделение (ДПО), лаборатория контроля качества сырьевых и готовых материалов и склад готовой продукции. Участки расположены таким образом, чтобы обеспечить оптимальную схему грузопотоков с учётом наличия кранового оборудования.

Склады сырья и готовой продукции оснащены электрическими кран-балками с напольным управлением грузоподъёмностью до 5 т. Сырьё в виде некондиционных мелкодисперсных ферросплавов поступает для переработки в

закрытых мягких контейнерах типа «биг-бэг» массой до 2 т. или стандартных металлических барабанах объёмом массой до 0,5 т. В табл. 4.1 представлены наименования исходных материалов и продуктов их переработки.

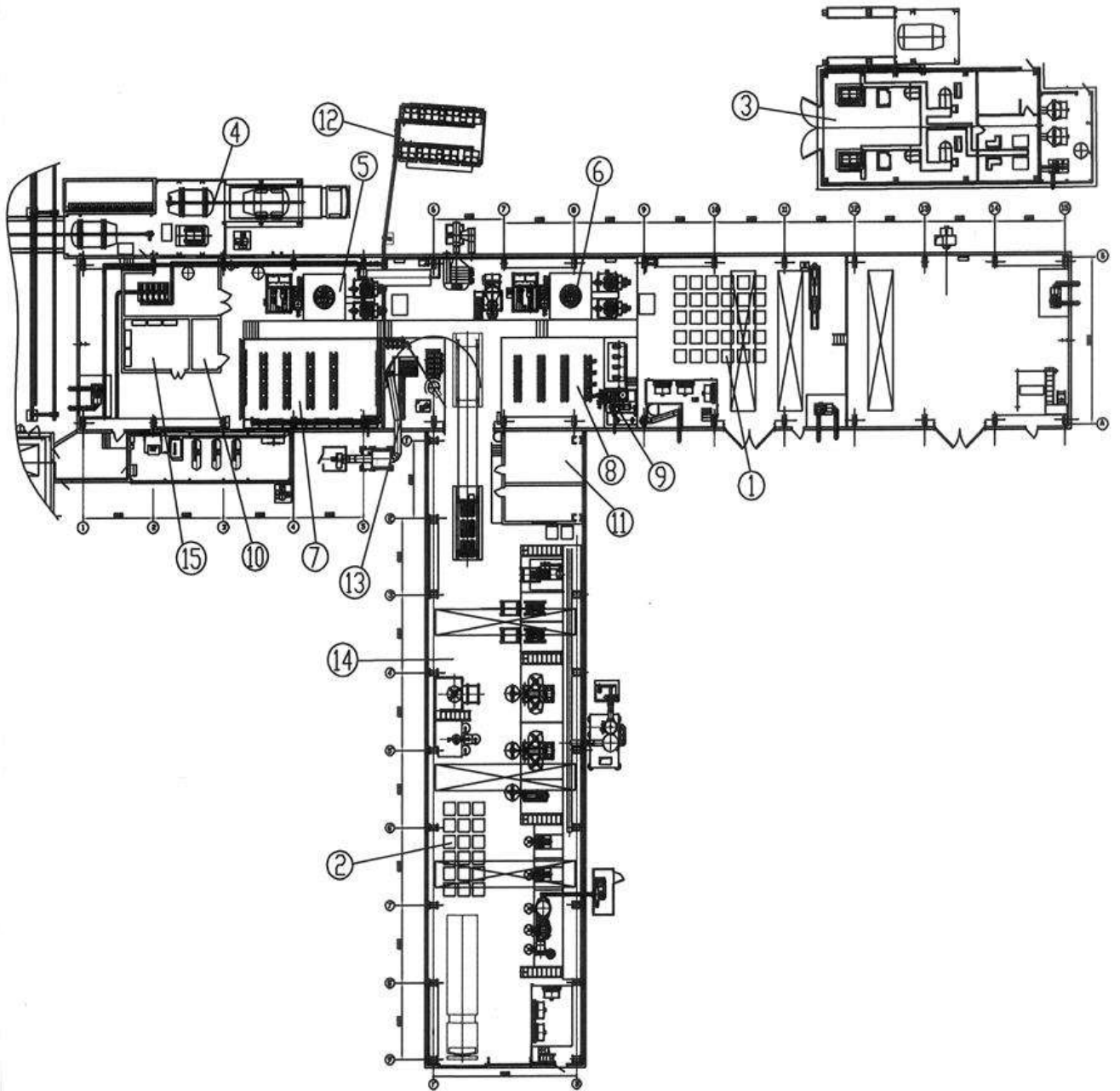


Рисунок 4.1 – План цеха по производству композиционных материалов ООО «НТПФ «ЭТАЛОН»» (1 – склад сырья; 2 – склад готовой продукции; 3 – азотно-кислородная станция; 4 – Станция газификации и компримирования жидкого азота; 5 и 6 – участки подготовки шихты №1 и №2; 7 и 8 – реакторные отделения №1 и №2; 9 – вакуумная насосная станция СВС-реакторов; 10 и 11 – пульты управления №1 и №2; 12 – градирня; 13 – участок разделки спёков; 14 – дробильно-помольное отделение; 15 – лаборатория контроля качества.

Таблица 4.1 – Сырьевые материалы и продукты их СВС-утилизации, выпускаемые НТПФ «Эталон»

№ п/п	Наименование исходного материала	Тип исходного материала	Тип СВС-процесса	Продукт переработки	Применение продукта
1	Ферросилико-марганец МнС 12 – МнС 22	Циклонная пыль (ПУД); отсевы	Фильтрационный	Нитрид ферросилико-марганца	Сталеплавильное производство
2	Ферросилиций ФС 45 - ФС 90	Циклонная пыль (ПУД); отсевы	Фильтрационный	Нитрид кремния на ферросилицидной связке	Огнеупорное и сталеплавильное производство
3	Ферросиликохром ФХС40 – ФХС48	Циклонная пыль (ПУД); отсевы	Фильтрационный	Азотированный ферросиликохром	Сталеплавильное и литейное производство
4	Феррохром низкоуглеродистый ФХ 003 – ФХ 010	Отсевы	Спутный	Азотированный феррохром	Сталеплавильное и литейное производство
5	Феррованадий ФВд 50 – ФВд 80	Отсевы	Фильтрационный	Нитрид феррованадия	Сталеплавильное и литейное производство
6	Ферробор ФБ 12 – ФБ 20; Титан губчатый	Отсевы; считка с реторт	Спутный	Борид ферротитана	Сталеплавильное производство
7	Алюминий АПВ Борный ангидрид	Продукты вторичной переработки	Эстафетный	Композиционный материал на основе нитрида бора	Огнеупорное производство; Производство антипригарных покрытий
8	Титан губчатый Карбид бора	считка с реторт; шлам	Безгазовый	Композиционный материал на основе диборида титана	Огнеупорное производство; производство шлиф. инструмента
9	Кремний технический	Циклонная пыль (ПУД)	Фильтрационный	Нитрид кремния (β - Si_3N_4)	Огнеупорное производство, производство керамики и шлиф. инструмента
10	Рез титана	Циклонная пыль	Фильтрационный	Оксинитрид титана	Гидроабразивная резка металла, производство шлиф. инструмента

Циклонные ферросплавные пыли и другие порошкообразные некондиционные материалы после приемки и входного контроля поступают на участок шихтоподготовки. Отсевы ферросплавов подвергают предварительному

доизмельчению и рассеву в дробильно-помольном отделении (ДПО) которое включает следующие единицы оборудования:

- щековые дробилки ДЩ-360х400 и ДЩ-160х240;
- шаровая и вибрационные мельницы ССМ 6008 и ВМ-500;
- конусно-инерционные дробилки КИД-300А;
- каскадно-гравитационный классификатор;
- вибросито ВС 600 и виброгрохот Эталон 1М.

Технические характеристики оборудования представлены в табл. 4.2.

Таблица 4.2 – Технические характеристики оборудования дробильно-помольного комплекса

Наименование оборудования	Потребляемая мощность, кВт	Размер загружаемых кусков, мм	Размер кусков (частиц) на выходе, мм	Производительность, т/час	Кол-во единиц, шт
Щековая дробилка ДЩ 360×400	35	50-300	0-100	2,5-5,0	1
Щековая дробилка ДЩ 160×240	15	0-100	0-20	0,8-1,5	2
Вибрационная мельница ВМ 500	55	0-20	0-0,3	0,4-1,5	3
Шаровая мельница ССМ 6008А	18,5	0-20	0-0,3	0,2-1,2	1
Вибросито ВС 600	3	0-5	-2,0 -0,3 и др.	0,1-0,5	1
Виброгрохот «Эталон 1М»	7,5	0-100	5-50 10-80 и др.	0,5-1,2	1
Каскадно-гравитационный классификатор	15	0-5	0,05-2,5	0,1-0,5	1

Комплекс оборудования ДПО задействован главным образом для переработки спеков готовой продукции. В зависимости от требований к фракционному составу продукта процесс измельчения осуществляется в следующем порядке:

- крупное дробление до размеров куска не более 100 мм на «большой» щековой

дробилке ДЩ 360×400 и среднее дробление до кусков размером 0-20 мм на щековых дробилках ДЩ 160×240;

- тонкое дробление до частиц менее 5 мм на конусных инерционных дробилках КИД-300А;

- помол до фракции 0-0,3 мм на шаровой СМ 6008А и вибрационных ВМ-500 мельницах;

- грохочение материалов для выделения кусковых фракций: 5-50 мм, 10-60 мм и др. на виброгрохоте «Эталон 1М»;

- рассев материалов для выделения порошков узких фракций: 0,1-0,5; 0,3-2,5мм и др. на вибросите ВС 600 и каскадно-гравитационном классификаторе.

Оборудование ДПО, за исключением дробилок КИД-300А и шаровой мельницы СМ 6008А, было спроектировано и изготовлено в условиях НТПФ «Эталон». Конструкция щековых дробилок (рис. 4.2) не отличается от обычно принятой для этих агрегатов схемы. В то же время они имеют высокую надёжность и позволяют гарантированно получать продукт требуемого фракционного состава.

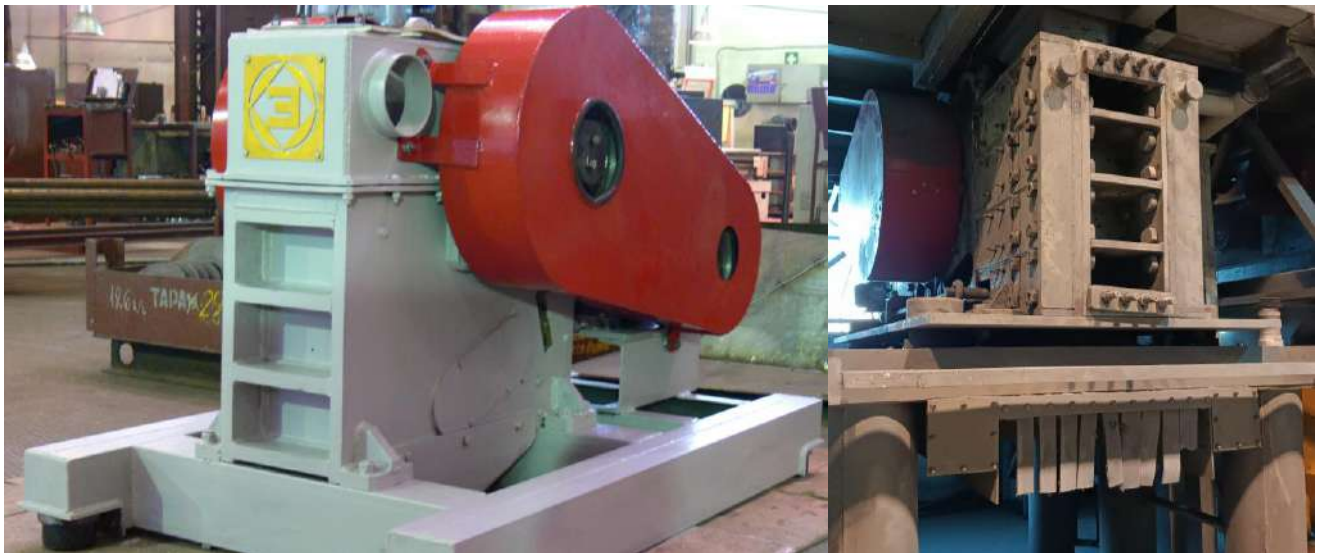


Рисунок 4.2 – Щековые дробилки ДЩ 160×240 (слева) и ДЩ 360×400 (справа)

Большого внимания заслуживают вибрационные мельницы и каскадно-гравитационный классификатор. Общий вид вибрационной мельницы ВМ-500 представлен на рис. 4.3. В её конструкцию входят три помольные камеры суммарным объемом 0,5 м³, заполненные металлическими стержнями в качестве мелющих тел и вибровозбудитель, основным элементом которого является

эксцентриковый вал, вращающийся в камере, заполненной маслом. Вращение эксцентрику передается от электродвигателя через эластичную муфту. Помольные камеры и вибровозбудитель стальными щековинами объединены в один блок, установленный на мощные пружины, опирающиеся на станину с резиновыми виброгасителями.

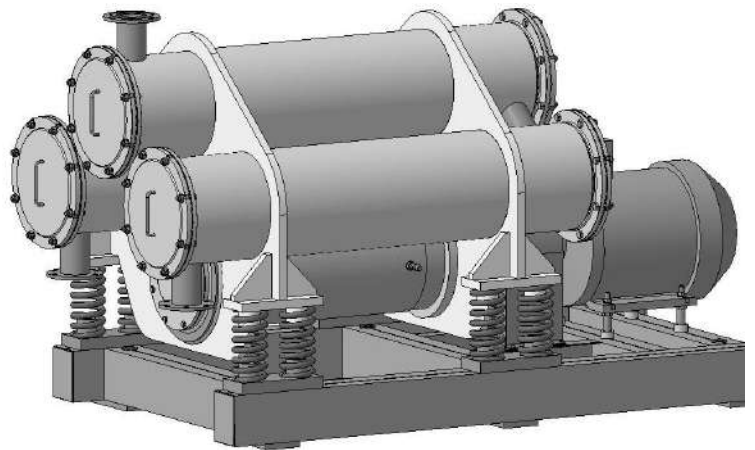


Рисунок 4.3 – Вибрационная мельница VM-500

Такая конструкция позволяет передавать вибрацию от вибровозбудителя к помольным камерам и мелющим телам, и таким образом производить эффективное измельчение материалов. Требуемый фракционный состав продукта достигается варьированием продолжительности цикла помола, в зависимости от прочностных свойств исходного материала. Для получения порошков узкофракционного диапазона используется каскадно-гравитационный классификатор (рис. 4.4). Основные узлы классификатора: приемная воронка со шнековым питателем, корпус двухкаскадного зигзагообразного классификатора, центробежный сепаратор, блок групповых циклонов, блок тканевых фильтров и вытяжной вентилятор с воздухопроводом и дросселем. Разделение материала по фракциям осуществляется встречным потоком воздуха при пониженном давлении. Исходный материал при помощи шнекового питателя подается в корпус зигзагообразного классификатора, включающего в себя каскады среднего и крупного отсева. Мелкие и средние частицы потоком воздуха выносятся в лабиринт к центробежному сепаратору, а крупные частицы материала ссыпаются через каскад крупного отсева и накапливаются в приемном бункере. Пылевидная

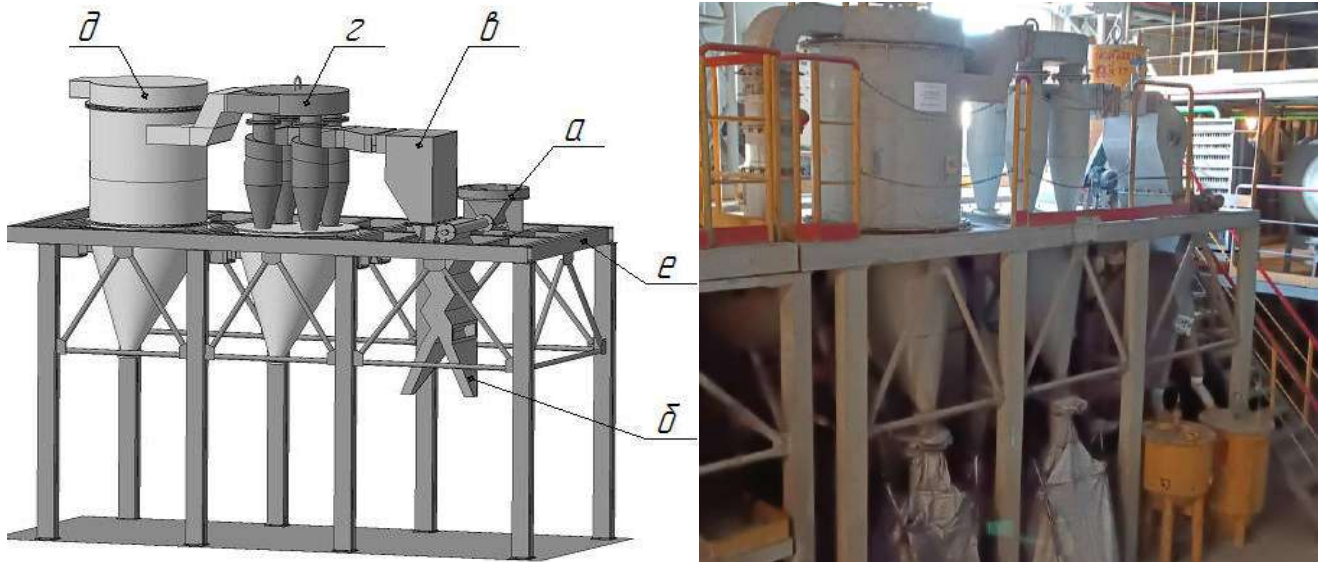


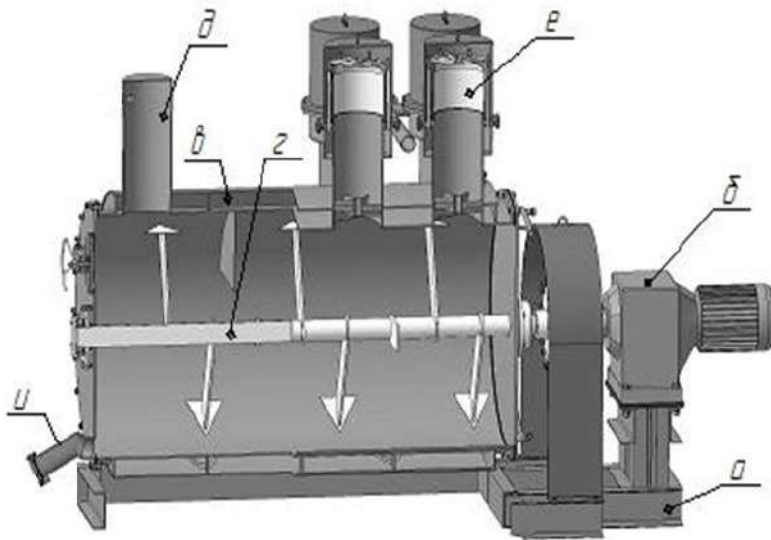
Рисунок 4.4 – Каскадно-гравитационный классификатор:

а) приемная воронка со шнековым питателем; б) корпус двухкаскадного зигзагообразного классификатора; в) центробежный сепаратор; г) блок групповых циклонов; д) блок тканевых фильтров; е) постамент.

фракция, пройдя через центробежный сепаратор, попадает в систему ее улавливания – групповой циклон и далее в блок тканевых рукавных фильтров. Фракционированный продукт выносится центробежным сепаратором в каскад среднего отсева и далее поступает и накапливается в приемный бункер.

Подготовленные к синтезу сырьевые материалы поступают на участок подготовки шихты. Гранулометрический состав материалов, для различных типов СВС-процессов, обычно ограничен верхним значением 0,1-0,5 мм. С целью исключения их пыления предусмотрена система пневмотранспорта для осуществления следующих технологических операций:

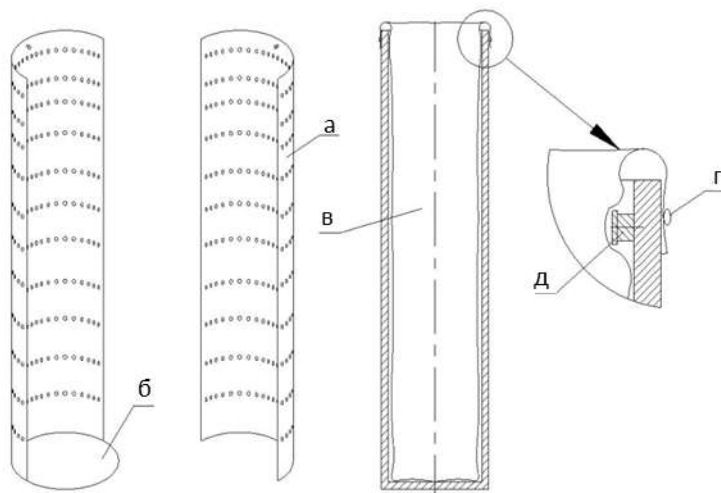
- загрузку сырья в смесители, где производится сушка и перемешивание шихтовых материалов;
 - перегрузку подготовленной шихты в реакционные тигли, предназначенные для ее транспортировки к СВС-реакторам и последующего проведения СВС-процесса.
- Для подготовки шихтовых смесей используются специально сконструированные лопастные смесители объемом по 3,5 м³ (рис. 4.5). Корпус такого смесителя оснащен обогреваемой водяной рубашкой. Тепло от стенки смесителя передается шихтовым материалам, и во время перемешивания осуществляется их сушка.



- а) рама;
- б) привод;
- в) корпус с обогреваемой водной рубашкой;
- г) вал с лопастями;
- д) загрузочный патрубок;
- е) блок фильтров;
- и) патрубок выгрузки.

Рисунок 4.5 – Смеситель лопастной с обогреваемым корпусом

Конечная влажность готовой шихты составляет не более 0,5 %. По окончании перемешивания готовая шихта из смесителя загружается в сборные перфорированные реакционные тигли (корзины) (рис. 4.6). Боковая перфорация корзин обеспечивает свободный доступ реакционного газа к фронту в процессе горения.



- а – корпус тигля;
- б – дно;
- в – тканевый фильтр;
- г – металлическое кольцо;
- д – цапфы.

Рисунок 4.6 – Устройство реакционного тигля

Для перегрузки готовой шихты из смесителя в реакционные тигли используется система загрузки револьверного типа (рис. 4.7). Основной ее частью является вращающийся барабан с шестью загрузочными емкостями, куда и помещаются корзины. Загрузка корзин производится поочередно. Загрузочная емкость с

помещенной в нее корзиной плотно закрывается крышкой с всасывающим рукавом, по которому и производится транспортировка шихты из смесителя в реакционную корзину. В процессе перегрузки загрузочная емкость находится под контролируемым разрежением, чем достигается требуемая пористость шихты в тиглях.

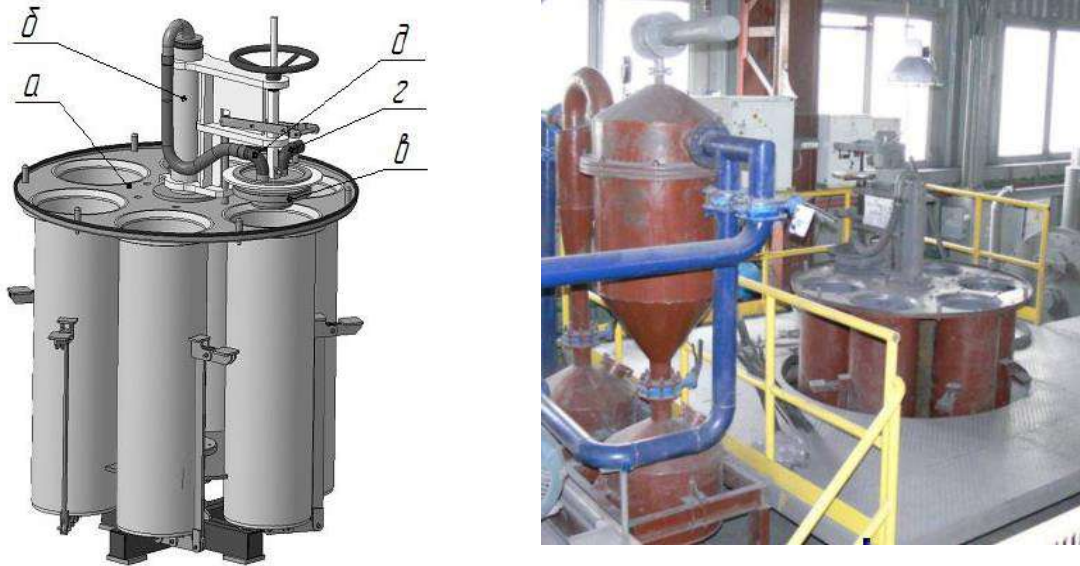


Рисунок 4.7 – Система загрузки револьверного типа

а) блок загрузочных емкостей; б) стойка-вакуумпровод; в) крышка с приводом; г) загрузочный патрубок; д) патрубок откачки воздуха.

После загрузки шихты в корзину она транспортируется в реакторное отделение (РО №1 или РО №2) и помещается в один из СВС-реакторов (рис. 4.8) для проведения синтеза.



Рисунок 4.8 – Реакторное отделение №1

В зависимости от требуемых условий СВ-синтеза используется один из двух типов реакторов – традиционный (рис. 4.9) или проточный (рис. 3.4). Главным отличием последнего является возможность проведения СВ-синтеза в токе реагирующего или инертного газов. При организации и проведении СВС-процесса в спутном потоке газов могут достигаться температуры горения выше адиабатических (т.н. сверхадиабатический разогрев), что позволяет получать продукты с низким тепловым эффектом образования, которые невозможно синтезировать в традиционном СВС-реакторе.

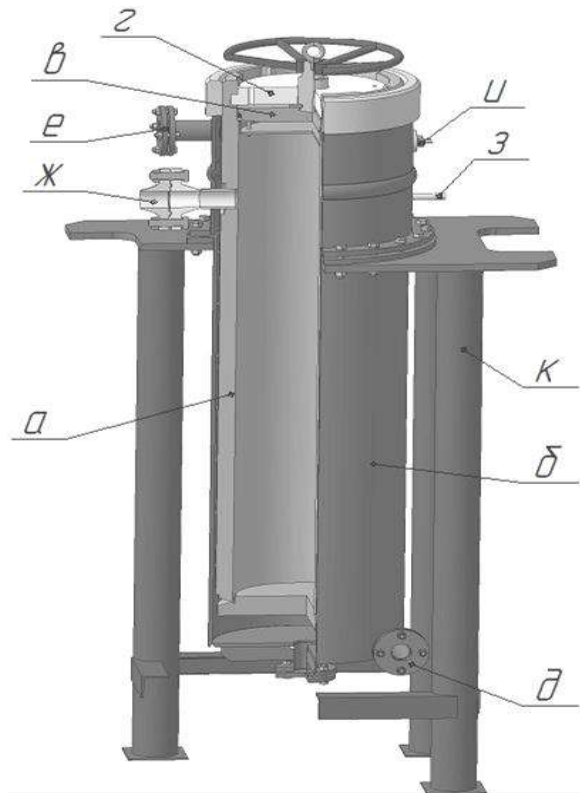


Рисунок 4.9 – Устройство и внешний вид СВС-реактора объёмом 0,15 м³

а) гильза; б) кожух водяного охлаждения; в) крышка с теплоотражателем; г) упор; д) подвод воды; е) отвод воды; ж) подвод азота; з) отвод азота; и) электрозапальное устройство; к) стойка.

Оба типа СВС-реакторов имеют водоохлаждаемый корпус и способны выдерживать высокую температуру и давление СВС-процесса (до 15 МПа). Герметизация реактора осуществляется при помощи специальной крышки, защищенной от воздействия высоких температур теплоотражателем и диском из теплоизоляционного материала. Запуск СВС процесса в реакторе производится с

помощью электрозапального устройства и специального запального состава. Контроль и управление процессом синтеза осуществляется с пультов управления, которые оборудованы следующими системами: сигнализации, инициирования и управления технологическим процессом, контроля и фиксации технологических параметров: температуры и расхода охлаждающей воды, давления в реакторах и подпитывающих реципиентах и др.

Охлаждение реакторов осуществляется умягчённой водой по замкнутой системе, основными элементами которой являются водонапорная башня, установка умягчения воды, насосная станция, демпферная емкость, узел регулирования, сухая градирня и два блока узлов теплообмена, расположенных в реакторном и дробильно-помольном отделениях цеха. Снижение температуры воды, отводимой от работающих реакторов, в летнее время осуществляется в «сухой градирне», расположенной за зданием цеха и представляющей собой комплекс из трубчатых теплообменников, по которым циркулирует горячая вода. Теплообменники с помощью вентиляторов обдуваются мощным потоком уличного воздуха. Включение определенного количества теплообменников в работу определяется автоматикой в зависимости от температуры поступающей воды. Охлажденная вода далее поступает обратно в систему охлаждения реакторов. Градирня эксплуатируется при температуре окружающего воздуха не менее $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$. На зимний период проводится ее консервация. Охлаждение воды в этот период осуществляется двумя узлами теплообмена в виде группы односекционных калориферов, расположенных в реакторном и дробильно-помольном отделениях. Тёплый воздух из калориферов поступает в цех для обеспечения отопительной нагрузки.

Технологические газы в реакторы подаются из криогенного отделения, которое включает три криогенные ёмкости ТРЖК 5М объёмом по 5 м^3 , две газификационные установки атмосферного типа, систему реципиентов общим объёмом 6 м^3 и систему редуцирования. Для обеспечения потребностей цеха азотом имеется собственная азотно-кислородная станция (рис. 4.10), включающая две установки разделения воздуха «АжКж 0,06» производительностью по $60\text{ м}^3/\text{ч}$

азота (или кислорода) чистотой 99,9 %. Газы для синтеза (азот и аргон) могут также доставляться от сторонних производителей в ёмкостях ТРЖК 5М в сжиженном виде. После газификации они поступают в реактора через узел редуцирования по общей системе трубопроводов. Для получения ряда продуктов в реакторах создают вакуум до 10 мбар. Использование вакуума вместо газовой среды позволяет синтезировать продукты повышенной чистоты, что достигается самоочисткой материалов от примесей в процессе СВ-синтеза. Система вакуумирования реакторов включает вакуумные насосы водокольцевого и пластинчатого типа, общий вакуумный коллектор с арматурой, блок очистки воздуха с циклоном и блоком тканевых фильтров.



Рисунок 4.10 – Установка разделения воздуха «АжКж 0,06» №1 в составе азото-кислородной станции

Полный цикл синтеза в реакторах, включая охлаждение готового продукта длится, в зависимости от материала, от трёх до пяти часов, после чего реакционные корзины с продуктом извлекаются и производится их разделка на отдельном участке, оборудованном приемным столом, системой аспирации, кантователем корзин с пневмоприводом и консольно-поворотным краном. После разделки спеки укладываются в коробки и затем транспортируются на

передаточной телеге в дробильно-помольное отделение, где проводится их измельчение и фракционирование до требуемой крупности (рис. 4.11). Для изготовления кусковой фракции продукта используются щековые дробилки ДЩ 160×240, ДЩ 360×400 и виброхрот «Эталон 1М». Образующиеся отсевы утилизируют путём добавления в исходную шихту, в связи с чем потери продукта при переработке спеков практически отсутствуют. Для получения тонкодисперсных порошков материалов дополнительно задействуют шаровую (СМ-6008А) и вибрационные (ВМ-500) мельницы. Порошки для производства порошковой проволоки получают мелким дроблением полупродукта со средних щековых дробилок на КИД-300 с последующей классификацией на вибросите ВС-600 и/или каскадно-гравитационном классификаторе. Готовые продукты затаривают в мягкие контейнеры «биг-бэг» или стальные барабаны и после паспортизации передают на склад готовой продукции.

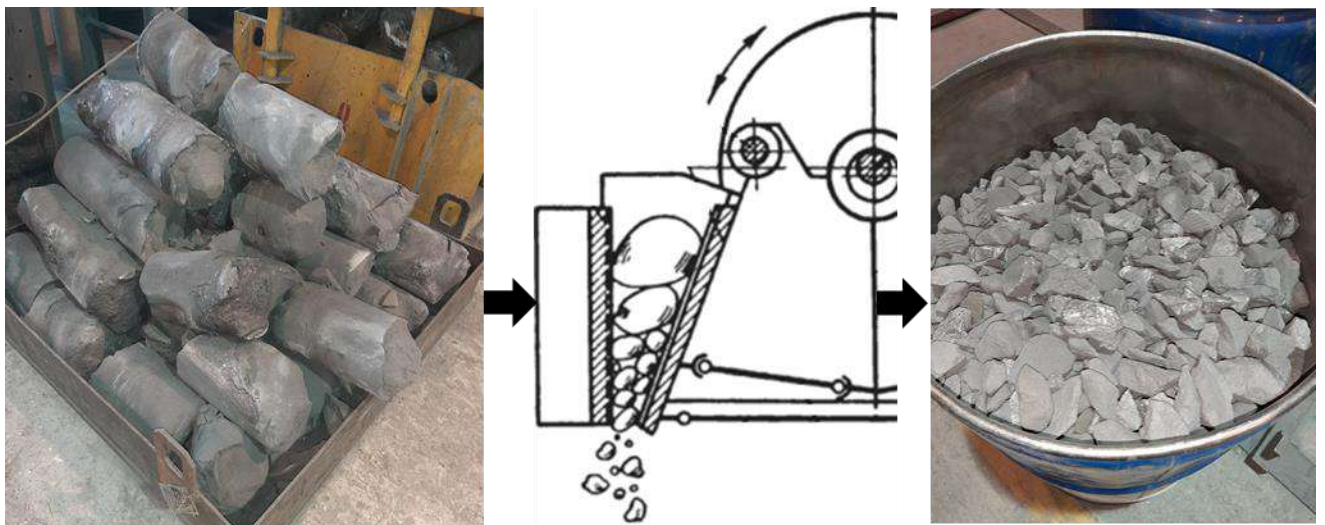


Рисунок 4.11 – Внешний вид спеков после синтеза (Ø 250мм – слева) и после их измельчения и фракционирования (справа)

Контроль качества продукции осуществляют в аналитической лаборатории. Влажность материалов определяют при помощи автоматического анализатора ОНАУС МВ-45, а гранулометрический состав – с помощью ситового анализатора «Литмашприбор». Химический состав сырья и продуктов контролируют путём проведения их последовательного анализа на анализаторе углерода и серы LECO CS-230, анализаторе азота, кислорода и водорода LECO TCH-600 и

рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL Advant'X. Для пробоподготовки материалов используют вибромельницу с твёрдосплавной гарнитурой Herzog HSM 200 и гидравлический пресс Herzog НТР 40.

4.2 Технологическая линия по СВС-переработке дисперсных ферросплавов в композиционные азот и борсодержащие легирующие и огнеупорные материалы

Рассмотрим общую технологическую схему, предложенную для СВС-переработки мелкофракционных ферросплавов в композиционные легирующие и огнеупорные материалы на основе нитридов и боридов (рис. 4.12). Весь процесс включает три стадии:

- подготовка исходных компонентов и реакционной шихты к синтезу;
- синтез в СВС-реакторах в инертной или реагирующей атмосфере;
- переработка слитков (спеков) синтезированного продукта.

Исходные мелкодисперсные ферросплавы и прочие шихтовые материалы после прохождения входного контроля со склада сырья поступают в дробильно-помольное отделение, где проводят их измельчение и классификацию до получения необходимой фракции для процесса СВ-синтеза (в большинстве случаев не более 0,3-0,5 мм). При переработке циклонных пылей ферросплавов они, как правило, напрямую подаются на участок подготовки шихты ввиду отсутствия необходимости их предварительной обработки. Согласно технологической карты осуществляют дозировку компонентов и их загрузку в лопастной смеситель. В процессе приготовления реакционной смеси одновременно осуществляется сушка компонентов, что обеспечивается теплотой от обогреваемой рубашки смесителя. Цикл смешивания длится 30-60 мин., по завершению которого готовая смесь перегружается в реакционные корзины на установке загрузки шихты, которые затем транспортируются при помощи кран-балки в реакторное отделение и устанавливаются в реактора. После установки корзины с шихтой в реактор к электродам укрепляется электроспираль для зажигания шихты. После укрепления спирали и засыпки воспламеняющей смеси

реактор герметизируется. Для очистки рабочего объема реактора осуществляют его вакуумирование. В зависимости от синтезируемого продукта СВС процесс осуществляют в вакууме либо в среде аргона или азота, подаваемых в реактор из реципиентов через узел редуцирования для обеспечения требуемого давления. После проверки и включения системы охлаждения, осуществляется зажигание путем подачи электроимпульса на спираль, от которой сначала загорается воспламеняющая смесь и далее основная шихта. Электроимпульс подается от сети переменного тока через понижающий трансформатор. Рабочий ток 10-20 А, продолжительность нагрева спирали 30-60 с. После зажигания формируется фронт горения, распространяющийся по порошковой шихте сверху вниз практически с постоянной скоростью. Окончание процесса фиксируется по окончанию потребления реагирующего газа или по снижению разницы температур охлаждающей воды на входе и выходе из реактора. После остывания продукта в реакторе до температуры поверхности менее 80-100 °С давление сбрасывается, реактор разгерметизируется и извлекается корзина со спеком. После её распаковки на разделочном столе спёк укладывается в коробку, которая после заполнения транспортируется в дробильно-помольное отделение, где производится измельчение и фракционирование продукта до требуемого фракционного состава. Готовый продукт растаривается в металлические барабаны или мягкие контейнеры «биг-бэг» и после аттестации передаётся на склад готовой продукции.

Рассмотрим более детально предложенную технологическую схему утилизации дисперсных ферросплавов на примере переработки отсевов низкоуглеродистого феррохрома в композиционный нитрид феррохрома, используемый для легирования азотистой нержавеющей стали. Исходный материал марки ФХ 010А подситовой фракции 0-10мм, упакованный в «биг-бэги», поступает со склада сырья в дробильно-помольное отделение, где осуществляют его помол на вибромельнице ВМ-500 и рассев на вибросите ВС600 для выделения годной фракции (-400 мкм). Крупный порошок возвращают на повторный домол.

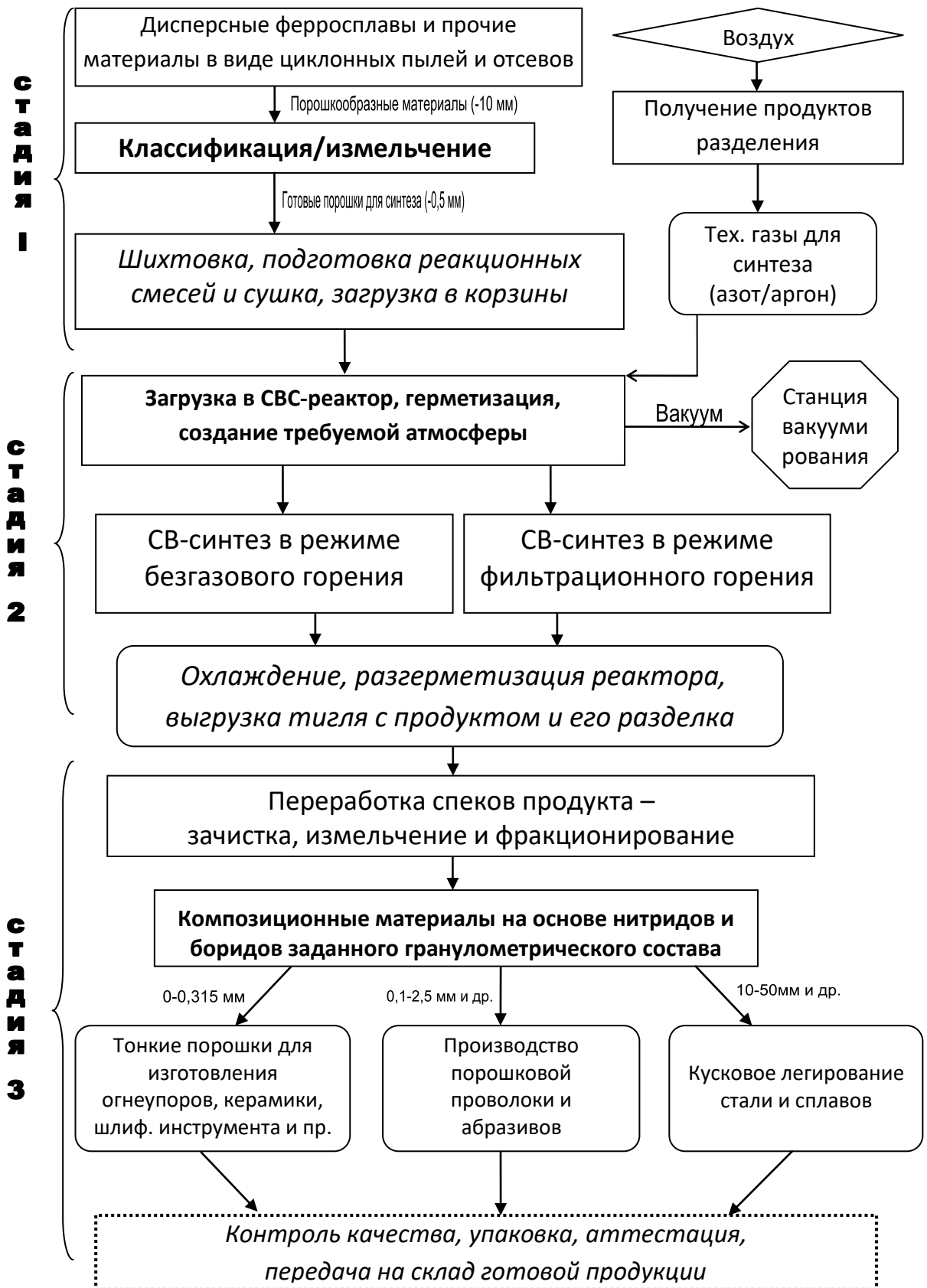


Рисунок 4.12 – Технологическая схема СВС-переработки мелкодисперсных ферросплавов в композиционные огнеупорные и легирующие материалы на основе нитридов и боридов

Подготовленный материал в бункере транспортируется на участок подготовки шихты и загружается в лопастной смеситель, где осуществляется его усреднение и подсушка в течение 30-60 мин. Далее материал посредством пневмотранспорта перегружается в реакционные корзины, которые по мере заполнения перевозят в реакторное отделение и устанавливают в СВС-реактора. Процесс синтеза осуществляют в реакторах проточного типа (конструкция проточного СВС-реактора представлена на рис. 3.4), что позволяет осуществить успешное азотирование крупнодисперсного порошка феррохрома в режиме горения несмотря на напряженный тепловой баланс реагирующей системы. После установки тигля в реактор к электродам закрепляется электроспираль для зажигания воспламеняющего состава и затем реактор герметизируется. Очистку рабочего пространства реактора от воздуха осуществляют вакуумированием рабочего пространства, по завершению которого реактор заполняется азотом требуемого давления. После проверки и включения системы охлаждения реакторов осуществляется зажигание воспламеняющей смеси путем подачи тока на электроспираль. После воспламенения шихты организуют режим продува реакционного тигля спутным потоком реагирующего газа. Необходимый расход продувочного азота устанавливают и корректируют в процессе синтеза путём открытия-закрытия подающего и сбросного вентиля на азотопроводе. Таким образом осуществляется эффективная конвективная теплопередача от верхних сгоревших слоёв продукта к нижним слоям холодной шихты. Управление и контроль за процессом азотирования осуществляют с пульта управления реакторного отделения. По окончании горения и остывания продукта в реакторе подачу азота прекращают и сбрасывают давление. Реактор разгерметизируется после чего извлекается реакционный тигель с азотированным спеком и производится его разделка. Далее спеки укладывают в коробку и транспортируют на передаточной телеге в дробильно-помольное отделение.

На рис. 4.13 представлена технологическая схема переработки спеков нитрида феррохрома, которая справедлива и для других СВС-продуктов, используемых для легирования стали и сплавов. Перед началом дробления

щечковые и конусно-инерционные дробилки очищаются от остатков других материалов во избежание внесения примесей в дробленый продукт. Затем производится настройка технологических зазоров оборудования для получения на выходе требуемой фракции продукта. Спёки нитрида феррохрома последовательно проходят стадии крупного и среднего дробления с получением на выходе фракции 0-50 мм, которая далее подвергается фракционированию на виброгрохоте или мелкому дроблению на конусно-инерционных дробилках. Получаемый в ходе фракционирования товарный кусковой материал (5-50 мм) упаковывается и передаётся на склад готовой продукции. Отсев с виброгрохота и продукт после мелкого дробления проходит стадию классификации на вибросите и каскадно-гравитационном классификаторе с выделением обеспыленного порошка (0,1-2,5 мм) для изготовления порошковой проволоки. Мелкодисперсный материал (0-0,1 мм) возвращают в производство спеков. Циклонную пыль, накапливающуюся в системе аспирации при зачистке и измельчении спеков, также используют в виде добавки к исходной шихте, в результате чего исключаются потери продукта. Технология переработки спеков СВС-материалов огнеупорного применения принципиально не отличается от вышеизложенной схемы. Основным её отличием является исключение стадии фракционирования и мелкого дробления, взамен чего осуществляют помол и классификацию продукта с использованием вибрационных и шаровой мельниц и каскадно-гравитационного классификатора. Тонкоизмельчённый товарный материал (традиционно 0-0,08 мм) для производства огнеупоров, керамики и прочего применения затаривается в мягкие контейнеры и передаётся на склад готовой продукции. Как видно в представленной технологии отсутствуют какие-либо отходы в виде шлаков, шламов и прочих материалов, а также выбросы пыли и вредных газообразных веществ в атмосферу.

В табл. 4.3 представлена полная циклограмма СВС-переработки отсеков низкоуглеродистого феррохрома. Выпуск одной тонны композиционного нитрида феррохрома занимает ~12 ч, при этом задействуются 8 проточных СВС реакторов (средняя масса спека 120 кг).

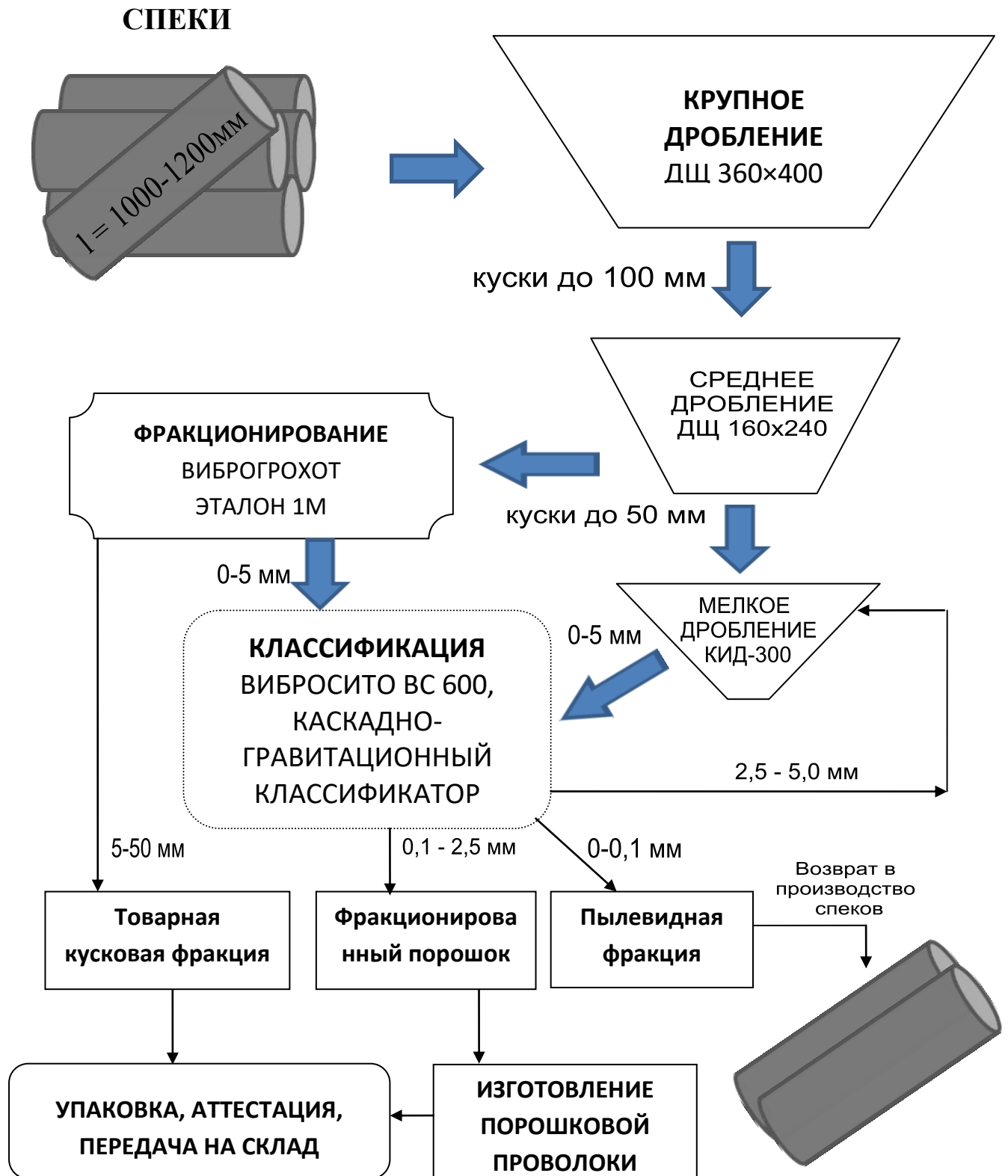


Рисунок 4.13 – Технологическая схема переработки спеков нитрида феррохрома

Организация поточного производства позволяет сократить цикл производства 1 т. продукта до $t_{\text{п}} = 4,3$ ч за счёт параллельной работы на всех участках. Таким образом, при круглосуточной работе персонала ежесуточная

производительность составит:

$$\Pi_{\text{сн}} = \Pi_{\text{с}} \cdot r_{\text{с}} = 1,0 \times 5,6 = 5,6 \text{ т/сут}, \quad (4.1)$$

где: $\Pi_{\text{сн}}$ – суточная производительность при работе восьми проточных реакторов;
 $\Pi_{\text{с}} = 1,0 \text{ т}$ – масса продукта, получаемого за один производственный цикл ($t_{\text{п}} = 4,3 \text{ ч.}$);

$$r_{\text{с}} = 24 \text{ ч}/t_{\text{п}} = 24/4,3 = 5,6 \text{ – количество производственных циклов в сутки.} \quad (4.2)$$

Рассчитанная суточная производительность определяется производительностью СВС-реакторов, т.е. продолжительностью процесса азотирования в реакторе (пп. 6-13 табл. 4.2). Поскольку общее количество проточных реакторов ограничено восьмью единицами, то данная величина является максимальной производительностью. В то же время при потенциальной потребности в увеличении производства количество реакторов может быть увеличено.

Таблица 4.3 – Циклограмма процесса СВС-переработки 1 т отсевов низкоуглеродистого феррохрома в нитрид феррохрома

№ п/п	Наименование операции	Продолжительность, мин
1	Помол и классификация исходного сырья	120
2	Дозировка компонентов и загрузка в смеситель	45
3	Смешивание и сушка	60
4	Загрузка шихты в тигли и их размещение в реакторах	50
6	Установка запального устройства, подсыпка зажигательной смеси и герметизация реактора	60
9	Вакуумирование рабочего пространства реактора	15
10	Заполнение реактора азотом до рабочего давления и инициирование реакции	10
12	Азотирование в режиме спутного горения и остывание продукта в реакторе	130
13	Сброс давления и разгерметизация реактора	45
14	Выгрузка и разделка тигля, зачистка спека	60
15	Измельчение и фракционирование спеков	100
16	Затаривание продукта и передача на склад	30
Общее время цикла		725 (~12 ч)

Для утилизации мелкодисперсных ферросплавов с высоким тепловым эффектом нитридообразования, используются СВС-реактора классической конструкции, суммарное количество которых в первом реакторном отделении составляет 12 единиц. Общая продолжительность азотирования в традиционном и проточном СВС-реакторе практически одинакова. В зависимости от насыпной плотности перерабатываемого материала, масса спека, синтезируемого СВС-реакторе традиционной конструкции объёмом $0,15 \text{ м}^3$ составляет 100-200 кг. При утилизации «легких» сплавов, таких как циклонная пыль ферросилиция вес синтезируемого спека составляет 100-120 кг, при переработке мелкофракционных «тяжёлых» ферросплавов, таких как феррованадий, ферросиликомарганец и ферросиликохром масса спека достигает 160-200 кг. Для расчёта производительности примем усреднённую массу спека 140 кг, тогда за один рабочий цикл ($t_T = 5,2 \text{ ч}$) 12 реакторов произведут $m_T = 1,68 \text{ т}$ продукта. Таким образом, при одновременной работе 12 реакторов суточная производительность составит:

$$P_T = m_T \cdot r_T = 1,68 \times 4,6 = 7,7 \text{ т/сут}, \quad (4.3)$$

где: P_T – суточная производительность при работе 12 реакторов традиционной конструкции объёмом $0,15 \text{ м}^3$;

$m_T = 1,68$ – масса продукта, получаемого за один производственный цикл $t_T = 5,2 \text{ ч}$;

$$r_T = 24 \text{ ч} / t_T = 24 / 5,2 = 4,6 \text{ – количество производственных циклов в сутки} \quad (4.4)$$

Таким образом, при непрерывной круглосуточной работе ежесуточная производительность реакторного отделения, включающего 12 традиционных и 8 проточных реакторов составит:

$$P_{\text{ро}} = P_T + P_{\text{сп}} = 7,7 + 5,6 = 13,3 \text{ т/сут} \quad (4.5)$$

При работе по пятидневной рабочей неделе (22 рабочих дня в месяце) производительность составит 293 т/мес или 3500 т/год.

а. Энергетические затраты СВС-технологии утилизации мелкодисперсных ферросплавов в композиционные огнеупорные и легирующие материалы

Проведём оценочный расчёт удельные энергетических затрат новой технологии утилизации на примере СВС-переработки отсевов низкоуглеродистого феррохрома в композиционный нитрид феррохрома. Чтобы реализовать указанный способ утилизации необходимо осуществить помол и классификацию исходного FeCr-сплава и подготовку исходной шихты, провести азотирование в СВС-реакторах и в заключение изготовить требуемый фракционный состав синтезированного нитрида феррохрома. В соответствии с циклограммой производства (табл. 4.3) было рассчитано время работы оборудования и его энергопотребление. Результаты расчёта представлены в табл. 4.4. Видно, что при общих удельных затратах электроэнергии 566 кВт·ч/т почти половина приходится на получение газообразного азота (46,7 %). Значительную долю в структуре энергопотребления также занимает подготовка исходного порошка феррохрома (18,3 %) и непосредственно процесс его азотирования (19,2 %). В то же время система водоохлаждения реакторов выполнена таким образом, что позволяет утилизировать теплоту СВС-процесса для отопления цеха в холодное время года и получать горячую воду для бытовых нужд. Проведённый оценочный расчёт показал, что при производстве нитрида феррохрома выделяется ~1360 МДж/т теплоты, что позволяет сократить энергопотребление цеха на ~100 кВт·ч. Таким образом, при СВС-переработке отсевов низкоуглеродистого феррохрома в композиционный нитрид феррохрома в проточных СВС реакторах удельные энергозатраты составляют 566 кВт·ч/т, в то же время организация мероприятий по утилизации теплоты СВС-процесса позволяет сэкономить до 100 кВт·ч электроэнергии с каждой тонны выпускаемого продукта. Сравнительные удельные энергозатраты на получение азотированного феррохрома традиционным «печным» способом значительно выше и составляют ~9500 кВт·ч/т [46].

Таблица 4.4 – Удельные затраты электроэнергии для СВС-переработки 1 т отсевов низкоуглеродистого феррохрома в композиционный нитрид феррохрома

Технологическая операция	Используемое оборудование			Расход эл. энергии, КВт·ч/т	Доля в структуре общих затрат эл. энергии, %
	Наименование	Мощность, КВт	Время работы, ч		
Подготовка к синтезу исходного материала	BC 600	15	0,7	10,5	18,3
	BM-500	55	1,4	77,0	
	Аспирация	15	0,75	11,3	
	Грузоподъёмное оборудование	28	0,18	5,0	
	<u>Итого</u>			103,8	
Производство газообразного азота высокого давления	АжКж 006	60,0	4,4	264	46,7
Шихтоподготовка	Вакуумное загрузочное устройство	15	0,5	7,5	4,8
	Лопастной смеситель обогреваемый	25	0,7	17,5	
	Грузоподъёмное оборудование	28	0,1	2,8	
	<u>Итого</u>			27,8	
Азотирование в СВС-реакторах	Система охлаждения	37,5	2,5	93,8	19,2
	Система иницирования реакции	1,1	0,5	0,6	
	Система КИПиА	1,2	10	12,0	
	Грузоподъёмное оборудование	28	0,1	2,8	
	<u>Итого</u>			109	
Разделка, переработка спеков нитрида феррохрома	Разделочное оборудование	15	0,6	9,0	11,0
	Аспирация	15	1,1	16,5	
	ДЩ 360 × 400	35	0,3	10,5	
	ДЩ 160 × 240	15	0,6	9,0	
	Виброгрохот	10	0,5	5,0	
	Грузоподъёмное оборудование	28	0,4	11,2	
	<u>Итого</u>			61,2	
Всего				566	100

4.2.2 Экономическая эффективность СВС-технологии переработки мелкодисперсных ферросплавов в азотированные и композиционные товарные ферросплавы.

Внедрение разработанной СВС-технологии целесообразно на ферросплавных предприятиях для утилизации образующихся ферросплавных пылей и порошкообразных фракций (отсевов, просыпей, счисток и пр.). Экономический эффект образуется в результате производства и реализации на рынке продукции в виде азотированных и композиционных ферросплавов. Такие материалы широко востребованы и за рубежом, к примеру, мировая огнеупорная промышленность ежемесячно потребляет до 5 тыс. тонн нитрида ферросилиция. Проведём экономический эффект разработанной СВС-технологии на примере переработки циклонной пыли ферросиликомарганца (ПУД-МnC17) в композиционный нитрид ферросиликомарганца (FeMnSiN9) в условиях ООО «НТПФ «Эталон»». В табл. 4.5 представлена калькуляция цеховой себестоимости такой переработки. Основными затратами в технологическом переделе являются расходы на основные и вспомогательные материалы, заработанную плату, электроэнергию и отчисления на амортизацию оборудования. При стоимости циклонной пыли ферросиликомарганца 86400 руб./т, без НДС (по ценам октября 2022 г) цеховая себестоимость азотированного ферросиликомарганца составляет 96 487 руб./т. При плановой рентабельности 50 % цена реализации составит 144 731 руб. (без НДС), а маржинальная прибыль – 38 595 руб/т. Таким образом, в случае максимальной загрузки реакторного отделения из 12 реакторов объёмом 0,15 м³ – 170 т/мес. (7,7 т/сут. × 22 раб. дня) ожидаемая маржинальная прибыль составит: $170 \times 38595 = \mathbf{6,56 \text{ млн руб./мес.}}$ Естественно, в случае реализации разработанной СВС-технологии непосредственно на ферросплавном предприятии, себестоимость композиционных материалов, получаемых при утилизации мелкодисперсных ферросплавов, будет существенно ниже ввиду использования собственного сырья. Однако, несмотря на отсутствие своей сырьевой базы, НТПФ «Эталон» за период 2011-2021 гг. в общей сложности было реализовано продукции в виде различных СВС-материалов на основе нитридов, боридов и других тугоплавких

неорганических соединений на общую сумму 1,68 млрд руб., при этом экономический эффект составил более 100 млн руб. (Прил. Б).

Таблица 4.5 – Калькуляция себестоимости получения 1 т нитрида ферросиликомарганца (FeMnSiN₉) при СВС-переработке циклонной пыли ферросиликомарганца (MnС17)*

Наименование статей	Ед. изм.	Энергопотребление	Кол-во	Цена за единицу с НДС	Сумма, руб без НДС
Основные и вспомогательные материалы			на тн		
Пыль ферросиликомарганца MnС17 (ПУД), фр. 0-100мкм	кг		900	86,40	64 800,00
Порошок алюмо-магниевого (ПАМ)	кг		2,50	675,00	1 406,25
Тигли из жаропрочного металла	шт		0,10	18 200,00	1 516,67
Фильтры ФТ-1200	шт		2,00	185,00	308,33
Кольца уплотнительные резиновые	шт		0,50	335,00	139,58
Проволока вольфрамовая 0,5мм	кг		0,02	21 600,00	360,00
Контейнер мягкий для сыпучих продуктов (ТУ 2297-005-40394291-02)	шт		1,00	560,00	466,67
Итого					68 997,50
Затраты электроэнергии					
Реакторное отделение	КВтч	109		7,4	811,0
Дробильно-помольное отделение	КВтч	119		7,4	885,4
Азото-кислородная станция	КВтч	296		7,4	2 202,2
Энергосбережение на отопление и гор. воду	КВтч	-120		7,4	-892,8
Отопление и вентиляция	КВтч	60		7,4	444,0
Итого					3 449,8
Амортизация					3 450,0
Трудовые затраты		Занятость			
Азото-кислородная станция		0,3	3,0		2 180,0
Реакторное отделение		0,3	6,0		5 730,0
Дробильно-помольное отделение		0,3	6,0		3 920,0
АБК		0,5	2,0		5 100,0
ОГЭ и ОГМ		0,3	6,0		3 660,0
Итого					20 590,0
Итого затраты по производству					96 487,3
Цена реализации FeMnSiN ₉					144 730,9
Прибыль от реализации, без учета уплаты налогов					48 243,6
Маржинальная прибыль, руб.					38 594,9

*Цены 2022г.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Разработана промышленная технология утилизации мелкодисперсных ферросплавов методом фильтрационного и безгазового СВ-синтеза. Производственный процесс включает три последовательные стадии: подготовку к синтезу исходных компонентов и реакционной шихты; синтез в СВС-реакторах в среде инертного или реагирующего газа; переработку спеков синтезированного продукта. Новая технология характеризуется отсутствием потерь утилизируемых материалов и является экологически чистой ввиду отсутствия образования шлаков, шламов и прочих отходов, а также выбросов пыли и вредных газов в атмосферу.

2. На базе новой технологии в условиях НТПФ «Эталон» создана технологическая линия по получению композиционных материалов на основе нитридов и боридов. Технологический процесс осуществляется в СВС-реакторах двух типов: классического объёмом $0,15 \text{ м}^3$ и вновь сконструированного проточного объёмом $0,05 \text{ м}^3$, позволяющего проводить СВ-синтез в токе инертного и/или реагирующего газов. Созданная технологическая линия, включающая группу из двенадцати классических и восьми проточных СВС-реакторов, имеет мощность 300 т./мес. Разработанные автором проточные СВС-реакторы позволяют синтезировать продукты с низкой энтальпией образования, недостаточной для реализации традиционного СВС-процесса. В частности на базе таких реакторов освоен выпуск нитрида феррохрома путём азотирования в режиме спутного горения крупнодисперсного порошка феррохрома ($-0,4\text{мм}$) без использования внешних источников энергии. При этом удельные энергетические затраты данной технологии гораздо ниже в сравнении с традиционной технологией синтеза азотированного феррохрома в вакуумных печах сопротивления.

3. Рекомендуется внедрение разработанной СВС-технологии на отечественных ферросплавных предприятиях для утилизации образующихся пылей и отсевов ферросплавов, в особенности циклонных пылей от дробления (ПУД) крупнотоннажных ферросплавов.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕЙ В АО «ЕВРАЗ НТМК» ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НИТРИДА ФЕРРОВАНАДИЯ, СИНТЕЗИРОВАННОГО ИЗ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ FeV-СПЛАВОВ

5.1. Особенности производства и марочный сортамент сталей, микролегированных азотом

Интенсивное развитие техники и технологий выдвигает задачи по повышению свойств традиционных сталей и сплавов и созданию их новых марок с особыми свойствами. Одним из успешных способов улучшения механических и физических свойств сталей является азотное легирование. Однако в традиционных углеродистых сталях массового производства азот, как известно, является вредной примесью ввиду склонности такого металла к «старению» в результате выделения азота из пересыщенного твёрдого раствора. Негативный эффект «старения» металла проявляется также в других сталях: нелегированных, например, автокузовных и низколегированных сталях с твёрдорастворным упрочнением (08Ю, 006IF, 09Г2С, 14Г2, 17Г1С-У и др.). С целью устранения данного явления содержание азота в готовом металле обычно ограничивают уровнем 0,006-0,010 % N (иногда до 0,005 % N), что достигается соответствующими условиями выплавки и ковшевой обработкой металла. Кроме того, используют практику связывания растворённого азота путём обработки расплава микролегирующими элементами: ванадием, титаном, ниобием и алюминием. Такой приём не только устраняет негативное влияние азота, но также может оказывать благотворное влияние на структуру и свойства металла. В частности значительный положительный эффект проявляется при использовании ванадия, что объясняется образованием в металле мелкодисперсных частиц карбонитридов ванадия. Такие частицы выделяются в большом количестве в зернах аустенита при его рекристаллизации и таким образом эффективно измельчают конечную структуру феррита. В результате микролегирования стали ванадием достигается эффективное измельчение зерна и формирование совершенной субзерённой структуры в сочетании с деформационно-термическим

упрочнением при прокатке [132-134]. В случае повышенной концентрации азота в металле (0,015-0,030 % N) положительный эффект только усиливается ввиду образования большего количества дисперсных частиц карбонитридов [135-142]. Используя принципы так называемого карбонитридного упрочнения, отечественными и зарубежными учёными был разработан ряд конструкционных азотсодержащих сталей повышенной прочности. В отечественной промышленности примером таких сталей являются конструкционные стали 14-18Г2АФ(Д), выпускаемые по ГОСТ 19281 (табл. 5.1 и 5.2).

Таблица 5.1 – Химический состав сталей 14-18Г2АФ(Д) [143]

Марка стали, класс прочности	Массовая доля элементов, %, не более									
	углерода	марганца	кремния	серы, не более	фосфора	хрома	никеля	меди	ванадия	других элементов
14Г2АФ(Д), (С390)	0,18	1,20-1,60	Не более 0,60	0,035	Не более 0,030	Не более 0,40	Не более 0,30	<0,30 (0,15-0,30)	0,07-0,12	Азот 0,015-0,030
16Г2АФ(Д), 18Г2АФ(Д) (С440)	0,14-0,22	1,30-1,70	Не более 0,60			Не более 0,40		<0,30 (0,15-0,30)		

Таблица 5.2 – Механические свойства сталей 14-18Г2АФ(Д) в сравнении со сталью 09Г2С

Марка стали по ГОСТ 19281-2014, класс прочности	Предел текучести, Н/мм	Временное сопротивление, Н/мм	Относительное удлинение, %	Ударная вязкость КСU, Дж/см при -70°С	Свариваемость
14Г2АФ(Д), (С390)	390	540	19	29	Без ограничений*
16Г2АФ(Д), 18Г2АФ(Д) (С440)	440	590	20		
09Г2С (С345)	345	490	21	29	Без ограничений*

*сварка производится без подогрева и без последующей термообработки

Стали с карбонитридным упрочнением 14-18Г2АФ(Д) рекомендованы для изготовления металлоконструкций в районах Севера, а также применения в строительстве высотных зданий, автомобильных и железнодорожных мостов (стали с добавкой меди), ЛЭП, изготовления корпусов резервуаров, бункеров большого объема, кожухов металлургических агрегатов и пр. Использование

указанных сталей взамен обычных низколегированных сталей 09Г2С, 14Г2 позволяет снизить вес конструкций на 20% и более ввиду их более высокого класса прочности (табл. 5.2) [141, 142]. Довольно широкий сортамент сталей с карбонитридным упрочнением типа 14-18Г2АФ освоен на Нижнетагильском металлургическом комбинате. Связано это во многом с технологией производства ЕВРАЗ НТМК, основанной на переработке ванадийсодержащего титаномагнетитового сырья Качканарского ГОКа. Выплавка стали в конвертерном цехе осуществляется «дуплекс-процессом», с получением на первой стадии товарного ванадиевого шлака (~25 % V_2O_5) и последующей переработки металлического полупродукта, содержащего до 0,03 % V, в качественную «первородную» сталь. Сортамент выплавляемых ванадийсодержащих сталей с повышенным содержанием азота представлен такими марками, как: 16Г1АФ-1, 21ХГАФБ, 14ХГ1АНФД, 29Г1АФ и др. [144]. Прокат из этих сталей применяется в промышленном и гражданском строительстве, вагоностроении, нефтегазовой промышленности и прочих областях. Также в условиях ЕВРАЗ-НТМК (и ЕВРАЗ-ЗСМК) освоена выплавка рельсовых сталей, микролегированных ванадием и азотом (0,05-0,08% V и 0,010-0,014 % N). В соответствии с ГОСТ Р 51685 рельсовые азотсодержащие стали марок 76АФ, 76АХФ, 90АФ, 90ХАФ предназначены для производства железнодорожных рельс специального назначения: низкотемпературной надежности (НН), повышенной износостойкости и контактной выносливости (ИК), для скоростного совмещенного (СС) и высокоскоростного пассажирского движения (ВС) [145]. В отличие от рельсовой стали общего назначения, указанные стали характеризуются более высокими пластическими и прочностными свойствами и твердостью, а рельсы низкотемпературной надёжности имеют ударную вязкость при -60 °С не менее 15 Дж/см², а в отдельных случаях не менее 25 Дж/см². Объем производства сталей, микролегированных азотом и ванадием, в «ЕВРАЗ-НТМК» в 2020 г. составил 132 тыс. тонн/год [144].

Уральским институтом металлов (УИМ) также разработаны другие стали,

микролегированные азотом и ванадием. Для изготовления ограждающих элементов вагонов предложена безникелевая сталь 10ГАФДП (табл. 5.3), а в условиях ПАО «ММК» освоена технология получения из неё проката в виде гнутых профилей повышенной прочности и коррозионной стойкости [146]. Данная сталь относится к так называемым атмосферо-коррозионностойким низколегированным сталям (АКС), конструкции из таких сталей могут не окрашиваться. За рубежом аналогичные АКС известны под такими торговыми марками, как COR-TEN (США и Япония), в Германии – Patinax-37, в Австрии – Korallhin, Венгрии - Korall. Сталь марки 10ГАФДП была разработана с целью замены менее прочной и более дорогой никельсодержащей стали 10ХНДП в вагоностроении. В результате сравнительных испытаний гнутых профилей, проведённых специалистами УИМ и ВНИИЖТ было показано, что сталь 10ГАФДП превосходит серийную 10ХНДП по комплексу свойств: класс прочности С390-420 против С345, более высокая коррозионная стойкость при испытании образцов в растворах серной кислоты и хлористого натрия, а также лучшая свариваемость и хладостойкость. Результаты проведенных исследований позволили ВНИИЖТ рекомендовать сталь марки 10ГАФДП для использования взамен стали 10ХНДП при изготовлении ограждающих элементов грузовых вагонов.

Таблица 5.3 – Химический состав стали марки 10ГАФДП ТУ 14-101-663-2007

Массовая доля, %								
С	Mn	Si	P	S	Cu	V	Al	N
Не более или в диапазоне								
не более 0,12	0,50-0,80	0,17-0,37	0,070-0,120	0,025	0,30-0,50	0,05-0,07	0,03-0,08	0,010-0,020

УИМ также разработаны машиностроительные стали, микролегированные азотом марок 35-40Х2АФ и АЦ35-40Х2А, а в условиях Надеждинского МЗ освоено производство из них сортового проката в виде прутков для изготовления бурильных штанг [147]. Отличительной особенностью таких сталей является высокая прочность в сочетании с высокой пластичностью и хладостойкостью. В

табл. 5.4 представлен химический состав стали марки 35X2AФ., а в табл. 5.5 – её механические свойства. Высокий комплекс её физико-механических свойств достигается повышенным содержанием азота ~0,03 %, ванадия ~0,1 % и хрома ~2 %. Высокое содержание азота существенно повышает устойчивость переохлажденного аустенита, что делает такой металл глубокопрокаливающимся. Стали типа 35-40X2AФ рекомендованы для изготовления высоконагруженных машиностроительных деталей ответственного назначения и в ряде случаев могут заменять более дорогие хромоникелевые стали типа 40X2HMA.

Таблица 5.4 – Химический состав конструкционной стали 35X2AФ

Нормативный документ	C	Si	Mn	P, не более	S, не более	Cr	Ni	V	N	Cu
ТУ 14-1-1460-75	0,32-0,38	0,17-0,37	0,25-0,50	<0,035	<0,035	1,8-2,4	<0,30	0,08-0,12	0,02-0,04	<0,30

Таблица 5.5 – Режим термообработки и механические свойства стали 35X2AФ

Марка стали	Режим термической обработки				Механические свойства			
	Закалка		Отпуск		σ _t , Н/мм ²	σ _b , Н/мм ²	δ, %	Ψ, %
	Температура °С	Среда охлаждения	Температура °С	Среда охлаждения				
35X2AФ	930...950	Масло	200	Вода или масло	1700	1900	8	40

Наряду с микролегированными азотсодержащими сталями конструкционного и транспортного назначения широкое применение получила электротехническая анизотропная сталь (ЭАС) нитридного ингибирования, используемая для изготовления трансформаторов. На сегодняшний день нитридный вариант изготовления ЭАС практически вытеснил сульфидный с мирового рынка распределительного трансформаторостроения, что обусловлено большими возможностями получения более совершенной текстуры, обеспечивающей высокую магнитную индукцию, низкой экологической опасностью и экономией материальных ресурсов на всех этапах металлургических переделов. Одним из важнейших параметров ЭАС является уровень магнитных свойств –

магнитопроводы из трансформаторной стали должны легко намагничиваться и создавать мощный магнитный поток [148]. Состав ЭАС наряду с высоким содержанием кремния отличается повышенным содержанием азота, в оптимальном пределе 0,009-0,012 % N (табл. 5.6). Именно азот, образуя наноразмерные нитриды алюминия, позволяет формировать в процессе термообработки заготовок уникальную ребровую текстуру, определяющую высокие магнитные характеристики металла.

Таблица 5.6 – химический состав трансформаторной стали нитридного ингибирования [149]

Наименование	Марка стали	Массовая доля элементов, %, не более или в диапазоне										
		C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Ti	Cu	N	Al
Прокат горячекатаный из электротехнической стали	0401Д	0,025-0,040	2,95-3,25	0,15-0,30	0,015	0,025	0,30	0,30	0,007	0,40-0,55	0,009-0,013	0,012-0,017
	0402Д	0,025-0,040	2,90-3,25	0,15-0,30	0,015	0,025	0,30	0,30	0,008	0,40-0,55	0,008-0,013	0,011-0,017
ТП 14-101-382-01	0403Д	0,025-0,045	2,90-3,30	0,10-0,30	0,023	0,025	0,30	0,30	0,010	0,40-0,60	0,007-0,013	0,010-0,018
	0406Д	0,020-0,040	3,00-3,25	0,25-0,40	0,015	0,025	0,30	0,30	0,008	0,40-0,55	0,008-0,013	0,011-0,017
	0407Д	0,030-0,045	3,05-3,30	0,20-0,35	0,012	0,020	0,30	0,30	0,007	0,40-0,55	0,008-0,012	0,012-0,018

Таким образом, азотное микролегирование стали является одним из эффективных путей для улучшения её физических и механических характеристик, а также возможности придания ей специальных свойств и структуры. Стали микролегированные азотом представлены довольно широким марочным сортаментом, среди которых значительную долю составляют стали с нитрид-ванадиевым упрочнением конструкционного и транспортного назначения. Большую долю в структуре производства азотсодержащих сталей занимает рельсовый азотсодержащий металл, используемый для производства рельс специального назначения. В сравнении с рельсами общего назначения они имеют более высокие эксплуатационные свойства и используются в районах с низкими климатическими температурами и в условиях повышенных нагрузок. Основным

отечественным производителем рельс специального назначения и низколегированного конструкционного проката из азотсодержащих сталей является холдинг «ЕВРАЗ» с производственными площадками в Новокузнецке и Нижнем Тагиле. Рассмотрим подробнее технологию выплавки металла и ванадиевого шлака в конвертерном цехе АО «ЕВРАЗ НТМК» с целью разработки оптимальной технологии микролегирования азотсодержащего сортамента сталей.

5.2 Особенности технологии переработки ванадийсодержащих чугунов в конвертерном цехе АО «ЕВРАЗ НТМК»

Технология производства «ЕВРАЗ НТМК» основана на переработке окискованного ванадийсодержащего титаномагнетитового сырья (окатышей и агломерата), поставляемого с Качканарского ГОКа. Выплавка чугуна ведётся в настоящее время в двух доменных печах объёмом по 2200 м³ при годовом производстве ~5 млн тонн. Передел ванадиевого чугуна (табл. 5.7) осуществляется в конвертерном цехе как традиционным моно-процессом, так и «дуплекс- процессом», с получением на первой стадии ванадиевого шлака (~25 % V₂O₅), а на второй – переработкой в сталь металлического полупродукта. В 2020 г. объём выпущенного товарного шлака составил 164,8 тыс. тонн.

Таблица 5.7 – Состав ванадиевого чугуна и металлического полупродукта после деванадации и десульфурации (усредненные значения)

Наименование	Массовая доля, %									
	V	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Ti
Ванадиевый чугун	0,49	4,50	0,32	0,07	0,06	0,03	0,10	0,05	0,01	0,11
Мет. полупродукт после деванадации	0,04	2,95	0,04	0,02	0,04	0,03	0,01	0,05	0,01	0,01
Мет. полупродукт после десульфурации	0,04	2,95	0,04	0,02	0,04	0,004	0,02	0,05	0,02	0,02

Конвертерный цех оснащен следующим оборудованием:

- Четыре 160 т. конвертера с комбинированной продувкой, максимальная интенсивность дутья – 500 м³/мин. Конвертер №4 – «полупродуктовый», работающий на выпуск товарного шлака и углеродистого металла-полупродукта.

- Установка десульфурации полупродукта инъекционного типа, в качестве реагентов применяются пассивированный магний и флюодизированная известь.
- Четыре установки «ковш-печь», мощность трансформаторов 21 (№4) и 25МВА (№1-3), диаметр используемых электродов 457 мм, скорость нагрева металла 2-4 °С/мин.
- Два циркуляционных вакууматора: РН №1 – однопозиционный, РН №2 – двухпозиционный с верхней многофункциональной фурмой.
- Четыре машины непрерывного литья заготовок:
 - МНЛЗ № 1 – четырехручьевая радиального типа, отливает круг Ø430 мм и блюмы 300×360;
 - МНЛЗ № 2 – четырехручьевая блюмово-слябовая, отливает слябы 240×525 мм и блюмы 240×310, 240×440 мм;
 - МНЛЗ № 3 - двухручьевая радиального типа, отливает балочную заготовку 165×485×620 мм, 120×410×655мм, 395×165×530 мм и блюмы 300×380 мм;
 - МНЛЗ № 4 – комбинированная одно- двухручьевая слябовая, отливает слябы толщиной 200÷300 мм и шириной 1050÷2700 мм.

Конвертеры оборудованы системой комбинированной продувки – кислородом через верхнюю фурму и аргоном или азотом через пористые пробки в днище конвертера. При выплавке дуплекс-процессом интенсивность кислородного дутья составляет 450 м³/мин (~2,9 м³/т·мин), интенсивность донного дутья – 2-8 м³/мин. Продолжительность продувки на первой стадии (получение ванадиевого шлака и углеродистого полупродукта) – 4-5 мин, на второй (выплавка стального полупродукта) – 10-15 мин. Для обеспечения наиболее полного извлечения ванадия в шлак в шихту конвертерной плавки вводят охладители – прокатную окалину, скрап ванадиевый (полученный при дроблении ванадиевого шлака), брикеты из окалины и неофлюсованные окатыши КГОКа. Массовое соотношение охладителей и жидкому чугуна варьируется в зависимости от назначения полупродукта и исходных параметров чугуна, и обычно составляет ~1/9.

После процесса деванадации углеродистый полупродукт (с температурой 1340-1400 °С) обрабатывается, при технологической необходимости, на установке десульфурации смесью пассивированного магния и флюодизированной извести (в соотношении 1:4) и затем заливается в один из «стальных» конвертеров (рис. 5.1). Содержание серы в полупродукте после обработки составляет в большинстве случаев не более 0,010 %, при минимальной концентрации 0,001 %.

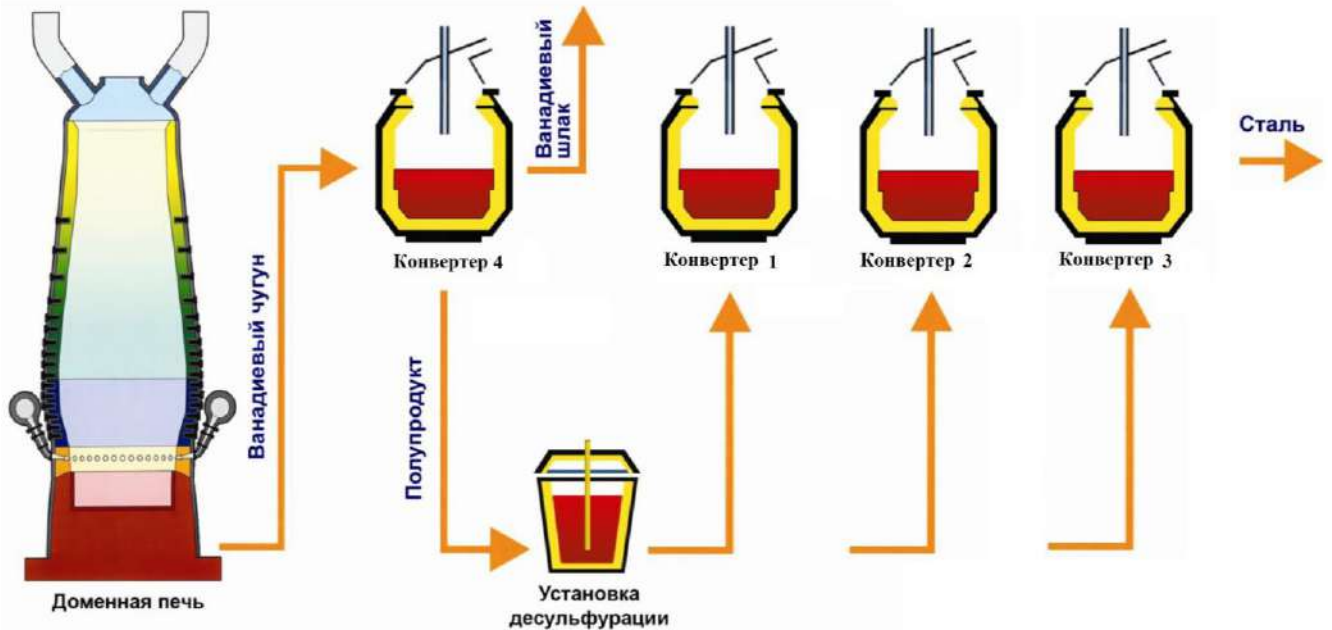


Рисунок 5.1 – Технологическая схема выплавки металла и передельного шлака «дуплекс-процессом» в конвертерном цехе ЕВРАЗ- НТМК

Выплавку стального полупродукта осуществляют комбинированной продувкой при верхней подачи кислорода интенсивностью 450-500 м³/мин и нижней подачи аргона через пористые пробки расходом 0,2-1,7 м³/мин. Наряду с очевидными преимуществами комбинированной продувки она в свою очередь ухудшает условия шлакообразования и дефосфорации, особенно при выплавке высокоуглеродистых сталей. Кроме того при выплавке рельсовых и колёсных сталей создается довольно напряженный тепловой баланс плавки. В связи с этим разработан специальный режим продувки и присадки шлакообразующих материалов: магнезиального флюса (ФОМИ), извести, кремнийсодержащей добавки (ОКД) и марганцевого агломерата. В начальный период продувки при основности шлака в пределах 2,0-3,0 и температуре расплава 1350-1400 °С

содержание оксида магния в шлаке поддерживается в пределах 6,0-7,8 %, в середине продувки, при основности шлака 3,0-4,0 и температуре расплава 1500-1550 °С – в пределах 6,5-8,0 %, а в конце продувки, при температуре расплава 1650-1700 °С и основности шлака 3,0-4,0 – на уровне 8,0-9,5 %. При этом степень дефосфорации металла по окончании плавки составляет не менее 70 %. За счёт применения высокомагнезиальных флюсов, раздува магнезиального шлака, своевременного контроля и ухода за футеровкой достигается высокая стойкость периклазуглеродистой футеровки «стальных» конвертеров 5700-6400 плавов, при стойкости футеровки «полупродуктового» конвертера 11500-11700 плавов [144, 150]. Температура стального полупродукта на выпуске из конвертера составляет 1615-1690 °С при средней массы плавки 151,7 т.

Ковшечная обработка и доводка металла по химическому составу и температуре осуществляется на установках «ковш-печь» (УКП) №№ 1-4, оснащенных системами: электродугового подогрева металла, отдачи флюсов и ферросплавов, включая порошковую проволоку, подачи инертного газа и прочим стандартным оборудованием (табл. 5.8). Общий цикл обработки на установках «ковш-печь» составляет 20-40 мин.

Таблица 5.8 – Параметры установок «печь-ковш» ККЦ Евраз-НТМК [144]

Показатель	Ед. изм.	Значение показателя			
		УКП № 1	УКП №2	УКП № 3	УКП №4
Производитель оборудования	фирма	VAI	VAI	VAI	Danieli
Ввод в эксплуатацию	год	1995	1997	2004	2011
Производство (проектное)	тыс. т	750	750	1500	1500
Мощность трансформатора	МВА	25	25	25	21+20 %
Количество ступеней регулирования		6	6	6	11
Диаметр графитированных электродов	мм	457			
Скорость нагрева металла	°С/мин	2-4			
Трайб-аппараты	шт.	1x4 ручья	1x4 ручья	2x2 ручья	2x2 ручья
Диаметр проволоки	мм	9-15			
Количество бункеров	шт.	12	12	12	12
Количество сталевозов	шт.	1	1	1	1

Вакуумная обработка металла осуществляется на установках РН №1 и РН №2, оснащенных системой бункеров и трайб-аппаратов для ввода раскислителей и легирующих. Установка вакуумирования (УВД) №2 также оборудована многофункциональной фурмой верхнего дутья для глубокого обезуглероживания металла и подогрева вакуумкамеры в межплавочный период. Время достижения вакуума 3мбар составляет для РН №1 и РН №2 соответственно не более 5 и 4 мин. Продолжительность вакуумной обработки, рассчитывается в зависимости от требуемого содержания водорода в металле (табл. 5.9) и составляет обычно 15-30 мин. Химический состав металла может корректироваться до и после окончания вакуумной обработки путём ввода алюминиевой катанки и порошковой проволоки. В процессе вакуумирования может также производиться отдача кусковых легирующих материалов из бункеров. Температура готового металла перед отдачей металла на разливку составляет 1525-1585 °С.

Таблица 5.9 – Продолжительность вакуумирования в зависимости от требуемого содержания водорода в металле

Требуемое содержание водорода, ppm, не более	Продолжительность вакуумирования, мин, не менее
1,0	25
1,5	20
2,0	15
2,5	10
3,0	8
Примечание - Остаточное давление в камере не более 3 мбар.	

5.3 Разработка технологии микролегирования стали азотом и ванадием в АО «ЕВРАЗ НТМК» с использованием композиционного нитрида феррованадия, полученного из мелкодисперсных FeV-сплавов

Представлены результаты исследований по созданию технологии микролегирования азотом и ванадием рельсового и конструкционного металла в конвертерном цехе АО «ЕВРАЗ НТМК» с применением композиционного нитрида феррованадия, синтезированного из мелкодисперсных FeV-сплавов.

Конструкционная низколегированная сталь марки 16Г1АФ-1 используется

для изготовления широкополочных двутавров и другого фасонного проката повышенной прочности (С390-С440), применяемого в промышленном и гражданском строительстве и прочих областях [144]. Более высокий класс прочности данной стали в сравнении с рядовым низколегированным металлом обеспечивается совместным микролегированием стали ванадием и азотом (табл. 5.12). Рельсовая сталь марки К76ХФ предназначена для изготовления рельс специального назначения, а именно рельс для скоростного совмещенного и высокоскоростного пассажирского движения [145]. В отличие от рельсовой стали общего назначения марки К76Ф она дополнительно содержит 0,2-0,8 % Cr и повышенное содержание азота 0,010-0,014% (табл. 5.10).

Таблица 5.10 – Химический состав конструкционной (16Г1АФ-1) и рельсовых (76Ф и 76ХФ) сталей [145]

Марка стали	Массовая доля элементов, %								
	C	Mn	Si	V	Cr	N	P	S	Al
							Не более		
16Г1АФ-1	0,14-0,20	≤ 1,30	0,15-0,30	0,04-0,07	≤ 0,30	0,009-0,019	0,030	0,035	0,02-0,04
К76ХФ	0,71-0,82	0,75-1,25	0,25-0,60	0,03-0,15	0,20-0,80	0,010-0,014*	0,020	0,020	0,004
К76Ф	0,71-0,82	0,75-1,25	0,25-0,60	0,03-0,15	-	-	0,020	0,020	0,004

*требование технических условий

Для разработки оптимальной технологии азотного микролегирования сталей 16Г1АФ-1 и К76ХФ первоначально был проанализирован массив производственных данных из 110 плавов «безазотистой» стали К76Ф за 2019-2020гг. В табл. 5.11 представлен её усреднённый паспортный химический состав, а на рис. 5.2 гистограмма распределения концентрации азота в металле при выпуске из конвертера.

Таблица 5.11 – Усреднённый паспортный химический состав рельсовой стали К76Ф (2019-2020гг.)

Массовая доля, %											
V	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	H, ppm	Al	N
0,042	0,77	0,90	0,36	0,012	0,0067	0,04	0,05	0,01	1,25	0,004	0,0037

Как видно, в ~80% случаев содержание азота в металлическом полупродукте при выпуске из конвертера составляет 0,003-0,004 %. Довольно низкий

концентрационный предел по азоту связан с отсутствием в шихте кислородно-конвертерной плавки металлолома (плавка в «стальном» конвертере ведётся только на углеродистом полупродукте).

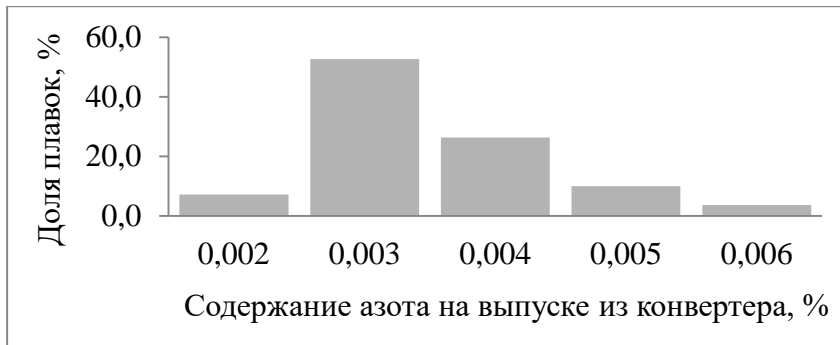


Рисунок 5.2 – Гистограмма распределения содержания азота в стальном полупродукте на выпуске из конвертера, %

В процессе ковшевой обработки и доводки металла содержание азота практически не изменяется, что видно по рис. 5.3: небольшой прирост при обработке на УКП и разливке компенсируется деазотацией на вакуумном дегазаторе (степень деазотации после вакуумирования составляет 10-15 %).

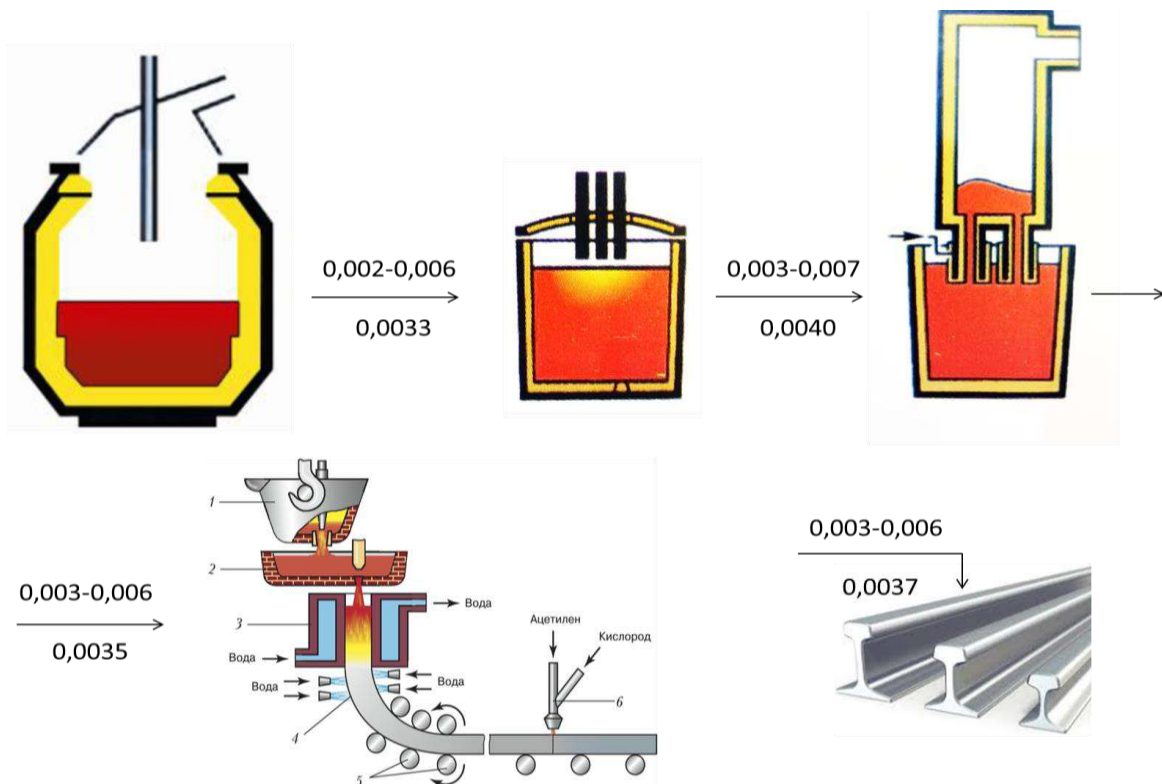


Рисунок 5.3 – Содержание азота в стали К76Ф на различных этапах выплавки: конвертер → «печь-ковш» → дегазатор → МНЛЗ и содержание азота в готовых рельсах. Над стрелкой – диапазон изменения концентрации, под стрелкой – среднее значение.

Таким образом, содержание азота в стальном продукте (0,003-0,004 %), получаемое при традиционной кислородно-конвертерной переработке углеродистого полупродукта «дуплекс» процессом, значительно ниже его целевой концентрации в сталях 76ХФ (0,010-0,014 %) и 16Г1АФ-1 (0,009-0,019 %). В условиях конвертерного цеха «ЕВРАЗ НТМК» осуществить легирование стали азотом можно двумя способами: продувкой газообразным азотом и отдачей азотсодержащих материалов. Легирование газом реализуется путем барботирования жидкой стали азотом через пористые донные пробки во время ковшевой обработки стали. Кроме того осуществить газовое азотирование стального расплава возможно в процессе вакуумной обработки металла путём подачи азота во всасывающий патрубок вакууматора. Ранее на предприятии предпринимались попытки азотирования рельсовой стали с использованием указанных способов. По предложенной технологии [151] обработку металла газообразным азотом осуществляли на УКП – путём продувки расплава через донные пористые пробки стальной ковша с расходом азота 150-1000 л/мин, а также в процессе вакуумной обработки металла путём подачи азота с расходом 900-1600 л/мин во всасывающий патрубок вакууматора (в обоих случаях азот применялся взамен аргона). При опробовании данного способа азотирования были выявлены следующие его особенности и недостатки:

- максимальная концентрация азота в металле по окончании ковшевой обработки составляла 0,010-0,011 %. Было установлено, что дальнейшее повышение концентрации азота в металле требует значительного увеличения продолжительности ковшевой обработки стали, что осложняет выполнение контактного графика работы цеха для обеспечения серийности разливки стали на МНЛЗ;
- большие потери компримированного азота из-за его низкого усвоения (менее 20 %) и необходимости предварительной продувки азотопровода на каждой плавке в течение 5-10 мин для удаления влаги;
- было установлено, что минута обработки расплава газообразным азотом на УКП увеличивает его концентрацию в металле на 2,5-3,5 ppm, а при азотировании

на вакууматоре (путём подачи азота во всасывающий патрубок вместо аргона) содержание азота в металле остаётся практически неизменным до и после вакуумной обработки.

Таким образом, в результате практических испытаний было установлено, что такая технология имеет довольно низкую эффективность и не обеспечивает получение в рельсовой стали повышенной концентрации азота в узких пределах (0,010-0,014 %). Более целесообразным для решения данной задачи представляется использование комбинированной технологии легирования, по которой наряду с газовым азотированием металла используют связанный азот в виде азотсодержащих материалов. Известны два вида таких материалов: химические соединения, которые во время диссоциации выделяют азот и специальные азотированные лигатуры и ферросплавы, получение которых основано на способности ряда металлов образовывать термически устойчивые нитриды и твёрдые растворы с азотом. В первом случае в качестве азотсодержащих материалов используют цианамид кальция, натриевую селитру, карбамид и другие соединения. Превышенный опыт использования химических соединений для азотации стали показал, что усвоение из них азота металлическим расплавом низкое и довольно нестабильное [152, 153]. Кроме того, применение таких химикатов сопряжено с повышенным риском и опасностью ввиду токсичности или самих материалов или продуктов их разложения. Кроме того, некоторые из них пожароопасны, а другие – нестабильны и разлагаются на воздухе, что усложняет их использование. Ввиду вышеуказанных недостатков азотсодержащие химические соединения практически не применяются в настоящее время для легирования сталей азотом.

Выплавка современного азотсодержащего сортамента сталей основана на применении специально азотированных ферросплавов и лигатур на основе хрома, ванадия, кремния, и других металлов. За рубежом получение таких сплавов осуществляется преимущественно вакуум-термическим азотированием брикетированных ферросплавов в печах сопротивления. В России печное производство азотированных ферросплавов отсутствует, но в тоже время имеются

мощности по их получению отечественным СВС-методом [43, 154-155]. По разработанной автором СВС-технологии показана возможность утилизации мелкодисперсных ферросплавов в виде циклонных пылей и отсевов, с получением высококачественных азотированных сплавов: феррохрома, ферросилиция, ферросиликохрома, ферросиликомарганца, феррованадия и др. [43-45, 156-161]. Для легирования азотом рельсовой и конструкционной сталей представляется целесообразным применение композиционного СВС-нитрида феррованадия, разработанного в настоящей работе путем переработки отсевов феррованадия (Глава 3, стр. 89). Исходя из химического состава выплавляемых азотсодержащих сталей (табл. 5.10) нитрид феррованадия может одновременно обеспечить в их составе требуемые концентрации ванадия и азота в заданных пределах при условии соблюдения предложенной технологии легирования (рис. 5.4).



Рисунок 5.4 – Технологическая схема микролегирования азотсодержащих сталей типа 16Г1АФ-1 и К76ХФ в конвертерном цехе «ЕВРАЗ НТМК»

Отдача кускового нитрида феррованадия осуществляется в струю металла при выпуске плавки в ковш, что обеспечивает предварительное насыщение металла азотом (в пределах 0,010-0,015 %) и ванадием (~0,05 % V). В процессе ковшевой доводки металла проводится обработка металла газообразным азотом путём осуществления усреднительных продувок расплава через донные пробки стальной ковша вместо аргона. Далее после вакуумной обработки металла при необходимости производится корректировка содержания азота и ванадия при помощи ввода порошковой проволоки с нитридом феррованадия.

По предложенной технологии в кислородно-конвертерном цехе «Евраз-НТМК» в 2020 г было произведено 158 плавков рельсовой стали К76ХФ (плавки в диапазоне №№ 910031÷932673) и 308 плавков конструкционной стали 16Г1АФ-1 (плавки в диапазоне №№ 911924÷931255), и произведена статистическая обработка полученных данных. Для микролегирования стали азотом и ванадием использовали нитрид феррованадия марки ФВ45Н9 (43-44 % V и 9-9,5 % N) в кусковом виде (5-50 и 50-200 мм), а также в виде порошковой проволоки (диаметр 14 мм, коэффициент заполнения 70 %). Исходя из полученных данных по содержанию азота в металле на различных этапах выплавки дуплекс-процессом (рис. 3) проведём оценочный расчёт удельного расхода нитрида феррованадия для обеспечения в составе металла содержания азота по приходу на УКП ~0,011 %, что на 0,001-0,002 % выше нижнего марочного предела. В расчёте используем усреднённые концентрации азота и ванадия в металле по выпуску из конвертера: $N_o = 0,0033$ % и $V_o = 0,017$ %. Целевое содержание азота в металле после отдачи кускового нитрида феррованадия (на выпуске из конвертера) принимаем **0,011** %, таким образом, требуется увеличить содержание азота в металле на 0,0077 %. Для этого необходимо ввести на каждую тонну стали 0,077 кг азота; при его средней концентрации в лигатуре 9,25 % её **удельный расход** составит:

$$v_{\text{ФВ45Н9}} = 0,077/0,0925 = \mathbf{0,84 \text{ кг/т}}, \quad (5.1)$$

что также обеспечит содержание ванадия в металле (без учёта угара):

$$[V] = V_o + v_{\text{FeVN}} \cdot n \cdot k = 0,017 + 0,84 \cdot 0,435 \cdot 0,1 = \mathbf{0,054 \% V}, \quad (5.2)$$

где: n_v – доля V в нитриде феррованадия, %;

$k = 0,1$ – переводной коэффициент удельного расхода V (кг/т) в его расчётную массовую долю в составе металла, %.

Выплавка металла осуществлялась двухстадийным «дуплекс-процессом». После деванадации чугуна углеродистый полупродукт подвергался обработке на установке десульфурации и далее заливался в «стальной» конвертер с температурой 1350-1380 °С. Металлолом и другие железосодержащие материалы в шихту не добавлялись. В завалку и по ходу плавки присаживали шлакообразующие материалы: известь, магнезиальный флюс (ФОМИ), марганцевый агломерат и обожжённую кремнийсодержащую добавку (ОКД). Выпуск стального полупродукта производили с отсечкой шлака и отдачей шлакообразующих, легирующих и раскисляющих материалов:

- высокоуглеродистый феррохром, коксик, карбид кремния (ЗФС-62), карбид кальция и ферросиликомарганец (при выплавке стали 76ХФ) или ферросиликомарганец и алюминий чушковый (при выплавке стали 16Г1АФ-1);
- твёрдая шлакообразующая смесь (известь и плавиковый шпат).

Отдачу кускового нитрида феррованадия производили в последнюю очередь с расходом на плавку 120-130 кг при средней массе плавки: 76ХФ – 151,6 т, 16Г1АФ-1 – 150,9 т. По приходу на УКП содержание азота и ванадия в полупродукте составляло соответственно 0,010-0,011 и 0,048-0,052 % (табл. 5.12, 5.13) при средней степени усвоения расплавом **87,5 % N** и **94,2 % V**.

Таблица 5.12 – Усреднённый химический состав металла (К76ХФ) на различных этапах выплавки (в скобках – пределы изменения концентраций)

Наименование	Массовая доля, %										
	V	C	Mn	Si	P	S	Cr	Al	O, ppm	H, ppm	N
Металл перед сливом плавки в ковш	0,017	0,28	0,62	0,5	0,010	0,020	0,03	0,40	-	-	0,0034
Металл по приходу на УКП	0,048	0,74	0,80	0,6	0,010	0,016	0,41	0,40	82	-	0,010 (0,009-0,011)
Металл после УКП (до вакуумирования)	0,048	0,78	0,80	0,6	0,010	0,016	0,41	0,004	62	-	0,016 (0,013-0,020)
Стальной продукт на разливке*	0,047	0,79	0,80	0,6	0,011	0,005	0,41	0,004	15	1,3	0,011 (0,010-0,013)

*Типичное содержание цветных металлов: Ti ~ 0,003; Ni ~ 0,05; Cu ~ 0,01

Таблица 5.13 – Усреднённый химический состав металла (16Г1АФ-1) на различных этапах выплавки (в скобках – пределы изменения концентраций)

Наименование	Массовая доля, %									
	V	C	Mn	Si	P	S	Al	O, ppm	H, ppm	N
Металл перед сливом плавки в ковш	0,020	0,13	0,7	0,11	0,013	0,010	0,27	-	-	0,0038
Металл по приходу на УКП	0,052	0,15	1,1	0,20	0,012	0,007	0,30	88	-	0,011 (0,010-0,012)
Металл после УКП (до вакуумирования)	0,051	0,16	1,1	0,23	0,012	0,003	0,03	67	-	0,016 (0,014-0,020)
Стальной продукт на разливке*	0,052	0,16	1,1	0,24	0,013	0,002	0,035	16	1,7	0,010 (0,009-0,013)

*Типичное содержание цветных металлов: Ti ~ 0,003; Ni ~ 0,05; Cu ~ 0,01; Cr ~ 0,04

Отмечена практически равная степень усвоения азота и ванадия, из азотсодержащей лигатуры фракций 5-50 мм и 50-200 мм. В технологическом плане целесообразно использовать более мелкую фракцию для более точной дозировки легирующего материала. В процессе внепечной обработки корректировали химический состав металла кусковыми материалами и порошковой проволокой (в том числе по содержанию углерода) и осуществляли дуговой нагрев до требуемой температуры. Усреднительные продувки расплава через донные пробки сталковша осуществляли азотом. Расход газообразного азота изменяли на разных плавках в пределах 200-900 л/мин при общей продолжительности продувок на каждой плавке 30-40 мин. Установили, что с увеличением расхода газообразного азота степень его усвоения расплавом снижается с 17-19 до 8-10 % (рис. 5.5). В основной массе опытных плавков использовали средний расход азота в диапазоне 600-650 л/мин, при котором прирост концентрации азота в металле за каждую минуту продувки составлял 1,1-2,3 ppm. При этом по окончании обработки металла на УКП общая концентрация азота в металле находилась в пределах 0,013-0,020 % (рис. 5.6). По окончании обработки металла на УКП ковш поступал на установку вакуумной дегазации (УВД №1 или УВД №2). Продолжительность вакуумной обработки металла, по достижении остаточного давления в вакуум-камере не более 10 мм рт. ст., составляла не менее 20 мин. Содержание водорода в металле по окончании

вакуумной обработки гарантированно обеспечивалось менее 2,0 ppm при остаточной концентрации кислорода менее 20 ppm. Степень деазотации металла составляла 25-38 %, что обеспечивало концентрацию азота в стальном продукте в пределах 0,009-0,014 %.

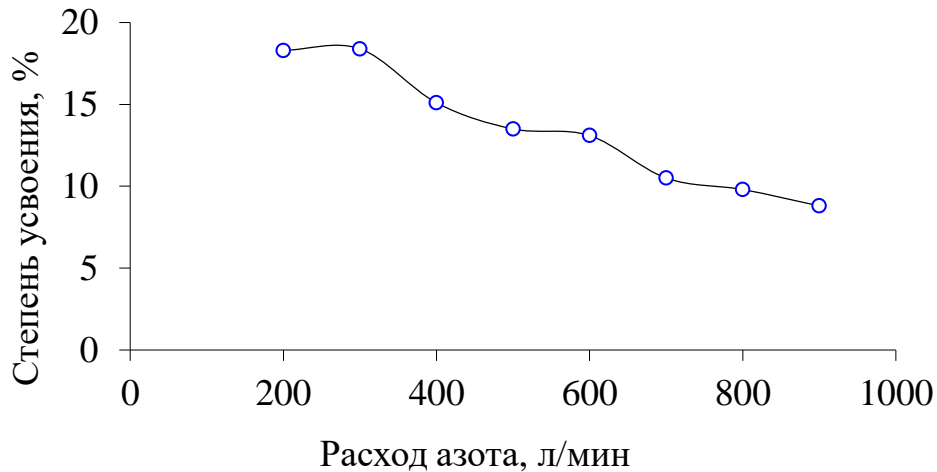


Рисунок 5.5 – Степень усвоения газообразного азота металлом в зависимости от его расхода при продувке через пористые донные пробки стального ковша

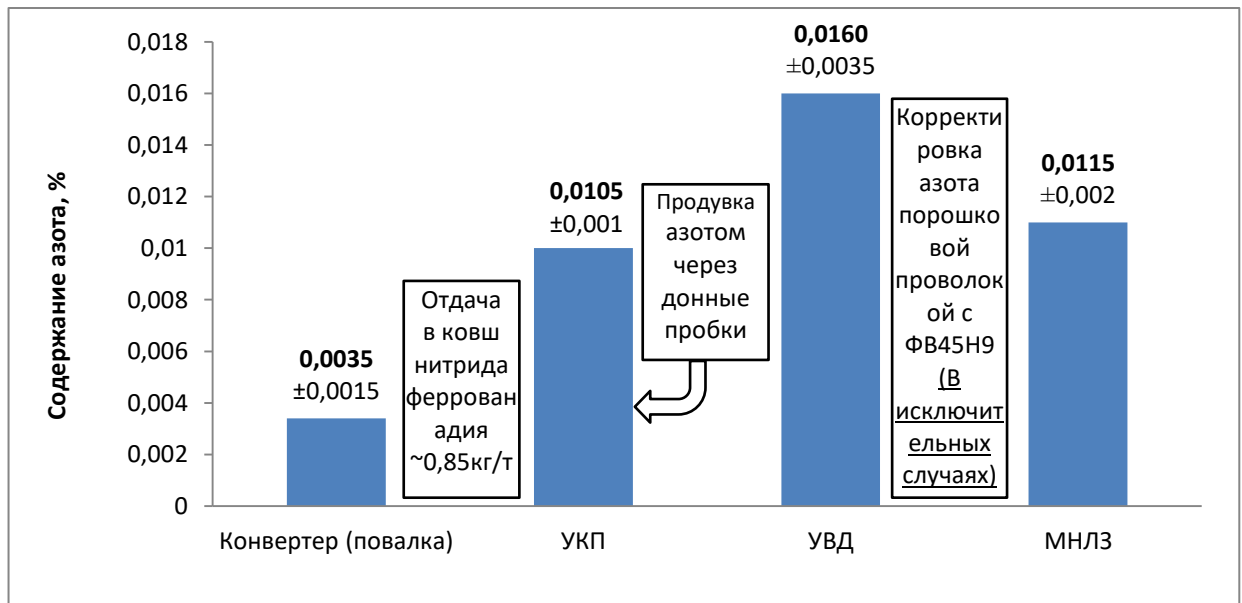


Рисунок 5.6 – Среднее содержание азота в пробах рельсового и конструкционного металла (К76ХФ, 16Г1АФ-1), выплавленного с использованием кускового нитрида феррованадия

В исключительных случаях требовалась корректировка содержания азота в металле после вакуумирования, что обеспечивалось вводом порошковой проволоки с нитридом феррованадия. Было определено, что для повышения содержания азота в металле на 0,001 % требуется отдача ~0,20 кг/т порошковой

проволоки, при этом среднее усвоение ванадия и азота из наполнителя (ФВ45Н9) составляло, соответственно, 89,2 и 96,8 %. Ввиду повышенной степени усвоения элементов из наполнителя порошковой проволоки на ряде плавов опробовали технологию микролегирования нитридом феррованадия только порошковой проволокой (кусовая лигатура на выпуске плавки в ковш не присаживалась) (рис. 5.7). По этому способу отдачу порошковой проволоки с нитридом феррованадия осуществляли по окончании вакуумирования перед отдачей алюминиевой катанки (при выплавке стали 16Г1АФ-1) и кальцийсодержащей порошковой проволоки. Затем осуществляли усреднительную продувку расплава аргоном, при необходимости корректировали состав и температуру металла, и по завершению всех технологических операций на УВД и УКП ковш с температурой металла 1525-1545 °С (К76ХФ) / 1550-1570 °С (16Г1АФ-1) подавался на МНЛЗ. Во время разливки прироста концентрации азота в металле не наблюдалось, во всех опытных плавках было обеспечено марочное содержание азота и ванадия:

- 0,010-0,014 % N и 0,04-0,05 % V (К76ХФ);
- 0,009-0,013 % N и 0,05-0,06 % V (16Г1АФ-1).

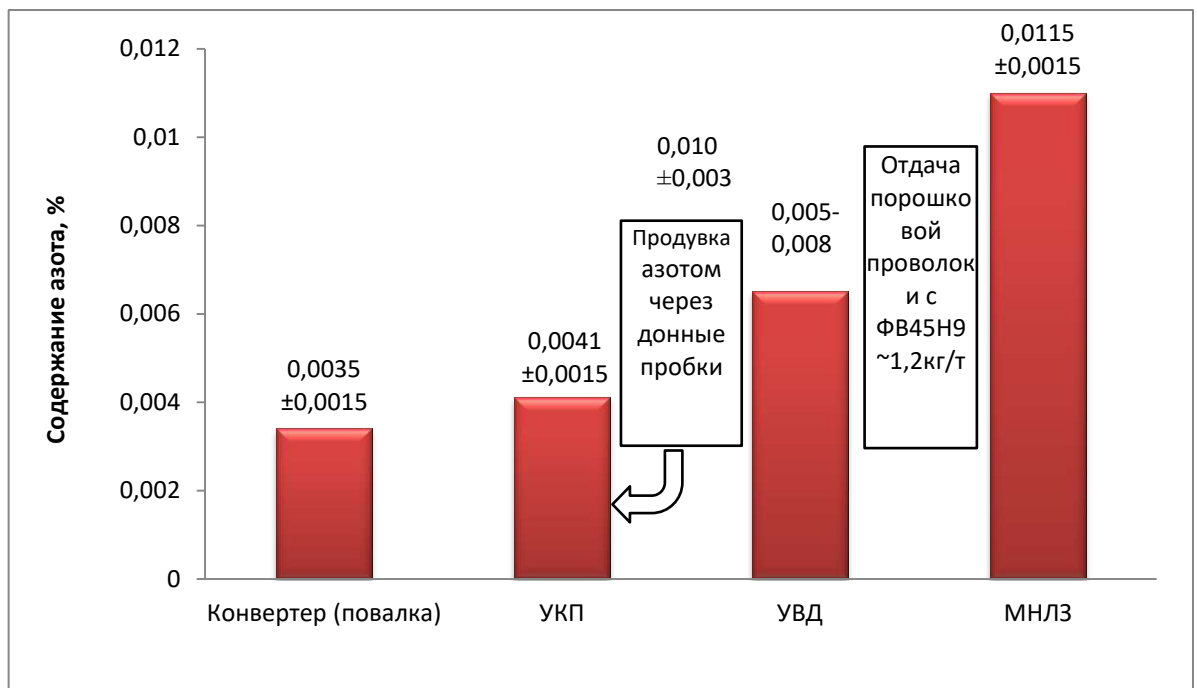


Рисунок 5.7 – Среднее содержание азота в пробах рельсового и конструкционного металла (К76ХФ, 16Г1АФ-1) выплавленного с применением на УВД порошковой проволоки с нитридом феррованадия

В табл. 5.14 представлены сводные результаты проведённых плавов и технико-экономические показатели альтернативных способов микролегирования рельсовой стали азотом и ванадием.

Таблица 5.14 – Результаты опытных плавов рельсовой (К76ХФ) и конструкционной (16Г1АФ-1) сталей и технико-экономические показатели альтернативных технологий микролегирования металла азотом и ванадием

Наименование	Показатели			
	К76ХФ		16Г1АФ-1	
Период производства	2020 г.			
Вариант и способ микролегирования металла азотом и ванадием	I Отдача кускового нитрида феррованадия при сливе плавки в ковш + газовое азотирование на У КП	II Газовое азотирование на У КП + отдача порошковой проволоки с нитридом феррованадия после УВД	I Отдача кускового нитрида феррованадия при сливе плавки в ковш + газовое азотирование на У КП	II Газовое азотирование на У КП + отдача порошковой проволоки с нитридом феррованадия после УВД
Количество плавов	109	49	185	123
Общая масса выплавленной стали, тыс. т.	16,5	7,4	27,9	18,6
Масса плавки средняя, т	151,5	151,7	150,9	151,1
Средний удельный расход кускового нитрида феррованадия, кг/т	0,81	-	0,88	-
Средний удельный расход порошковой проволоки с нитридом феррованадия, кг/т	-	1,20	-	1,26
Удельные затраты на кусковой нитрид феррованадия, руб/т	$1250 \cdot 0,81 = 1012,5$	0	$1250 \cdot 0,88 = 1100$	0
Удельные затраты на порошковую проволоку с нитридом феррованадия, руб/т	0	$925 \cdot 1,2 = 1110$	0	$925 \cdot 1,26 = 1165,5$
Средний удельный расход газообразного азота, м ³ /т	0,2	0,2	0,2	0,2
Удельные затраты на газовое азотирование, руб/т	$0,2 \cdot 41,5 = 8,3$	$0,2 \cdot 41,5 = 8,3$	$0,2 \cdot 41,5 = 8,3$	$0,2 \cdot 41,5 = 8,3$
Суммарные удельные затраты на микролегирование, руб/т	$1012,5 + 8,3 = 1020,8$	$1110 + 8,3 = 1118,3$	$1100 + 8,3 = 1108,3$	$1165,5 + 8,3 = 1173,8$

В результате промышленного опробования установлено, что обе технологии обеспечивают надёжное микролегирование рельсовой стали азотом и ванадием при достижении марочных концентраций в составе готового металла. Несколько меньшие удельные затраты достигаются при использовании кускового нитрида феррованадия в сочетании с газовым азотированием металла (Вариант I). С технологической точки зрения данный способ также является предпочтительным, так как является наиболее простым и обеспечивающим минимальный цикл плавки. По результатам опытно-промышленных испытаний предложенная технология микролегирования азотсодержащего рельсового и низколегированного конструкционного металла была внедрена в производство в конвертерном цехе АО «ЕВРАЗ-НТМК» (Прил. Б).

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

1. Азот в сочетании с другими легирующими элементами способен эффективно улучшать физическо-механические характеристики стали, а также придавать ей специальные свойства. Стандартизированные рельсовые стали с повышенным содержанием азота и ванадия имеют повышенные эксплуатационные свойства и используются для изготовления рельс специального назначения – низкотемпературной надёжности и эксплуатируемых в условиях повышенных нагрузок. Азотсодержащие конструкционные стали имеют более высокий класс прочности (С390-С440) в сравнении с рядовым низколегированным металлом типа 09Г2С и 14Г2 (С345).
2. Выполнен анализ технологии выплавки рельсового металла в конвертерном цехе «ЕВРАЗ НТМК». Выявлено, что при обычной технологии выплавки «дуплекс-процессом» среднее содержание азота в рельсах общего назначения составляет 0,0037 %, что значительно ниже его марочной концентрации в рельсовой стали специального назначения К76ХФ (0,010-0,014 %).
3. Разработана и апробирована в промышленных масштабах технология микролегирования азотом и ванадием рельсовой и конструкционной сталей в

конвертерном цехе «ЕВРАЗ НТМК», основанная на использовании композиционного нитрида феррованадия в сочетании с продувкой расплава азотом через донные пробки сталковша в процессе ковшевой обработки металла. В соответствии с разработанной технологией микролегирование нитридом феррованадия осуществляется путём отдачи кускового сплава при выпуске металлического полупродукта из конвертера с расходом $\sim 0,85$ кг/т или путём ввода порошковой проволоки с расходом $\sim 1,2$ кг/т после вакуумной обработки металла. В процессе обработки металла на УКП, осуществляются продувки металла азотом через пористые донные пробки сталковша с расходом $\sim 0,6$ м³/мин в течение 30-40 мин. Указанная технология микролегирования обеспечивает надёжное получение в составе рельсового и конструкционного металла заданных концентраций ванадия и азота при удельных затратах 1021-1174 руб./т.

4. В результате проведенных 158 плавов рельсовой стали К76ХФ и 308 плавов конструкционной стали 16Г1АФ-1 установлена средняя степень усвоения азота и ванадия из композиционного нитрида феррованадия: 87,5 % N и 94,2 % V из кускового материала, 89,2 % N и 96,8 % V из наполнителя порошковой проволоки. Также определено, что продувка металла азотом на УКП через пористые донные пробки сталковша с расходом 0,60-0,65 м³/мин обеспечивает увеличение концентрации азота в металле на 1,1-2,3 ppm/мин.

5. По результатам промышленных испытаний предложенная комбинированная технология микролегирования металла ванадием и азотом, основанная на газовом азотировании расплава в процессе ковшевой обработки и применении композиционного нитрида феррованадия, синтезированного из мелкодисперсных FeV-сплавов, внедрена в производство в конвертерном цехе «ЕВРАЗ-НТМК».

ГЛАВА 6 РАЗРАБОТКА И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ОКСИДОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЗОТ И БОРСОДЕРЖАЩИМИ КОМПОЗИЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

6.1 Состояние и тенденции развития огнеупорных материалов для металлургического производства. Опыт применения бескислородных материалов в производстве оксидоуглеродистых огнеупоров

Среди металлургических переделов сталеплавильное и доменное производство являются основными потребителями огнеупорных материалов, что обусловлено получением и обработкой высокотемпературных металлургических расплавов. Наиболее востребованными здесь являются оксидоуглеродистые огнеупорные материалы, используемые для изготовления рабочей футеровки агрегатов (кислородных конвертеров, сталеразливочных ковшей, чугуновозных миксеров и прочих), изделий сталеразливки и пр. В несколько меньшей степени используются безуглеродные формованные и неформованные огнеупоры, в качестве заполнителя которых применяются один или несколько базовых оксидов: MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , ZrO_2 . Кроме широко используемых шамотных и муллитокорундовых огнеупоров также применяются периклазовые, периклазо-хромитовые, изделия из диоксида циркония и другие. В футеровке доменной печи кроме того применяются безоксидные огнеупорные изделия – углеродистые (графитированные блоки), карбидкремниевые самосвязанные или на нитридной связке [162, 163].

а. Современные огнеупорные материалы для доменного производства

Несмотря на развитие агрегатов прямого восстановления железа, в ближайшее время основным агрегатом по переработке окучкованного железорудного сырья останется доменная печь. Вероятно, доменный процесс будет доминирующим способом получения чугуна до полного истощения запасов коксующихся углей [164]. В настоящее время одна доменная печь (ДП) за сутки может производить 12 тыс. тонн чугуна и более. В России две домны обладают

такими возможностями - ДП №5 «Северянка» объёмом 5580 м³ Череповецкого металлургического комбината и 4291 м³ – печь ДП №7 «Россиянка» Новолипецкого металлургического комбината, обладающая повышенной удельной производительностью. Также в 2021 г получение передельного чугуна велось на 17 домнах малого объема от 1000 до 1719 м³ и 16 домнах среднего объема от 2000 до 3200 м³, работающих на восьми отечественных металлургических комбинатах. Кроме того, в условиях Саткинского, Надёждинского и Косогорского металлургических заводов имеется в общей сложности еще семь малых доменных печей объёмом от 205 до 759 м³, на которых кроме производства чугуна осуществляется выплавка высокоуглеродистого ферромарганца [165].

Рассмотрим подробнее современную футеровку доменной печи на примере ДП №2 ПАО «ММК» объёмом 1370 м³. В 2020 г был произведён ремонт печи первого разряда, с полным демонтажем и возведением фактически новой домны на прежнем фундаменте. Для футеровки ДП №2 в основном использовали импортные огнеупорные изделия и неформованные материалы. Если раньше шахта печи была выложена стандартными шамотными изделиями марок ШПД по ГОСТ 1598, то при данном ремонте использовали технологию шоткрет – изготовление монолитной футеровки путём нанесения бетона с помощью специального аппарата высокого давления. В качестве футеровочного материала для верхней части шахты использовали низкоцементный высокоглинозёмистый бетон с содержанием $Al_2O_3 \geq 85$, а в нижней – бетон такой же основы с добавкой карбида кремния ($Al_2O_3 \geq 80$, SiC ~10 %).

В фурменной зоне, заплечиках, распаре были установлены медные холодильники горизонтального типа производства фирмы Paul Wurth, а в качестве футеровки использованы графитированные блоки, обладающие высокой шлакоустойчивостью и стойкостью по отношению к щелочам и цинку. Для заполнения пространства между блоками и холодильниками печи использовали углеродистую набивную массу. Важное значение здесь наряду с исходной футеровкой отводится гарнисажу – защитному слою, который формируется на

поверхности футеровки в результате взаимодействия шихтовых материалов и шлака с компонентами огнеупора. При определённой толщине гарнисажа интенсивность его износа и нарастания приходит к равновесию. В очагах горения топлива развиваются высокие температуры (до 2000 °С и выше), футеровка в фурменной зоне интенсивно омывается газами и подвергается эрозионному воздействию кокса и продуктами плавки. Наличие постоянного гарнисажа позволяет длительное время (до 20 лет и более) эксплуатировать печь без проведения её капитального ремонта [166, 167].

Для футеровки горна и лещади при капитальном ремонте ДП №2 были использованы микропористые и супермикропористые графитированные блоки. Такие изделия имеют размер пор не более 1 %, что практически исключает проникновение продуктов плавки внутрь огнеупора. Для защиты блоков от механической эрозии и снижения тепловых потерь через футеровку использовали известную технологию по установке керамического стакана из алюмокарбидкремниевых изделий. Керамическая чаша (Ceramic Cup) в футеровке горна и лещади впервые была предложена французской фирмой Saint-Gobain в 1982 г. При использовании такого керамического стакана создание гарнисажа на внутренней поверхности футеровки горна не является обязательным. В 90-х годах для изготовления керамической чаши были предложены специальные корундовые изделия на сиалоновой связке (SIALON bonded Al_2O_3 product) марки Coranit (табл. 6.1). Несмотря на более высокую стоимость, огнеупоры такого состава имеют значительные преимущества по сравнению с традиционными изделиями корундового и алюмокарбидкремниевого состава. Они имеют превосходную стойкость к щелочам, цинку, воздействию чугуна и шлака, а также более высокие физико-механические свойства. Также компанией предлагается специальный дизайн изделий с взаимозацеплением для обеспечения целостности футеровки. В настоящее время для изготовления керамического стакана фирмой предлагаются усовершенствованные изделия марки Coranit SlagR с более высоким содержанием сиалоновой связки и улучшенными физико-механическими характеристиками. Такие изделия служат эффективной защитой футеровки горна и лещади на

протяжении всей кампании печи в течение 15-20 лет и более.

Таблица 6.1 – Корундовые изделия на сиалоновой связке марки Coranit (Saint-Gobain) [168]

Свойства		Марка	Coranit	Coranit Al	Coranit SlagR
Химический состав, %	Al ₂ O ₃ , %		79-82	86-90	76-80
	SiO ₂ , %		11-15	8-12	18-22
	N, %		5-6	5-6	6-7
Фазовый состав, %	Корунд		80-84	82-87	69-75
	β-SiAlON		18-21	9-14	20-26
Физико-механические, физико-химические свойства и огнеупорность	Открытая пористость, %		14,5	14,5	12,5
	Плотность, г/см ³		3,20	3,20	3,21
	Размер пор [d50], мкм		2	2	< 1
	Предел прочности на сжатие в холодном состоянии, МПа		150	150	250
	Модуль упругости при 20 °С (МПа)		12	12	20
	Огнеупорность под нагрузкой в среде азота, °С		>1700	>1700	>1700
	Постоянное линейное изменение (5ч/1500 °С/азот), %		0	0	0
	Теплопроводность, Вт/(м·К)		2,8	3,2	3,7
	Устойчивость к СО по ASTM C288		A	A	A

Следует отметить, что получение сиалоновых и сиалоноподобных огнеупорных материалов в отечественной практике на сегодняшний день отсутствует. Разработка и производство таких материалов взамен импортных аналогов является актуальной задачей. Для решения данной задачи целесообразно применение метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, обладающего возможностью синтеза композиций на основе различных тугоплавких соединений, в том числе на основе сиалонов. Внедрение таких

композиционных материалов в производство огнеупоров является перспективным методом улучшения физико-химических и механических свойств огнеупоров и повышения стойкости футеровок металлургических агрегатов.

Лёточные и желобные массы и бетоны.

Доменное производство является большим потребителем неформованных огнеупоров, в частности масс для заделки выпускных лётков печей, а также бетонов и набивных масс, используемых для футеровки желобов литейного двора. Пластичная безводная лёточная масса обязательно включает огнеупорные и связующие компоненты. Для придания лёточной массе требуемых пластических свойств используют огнеупорную глину и пластификатор, которого используют препарированную каменноугольную смолу, очищенную от бензопирена и других токсичных веществ, фенольную смолу, нефтяные кубовые остатки и другие органические вещества. Основными огнеупорными заполнителями служат глинозёмистые природные и синтетические материалы: корунд, боксит, шамот, муллит и др. Для повышения коррозионной и эрозионной стойкости огнеупора в состав лёточной массы также вводят углеродсодержащие материалы: кокс, бой графитовых электродов, пек, углеродсодержащий концентрат и другие, а также карбид и нитрид кремния. Удельный расход лёточной массы составляет в среднем 0,3-1,0 кг на тонну выплавляемого чугуна.

Также довольно большое количество огнеупорных материалов расходуется для футеровки желобов литейного двора доменной печи. На рис. 6.1 представлена традиционная схема литейного двора доменной печи. Продукты плавки после вскрытия лётки попадают в главный горновой желоб, где потоки чугуна и шлака разделяют при помощи скиммера. Ввиду большой разности плотностей чугуна и шлака ($6,9$ и $2,3$ г/см³ соответственно) достигается их эффективное разделение: шлак не может протекать через скиммерную перегородку и по мере накопления в главном желобе начинает течь через шлаковый перевал и далее по шлаковому желобу поступает на установку грануляции, либо в шлаковую чашу, либо в шлаковую яму. Чугун после скиммера

по транспортному желобу попадает в качающийся желоб и из него в чугуновозный ковш. При заполнении ковша, качающийся желоб меняет положение и чугун начинает течь в другой ковш, расположенный на параллельном ж/д пути.

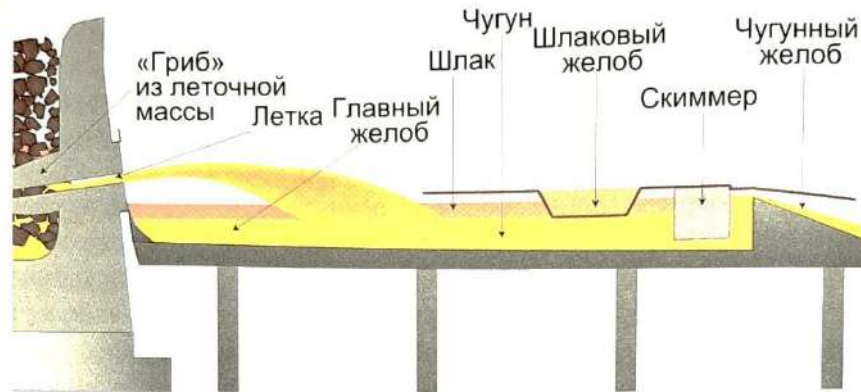


Рисунок 6.1 – Схема литейного двора доменной печи [130]

Футеровка желобов включает арматурный слой, выполняемый из штучных изделий или предварительно отлитых блоков, и рабочую футеровку, изготавливаемую низкоцементными бетонами или набивными массами. Для изготовления арматурной футеровки используются оксидные огнеупоры на основе шамота, боксита, андалузита и других глинозёмсодержащих материалов. В рабочей футеровке используют огнеупоры традиционного состава $Al_2O_3-SiC-C-(SiO_2)$, где в качестве основного заполнителя обычно применяют плавненный коричневый корунд, а также другие глинозёмсодержащие вещества. Содержание $(SiC+C)$ может составлять от 15 до 50 % в зависимости от футеруемого участка: для шлаковой зоны используют огнеупор с более высоким содержанием карбида кремния и углерода с целью повышения его стойкости к шлакоразъеданию.

б. Оксидные и оксидоуглеродистые огнеупорные материалы для сталеплавильного производства

Несмотря на возрастающее давление к металлургическим заводам по сокращению выбросов парниковых газов, в ближайшем будущем основным способом производства стали останется кислородно-конвертерный процесс, в настоящее время на который приходится около ~65 % общемирового объёма

производства стали, в тоже время электропечным способом выплавляют ~32 % и около 2-3 % в двухванных и мартеновских печах [169]. Рассмотрим подробнее современную футеровку сталеплавильных агрегатов на примере 370-тонного конвертера и 180-тонной дуговой электропечи Магнитогорского металлургического комбината.

С момента запуска кислородно-конвертерного цеха ПАО «ММК» в 1990г. огнеупоры для футеровки конвертеров постоянно совершенствовались, в 1991г. был осуществлён переход от смолодоломитовых огнеупоров к периклазуглеродистым (сначала к спечённым, а затем к плавленным), при этом стойкость футеровки увеличилась более чем в десять раз. Этому способствовало не только применение новых огнеупорных материалов и совершенствование дизайна футеровки, но также внедрение мероприятий по уходу за футеровкой конвертера, в первую очередь применение магнезиальных флюсов с ежеплавочным нанесением на футеровку шлакового гарнисажа. Изначально для рабочей футеровки конвертера использовали доломитовые смолосвязанные безобжиговые изделия, стойкость которых составляла 200-300 плавов. Наряду с низкой стойкостью, такие изделия имели крайне ограниченный срок хранения из-за гидратации оксида кальция влагой воздуха. В настоящее время стандартной практикой для изготовления рабочей футеровки конвертеров является применение периклазуглеродистых (ПУ) изделий на основе высококачественного плавленного периклаза. Толщина рабочего слоя футеровки составляет 500-900 мм. Арматурный слой футеровки выкладывается безуглеродистыми периклазовыми изделиями – он обеспечивает дополнительную теплоизоляцию и защищает корпус конвертера в случае прогара рабочего слоя. На корпус конвертера укладывают асбест и затем арматурный слой из периклазового кирпича толщиной ~300мм. Для изготовления ПУ изделий в качестве заполнителя используют плавленный периклаз (93-97 % MgO) с добавкой 5-15 % крупночешуйчатого графита. В качестве связки используют твёрдое фенольное связующее, этиленгликоль, вещества на основе пека и др. [170]. Добавление к основному заполнителю графита улучшает термомеханические свойства огнеупора и повышает его

коррозионную стойкость по отношению к стальному и шлаковому расплаву. Однако, вследствие того, что графит легко окисляется, в состав огнеупоров дополнительно вводят специальные добавки – антиоксиданты, которые замедляют процесс обезуглероживания и разрушения огнеупора. Антиоксиданты добавляют в виде тонкомолотого порошка с размером зерен не крупнее 100 мкм, количество которого обычно не превышает 1-5 %. Традиционно в качестве такой добавки применяются порошки первичного и вторичного алюминия, технический кремний, карбид кремния и другие соединения, преимущественно на основе карбидов и боридов. В процессе службы они также снижают газопроницаемость обезуглероженного слоя вследствие образования новых соединений в результате реакций карбидообразования и окисления.

Для усреднения степени износа огнеупоров применяется дифференцированная зонная футеровка конвертера, которая в зависимости от места установки огнеупора предполагает использование изделий различного состава, а также локальное утолщение футеровки в местах высокой нагрузки и износа. Наиболее изнашиваемым элементом футеровки является сталевыпускное отверстие. При выпуске плавки происходит резкий термоудар в совокупности с абразивным воздействием шлака и металла. Для изготовления ПУ лётчных и гнездовых блоков сталевыпускного отверстия, а также изделий с повышенной нагрузкой и износом (районы: цапф, горловины, загрузочная и сливная сторона, днище, шлаковый пояс) используют высококачественный плавленный периклаз с содержанием $MgO \geq 95-97$ %, крупнокристаллический графит, смолы и антиокислительные добавки.

Для повышения стойкости футеровки конвертера разработан режим ухода за футеровкой, который предполагает применение специальных магнезиальных флюсов для поддержания требуемого содержания MgO в шлаке на уровне 8-12%, раздув и нанесение шлакового гарнисажа после каждой плавки, а также использование подварок и торкретирование футеровки. На основе накопленного опыта установлена оптимальная стойкость футеровки конвертера 5500-6000 плавов, по достижению которой футеровка заменяется на новую.

Футеровка современных дуговых электросталеплавильных печей (ДСП) также основана на применении периклазуглеродистых изделий и других магнезиальных огнеупоров. В результате реконструкции мартеновского цеха ПАО «ММК» в 2005 г был запущен в эксплуатацию электросталеплавильный цех (ЭСЩ), в котором были установлены две новых 180-тонных ДСП фирмы VAI Fuchs., а также остался в эксплуатации модернизированный двухванный сталеплавильный агрегат № 32. Рабочая футеровка стен и шлакового пояса ДСП выполняется периклазуглеродистыми изделиями, на днище укладывается набивная масса магнезиального состава. В зонах футеровки с наибольшим износом используют более качественные изделия на основе плавленого периклаза ($MgO \geq 95-97\%$) и локально увеличивают толщину футеровки с целью обеспечения равномерного износа футеровки по всему периметру печи. Основными мероприятиями по уходу за футеровкой печи, является применение магнезиальных флюсов для поддержания состава шлака на требуемом уровне, торкретирование стен футеровки, заправка подины и откосов печи.

Футеровка сталеразливочных и промежуточных ковшей. Функциональные огнеупорные изделия для непрерывной разливки стали.

Большая доля огнеупоров расходуется на футеровку сталеразливочных и промежуточных ковшей. Рабочие слои футеровок данных агрегатов работают в тяжелых условиях, подвергаясь постоянным термоударам, эрозионному и корродирующему воздействию агрессивного шлака и стального продукта. Сталеразливочный ковш, по сути, стал отдельным металлургическим агрегатом, в котором проводятся все операции по доводке стального полупродукта до марочной готовности. В связи с этим значительно ухудшились условия работы футеровки сталеразливочных ковшей. Наряду с конвертером и дуговой электропечью для изготовления их рабочей футеровки используют главным образом периклазуглеродистые изделия на основе плавленого периклаза. В меньшей степени применяются корундографитовые изделия, а также глинозёмистые бетоны и алюмопериклазуглеродистые шпинельсодержащими

изделия и бетоны для футеровки стен и дна ковшей. Выбор материалов такого состава обусловлен их повышенной стойкостью к эрозии и износу. В качестве арматурной футеровки сталеразливочных ковшей обычно служат обожженные периклазовые изделия с содержанием MgO не менее 91 %, а теплоизоляционный слой выполняется из глинозёмсодержащих керамоволокнистых материалов.

Промежуточный ковш также является важным элементом в цепочке сталеплавильный агрегат – МНЛЗ. В настоящее время это отдельный металлургический агрегат, который не только распределяет металл по ручьям МНЛЗ и обеспечивает непрерывности разливки при смене сталеразливочных ковшей, но наряду с этим имеет другие важные функции [171]:

- дополнительная ассимиляция неметаллических включений (рафинирование металла);
- обеспечение химического состава стали после отдачи плавки на разливку;
- минимальное загрязнение стали неметаллическими включениями и газами при разливке.

Футеровка промежуточного ковша работает в неблагоприятных условиях, подвергаясь циклическим нагрузкам и корродирующему воздействию расплавов шлака и стали. Но при этом она сама не должна быть источником неметаллических включений в стальном расплаве. На сегодняшний день общепризнанно преимущество рабочей футеровки промежуточных ковшей из периклазового заполнителя, изготавливаемой торкретированием. Толщина футеровки составляет обычно 40-70 мм и работает она только один цикл разливки. Применение такого торкрет-покрытия обеспечивает:

- защиту арматурного слоя футеровки и его многократное использование, что существенно сокращает расход огнеупоров;
- чистоту стали по неметаллическим включениям за счет исключения контакта стали с высокоглинозёмистыми и алюмосиликатными огнеупорами (арматурной футеровкой);
- минимальные потери тепла ввиду низкой теплопроводности пористой структуры торкрет-материала;

- сравнительно лёгкое удаление отработавшего рабочего слоя футеровки и остатков металла и соответственно возможность быстрого оборота промковшей.

Также разработан другой способ изготовления рабочей футеровки промежуточного ковша с использованием «сухих» огнеупорных смесей и разогреваемого шаблона [172]. Данный способ отличается простотой, но в тоже время требует применение специального оборудования для прогрева футеровки через шаблон в процессе изготовления. При этом готовая футеровка не требует разогрева перед подачей металла в промежуточный ковш.

Важную роль в процессе непрерывной разливки также имеют функциональные огнеупорные изделия, устанавливаемые в сталеразливочном и промежуточном ковшах. К таким фасонным элементам относятся: ковшевой стакан, плиты шибберного затвора, стакан-коллектор (элементы сталеразливочного ковша), труба защиты струи между сталеразливочным и промежуточными ковшами, стопор и стакан-дозатор промежуточного ковша, погружной стакан для защиты струи металла между промежуточным ковшом и кристаллизатором. Для изготовления указанных изделий используют традиционно метод изостатического прессования, позволяющий получать качественные заготовки при различном соотношении длины к поперечному сечению изделия. В качестве материалов для изготовления фасонных элементов для непрерывной разливки стали производителями предлагаются безуглеродистые и графитсодержащие изделия на основе плавленого периклаза, корунда и циркона. Традиционно стопора и стакан-дозаторы промежуточного ковша выполняют из корундографита (55-70 % Al_2O_3 , 15-25 % C), плиты шибберных затворов – из корундографита, периклазуглерода, циркона или шпинели, ковшевой стакан – периклазового состава, стакан-коллектор и трубы защиты струи металла – из корундографита или периклазуглерода.

Из проведённого обзора можно констатировать, что наибольшее потребление огнеупоров в сталеплавильном и доменном производствах приходится на материалы на основе периклаза и корунда. Используют как

безуглеродистые так и углеродсодержащие материалы. Периклазуглеродистые, корундографитовые и другие углеродсодержащие огнеупоры применяют главным образом для изготовления рабочей футеровки металлургических агрегатов и в качестве самостоятельных функциональных изделий. Оксидные безуглеродистые огнеупоры используют как в арматурной футеровке агрегатов (сталеразливочные ковши, дуговые печи, кислородные конвертеры и пр.), так и в рабочей футеровке промежуточных и сталеразливочных ковшей, патрубков вакууматоров РН, двухванных печей и др. агрегатов, а также в качестве функциональных элементов сталеразливки и прочего.

Несмотря на небольшую долю затрат на огнеупоры в себестоимости производства стального проката (~5 % от общих затрат на производство), снижение расходов на огнеупорные материалы и футеровочные работы остаётся актуальной задачей для металлургии. Одним из перспективных путей решения данной задачи является внедрение в производство огнеупоров новых композиционных материалов для повышения их стойкости и увеличения срока службы.

6.2 Разработка технологии легирования периклазуглеродистых изделий сталеплавильного производства композиционными материалами на основе диборида титана, нитрида кремния и нитрида бора

В проведённом обзоре было показано, что безобжиговые оксидоуглеродистые материалы, наряду с традиционными оксидными огнеупорами, имеют широкую сферу применения в металлургической промышленности. На сегодняшний день они являются основным материалом для создания рабочих футеровок кислородных конвертеров, электросталеплавильных печей, сталеразливочных ковшей и прочих агрегатов, а также используются в качестве самостоятельных функциональных элементов. Наибольший объём потребления приходится на периклазуглеродистые и корундографитовые изделия и их модификации. Основным источником углерода в таких изделиях является, как правило, крупночешуйчатый графит природного происхождения, содержание

которого обычно составляет 5-15 %. Графит улучшает коррозионную стойкость огнеупора и его термомеханические свойства. Однако, вследствие того, что он легко окисляется, как и другие углеродистые компоненты (технический углерод, пек и пр.) в состав таких огнеупоров вводят специальные «защитные» добавки – антиоксиданты, количество которых обычно составляет не более 3-5 %. В качестве антиоксидантов обычно используют порошки металлов (Al, Si и пр.), сплавов и различных бескислородных соединений.

В настоящее время широко применяемым материалом-антиоксидантом является алюминий. Порошки алюминия используют как в первичной (~98 % Al), так и вторичной (>85 % Al) форме. В процессе службы «защитные» функции алюминий начинает проявлять при температуре нагрева более 700-800 °С, наряду с образованием Al_2O_3 он также связывается в карбид Al_4C_3 и шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$, что снижает открытую пористость изделий после обжига в агрегате. Исследования периклазуглеродистых огнеупоров после их термообработки при 1000 °С в инертной среде показали, что изделия без добавки Al характеризовались снижением предела прочности в среднем на 50% и увеличением открытой пористости на ~70 %, в то время резких ухудшений физико-механических свойств изделий с добавкой Al не наблюдалось [173].

В [174] авторами проведены лабораторные исследования по влиянию алюминия и кремния на свойства периклазуглеродистых огнеупоров. На основе полученных результатов испытаний установлено, что совместная добавка Al и Si (по 1%) обеспечивает лучшую горячую прочность и коррозионную стойкость MgO-C – огнеупора в сравнении с изделием без антиоксидантов.

Эффективными антиоксидантами считаются борсодержащие бескислородные сплавы: B_4C , MgB_{12} , TiB_2 и др., процесс их окисления сопровождается значительным увеличением объёма и массы, в результате чего резко уплотняется контактная поверхность огнеупорного изделия. Ввиду относительно высокой стоимости бескислородных борсодержащих материалов они используются в узкоспециализированном ограниченном количестве [175-177]. Наиболее доступный среди них карбид бора в сочетании с алюминием

используют, например, в составе периклазуглеродистых изделий, предназначенных для футеровки наиболее термонапряженных и изнашиваемых зон сталеплавильных агрегатов.

В работе [178] проведены исследования по влиянию карбидов бора и кремния на стойкость шлакового пояса цирконий-углеродистых (ZrO_2-C) погружных стаканов кристаллизатора. В опытные составы изделий вводили добавки B_4C и SiC по 1 % (совместно и отдельно). Формование изделий осуществляли на изостатическом прессе, в качестве связки использовали фенолформальдегидную смолу. В результате проведенных лабораторных и опытно-промышленных испытаний установлено положительное влияние карбидов B_4C и SiC на стойкость ZrO_2-C – огнеупоров: при совместном использовании добавок скорость износа шлакового пояса погружных стаканов уменьшилась на ~15 %.

Компанией SB Boron corp. (США) предлагаются для применения в качестве эффективных антиоксидантов углеродсодержащих огнеупоров материалы «Storox» (7 % В; 44 % Mg; 44 % Al; 5 % MgO) и «Boron 2000» (74,35 % В; 21,10 % Mg) [179]. По заявлению производителя введение таких добавок в состав углеродсодержащих огнеупорных изделий в количестве 2-4 % улучшает их горячую прочность и шлакоустойчивость, а также снижает открытую пористость.

Авторы [180] на основе собственных исследований сообщают, что повышение коррозионной стойкости оксидоуглеродистых огнеупоров возможно добиться применением добавок гексагонального нитрида бора, карбида бора и металлического алюминия. В результате лабораторных исследований установлено, что наилучший эффект проявляется при использовании h-BN, а наименьший – при использовании металлического Al.

Работа [181] посвящена исследованию влияния ультрадисперсного карбида бора (D_{50} 70 нм) на свойства периклазуглеродистых огнеупоров. Использовали три типа комбинаций добавок: Al; Al + 0,3 % B_4C (D_{50} 70нм); Al + 0,3 % B_4C (D_{50} 11мкм). В результате лабораторных исследований установлено, что комбинация добавок Al+ B_4C обеспечивают лучшие физико-механические характеристики

изделий в сравнении с добавкой металлического алюминия. В тоже время свойства изделий с добавкой «нано» и «микро» карбида бора после лабораторных испытаний были практически одинаковы.

Из проведенного краткого обзора можно констатировать, что на сегодняшний день алюминий является наиболее распространённой антиокислительной добавкой в углеродсодержащих огнеупорах. Для усиления защитного эффекта в сочетании с алюминием иногда используют технический кремний, карбид кремния или карбид бора. Многими исследователями показана эффективность использования в качестве антиоксидантов оксидоуглеродистых огнеупоров борсодержащих бескислородных соединений, однако отсутствие отечественного производства таких материалов и их сравнительно высокая стоимость на зарубежном рынке (в 5-10 раз по сравнению с Al) сдерживают их широкое применение в огнеупорном производстве.

Перспективными антиоксидантами углеродсодержащих огнеупоров видятся азотсодержащие соединения, в частности композиции на основе нитридов бора и кремния. Гексагональный нитрид бора (h-BN), известный как белый графит, широко используется при производстве высокотемпературных смазочных и антипригарных материалов. Нитрид кремния отличается высокой термической и коррозионной стойкостью, низким коэффициентом линейного расширения и инертностью к расплавам чугуна, шлака и ряда цветных металлов. При использовании азотсодержащих композиций, в особенности таких как Si_3N_4 и BN, может быть реализован защитный механизм двойного действия. Во-первых, в результате термического разложения нитридов в поверхностном слое огнеупора и протекании реакций карбидообразования и окисления будет формироваться защитный слой, поры которого будут заполнены азотом. Такой барьерный слой будет препятствовать проникновению кислорода во внутренние слои огнеупора и замедлять окисление углерода. Во-вторых, окислительно-восстановительные реакции с участием таких соединений протекают с увеличением объёма, что способствует уплотнению контактной поверхности огнеупора, что также препятствует проникновению кислорода внутрь изделия.

Интересным и перспективным направлением является разработка и применение композиционных антиокислительных добавок, включающих в составе комплекс соединений (металлов, нитридов, боридов и прочих соединений) [182]. Компонентный состав таких композиций может оказывать синергетический эффект на увеличение стойкости огнеупора. СВС метод обладает технологическими возможностями для синтеза таких композиционных материалов, однако неизменным условием для синтеза продуктов в режиме горения является наличие экзотермического эффекта при их образовании, достаточного для протекания СВС-процесса. Для начала выясним, какие вещества среди металлов и бескислородных соединений могут служить эффективными антиокислительными материалами углеродсодержащих огнеупоров.

а. Оценочный расчёт антиокислительных свойств потенциальных веществ-антиоксидантов

Одним из основных показателей «эффективности» веществ-антиоксидантов является критерий δ , характеризующий величину изменения их объёма и массы при окислении. Чем больше прирост массы и объёма такого вещества при окислении, тем лучше его защитный эффект ввиду уплотнения контактной зоны огнеупора и замедления проникновения кислорода и жидких продуктов плавки вглубь него. Среди известных материалов – металлов и бескислородных соединений (боридов, карбидов и нитридов) были выбраны двадцать потенциальных антиоксидантов (табл. 6.2). По известным физическим величинам провели расчёт объёма и массы каждого вещества при его полном окислении (табл. 6.2, 6.3) и вычислили критерий δ (табл. 6.4) по формуле:

$$\delta = V_{\text{ок}}/V_0 \times m_{\text{кисл.}}/m_0, \text{ где:} \quad (6.1)$$

$V_{\text{ок}}/V_0$ – отношение объёма конечного оксида к объёму исходного вещества;
 $m_{\text{кисл.}}/m_0$ – отношение массы кислорода в конечном оксиде к массе исходного вещества.

Таблица 6.2 – Потенциальные антиоксиданты углеродсодержащих огнеупоров и их физические свойства

№ п/п	Вещество	Реакция окисления	Плотность вещества исходная ρ_0 , г/см ³	Атомная масса вещества исходная m_0 , г/моль	Молярный объём вещества исходный V_0 , см ³ /моль
Металлы					
1	Бор	$2B + 1,5O_2 \rightarrow B_2O_3$	2,34	21,62	9,24
2	Алюминий	$2Al + 1,5O_2 \rightarrow Al_2O_3$	2,70	53,96	20,0
3	Магний	$Mg + 0,5O_2 \rightarrow MgO$	1,74	24,30	14,0
4	Титан	$Ti + O_2 \rightarrow TiO_2$	4,50	47,88	10,62
5	Цирконий	$Zr + O_2 \rightarrow ZrO_2$	6,45	91,22	14,14
6	Хром	$2Cr + 1,5O_2 \rightarrow Cr_2O_3$	7,19	104,0	14,46
7	Кремний	$Si + O_2 \rightarrow SiO_2$	2,33	28,08	12,05
Бориды					
8	Диборид титана	$TiB_2 + 2,5O_2 \rightarrow TiO_2 + B_2O_3$	4,38	69,50	15,87
9	Диборид циркония	$ZrB_2 + 2,5O_2 \rightarrow ZrO_2 + B_2O_3$	6,17	112,84	18,29
10	Диборид хрома	$2CrB_2 + 4,5O_2 \rightarrow Cr_2O_3 + 2B_2O_3$	5,22	147,24	28,21
11	Диборид алюминия	$2AlB_2 + 4,5O_2 \rightarrow Al_2O_3 + 2B_2O_3$	3,17	97,2	30,66
12	Диборид магния	$MgB_2 + 2O_2 \rightarrow MgO + B_2O_3$	2,57	45,92	17,87
Нитриды					
13	Нитрид хрома	$2CrN + 2,5O_2 \rightarrow Cr_2O_3 + 2NO$	6,10	132,0	21,64
14	Нитрид алюминия	$2AlN + 2,5O_2 \rightarrow Al_2O_3 + 2NO$	3,10	82,0	26,45
15	Нитрид бора	$2BN + 2,5O_2 \rightarrow B_2O_3 + 2NO$	2,20	49,62	22,55
16	Нитрид кремния	$Si_3N_4 + 5O_2 \rightarrow 3SiO_2 + 4NO$	3,20	140,0	43,75
17	Нитрид титана	$TiN + 1,5O_2 \rightarrow TiO_2 + NO$	5,40	61,9	11,46
Карбиды					
18	Карбид бора	$B_4C + 3,5O_2 \rightarrow 2B_2O_3 + CO$	2,51	55,25	22,01
19	Карбид кремния	$SiC + 1,5O_2 \rightarrow SiO_2 + CO$	3,21	40,01	12,46
20	Карбид титана	$TiC + 1,5O_2 \rightarrow TiO_2 + CO$	4,93	59,96	12,16

Таблица 6.3 – Продукты окисления веществ-антиоксидантов и их физические свойства

№ п/п	Реакция окисления вещества	Масса кислорода в оксиде(ах), $m_{\text{кисл}}, \Gamma$	Плотность оксида $\rho_{\text{ок}}, \Gamma/\text{см}^3$	Относит. атомная масса оксида $m_{\text{ок}}, \Gamma/\text{моль}$	Объём оксида $V_{\text{ок}}, \text{см}^3$
Металлы					
1	$2\text{B}+1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3$	48,0	1,84	69,62	37,84
2	$2\text{Al}+1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$	48,0	3,97	101,96	25,68
3	$\text{Mg}+0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{MgO}$	16,0	3,60	40,30	11,20
4	$\text{Ti}+\text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2$	32,0	4,24	79,88	18,84
5	$\text{Zr}+\text{O}_2 \rightarrow \text{ZrO}_2$	32,0	5,60	123,22	22,00
6	$2\text{Cr}+1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$	48,0	5,21	152,00	29,17
7	$\text{Si}+\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$	32,0	2,65	60,08	22,67
Бориды					
8	$\text{TiB}_2+2,5\text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3$	32,0/48,0	4,24/ 1,84	79,88/ 69,62	18,8/ 37,84
9	$\text{ZrB}_2+2,5\text{O}_2 \rightarrow \text{ZrO}_2+\text{B}_2\text{O}_3$	32,0/48,0	5,6/ 1,84	123,2/ 69,6	22,0/ 37,84
10	$2\text{CrB}_2+4,5\text{O}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3+2\text{B}_2\text{O}_3$	48,0/96,0	5,2/ 1,84	152,0/ 139,2	29,2/ 75,67
11	$2\text{AlB}_2+4,5\text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3+2\text{B}_2\text{O}_3$	48,0/96,0	3,97/ 1,84	102,0/ 139,2	25,69/ 75,67
12	$\text{MgB}_2+2\text{O}_2 \rightarrow \text{MgO}+\text{B}_2\text{O}_3$	16,0/48,0	3,60/ 1,84	40,30/ 69,6	11,20/ 37,84
Нитриды					
13	$2\text{CrN}+2,5\text{O}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3+2\text{NO}$	48,0	5,21	152,00	29,17
14	$2\text{AlN}+2,5\text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3+2\text{NO}$	48,0	3,97	101,96	25,68
15	$2\text{BN}+2,5\text{O}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3+2\text{NO}$	48,0	1,84	69,62	37,84
16	$\text{Si}_3\text{N}_4+5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{SiO}_2+4\text{NO}$	96,0	2,65	180,3	68,01
17	$\text{TiN}+1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2+\text{NO}$	32,0	4,24	79,88	18,84
Карбиды					
18	$\text{B}_4\text{C}+3,5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{B}_2\text{O}_3+\text{CO}$	96,0	1,84	139,24	75,67
19	$\text{SiC}+1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2+\text{CO}$	32,0	2,65	60,01	22,65
20	$\text{TiC}+1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2+\text{CO}$	32,0	4,23	79,96	18,90

Проведенные расчеты показали, что среди выбранных веществ наибольшими значениями величины δ обладают элементарный бор и его соединения (рис. 6.2). Так, при окислении бора его объём увеличивается в 4,10 раза, а при окислении борсодержащих бескислородных композиций – в 2,25-3,44 раза. Высокие антиокислительные свойства борсодержащих материалов подтверждаются и экспериментальными исследованиями: в проведённом обзоре литературы многими авторами показано их положительное влияние на физико-механические и физико-химические свойства периклазуглеродистых и других типов оксидуглеродистых огнеупоров. Но есть и существенные «недостатки»

применения борсодержащих материалов в качестве антиоксидантов углеродсодержащих огнеупоров: их высокая стоимость и дефицитность в сравнении с другими металлическими и керамическими материалами.

Таблица 6.4 – Расположение веществ по убыванию величины δ , характеризующей совместный эффект от изменения объёма и массы веществ при окислении

№ по убыванию	Вещество-антиоксидант	Отношение объёма конечного оксида к объёму исходного вещества, $V_{ок}/V_o$	Отношение массы кислорода в конечном оксиде к массе исходного вещества, $m_{кисл.}/m_o$
1	B	4,10	2,2
2	B ₄ C	3,44	1,74
3	AlB ₂	3,30	1,48
4	TiB ₂	3,57	1,15
5	MgB ₂	2,74	1,39
6	CrB ₂	3,72	0,98
7	BN	2,25	1,61
8	ZrB ₂	3,16	0,70
9	Si	1,88	1,14
10	SiC	1,82	0,8
11	TiN	1,64	0,70
12	Ti	1,77	0,6
13	Al	1,28	0,8
14	Si ₃ N ₄	1,55	0,69
15	AlN	0,97	0,98
16	Cr	2,02	0,46
17	TiC	1,55	0,53
18	CrN	1,34	0,60
19	Zr	1,55	0,35
20	Mg	0,80	0,6

Более доступными и перспективными для применения в качестве антиоксидантов углеродсодержащих огнеупоров являются композиционные борсодержащие материалы, разработанные в настоящей работе путём СВС-переработки некондиционных материалов в виде шламов карбида бора, счистки с реторт титановой губки, вторичного алюминия и борного ангидрида (табл. 6.5). Нитроборал НБ-1 представляет собой композиционный материал на основе гексагонального нитрида бора и корунда ($h\text{-BN}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), полученный в результате эстафетного горения в среде азота вторичного алюминия и борного ангидрида. BortiX MM представляет собой композицию двойного диборида титана с его карбидом ($2\text{TiB}_2\cdot\text{TiC}$), синтезированную в режиме безгазового горения из шламов

карбида бора и некондиционной титановой губки. Наряду с предложенными борсодержащими материалами также предложена в качестве антиоксиданта композиция на основе нитрида кремния марки НК-2 ($\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Si}$), полученная при переработке циклонной пыли технического кремния.

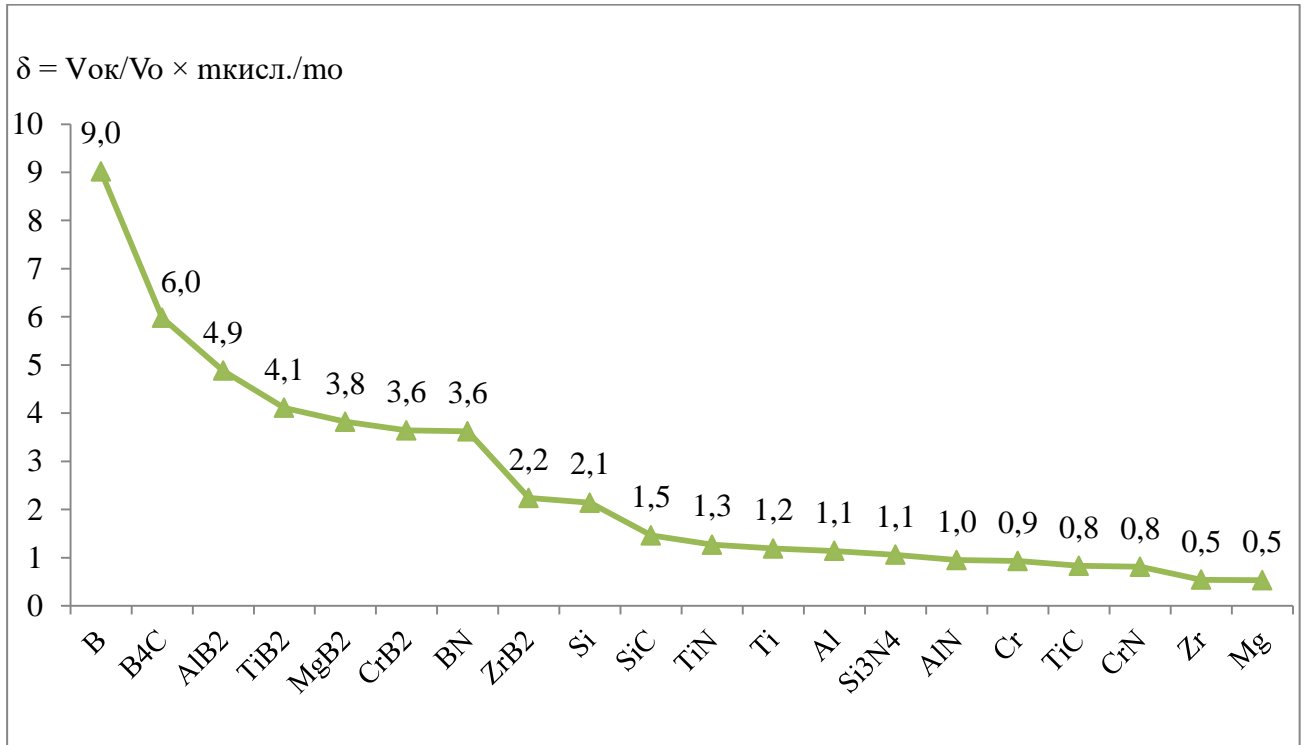


Рисунок 6.2 – Расчётные значения величины δ , характеризующей совместный эффект от изменения объёма и массы веществ при окислении

Таблица 6.5 – Композиционные бор и азотсодержащие материалы – перспективные антиоксиданты углеродсодержащих огнеупоров

Наименование материала	Химический и фазовый состав, % масс.	Дисперсный состав, мм	Исходные (шихтовые) компоненты
Композиционный материал НИТРО-БОРАЛ НБ-1	В (общий) 14,5; Al (общий) 37,0; BN 23; Al ₂ O ₃ 62; AlN 4,5; Свободный бор и алюминий до 5% каждого V ₂ O ₃ 0,4.	0-0,08	Алюминий вторичный Борный ангидрид порошкообразный
Композиционный материал на основе диборида титана марки BortiX [®] MM	В (общий) 19; Ti (общий) 69; TiB ₂ 70; TiC 25; V ₂ O ₃ 0,6; TiO ₂ 1,1; Fe (общее) 1,1.	0-0,10	Шламы карбида бора; счистка с реторт титановой губки
Нитрид кремния марки НК-2	Si ₃ N ₄ 82%; Si _{св.} 14%; Fe (общее) 1,2; Al 1,2.	0-0,10	Циклонная пыль кремния технического

Его основой является высокотемпературный бета нитрид кремния (β -Si₃N₄), обладающий уникальным сочетанием огнеупорных свойств среди известных материалов. Кроме того, продукты его термического разложения – Si и N₂ обладают сильным антиокислительным эффектом в составе углеродсодержащих изделий: азот, заполняя поры в приповерхностных слоях огнеупора, является своего рода барьером для проникновения кислорода в его внутренние слои, а кремний, участвуя в реакциях карбидообразования и окисления, образует новые соединения, уплотняющие контактную зону изделия.

б. Лабораторные испытания композиционных бор и азотсодержащих композиционных материалов в составе периклазуглеродистых огнеупоров

В первую очередь провели термогравиметрические исследования предложенных композиционных материалов, а также традиционной антиокислительной добавки – алюминиевого порошка марки АПВП и графитов марок ГО-1, ГЛ-1 и ГТ-1 (табл. 6.6), используемых при производстве корундографитовых и периклазуглеродистых изделий.

Таблица 6.6 – Химический и гранулометрический состав серийного алюминиевого антиоксиданта и графитов, используемых в производстве КГ и ПУ огнеупоров

Наименование материала, марки	Нормативный документ	Массовая доля, %	Дисперсный состав, мм
Графит ГО-1	ТУ 5728-001-7420650-2005	Зольность 5,5 Fe ₂ O ₃ 1,1	0-0,315
Графит ГЛ-1	ГОСТ 5279	Зольность 9,5 Fe ₂ O ₃ 1,6	0-0,2
Графит ГТ-1	ГОСТ 4596	Зольность 6,0 Fe ₂ O ₃ 1,2	0-0,2
Алюминий вторичный пассивированный АПВП-П	ТУ 1790-46652423-01-99	Al _{св} 91% Fe (общее) 1,2	0-0,063

Одним из важных служебных свойств потенциального вещества-антиоксиданта является температура, при которой оно начинает активно окисляться при нагреве в окислительной среде. Очевидно, что начало окисления («работы») антиоксиданта должно наступать при меньшей температуре, чем начнёт

окисляться графит и другие углеродсодержащие вещества, содержащиеся в огнеупоре. При помощи анализатора «Setaram Setsys TGA» был проведён термогравиметрический анализ исследуемых веществ (рис. 6.3).

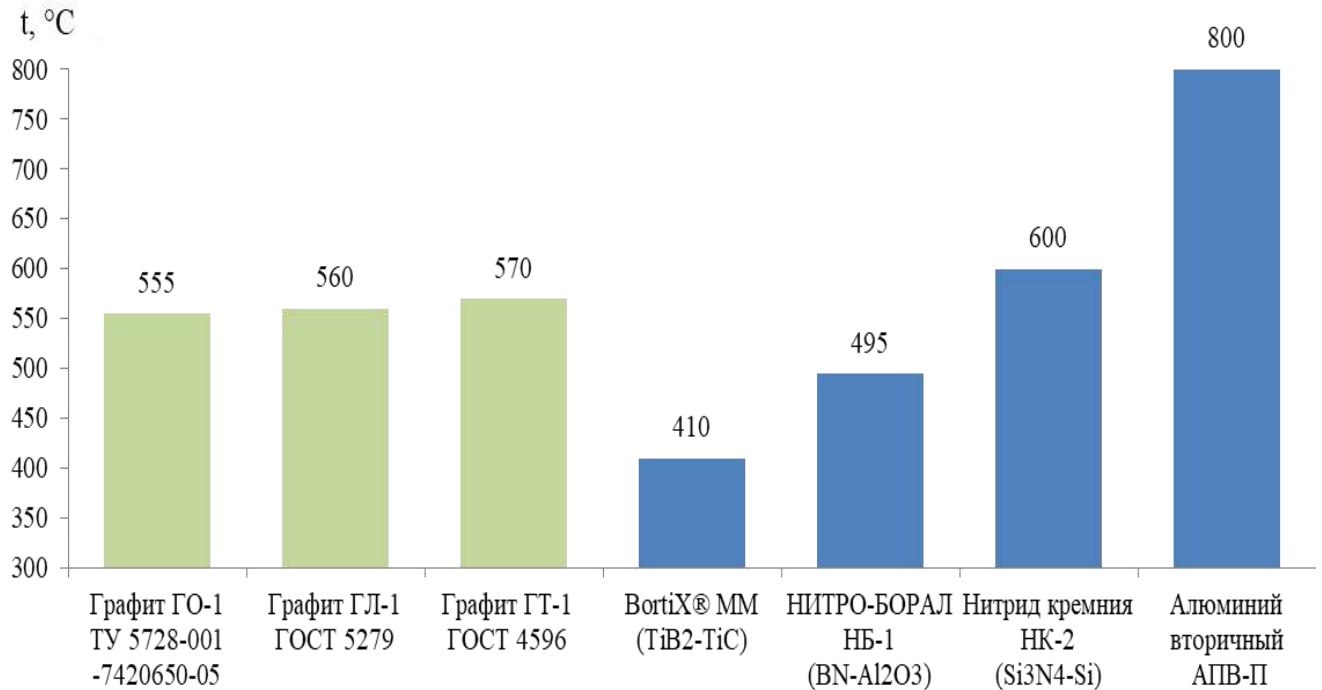


Рисунок 6.3 – Температуры, при которых вещества начинают интенсивно окисляться при нагреве в воздушной среде

В результате проведённых исследований установили, что графит разных марок начинает интенсивно вступать в реакцию с кислородом воздуха уже при температуре 550-570 °С, в то время как порошок алюминия марки АПВ-П начинает окисляться на воздухе при довольно высокой температуре – 800 °С. Композиционные антиоксиданты обладают более низкой температурой начала окисления: BortiX® MM – 410 °С, Нитро-борал (НБ-1) – 495 °С, нитрид кремния (НК-2) – 600 °С, что может косвенно говорить о лучших антиокислительных свойствах композиционных материалов. Далее провели лабораторные экспериментальные исследования новых материалов в составе огнеупоров периклазуглеродистого состава марки «ПУПК Ш» производства ООО «Огнеупор», используемых в рабочей футеровке шлакового пояса

сталеразливочных ковшей. Компонентный состав таких изделий представлен в табл. 6.7.

Таблица 6.7 – Компонентный состав огнеупоров марки «ПУПК Ш»

№ п/п	Наименование компонента и его характеристики	Массовая доля в шихте, %
1	Плавленный периклаз фракций 0-0,063 мм, 0-1 мм, 1-3 мм с содержанием, %мас.: $MgO \geq 97$; $CaO \leq 1,6$; $SiO_2 \leq 0,7$; $Al_2O_3 \leq 0,2$; $Fe_2O_3 \leq 0,6$; $CaO/SiO_2 \geq 2,0$; $\rho_{каж} \geq 3,45$ г/см ³ ; изменение массы при прокаливании $\leq 0,3$ (Китай)	81,5 / 83,5
2	Графит марки ГЭ-1 ГОСТ 17022 «Тайгинский ГОК» (Фракция: 0-0.063 мм – 21 %, +0,16мм – 18 %; Зольность – 8,5 %; летучие вещества – 0,3 %)	10 / 12
3	Этиленгликоль высшего сорта ГОСТ 19710-83	1,2-1,5
4	Связующее фенольное порошкообразное марки СФП Р 050 ТУ 2257-241-00203447 (Коксовый остаток – 56,2 %; фракция 0-0,1 мм; содержание свободного фенола $\leq 2,0$ %).	3,0
5	Алюминиевый пассивированный порошок марки АПВ-П ТУ 1790-46652423-01-99 (Алсв. 91 %; фракция: 0-0.05 мм – 16 %; +0,63 мм – 0,1 %).	3,0

Композиционные антиоксиданты вводили в шихту изделий «ПУПК Ш» взамен или в соотношении 50/50 с серийным алюминиевым антиоксидантом АПВ-П. Изготовление лабораторных образцов для испытаний проводили в следующем порядке. Исходные компоненты смешивали в лабораторном смесителе интенсивного действия «Айрих R02», полученную массу вылёживали 2-3 часа для полного растворения фенольного связующего в этиленгликоле, затем проводили формование на двухстороннем прессе ИП-1000М в цилиндрические образцы $\varnothing 50 \times 40$ мм при усилии 150 МПа. Термообработку изделий проводили в лабораторной муфельной печи с воздушной средой при температуре 220 °С (нагрев до заданной температуры в течение 1 ч с последующей выдержкой в течение 2 ч). Для коксующегося обжига образцы предварительно помещали в мулитовый контейнер с коксовой засыпкой, а обжиг проводили в муфельной печи при температуре 1000 °С с выдержкой в течение 3 ч. Физико-механические свойства термообработанных образцов и образцов после коксующегося обжига определяли по следующим методикам: открытую пористость и кажущуюся

плотность – по ГОСТ 2409, предел прочности при сжатии – по ГОСТ 4071.1.

Результаты проведённых испытаний представлены в табл. 6.8.

Таблица 6.8 – Влияние антиоксидантов на физико-механические свойства ПУ-изделий марки «ПУПК Ш»

№ сост ава	№ образ ца	Массовая доля добавки в составе изделия, %				Открытая пористость, %		Предел прочности при сжатии, Н/мм ²		Кажущая плотность, г/см ³	
		Al _{вт.}	2TiB ₂ •TiC	BN• Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄ •Si	До кокс. об- жига	После кокс. об- жига	До кокс. обжига	После кокс. обжига	До кокс. обжига	Посл е кокс. обжи га
К-1	К-1.1	3	0	0	0	4,1	13,5	38,8	26,6	2,89	2,81
	К-1.2					4,4	13,2	39,2	26,9	2,89	2,82
	К-1.3					4,4	13,5	39,1	26,9	2,88	2,82
	К-1_сред.					4,3	13,4	39,0	26,8	2,89	2,82
1	1.1	0	3	0	0	2,9	12,3	44,5	33,6	2,97	2,90
	1.2					3,1	12,6	45,1	33,6	2,93	2,89
	1.3					3,0	12,6	44,7	33,5	2,97	2,90
	1_сред.					3,0	12,5	44,8	33,6	2,96	2,90
2	2.1	1,5	1,5	0	0	3,7	12,4	41,6	31,5	2,91	2,90
	2.2					3,8	12,5	41,4	31,8	2,92	2,90
	2.3					3,9	12,9	41,8	31,8	2,92	2,91
	2_сред.					3,8	12,6	41,6	31,7	2,92	2,90
3	3.1	0	0	0	1	7,8	10,5	37,7	38,7	2,90	2,87
	3.2					7,7	10,5	37,8	38,8	2,91	2,89
	3.3					7,8	10,7	37,6	39,2	2,91	2,88
	3_сред.					7,8	10,6	37,7	38,9	2,91	2,88
4	4.1	0	0	0	3	6,1	9,2	38,7	31,8	2,92	2,87
	4.2					6,5	9,2	38,7	31,9	2,92	2,87
	4.3					6,3	9,5	38,4	32,3	2,92	2,85
	4_сред.					6,3	9,3	38,6	32,0	2,92	2,86
5	5.1	1,5	0	1,0	0	6,0	11,3	33,5	28,7	2,94	2,90
	5.2					6,1	11,4	33,5	28,6	2,94	2,90
	5.3					6,0	11,7	33,7	28,9	2,95	2,87
	5_сред.					6,0	11,5	33,6	28,7	2,94	2,89
6	6.1	0	0	2,3	0	4,3	11,9	39,7	30,4	2,95	2,88
	6.2					4,3	11,8	40,1	30,4	2,96	2,87
	6.3					4,6	11,7	40,2	30,7	2,95	2,89
	6_сред.					4,4	11,8	40,0	30,5	2,95	2,88

Образцы с добавкой композиционных антиоксидантов продемонстрировали лучшие показатели кажущей плотности, открытой пористости и механической прочности после коксующегося обжига в сравнении с контрольным образцом № К-1, содержащим серийный алюминиевый антиоксидант в количестве 3%. Наименьшую открытую пористость 9,3 % продемонстрировали образцы, содержащие сплав на основе нитрида кремния (3 % $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Si}$), наибольшую плотность $2,90 \text{ г/см}^3$ – образцы двух составов, включающие: 1) 3% BortiX MM; 2) 1,5 % BortiX MM + 1,5 % Al), Лучшую механическую прочность показали образцы, включающие 1% сплава на основе нитрида кремния НК-2 – $38,9 \text{ Н/мм}^2$ и образцы, содержащие сплав на основе диборида титана BortiX MM в количестве 3 % – $33,6 \text{ Н/мм}^2$.

Также провели экспериментальную оценку окисляемости образцов путём их обжига в окислительной (воздушной) среде при температурах: $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой в течение 1 ч и $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой в течение 5 ч, потерю углерода рассчитывали по убыли веса образцов после обжига. Измерение доли обезуглероженной зоны (слоя) образцов проводили по стандартной методике: после обжига их распиливали вдоль по оси цилиндра и с помощью штангенциркуля измеряли площадь распила (S_1) и площадь науглероженной зоны (S_2). Долю обезуглероженного слоя вычисляли по формуле:

$$D_o = (S_1 - S_2) * 100 / S_1 \quad (6.2)$$

В табл. 6.9 представлены результаты испытаний. Наименьшую окисляемость 9,5 и 9,7 % продемонстрировали соответственно образцы № 1 и № 2, содержащие сплав на основе диборида титана BortiX MM. У этих же образцов зафиксирована самая низкая доля обезуглероженного слоя – 58,5 % в сравнении с 80,0 % у контрольного образца К-1. У образцов остальных составов (№№ 3-6) доля обезуглероженного слоя составила 70 ± 2 %. При этом отмечены различия в структуре обезуглероженного слоя: у контрольного образца К-1 обезуглероженный слой рыхлый и легко осыпается, а у образцов, содержащих композиционные материалы (№№ 1-6), обезуглероженный слой приобрёл дополнительную прочность, не выкрашивается и не отслаивается от основы.

Затем провели оценку шлакоустойчивости образцов, для чего использовали статический тигельный метод. Сверху образцов высверливали отверстие диаметром и глубиной 20 мм, в углубление засыпали по 5 г размолотого высокоосновного сталеплавильного шлака следующего состава, % мас.: CaO 54,5; SiO₂ 14,5; Al₂O₃ 3,8; FeO 5,8; Fe₂O₃ 4,5; MgO 9,7; MnO 0,7. Далее образцы помещали в муфельную печь с воздушной средой и проводили нагрев до 1450 °С в течение 2-х часов, с последующей выдержкой также в течение 2ч. После обжига образцы охлаждали до комнатной температуры и затем распиливали по оси цилиндра (рис. 6.4). Измеряли общую площадь распила (S_p) и площадь, разъеденную шлаком ($S_{ш}$), после чего вычисляли степень шлакоразъедания (%) по формуле:

$$C_{ш} = (S_{ш}/S_p) \cdot 100 \quad (6.3)$$

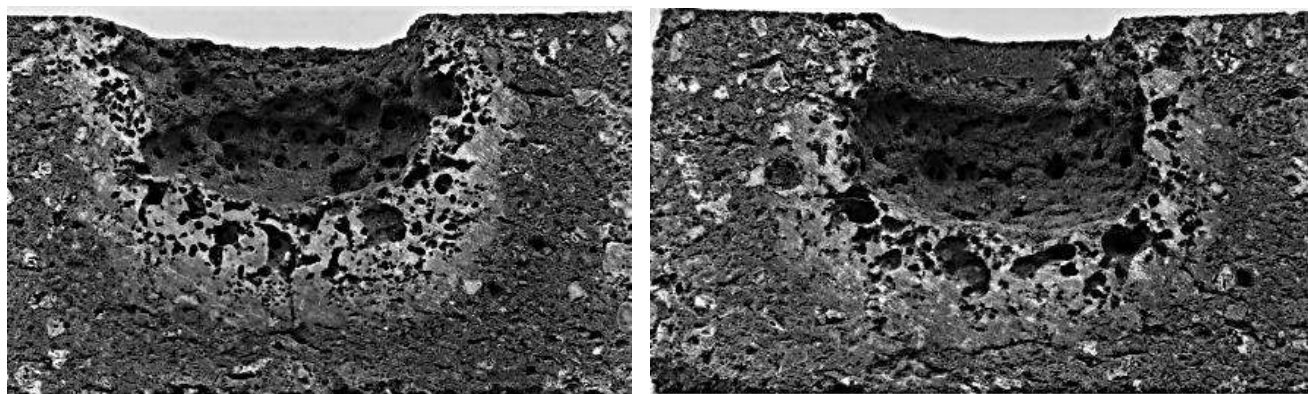


Рисунок 6.4 – Продольный разрез образца Ø50 × 40 мм состава № 1 после испытания на шлакоустойчивость

Результаты испытаний представлены в табл. 6.10. Наименьшую степень шлакоразъедания (10,5 и 14,0 %) продемонстрировали соответственно образцы составов №2 и №1, включающие композиционный материал VortiX MM. «Третий» результат по стойкости к шлаку (16,0 %) показали образцы состава №4, включающие 3 % сплава на основе нитрида кремния НК-2. Наименьшую шлакоустойчивость продемонстрировали образцы, включающие алюминиевый антиоксидант (№ К-1) и образцы состава №5, включающие смесь материалов 1,5 % АПВ-П+1,0 % Нитро-борал НБ-1.

Таблица 6.9 – Влияние композиционных антиоксидантов на окисляемость, долю обезуглероженного слоя и шлакоустойчивость ПУ-изделий марки «ПУПК Ш»

№ состава	№ образца	Массовая доля добавки в составе изделия, %				Окисляемость, %		Доля обезуглероженного слоя D_0 , %	Степень шлакоразъедания $C_{ш}$, %
		Al _{вт.}	2TiB ₂ •TiC	BN•Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄ •Si	1000°C, 1ч	1200°C, 5ч		
К-1	К-1.1	3	0	0	0	5,4	10,4	82,0	24,0
	К-1.2					5,5	10,7	77,0	22,0
	К-1.3					5,6	10,1	81,0	27,5
	К-1.сред					5,5	10,4	80,0	24,5
1	1.1	0	3	0	0	2,2	9,6	59,0	14,0
	1.2					2,1	9,6	59,0	16,0
	1.3					2,2	9,3	57,0	12,5
	1.сред.					2,2	9,5	58,5	14,0
2	2.1	1,5	1,5	0	0	2,3	9,5	59,5	10,5
	2.2					2,3	9,6	59,0	10,0
	2.3					2,0	10,0	56,5	11,0
	2.сред.					2,2	9,7	58,5	10,5
3	3.1	0	0	0	1	3,5	10,3	68,9	18,0
	3.2					3,5	10,5	68,2	20,5
	3.3					3,4	9,6	67,5	19,5
	3.сред.					3,5	10,1	68,1	19,5
4	4.1	0	0	0	3	3,9	10,4	71,1	15,0
	4.2					3,9	10,3	71,6	15,5
	4.3					3,8	10,8	69,9	17,5
	4.сред.					3,9	10,5	71,2	16,0
5	5.1	1,5	0	1,0	0	6,2	12,6	71,2	26,0
	5.2					6,2	12,0	71,8	28,0
	5.3					6,1	12,9	72,1	26,0
	5.сред.					6,2	12,5	71,8	26,5
6	6.1	0	0	2,3	0	5,3	11,8	69,9	17,0
	6.2					5,4	11,9	70,1	21,0
	6.3					5,3	11,5	68,0	18,0
	6.сред.					5,3	11,7	69,3	18,5

По результатам проведенных лабораторных испытаний можно сделать вывод, что композиционные СВС-материалы на основе: диборида титана (ВорTiX MM), нитрида бора (НБ-1) и нитрида кремния (НК-2) при введении в шихту периклазуглеродистых огнеупоров в количестве до 3 % способны существенно влиять на их физико-механические и физико-химические свойства. Наиболее высокие результаты продемонстрировали опытные составы ПУ-изделий марки «ПУПК-Ш» №№ 1, 2, 4 и 6 (табл. 6.10).

Таблица 6.10 - Лабораторные показатели образцов ПУ-изделий марки «ПУПК-Ш» опытных составов с композиционными материалами в сравнении с серийным составом

Номер состава в соотв. с табл.12	Наименование и количество антиоксиданта в составе шихты	Показатели ПУ-изделий марки «ПУПК-Ш» в сравнении с серийным составом (содержащим 3% алюминиевого антиоксиданта)
1	Композиция на основе диборида титана марки VortiX MM – 3%	<ol style="list-style-type: none"> 1. Снижение доли безуглероженного слоя после окислительного обжига при 1200 °С в воздушной среде с 80,0 до 58,5 %. 2. Увеличение кажущей плотности образцов после коксующегося обжига с 2,82 до 2,90 г/см³. 3. Снижение окисляемости образцов после обжига при 1200°С в окислительной (воздушной) среде с 10,4 до 9,5 %. 4. Снижение степени шлакоразъедания образцов после испытаний статическим тигельным методом при 1450 °С в окислительной среде с 24,5 до 14,0 %. 5. Увеличение механической прочности образцов после коксующегося обжига с 26,8 до 33,6 Н/мм².
2	Композиция на основе диборида титана марки VortiX MM – 1,5 %; серийный алюминиевый антиоксидант АПВ-П – 1,5 %	<ol style="list-style-type: none"> 1. Снижение доли безуглероженного слоя после окислительного обжига при 1200 °С в воздушной среде с 80,0 до 58,5 %. 2. Увеличение кажущей плотности образцов после коксующегося обжига с 2,82 до 2,90 г/см³. 3. Снижение окисляемости образцов после обжига при 1200 °С в окислительной (воздушной) среде с 10,4 до 9,7 %. 4. Снижение степени шлакоразъедания образцов после испытаний статическим тигельным методом при 1450 °С в окислительной среде с 24,5 до 10,5 %.
4	Композиция на основе нитрида кремния марки НК-2 – 3 %	<ol style="list-style-type: none"> 1. Снижение доли безуглероженного слоя после окислительного обжига при 1200 °С в воздушной среде с 80,0 до 71,2 %. 2. Снижение открытой пористости образцов после коксующегося обжига с 13,4 до 9,3 %. 3. Увеличение механической прочности образцов после коксующегося обжига с 26,8 до 32,0 Н/мм². 4. Снижение степени шлакоразъедания образцов после испытаний статическим тигельным методом при 1450 °С в окислительной среде с 24,5 до 16,0 %.
6	Композиция на основе нитрида бора марки НИТРО-БОРАЛ НБ1 – 2,3 %	<ol style="list-style-type: none"> 1. Снижение доли безуглероженного слоя после окислительного обжига при 1200 °С в воздушной среде с 80,0 до 69,3 %. 2. Увеличение кажущей плотности образцов после коксующегося обжига с 2,82 до 2,88 г/см³. 3. Снижение открытой пористости образцов после коксующегося обжига с 13,4 до 11,8 %. 4. Увеличение механической прочности образцов после коксующегося обжига с 26,8 до 30,5 Н/мм². 5. Снижение степени шлакоразъедания образцов после испытаний статическим тигельным методом при 1450 °С в окислительной среде с 24,5 до 18,5 %.

По комплексу свойств лучшие характеристики показал состав № 1, включающий 3 % сплава на основе диборида титана VortiX MM. Рекомендуется провести опытно-промышленные испытания изделий марки «ПУПК-Ш» указанного состава, а также составов №№ 2, 4, 6 в рабочей футеровке сталеразливочных ковшей и сталеплавильных агрегатов – кислородного конвертера и дуговой сталеплавильной печи.

6.3 Разработка технологии легирования лёточных и желобных масс доменного производства упрочняющими композициями на основе нитрида кремния

Лёточные и желобные массы являются неотъемлемой частью современного доменного производства. Высокопроизводительная работа доменной печи невозможна без использования качественных огнеупорных масс, применяемых для закрытия лётки после выпуска плавки из доменной печи и футеровки желобов литейного двора. Исследования, направленные на разработку и совершенствование материалов для лётки и желобов с целью снижения удельных затрат на выплавку чугуна в доменных печах и повышения его качества, актуальны и востребованы.

Летка сильно влияет на производительность и продолжительность межремонтной кампании ДП. При этом она является очень уязвимым местом, испытывающим высокие тепловые и механические нагрузки. Соответственно от качества применяемых лёточных масс (ЛМ) зависит нормальная работа всей доменной печи; кроме того от этого зависит эффективность процесса десульфурации чугуна, протекающего в канале лётки при выпуске плавки в результате интенсивного взаимодействия чугуна и шлака. Совершенствование и разработка новых ЛМ шли вслед за интенсификацией доменного процесса и ростом объёмов ДП. С развитием технологии доменной плавки к качеству лёточных и желобных масс стали предъявлять более высокие требования. Изначально лёточная масса выполняла единственную функцию закупорки лётки после выпуска продуктов плавки. На сегодняшний день она, по меньшей мере,

выполняет три главных функции (рис. 6.5):

- **Закрытие** – позволяет надёжно «закупорить» летку после выпуска и в последующем обеспечить её вскрываемость одним-двумя бурами;
- **Защита** – создаёт защитный «лёточный гриб» на внутренней поверхности футеровки горна в зоне летки, что способствует безопасной эксплуатации ДП и продлению её кампании.
- **Канал** – после вскрытия летки позволяет производить контролируемый выпуск продуктов плавки.



Рисунок 6.5 – Основные функции лёточной массы

Помимо надёжного закрытия лётки после выпуска плавки, леточная масса дополнительно позволяет защищать от разрушения внутреннее околелеточное пространство футеровки горна и управлять скоростью и продолжительностью выпуска, тем самым оптимизируя работу всей доменной печи и увеличивая продолжительность её кампании. Лёточная масса должна довольно быстро спекаться после нагнетания в канал, а при выпуске плавки обеспечить приемлемую вскрываемость лётки (одним-двумя бурами) и гарантировать безопасный и спокойный выпуск без выбросов. При этом удельный расход лёточной массы должен быть минимальным. В тоже время эксплуатация лётки может сопровождаться нештатными ситуациями, которые нарушают нормальное

функционирование всей ДП:

- самопроизвольное вскрытие лётки после отвода пушки;
- сильный разгар при выпуске плавки;
- выбросы во время выпуска;
- укорачивание длины летки.

Минимизация таких случаев обеспечивается соблюдением технологии плавки и ухода за лёткой, а также качеством применяемой ЛМ, которое напрямую зависит от её вещественного состава. Материалы для изготовления лёточной массы можно отнести в две большие группы:

- огнеупорные заполнители;
- связующие вещества и пластификаторы.

В качестве первых используют обычно корунд и кремнезёмсодержащие соединения, углеродистые материалы (кокс, графит, каменноугольный пек и пр.) и карбид кремния. Вводят их как в крупнодисперсном (до 5 мм), так и тонкомолотом виде. Эти материалы придают ЛМ необходимые огнеупорные свойства – стойкость к термическому удару, а также коррозии и эрозии. Мелкодисперсные порошки огнеупорных материалов и глины связывают между собой крупнодисперсные частицы, образуя прочный каркас лёточной массы. Происходит это как в результате твердофазного припекания мелких частиц друг к другу, так и за счет образования кристаллов вторичного карбида кремния при восстановлении кремнезёма углеродом. Необходимый уровень пластичности ЛМ достигается использованием пластификаторов, в качестве которых традиционно выступают очищенные от канцерогенных веществ органические смолы, получаемые при коксовании углей и крекинге нефти. Пластификаторы обеспечивают возможность нагнетания ЛМ гидравлической пушкой для заполнения канала летки и создания защитного «лёточного гриба» на внутренней поверхности футеровки горна. Рассмотрим подробнее составы современных лёточных и желобных масс и бетонов.

В патенте РФ [183] для эксплуатации современных доменных печей с

большой производительностью и частыми выпусками продуктов плавки предлагается безводная лёточная масса следующего состава, % мас.:

шамотный порошок фракцией не более 3 мм	5,3-5,8
огнеупорная молотая глина фракцией не более 0,3 мм	27,8-28,4
кокс молотый фракцией не более 3 мм	17,3-18,0
углеродосодержащий концентрат	16,2-17,3
карбид кремния кристаллический	11-11,6
пек каменноугольный	2,3-2,5
смола каменноугольная	остальное,

причем в качестве углеродосодержащего концентрата используют отработанные графитовые электроды электродуговых печей с содержанием углерода 80-98 % фракцией 0-3 мм, а кокс молотый фракцией не более 3 мм используют с содержанием углерода 60-90 % и окиси железа не более 0,3 %. Исходя из заявленного состава можно констатировать, что указанная ЛМ содержит довольно низкое содержание огнеупорных компонентов и высокое содержание каменноугольной смолы, что ухудшает прочностные свойства ЛМ, а также условия работы персонала из-за повышенного выхода вредных летучих веществ в процессе службы.

В Патенте японской фирмы Shinagawa Refractories Co Ltd [184] для заделки лётки доменной печи предлагается огнеупорная масса, содержащая огнеупорную основу в количестве от 65 до 92%, которая включает, %мас.:

углеродсодержащий компонент в количестве	от 3 до 20
карбид кремния в количестве	от 5 до 50
материал на основе нитрида кремния в количестве	от 5 до 45
глина в количестве	от 3 до 20
огнеупорный материал	от 3 до 75,

причем указанный огнеупорный материал является по меньшей мере одним материалом, выбранным из группы: «Розеки», шамот, глинозем, шпинель и магнезия.

и связующее в количестве от 8 до 35%, которое состоит из безводной

каменноугольной смолы с содержанием углерода $\geq 32,5$ % мас.

В описании изобретения указывается, что ЛМ такого состава уменьшает сложность сверления лётки и обладает повышенной стойкостью как к износу, так и к коррозии и обеспечивает возможность длительного выпуска чугуна, что вероятно обеспечивается наличием в составе высокого содержания огнеупорных компонентов, таких как SiC и материал на основе Si_3N_4 . Известно, что нитрид кремния имеет высокую износостойкость и прочность, а также низкий температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) и высокую теплопроводность. Он также обладает инертностью к расплавам некоторых цветных металлов, но в то же время в тонкомолотом виде довольно легко диссоциирует при высоких температурах в контакте с железоуглеродистыми расплавами и шлаками. Также порошок Si_3N_4 склонен к разложению в воздушной атмосфере с повышенной влажностью или контакте с водой.

Специалисты этой же японской компании исследовали эффективность добавки железистого нитрида кремния (FeSi_3N_4) в шпинельсодержащий бетон для желобов [185]. В базовый состав бетона на основе крупнозернистой электроплавленной шпинели, а также мелкодисперсными компонентами (корунд, карбида кремния, углерод) вводили FeSi_3N_4 в количестве от 0 до 15 % (взамен SiC). Установили, что образцы, содержащие 2 % FeSi_3N_4 и более после термообработки в восстановительной среде при 1500 °С характеризуются меньшей открытой пористостью, большей усадкой и более высокой прочностью на изгиб. Испытания образцов на коррозионную стойкость по отношению к чугуну и доменному шлаку показали улучшение сопротивления к коррозии на образцах с добавкой 1 и 2 % FeSi_3N_4 . При большем увеличении концентрации нитрида наблюдали тенденцию к ухудшению коррозионной стойкости в сравнении с безнитридным составом. При испытаниях на термостойкость образцов, содержащих 0, 1, 2, 4 % FeSi_3N_4 наблюдали тенденцию к усилению вспучивания и растрескивания образцов при увеличении концентрации железистого нитрида кремния. Данное явление, на мой взгляд, связано с реакцией термического разложения нитрида кремния при контакте с водой. Из-за этого

эффекта применение нитрида кремния в желобных бетонах становится не целесообразным, несмотря на его высокие огнеупорные свойства. Подтверждением этому является отсутствие нитрида кремния в составе желобных материалов, предлагаемых на рынке отечественными и зарубежными производителями: основными компонентами для их изготовления являются материалы системы $Al_2O_3-SiC-C-(SiO_2)$ [186, 187].

Иначе обстоит дело с безводными лётчными массами. Нитрид кремния начал впервые использоваться в составе лётчных масс в Японии. Было замечено, что благодаря введению в состав ЛМ железистого нитрида кремния достигается повышенная прочность и износостойкость лётного канала, стойкость к окислению, снижается коэффициент термического расширения при одновременном росте теплопроводности. Как оказалось в результате термического разложения $FeSi_3N_4$ протекают реакции с участием продуктов разложения и других компонентов лёточной массы (табл. 6.11), в особенности с углеродом. В результате таких реакций образуется вторичный карбид кремния, который резко увеличивает прочностные свойства огнеупора, его стойкость к эрозионному и химическому воздействию чугуна и шлака. Легкоплавкие ферросилициды ($t_{пл.} \sim 1200$ °С) служат здесь своего рода катализатором реакции карбидообразования, что важно для упрочнения лётного канала в самый начальный момент выпуска плавки.

Таблица 6.11 – Химические реакции с участием нитрида ферросилиция в лёточной массе [188]

Температура начала реакции, °С	Наименование реакции
< 1000	$4Fe + 3O_2 (H_2O) \rightarrow 2Fe_2O_3$
~1100	$Fe_2O_3 + 3C \rightarrow 2Fe + 3CO$
~1200	$\beta Si_3N_4 + 9Fe \rightarrow 3Fe_3Si + 2N_2$
~1300	$\beta Si_3N_4 + 3Fe \rightarrow 3 FeSi + 2N_2; FeSi + C \rightarrow Fe + SiC$
~1400	$\beta Si_3N_4 + 3Fe + C \rightarrow 3Fe_3Si + 2N_2 + 2SiC$ $\beta Si_3N_4 + 9Fe + Al_2O_3 + C \rightarrow AlN + 3Fe_3Si + 2N_2 + 3CO$

На сегодняшний день все ведущие производители лёточных масс предлагают для домен среднего и большого объёма использовать лёточные массы, содержащие нитрид кремния. Так известный производитель лёточных масс Seven refractories предлагает для эксплуатации на домнах большого объёма ($\geq 3500 \text{ м}^3$) использовать лёточные массы на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C-Si}_3\text{N}_4$, при этом суммарное содержание в составе $\text{SiC+Si}_3\text{N}_4$ регламентируется не менее 30 % с целью обеспечения высокой коррозионной и эрозионной стойкости огнеупора. Другие зарубежные производители лёточных масс, такие как: TRB, Saint Gobain, Calderys, Seeif ceramic, Riverside и др. имеют схожие рекомендации по составу ЛМ для доменных печей различного объёма, однако для использования на домнах среднего и большого объёма, непременным условием является наличие в составе нитрида кремния. Можно констатировать, что нитрид кремния является обязательным компонентом современных лёточных масс для доменных печей среднего и большого объёма ($\geq 2000 \text{ м}^3$). Вероятно, в первую очередь это связано с его превосходными огнеупорными свойствами Si_3N_4 , такими как:

- высокая механическая прочность при высоких температурах;
- малое линейное расширение;
- высокая теплопроводность;
- высокое коррозионное сопротивление к расплавам чугуна и шлака.

Во-вторых, как было отмечено выше, нитрид кремния обладает способностью резкого упрочнения лёточной массы при выпуске плавки. Однако такой эффект обеспечивается только при использовании Si_3N_4 в виде композиции с ферросилицидной связкой ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Fe}_x\text{Si}_y$). Силициды железа оказывают своеобразное каталитическое влияния на реакции карбидообразования в начальный момент истечения чугуна после вскрытия лётки, что приводит к значительному упрочнению лёточного канала [188-190]. Данный механизм можно описать следующим образом:

1. При достижении температуры $\sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ силициды и железо оплавляются, образуя мосты жидкой фазы в объёме композита;
2. При достижении температуры $\sim 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит разложение нитрида

кремния на кремний и азот по реакции $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow 3\text{Si} + 2\text{N}_2$;

3. Выделившийся кремний реагирует с углеродом, присутствующий в огнеупоре в избытке: $\text{Si} + \text{C} \rightarrow \beta\text{-SiC} + \text{C}$,

ввиду наличия мостов жидкой ферросилициевой фазы образование зёрен вторичного карбида кремния проходит с участием расплава, в результате чего кристаллы приобретают удлинённую иглообразную форму. Такие кристаллы образуют сеть и связывают зёрна компонентов массы, образуя прочный и стойкий к эрозии каркас.

Изложенный выше механизм упрочнения ЛМ при помощи нитрида кремния с ферросилицидной связкой позволяет эффективно использовать этот материал также для создания высокостойких набивных футеровочных материалов для желобов литейного двора ДП [71]. Для изготовления рабочей футеровки желобов в настоящее время применяются желобные массы типа $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$, при этом в качестве основного заполнителя обычно применяется плавленный коричневый корунд, а содержание SiC+C может составлять 15-40 % в зависимости от футеруемого участка [191, 192]. Для шлаковой зоны используют огнеупор с более высоким содержанием карбида кремния и углерода с целью повышения его стойкости к шлакоразъеданию. Кроме того, эффективным способом повышения коррозионной стойкости огнеупора такого состава, особенно в шлаковой зоне, является дополнительное введение в состав нитрида кремния. Он способен также как и в составе ЛМ улучшать прочностные свойства и износостойкость набивных масс ввиду протекания реакций карбидообразования $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta\text{-SiC}$ в процессе службы футеровки желоба.

Отсутствие производства в России и СНГ нитрида кремния и композиций на его основе до последнего времени сдерживало применение таких материалов в отечественной огнеупорной промышленности, в первую очередь в производстве пластичных масс для доменного производства, несмотря на имеющийся положительный зарубежный опыт. Ситуация изменилась после разработки и внедрения промышленной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в условиях ООО «Научно-техническая

производственная фирма «Эталон» г. Магнитогорск. Здесь было организовано крупнотоннажное производство тугоплавких неорганических материалов (нитридов, боридов и пр.) и композиционных легирующих материалов на их основе по методу «металлургического СВС» [41, 42]. В сравнении с традиционной «печной» технологией синтеза СВС отличается минимальными энергозатратами, так как процесс в большинстве случаев протекает за счёт «собственной» теплоты экзотермических реакций. Продукты СВ-синтеза, в отличие от материалов, получаемых печным способом, имеют композиционную структуру, которая образуется в результате прохождения в объеме шихты высокотемпературного фронта горения (где температура может достигать 2500 °С и более) и последующего структурообразования продукта в условиях большого градиента температур и высокой скорости. Уникальность свойств синтезируемых композиционных продуктов может быть эффективно использована для совершенствования огнеупорных материалов, работающих в контакте с высокотемпературными металлургическими расплавами. В частности, перспективными материалами для улучшения лётчных и желобных масс отечественного производства видятся композиционные материалы на основе нитрида кремния марок NITRO-FESIL и REFRASIN, разработанные в настоящей работе путём утилизации циклонных пылей ферросилиция и технического кремния. Состав таких материалов представлен в табл. 6.12. NITRO-FESIL представляет собой нитрид кремния на ферросилицидной связке, а сплав REFRASIN – нитрид и карбид кремния с той же FeSi-связкой.

Таблица 6.12 – Химический состав нитрида кремния и композиционных материалов на его основе ТУ 20.13.64-059-21600649-2021

Материал	Массовая доля, %					
	N	Si	Al	Fe	C	O
Нитрид кремния марки НК 1	36,0	60,5	0,5	0,5	0,11	0,6
Композиционный материал NITRO-FESIL TL	30,0	52,5	0,7	13,5	0,4	1,0
Композиционный материал NITRO-FESIL AL	30,5	51,0	3,5	12,4	0,4	0,9
Композиционный материал REFRASIN	27,0	50,0	1,0	12,0	5,5	1,1

Выбор данных материалов можно объяснить тем, что, во-первых, в результате проведенного литературного обзора был установлен положительный зарубежный опыт применения нитрида ферросилиция печного синтеза в производстве лёточных масс для доменных печей [188-189]. Во-вторых, немаловажным фактом является то, что стоимость таких материалов как минимум в два раза ниже стоимости безжелезистого нитрида кремния марки НК-1 (табл. 6.15). При этом на первый взгляд может показаться, что наличие железа в нитридкремниевой композиции будет ухудшать свойства огнеупорного материала. Однако, проведенные впоследствии исследования показали, что железо в указанных композиционных материалах находится преимущественно в виде железокремнистых соединений (рис. 6.6), которые улучшают спекаемость лёточной массы и оказывают каталитический эффект реакций карбидообразования и упрочнения огнеупора [193].

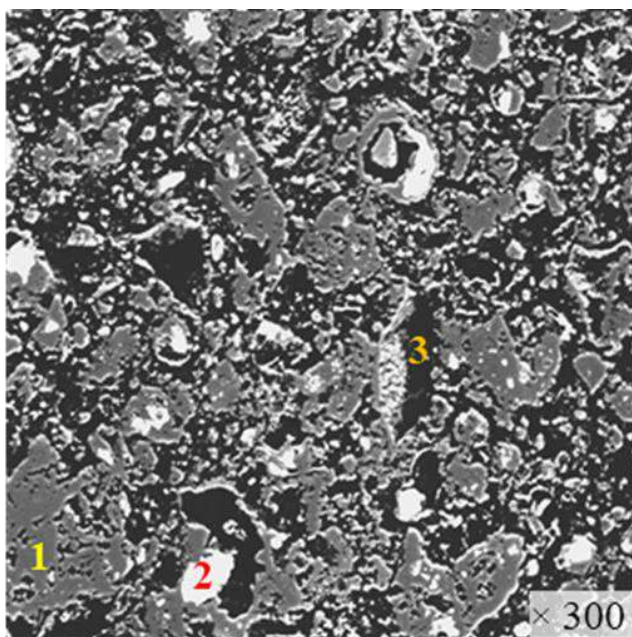


Рисунок 6.6 – Микроструктура композиционного нитрида ферросилиция марки NITRO-FESIL TL:
1 – β - Si_3N_4 (объёмная доля более 90 %);
2 – силициды Fe_xSi_y и Fe; 3 – поры.

а. Модифицирование отечественных лёточных масс традиционного состава композиционным нитридом ферросилиция.

С целью совершенствования традиционной лёточной массы производства ПАО «ММК» были проведены исследования по применению в её составе композиционного нитрида ферросилиция марки NITRO-FESIL[®] TL (табл. 6.15) в

качестве упрочняющей добавки. Для проведения сравнительных испытаний физико-механических свойств были изготовлены лабораторные образцы обычного и опытных составов (табл. 6.13), содержащих дополнительно от 5 до 12,5 % FeSi_3N_4 .

Таблица 6.13 – Опытные и традиционный составы безводной леточной массы ПАО «ММК»

Тип лёточной массы	Массовая доля, %							
	Кокс	Пек	Шамот	УСК	Глина	Смола к/у	SiC	FeSi_3N_4
Традиционный состав	12,8	6,0	15,2	17,5	20,5	20,0	8,0	-
Опытный состав №1	12,1	6,0	12,7	16,6	19,6	20,0	8,0	5,0
Опытный состав №2	11,9	6,0	11,5	16,0	19,1	20,0	8,0	7,5
Опытный состав №3	10,8	6,0	10,9	15,7	18,6	20,0	8,0	10,0
Опытный состав №4	10,0	6,0	10,1	15,3	18,1	20,0	8,0	12,5

Образцы ЛМ для испытаний изготавливали следующим образом. В начале смешивали твёрдые порошковые компоненты в лабораторном смесителе «Турбула 2.0», после чего добавляли подогретую до ~ 50 °С каменноугольную смолу и осуществляли окончательное «мокрое» перемешивание. Образцы Ø50 мм формовали на двухстороннем испытательном прессе марки ИП-1000М (рис. 6.7) давлением 200 кг/см^2 , что соответствовало усилию выдавливания ЛМ гидравлической пушкой при закрытии лётки. Термообработку образцов осуществляли в коксовой засыпке в печи Таммана (рис. 6.8) при 1400 °С в течение 1,5 ч. Время спекания выбрали исходя из фактического времени пребывания массы в лёточном канале исходя из периодического графика выпусков (на две лётки) на доменных печах № 9 и 10 объёмом 2000 м^3 каждая ПАО «ММК». Исходные компоненты имели следующие свойства:

- глина марки ПГБ, фракция 0-3 мм (более 3 мм не более 5 %), содержание Al_2O_3 38 %, Fe_2O_3 1,4 %;

- шамотный порошок ШГАР-42, фракция 0-3 мм, содержание Al_2O_3 40 %, Fe_2O_3 1,2 %;

- карбид кремния фракции 0-3 мм, в том числе фракции 0-1 мм – 50 % и 1-3 мм – 50%, содержание SiC 91,5 %, Fe_2O_3 1,5 %, влажность 0,5 %.

- Композиционный материал NITRO-FESIL[®] TL фракции 0-315мкм (содержание фракции 0-63мкм – 75%), содержание Si_3N_4 77,0%, Fe 12,5%, влажность 0,3%.

- кокс сухой молотый фр. 0-3 мм (фракции 0-0,5 мм – 42,0%). Содержание C 87,5%, $Fe_{общ.}$ 0,6%;

- смола каменноугольная с коксовым остатком 32,5%;

- пек высокотемпературный фр. 0-1мм., зольность 0,4%; влажность 0,8%;

- углеродсодержащий концентрат (УСК) фракции 0-1мм. Содержание C 85,0%, $Fe_{общ.}$ 1,1%.



Рисунок 6.7 – Формование образцов лёточных масс Ø50мм на прессе ИП-1000М

Физико-механические испытания показали, что образцы, содержащие в составе нитрид ферросилиция имеют более высокую прочность при сжатии (табл. 6.14), которая растёт с увеличением содержания в составе $FeSi_3N_4$. Кроме того образцы опытных составов имеют повышенную плотность. Открытая пористость термообработанных образцов снижается по мере увеличения концентрации в

составе ЛМ FeSi_3N_4 до 7,5 % (составы № 1 и № 2), однако еще большее повышение его доли в составе приводит к увеличению открытой пористости – составы № 3 и № 4 (рис. 6.9). В связи с этим для проведения опытно-промышленных испытаний на доменных печах была выбрана лёточная масса состава № 2.



Температура: 1450 °С
 Время нагрева до t° выдержки: 1,5 ч
 Время спекания: 1,5 ч
 Среда: восстановительная (коксовая засыпка)

Рисунок 6.8 – Спекание образцов лёточных масс в печи Таммана

Таблица 6.14 – Физико-механические свойства лёточных масс

Наименование состава ЛМ	№ образца	Кажущаяся плотность, г/см ³	Пористость открытая, %	Предел прочности при сжатии, Н/мм ²
Традиционный состав	T1	1,47	32,6	8,8
	T2	1,48	32,9	9,1
	T3	1,48	32,8	7,8
	T4	1,46	32,8	7,9
	T5	1,49	32,6	7,8
	Сред. знач.	1,48	32,7	8,3
Опытный состав №1	1.1	1,50	31,5	10,4
	1.2	1,49	32,0	11,4
	1.3	1,50	32,0	11,2
	1.4	1,49	31,5	11,7
	1.5	1,48	30,8	10,9
	Сред. знач.	1,49	31,6	11,1
Опытный состав №2	2.1	1,51	30,2	13,5
	2.2	1,50	31,0	13,5
	2.3	1,49	29,9	12,9
	2.4	1,51	30,4	13,3
	2.5	1,50	30,1	13,3
	Сред. знач.	1,50	30,3	13,3

продолжение табл. 6.14

Опытный состав №3	3.1	1,51	32,6	14,5
	3.2	1,53	32,9	14,6
	3.3	1,51	32,8	14,0
	3.4	1,50	32,8	14,8
	3.5	1,52	33,0	14,7
	Сред. знач.	1,51	32,8	14,5
Опытный состав №4	4.1	1,50	37,6	15,5
	4.2	1,48	37,0	16,1
	4.3	1,50	38,2	15,5
	4.4	1,48	37,4	15,7
	4.5	1,49	37,7	15,8
	Сред. знач.	1,49	37,6	15,7

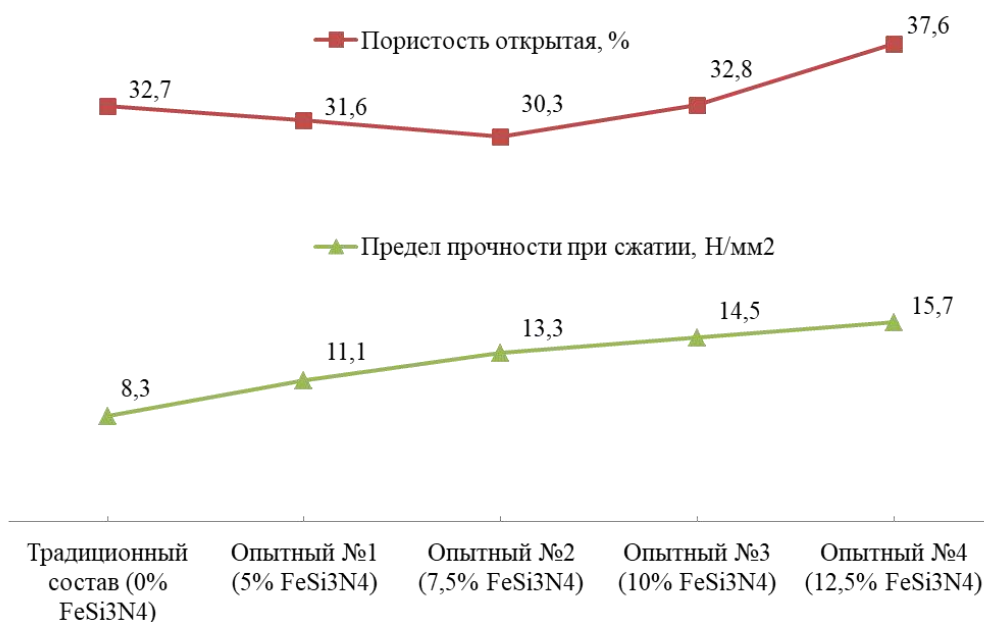


Рисунок 6.9 – Влияние концентрации композиционного нитрида ферросилиция в лёточной массе на её пористость и прочность после термообработки в восстановительной среде (1400 °С, 1.5 ч)

С целью изучения физико-химических превращений, происходящих в процессе службы лёточной массы и выявления механизма влияния нитрида ферросилиция предварительно провели следующие опыты: лабораторные образцы лёточной массы состава № 2 в количестве 5 шт установили в подготовленные песчаные лунки на литейном дворе доменной печи № 4, после чего во время выпуска плавки образцы залили чугуном. После остывания термообработанные образцы разрезали на установке гидроабразивной резки и провели рентгенофазовый

анализ. Проведенные исследования показали (рис. 6.10), что во всех образцах отсутствует в составе нитрид кремния, в тоже время была обнаружена значительная концентрация углерода и карбид кремния. Очевидно, в результате термического разложения нитрида кремния и последующих реакций с участием углерода и ферросилицидов произошла трансформация Si_3N_4 во вторичный SiC (табл. 6.11), что вероятно является основной причиной упрочнения огнеупора, модифицированного нитридом ферросилиция.



Рисунок 6.10 – Усреднённые результаты рентгенофазового анализа пяти образцов лёточной массы состава №2 после термообработки чугуном на литейном дворе доменной печи №4

Опытно-промышленные испытания новой лёточной массы с нитридным упрочнением (состав № 2) были организованы и проведены на домне № 9 объёмом 2000 м³. Изготовление опытной партии указанной лёточной массы (60 т) было произведено в отделении по производству огнеупорных масс ПАО «ММК».

Процесс изготовления осуществлялся по следующему регламенту: порошковые компоненты, согласно рецептурной карте (табл. 6.16, состав № 2) дозировались с помощью тензовесов и затем засыпались в обогреваемый лопастной смеситель для сухого перемешивания и подогрева смеси перед подачей пластификатора. После перемешивания твердых шихтовых материалов в течении 20-30 мин. осуществляли подачу в сухую смесь разогретую до температуры 45-55 °С каменноугольную смолу. Однородность перемешивания и готовность массы для последующей подачи в вакуумный ленточный пресс контролировали визуально. Выдача массы из смесителя осуществлялась через люк в ячеевой конвейер, откуда она поступала в приёмную воронку ленточного пресса. Формование производили давлением 200 кгс/см² в брикеты цилиндрического сечения диаметром 150 мм, которые резались на длину ~260 мм. Готовые брикеты оборачивались полиэтиленовой плёнкой толщиной 80 мкм и укладывались в деревянные ящики, выстланные изнутри полиэтиленовой пленкой. По результатам лабораторных испытаний готовая леточная масса имела следующие показатели (после термообработки при 1100 °С в коксовой засыпке):

- Предел прочности при сжатии – 13,5 Н/мм²;
- кажущаяся плотность – 1,51 г/см³;
- пористость открытая – 30,2 %;
- усадка – 1,7 %.

В табл. 6.15 представлены результаты промышленных испытаний опытной леточной массы на доменной печи № 9 в сравнении с традиционной массой, использовавшейся параллельно на доменной печи № 10 такого же объёма (2000 м³). Новая огнеупорная масса обеспечивала надежное закрытие чугунных леток, спокойный режим и стабильные параметры выпусков. В процессе испытаний разгара летки по длине и диаметру канала во время выпусков не наблюдалось, в тоже время при использовании традиционной массы фиксировали периодическое укорачивание длины лётки. Средняя продолжительность выпуска увеличилась с 46,8-51,0 до 54,0-65,9 мин в сравнении с традиционной огнеупорной массой. Отмечено снижение газовыделений на 15-20 % в районе

чугунных леток ДП №9, что также способствовало равномерному выходу чугуна и шлака по леткам и производительной работе данной доменной печи. В связи с более высокой прочностью опытной леточной массы отмечен повышенный расход буров с 1,34 до 1,70 штук на вскрытие.

Таблица 6.15 – Сравнительные результаты испытаний безводной леточной массы с нитридом ферросилиция в доменном цехе ПАО «ММК»

Показатель	Тип массы (в соотв. с табл. 6.13)	
	Традиционная (0 % FeSi ₃ N ₄)	Опытная (7,5 % FeSi ₃ N ₄)
Доменная печь	№10, 2000 м ³	№9, 2000 м ³
Содержание кремния в чугуне, %	0,5-0,6	
Соотношение CaO/SiO ₂	0,98-1,07	
Длительность выпуска, мин	46,8-51,0	54,0-65,9
Время выдержки пушки после закрытия, мин	20-25	20-25
Режим выпусков	Периодический на две лётки	Периодический на две лётки
Длина летки	Нестабильная (периодическое укорачивание)	Стабильная (2-2,2м)
Количество буров на одно открытие летки, шт.	1,34	1,70
Количество шлака за выпуск, чаш	2,2-2,9	2,5-3,8
Количество чугуна за выпуск, т	181,2-260,0	230,5-374,0
Удельный расход массы, кг/т. чугуна	0,56	0,41

В то же время высокая стойкость леток обеспечило существенное снижение удельного расхода массы с **0,56 до 0,41** кг/т, в связи с чем опытная лёточная

масса с нитридом ферросилиция была рекомендована к серийному применению в доменном цехе ПАО «ММК», включена в ТИ-ДС-001-2015 ООО «ОСК» ПАО «ММК» и за короткий промежуток времени полностью заменила традиционную массу на всех восьми доменных печах.

С целью изучения физико-химических процессов, происходящих в процессе службы лёточной массы с нитридом ферросилиция, во время капитального ремонта ДП №4 провели отбор её пробы из лёточного канала (рис. 6.11). Проведенный рентгенофазовый анализ показал отсутствие в составе данной пробы нитрида кремния, %масс: SiC 42,2; C 40,9; Al₂O₃ 11,7; FeSi₃ 2,3; SiO₂ 1,0; 0,7 Al₂SiO₅. Результаты анализа довольно точно согласовываются с результатами, полученными в ходе экспериментов, проведенных ранее на литейном дворе ДП №4 (рис. 6.10). Можно констатировать, что механизм резкого повышения прочностных



Рисунок 6.11 – Подготовка к отбору пробы материала из лёточного канала внутри доменной печи №4 во время капитального ремонта

свойств лёточной массы, содержащей нитрид ферросилиция, в процессе службы заключается в следующем: в результате контакта огнеупора с жидкими продуктами плавки имеет место термическое разложение нитрида кремния и его трансформация во вторичный карбид кремния ($\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \text{SiC}$). В результате каталитического влияния силицидов железа (Fe_xSi_y) образующиеся кристаллы карбида кремния приобретают иглообразную форму и, связываясь воедино, формируют прочный карбидный каркас.

Положительный эффект от применения нитрида ферросилиция в составе лёточных масс, изготавливаемых в отделении по приготовлению огнеупорных масс ПАО «ММК», был также использован для улучшения лёточных масс, выпускаемых Первоуральским динасовым заводом «Динур». Традиционная

высокоглиноземистая леточная масса марки ВГМЭ-308 производства ОАО «Динур» имеет следующие характеристики в соответствии с ТТ 202-150-2013 (табл. 6.16):

Таблица 6.16 – Физико-химические показатели лёточной массы марки ВГМЭ-308

Наименование показателя	Норма по ТТ 202-150-2013
Массовая доля, %: - Al ₂ O ₃ , не менее - С, не менее - SiC, не менее	45 17 11
Предел прочности при сжатии после термообработки при 800 °С, Н/мм ² , не менее	5
Открытая пористость после термообработки при 800 °С, %, не более	35
Содержание летучих веществ, %, не более	10
Кажущаяся плотность массы после термообработки при 800 °С, г/см ³ , не менее	1,9
Зерновой состав, мм	0-3
Время выдержки пушки у футляра, мин., не менее	8-10

Основными компонентами массы ВГМЭ-308 являются следующие материалы: электрокорунд, глина огнеупорная, шамот, карбид кремния, кокс дроблёный и клей высокомолекулярный на каменноугольной основе. С целью улучшения служебных свойств лёточной массы в её традиционный состав дополнительно ввели композиционный материал на основе нитрида кремния марки Refrasin (табл. 6.15). Лабораторные испытания образцов с добавкой 5 и 7 % Refrasin (сверх 100 %) показали, что опытные массы обладают повышенными механическими свойствами по сравнению с лёточной массой обычного состава (ниже приведены характеристики после термообработки образцов ЛМ при 800 °С в восстановительной среде):

- предел прочности при сжатии 12,9 и 13,5 против 8,9 Н/мм²;
- открытая пористость снизилась с 32,5 % до 30,1 % и 30,8% соответственно;

- кажущаяся плотность составила 1,51 и 1,50 против 1,49 г/см³ у ЛМ обычного состава.

Лёточная масса марки ВГМЭ-308М с добавкой 5 % Refrasin в течение 60 суток была испытана на печах № 9 и № 10 объемом 2000 м³ каждая. Результаты испытаний в сравнении с традиционными лёточными массами приведены в табл. 6.17.

Таблица 6.17 – Результаты испытаний лёточной массы ВГМЭ-308М в сравнении с серийными массами на доменных печах № 9 и №10 ПАО «ММК» в I кв. 2021г.

Тип массы	Средний удельный расход, кг/т	Расход буров на выпуск, шт	Длительность выпуска (средняя), мин	Диаметр буров, мм	Стоимость лёт. массы, руб./кг без НДС, на 01.10.2020г
Традиционная ВГМЭ-308	0,51	1,2	55 мин	50-70	41,5
ВГМЭ-308М с 5 % Refrasin	0,37	1,6	1ч 11мин	50-70	51,0
Импортная (Китай)	0,45	1,5	1ч 3мин	50-70	50,8

Опытная леточная масса обеспечивала надежное закрытие чугунных леток, спокойный режим и стабильные параметры выпусков. Разгара летки по длине и диаметру канала во время выпуска был незначительным, скорость выпуска чугуна изменялась также незначительно от 5,5 до 5,8 т/мин. Отмечен прирост продолжительности выпуска в среднем на 16 мин по сравнению с массой обычного состава и на 8 мин по сравнению с импортной массой китайского производства. Существенный эффект достигнут в снижении удельного расхода опытной лёточной массы – на 38 % в сравнении с традиционной массой и на 22 % в сравнении с ЛМ китайского производства. Несмотря на более высокую стоимость опытной лёточной массы (табл. 6.20) был получен положительный экономический эффект от её применения: затраты на лёточную массу снизились с **21,2 руб./т до 18,9 руб./т** в сравнении с серийной массой и с **22,9 руб./т до 18,9 руб./т** в сравнении с импортной. По результатам промышленных испытаний леточная масса марки ВГМЭ-308М с упрочняющей добавкой Refrasin была

рекомендована к серийному применению в доменном цехе ПАО «ММК». Освоение производства улучшенных лёточных масс с нитридным упрочнением позволило ОАО «Динур» обеспечить ПАО «ММК» и другие металлургические заводы качественными огнеупорными массами и расширить рынок их сбыта за счёт возможности применения улучшенных лёточных масс с нитридным упрочнением на домнах большого объёма.

Таким образом, можно констатировать, что новые лёточные массы, модифицированные композиционными материалами на основе нитрида кремния марок Refrasin и NITRO-FESIL доказали свою высокую эффективность. Проведенные промышленные испытания в доменном цехе ПАО «ММК» показали, что они обеспечивают снижение удельного расхода огнеупора на ~30% по сравнению с обычными «безнитридными» массами. При этом, несмотря на удорожание лёточной массы, достигается положительный экономический эффект ввиду значительного сокращения её удельного расхода на 1т. выплавляемого чугуна. Кроме того, улучшаются условия работы персонала: выпуска проходят спокойно без выбросов, сильного разгара лёточного канала в процессе выпуска не происходит, исключаются аварийные ситуации по причине укорачивания длины лётки.

б. Разработка модифицированной композиционным нитридом ферросилиция набивной массы для футеровки желобов литейного двора доменной печи.

Положительный опыт применения композиционного нитрида ферросилиция в составе лёточных масс был использован для совершенствования полусухих вибротрамбуемых желобных масс, используемых для футеровки главных горновых, транспортных и качающихся желобов. Такие массы должны иметь хорошую пластичность, высокую плотность после набивки и минимальный удельный расход. Наряду с высокой огнеупорностью они должны иметь хорошую износостойкость и коррозионную стойкость по отношению к чугуну и шлаку.

С целью совершенствования желобной массы марки МЖН-4 традиционного состава, выпускаемой в условиях ООО «ОСК» ПАО «ММК» (табл. 6.21), провели исследования по модифицированию её состава композиционной упрочняющей

добавкой на основе нитрида кремния марки NITRO-FESIL AL (табл. 6.18), которую вводили в количестве 4, 8 и 12 %.

Таблица 6.18 – Традиционный и опытные составы набивной желобной массы производства ООО «ОСК» ПАО «ММК»*

Тип желобной массы	Массовая доля, %								
	Глинозём ВГП-80	Кокс	Пек	Шамот	УСК	Глина	Графит	SiC	FeSi ₃ N ₄
Традиционный состав МЖН-4	37,0	14,2	11,5	6,5	3,5	14,0	5,0	8,3	-
Опытный состав №1	36,0	13,7	11,0	6,0	3,0	13,5	4,5	8,3	4,0
Опытный состав №2	35,0	13,2	10,5	5,5	2,5	13,0	4,0	8,3	8,0
Опытный состав №3	34,0	12,7	10,0	5,0	2,0	12,5	3,5	8,3	12,0

*Примечание: Составы представлены по сухому веществу, влажность готовых масс – 7-8%

Компоненты для изготовления желобной массы имели следующие характеристики:

- глина марки ПГБ, фракция 0-3 мм (более 3 мм не более 5 %), содержание Al₂O₃ 38 %, Fe₂O₃ 1,4 %;

- шамотный порошок ШГАР-42, фракция 0-3 мм, содержание Al₂O₃ 39,0 %, Fe₂O₃ 1,2 %;

- продукт высокоглиноземистый марки ВГП-80 фракция 0-5 мм, содержание Al₂O₃ 82,0 %, Fe₂O₃ 2,2 %;

- карбид кремния фракции 0-3 мм, в том числе фракции 0-1 мм – 50 % и 1-3 мм – 50 %, содержание SiC 91,5 %, Fe₂O₃ 1,5 %, влажность 0,5 %.

- Композиционный материал NITRO-FESIL[®] AL фракции 0-315 мкм (содержание фракции 0-63 мкм – 73 %), содержание Si₃N₄ 76,0 %, Fe 12,0%, Al 3,5 %.

- кокс сухой молотый фр. 0-3 мм (фракции 0-0,5 мм – 42,0 %) с содержанием С 87,5 %, Fe_{общ.} 0,6 %;

- графит искусственный измельчённый с содержанием С 92,5 %, Fe_{общ.} 0,5 %.

- пек высокотемпературный фр. 0-1мм., зольность 0,4 %; влажность 0,8 %;

- углеродсодержащий концентрат (УСК) фракции 0-1мм. с содержанием С 85,0 %, Fe_{общ.} 1,1 %.

Для лабораторных испытаний изготавливали образцы желобных масс по следующей схеме. Осуществляли сухое перемешивание дозированных компонентов в смесителе «Вибротехник Турбула 2.0», после чего производили увлажнение смеси путём добавления 7-8 % холодной пожарно-питьевой воды, и затем осуществляли окончательное «мокрое» перемешивание до получения однородной рассыпчатой массы. Из готовой массы формовали цилиндрические образцы Ø50x40мм на двухстороннем прессе ИП-1000М давлением 200 кг/см². Всего изготовили по двенадцать образцов каждого состава. Физико-механические свойства образцов определяли в двух состояниях: после сушки при 110 °С в течение 5 ч и после термообработки в коксовой засыпке в печи Таммана при 1400 °С в течение 1,5 ч (набор до заданной температуры составлял 2 ч). Результаты испытаний представлены в табл. 6.19.

Таблица 6.19 – Физико-механические свойства набивных желобных масс

Тип желобной массы	Состояние		Объёмная плотность, г/см ³	Изменение линейных размеров, мм	Механическая прочность на раздавливание, Н/мм ²	Предел прочности на изгиб, МПа
Традиционный состав МЖН-4	после сушки	110°С; 5ч	2,52	-	10,5	1,40
	после обжига в коксовой засыпке	1400°С; 2ч	2,18	+0,04	21,1	7,2
Опытный состав №1	после сушки	110°С; 5ч.	2,50	-	10,4	1,40
	после обжига в коксовой засыпке	1400°С; 2ч	2,21	+0,1	26,9	8,5
Опытный состав №2	после сушки	110°С; 5ч	2,50	-	10,1	1,35
	после обжига в коксовой засыпке	1400°С; 2ч	2,25	+0,16	32,3	9,6
Опытный состав №3	после сушки	110°С; 5ч	2,46	-	10,3	1,34
	после обжига в коксовой засыпке	1400°С; 2ч	2,23	+0,25	41,2	10,3

В сравнении с обычным составом МЖН-4, составы желобных масс, модифицированных композиционным нитридом ферросилиция имеют более высокую прочность при сжатии и на изгиб (рис. 6.12), которые увеличиваются при росте содержания FeSi_3N_4 в составе огнеупора.

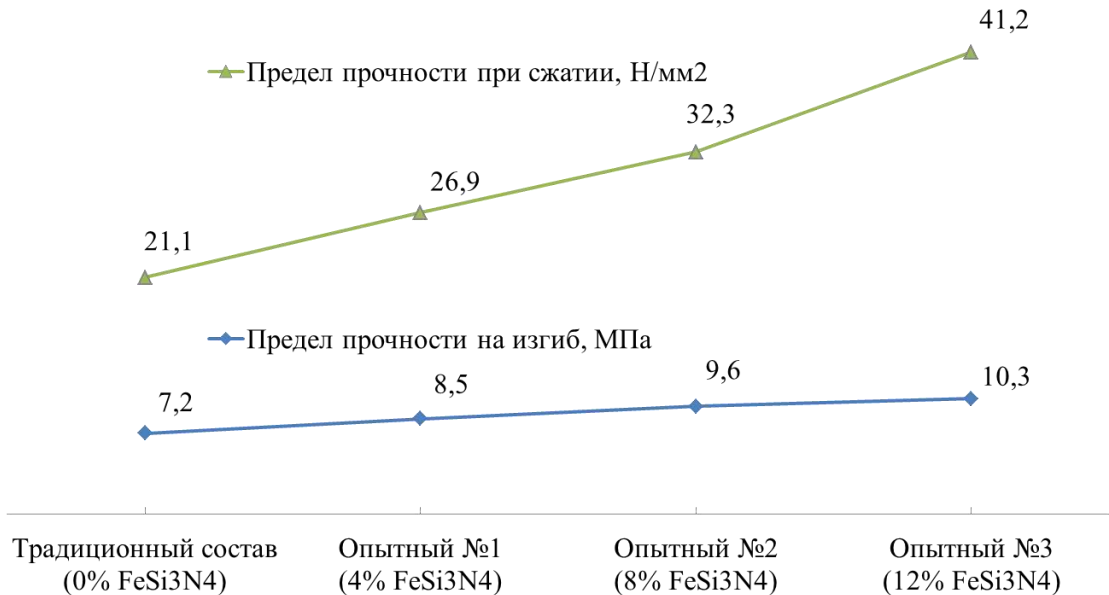


Рисунок 6.12 – Влияние концентрации композиционного нитрида ферросилиция в набивной желобной массе на прочность образцов после термообработки при 1400 °С в восстановительной среде

В то же время образцы опытных составов в исходном состоянии (после сушки) имеют несколько меньшую плотность в сравнении с исходным «безнитридным» составом, однако после термообработки образцов в восстановительной среде (1400 °С; 2 ч) наблюдается обратная картина (рис. 6.13). Максимальной плотностью 2,25 г/см³ после обжига обладают образцы состава №2 (8% NITRO-FESIL AL). Исходя из полученных результатов было принято решение провести опытно-промышленные испытания желобной массы состава №2 на горновом желобе № 1 доменной печи № 7 ПАО «ММК» объёмом 1370 м³.

Изготовление опытно-промышленной партии (30 т.) набивной желобной массы опытного состава осуществляли в отделении по производству огнеупорных масс ООО «ОСК» ПАО «ММК». Процесс изготовления осуществлялся по следующему регламенту: компоненты, согласно рецептурной карте (табл. 6.9,

опытный состав № 2) дозировались из бункеров с помощью тензовесов и загружались в смеситель СМ-1500.

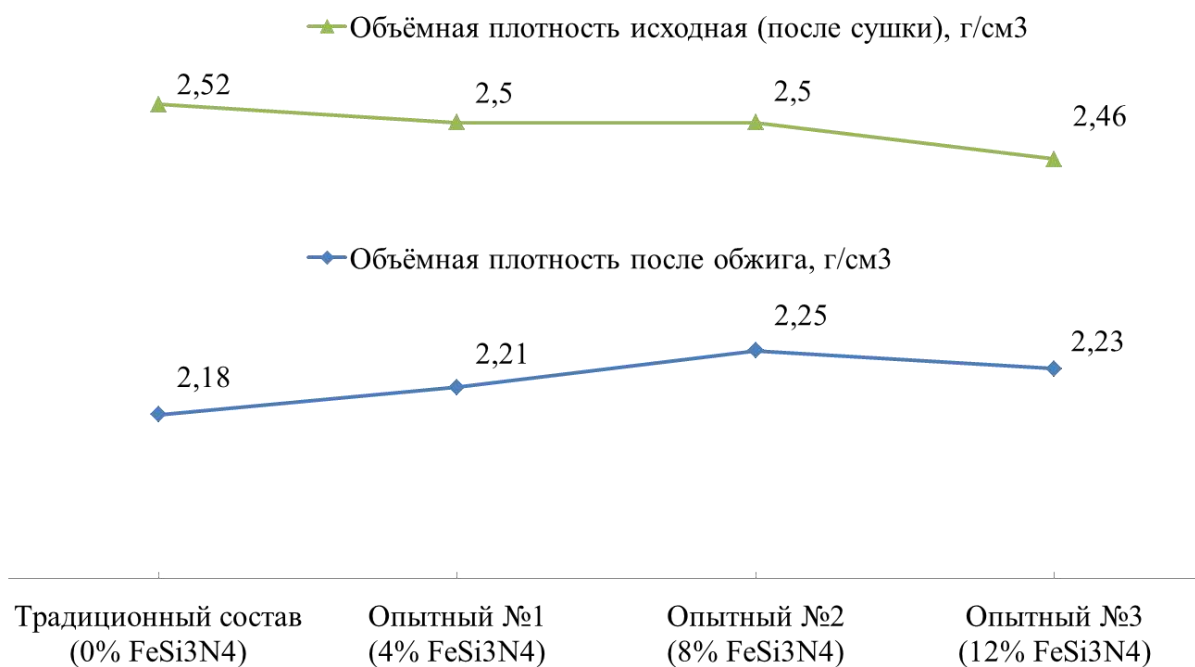


Рисунок 6.13 – Влияние концентрации композиционного нитрида

ферросилиция в набивной желобной массе на её объёмную плотность

Первоначально загружались полные дозы порошка кокса и каменноугольного пека, затем остальные компоненты – шамотный порошок, молотая глина, карбид кремния, композиционный нитрид ферросилиция NITRO-FESIL AL, корунд ВГП-80, углеродсодержащий концентрат и графит. После перемешивания твердых шихтовых материалов производили увлажнение смеси технической водой. Подачу воды контролировали с помощью расходомера. После перемешивания в течении 5-7 мин. до получения однородной массы, она выгружалась в бункер, откуда затаривалась во влагонепроницаемые мешки по 30-40 кг, которые укладывались в грейферную коробку для транспортировки на литейный двор доменной печи № 7.

В процессе футеровки горнового желоба № 1 ДП № 7 была отмечена хорошая пластичность и плотность набивки массы. После набивки, сушки и разогрева желоб был отдан в работу. Первый ремонт был произведён через 17 суток после прохождения 27,2 тыс. т чугуна. Отмечен ровный износ стен желоба без трещин и локальных разгаров. В зоне шлака поясе износ выше, чем в

чугунном. Износ днища желоба незначительный. Общий расход массы с учетом восстановительных ремонтов составил 55 тонн при стойкости 62 суток, при этом по желобу пропущено 99,6 тыс. тонн чугуна. Удельный расход массы составил **0,552 кг/т, против 1,0-1,2 кг/т** при футеровке желобной массой обычного состава. Полученные результаты послужили основанием для внедрения желобной массы с композиционным нитридом ферросилиция в качестве упрочняющей добавки в футеровке горновых и транспортных желобов ДП № 7 и ДП № 8, а также качающихся желобов всех домен. Разработанная масса опытного состава была включена в ТИ-ДС-001-2015 «Приготовление огнеупорных масс» ООО «ОСК» ПАО «ММК» и принята к серийному производству.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 6

1. В результате проведённых лабораторных и промышленных испытаний показано, что одним из эффективных путей снижения удельного расхода и улучшения служебных свойств оксидоуглеродистых огнеупоров является применение при их производстве новых композиционных материалов на основе боридов и нитридов, получаемых при СВС-переработке мелкодисперсных ферросплавов и других некондиционных материалов, таких как шламы карбида бора и счистка с реторт титановой губки.
2. Разработанные в работе композиционные СВС-материалы на основе диборида титана (Vortix MM), нитрида бора (Нитро-борал НБ-1) и нитрида кремния (НК-2) испытаны в качестве антиокислительных добавок в составе ковшевых периклазуглеродистых изделий марки «ПУПК Ш» производства ООО «Огнеупор». В результате лабораторных испытаний установлены лучшие физико-механические и физико-химические характеристики опытных изделий, содержащих композиционные антиоксиданты в сравнении с серийными изделиями, включающими традиционный алюминиевый антиоксидант. Лучший комплекс свойств продемонстрировали образцы изделий марки «ПУПК Ш», содержащие антиоксидант на основе диборида титана марки Vortix MM.
3. Предложены модифицированные лёточные и желобные массы для

доменного производства, содержащие упрочняющие композиции на основе нитрида кремния (полученными в результате СВС-утилизации циклонных пылей ферросилиция и технического кремния). Проведённые лабораторные испытания показали, что в сравнении с традиционными новые огнеупорные материалы обладают меньшей открытой пористостью и повышенными прочностными свойствами после термообработки в восстановительной среде. Предложен механизм такого упрочнения в процессе их службы: в результате контакта огнеупора с жидкими продуктами плавки, имеет место термическое разложение нитрида кремния и его трансформация $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \text{SiC}$. При каталитическом влиянии силицидов железа (Fe_xSi_y) образующиеся кристаллы вторичного карбида кремния приобретают иглообразную форму и, связываясь воедино, формируют прочный карбидный каркас огнеупора.

4. Промышленные испытания модифицированных лёточных и желобных масс, проведенные в доменном цехе ПАО «ММК», показали, что они обеспечивают существенное снижение удельного расхода огнеупоров на 30-50% по сравнению с традиционными «безнитридными» массами. При этом, несмотря на удорожание огнеупоров, достигается положительный экономический эффект.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе решена важная научно-техническая задача создания энергосберегающей и экологически чистой СВС-технологии производства композиционных легирующих и огнеупорных материалов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов, образующихся в больших количествах на отечественных ферросплавных заводах. На базе разработанной технологии в условиях НТПФ «Эталон» создана линия мощностью 3600 т/год по выпуску азотированных ферросплавов и композиционных материалов на основе нитридов, боридов и других тугоплавких соединений.

Основные научные и практические результаты заключаются в следующем:

1. Впервые выполнен термодинамический анализ и расчёт адиабатических температур СВС-процессов нитридообразования циклонных пылей и отсевов ферросплавов, образующихся на отечественных ферросплавных заводах (ферросилиция, ферросиликомарганца, ферросиликохрома, низко и высокоуглеродистого феррохрома и феррованадия). Высокие значения адиабатических температур таких СВС процессов – 1458-4139 °С (без учёта диссоциации продуктов) свидетельствуют о возможности утилизации вышеуказанных материалов (за исключением высокоуглеродистого феррохрома) путём азотирования в режиме фильтрационного горения. Также показана возможность переработки в режиме безгазового горения других некондиционных материалов, таких как шламы карбида бора и счистка с реторт титановой губки в композиционные борсодержащие антиоксиданты для углеродсодержащих огнеупоров. В результате проведённого термодинамического анализа систем: $Ti_{губ.}-B_4C_{ш}$; $Al_{вт.}-B_4C_{ш}$; $Ti_{губ.}-B_2O_3$; $Al_{вт.}-B_2O_3$; $Al_{вт.}-B_2O_3-N_2$ получены высокие значения адиабатических температуры СВ-синтеза (1977-3197 °С), что говорит о возможности реализации в них СВ-синтеза.

2. В результате лабораторных и промышленных экспериментов в СВС-реакторах объёмом 0,03-0,15 м³ показана возможность получения азотированных сплавов: ферросиликохрома, низкоуглеродистого феррохрома, ферросилиция,

ферросиликомарганца и феррованадия при переработке в режиме фильтрационного горения циклонных пылей и порошков указанных ферросплавов. Определены требования к исходным материалам и основные закономерности их нитридообразования. Также установлена возможность СВ-синтеза композиционных борсодержащих антиоксидантов при использовании в качестве шихтовых материалов шламов карбида бора, некондиционной титановой губки, вторичного алюминия и борного ангидрида; определены условия для осуществления СВ-синтеза в системах $Ti_{губ.}-B_4C_{ш.}$, $Ti_{губ.}-B_2O_3$ и $Al_{вт.}-B_2O_3(-N_2)$ и выявлены основные параметры их горения. Разработаны технические условия на новые композиционные легирующие и огнеупорные материалы (Прил. А).

3. Разработан новый опытно-промышленный проточный СВС-реактор объёмом $0,05 м^3$, обладающий возможностью проведения процесса синтеза в спутном потоке или противотоке реагирующего или инертного газа. Организация режима спутного продува порошковой шихты позволяет достигать сверхадиабатический разогрев и синтезировать продукты с низкой энтальпией образования, которые невозможно получить в обычном СВС-реакторе без использования внешних источников энергии. Впервые установлена возможность азотирования в режиме спутного горения порошков низкоуглеродистого феррохрома с размером частиц до 400 мкм, без использования внешних источников теплоты, с получением спёков нитрида феррохрома массой до 120 кг. Определены закономерности горения таких порошков и установлены зависимости содержания азота в продукте от расхода реагирующего газа и давления в проточном реакторе.

4. Разработана и внедрена комбинированная технология микролегирования азотом и ванадием рельсовой и конструкционной сталей в конвертерном цехе «ЕВРАЗ НТМК». Новая технология основана на использовании при выплавке стали СВС-нитрида феррованадия, полученного из отсевов феррованадия, в сочетании с продувкой расплава азотом через донные пробки стальной ковша в процессе ковшевой обработки. В соответствии с разработанным регламентом

микролегирование нитридом феррованадия осуществляется путём отдачи кускового сплава при выпуске плавки из конвертера или путём ввода порошковой проволоки после вакуумной обработки металла. В процессе ковшевой обработки металла производятся усреднительные продувки расплава азотом через пористые донные пробки стальной ковша вместо аргона. Разработанная технология микролегирования обеспечивает надёжное получение в составе азотсодержащих сталей К76ХФ и 16Г1АФ-1 заданных концентраций ванадия и азота при отсутствии некондиции и брака (Акт прилагается, прил. Б).

5. Разработана новая СВС-технология утилизации мелкодисперсных ферросплавов, отличающаяся минимальным потреблением электроэнергии (<600 кВт•ч/т), экологической безопасностью, ввиду отсутствия твердых отходов и выбросов загрязняющих веществ в атмосферу, а также отсутствием потерь утилизируемых материалов в процессе переработки. На базе разработанной технологии в НТПФ «Эталон» освоен выпуск азотированных ферросплавов и композиционных материалов на основе нитридов и боридов для огнеупорного и сталеплавильного и производств.

6. Разработаны композиционные бор и азотсодержащие антиоксиданты на основе диборида титана (Bo_2TiX ММ), нитрида бора (НИТРО-БОРАЛ НБ-1) и нитрида кремния (НК-2), синтезированные в результате СВС-переработки некондиционных материалов в виде шламов карбида бора, циклонной пыли технического кремния, счистки с реторт титановой губки, а также порошкообразного борного ангидрида и вторичного алюминия. Новые антиоксиданты испытаны в составе ковшевых периклазуглеродистых изделий марки «ПУПК Ш» производства ООО «Огнеупор». Лучшие результаты по шлакоустойчивости, окисляемости и физико-механическим свойствам показаны образцами, содержащими композиционный материал на основе диборида титана марки Bo_2TiX ММ. В результате проведённых лабораторных исследований рекомендовано проведение опытно-промышленных испытаний периклазуглеродистых изделий, содержащих композиционные СВС-

антиоксиданты, в составе футеровки сталеразливочных ковшей и сталеплавильных агрегатов.

7. Разработаны новые лёточные и желобные массы для доменного производства путём модифицирования традиционных огнеупоров композиционными материалами на основе нитрида кремния, синтезированными в результате СВС-утилизации циклонных пылей ферросилиция и технического кремния. Проведённые лабораторные испытания показали, что модифицированные лёточные и желобные массы обладают повышенными прочностными свойствами после термообработки в восстановительной среде и меньшей открытой пористостью. В условиях ООО «Динур» освоено производство лёточной массы марки ВГМЭ-308М, модифицированной композиционным нитридом кремния на ферросилицидной связке марки Refrasin. Новая лёточная масса успешно прошла опытно-промышленные испытания и внедрена в доменном цехе ПАО «ММК», где серийно применяется, начиная с 2020 г., на всех доменных печах (Акт прилагается, прил. Б).

8. На основании проведённых исследований и разработанных научно-технических решений создана и внедрена энергосберегающая и экологически чистая СВС-технология производства композиционных легирующих и огнеупорных материалов на основе нитридов и боридов при утилизации мелкодисперсных ферросплавов и других некондиционных материалов. Выпускаемые в условиях НТПФ «Эталон» композиционные материалы используются для обеспечения потребностей отечественных производителей огнеупоров, предприятий черной и цветной металлургии, производителей шлифовального и режущего инструмента. Созданное производство вносит значительный вклад в технологическую независимость страны, что отмечено на государственном уровне премией Правительства РФ в области науки и техники за 2019 год.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Банных О.А. О роли стали в 21-м веке / О.А. Банных // *Электromеталлургия*. – 2005. – № 5. – С. 6-13.
2. Korchinsky M. The advanced metallurgical constructional materials and a new role microalloyed steel / M. Korchynsky // *Stal'*. – 2005. – №6. – P. 124-130.
3. Жучков В.И. Российские ферросплавы: производство, рудная база / В.И. Жучков, Л.И. Леонтьев, О.В. Заякин, В.Я. Дашевский // *Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: труды научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых*. Екатеринбург, 29 октября – 2 ноября 2018. Екатеринбург: УрО РАН. – 2020. – С. 12-20.
4. Жучков В.И. Техногенные ресурсы ферросплавной отрасли промышленности / В.И. Жучков, О.А. Романова, О.В. Заякин, Д.В. Сиротин // *Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований: труды V Конгресса с международным участием и Конференции молодых ученых «ТЕХНОГЕН-2021»*. – Екатеринбург: УрО РАН, 2021. – С. 36-40. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.20.31.001.
5. Pavlov S.V. Wastes and emissions in production of ferrosilicon / S.V. Pavlov, Yu.P. Snitko, S.B. Plyukhin // *Elektrometallurgiya*. – 2001. – №4. – P. 22–28.
6. Теслев С.А. Способ переработки мелких фракций ферросилиция / С.А. Теслев, Е.П. Теслева // *Инновационные технологии и экономика в машиностроении: сборник трудов V Международной научно-практической конференции в 2-х т. Юргинский технологический институт*. Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – Т.1. – 2014. – С. 407-409.
7. Гасик М.И. Теория и технология производства ферросплавов: учебник для вузов по спец. "Металлургия черных металлов" / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев, Б.И. Емлин. – М.: Металлургия, 1988. – 783 с.

8. Мизин В.Г. Ферросплавы: справочное издание / В.Г. Мизин, Н.А. Чирков, В.С. Игнатъев и др. – Москва: Metallurgy, 1992. – 415с.
9. Рысс М.А. Производство ферросплавов / М.А. Рысс. – Москва: Metallurgy, 1975. – 335 с.
10. Открытие СССР № 287 от 05.07.67. Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций: опубл. Открытия. Изобретения. 1984, № 32 / Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Шкиро В.М.
11. А.с. 255221 СССР, С01G 1/00. Способ синтеза тугоплавких неорганических соединений: заявлено ОИХФ АН СССР. – Опубл. 1971. Бюл. № 10 / Мержанов А.Г., Шкиро В.М., Боровинская И.П.
12. Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская // Докл. АН СССР. – 1972. – Т. 204. – С. 366-369.
13. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения металлов / Г.В. Самсонов, И.М. Веницкий. – М.: Metallurgy, 1976. – 557 с.
14. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. / В.И. Третьяков. – М.: Metallurgy, 1976. – 527 с.
15. Амосов А.П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учебное пособие / А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов; под научной редакцией В.Н. Анциферова. – М.: Машиностроение–1, 2007. – 471 с.
16. Боровинская, И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов: дис. ... канд. хим. наук: 01.04.17 / Боровинская Инна Петровна. – Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1972. – 324 с.
17. Мержанов А.Г. Твердопламенное горение / А.Г. Мержанов, А.С. Мукасян. – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. – 336 с.
18. Манашев И.Р. Утилизация дисперсных отходов ферросплавного производства на базе металлургического СВС-процесса / И.Р. Манашев, Т.О. Гаврилова, И.М. Шатохин, М.Х. Зиатдинов, Л.И. Леонтьев // Известия высших учебных заведений. Черная Metallurgy. – 2020. – № 63(8). – С. 591-599.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-8-591-599>.

19. Merzhanov A.G. Self-propagating high temperature synthesis: Twenty years of search and findings / A.G.Merzhanov; edited by Z.A. Munir, J.B. Holt, etc. // *Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials*. – New York: VCH. – 1990. – P. 1-53.
20. Yukhvid V.I. Modifications of SHS processes. / V.I. Yukhvid // *Pure & Appl. Chem.* – 1992. – vol. 64. – №7. – P. 977-988.
21. Мержанов А.Г. Твердопламенное горение / А.Г. Мержанов. – Черногловка, Изд. ИСМАН. – 2000. – 224 с.
22. Левашов Е.А. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: учебное пособие / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.В. Курбаткина, Ю.М. Максимов, В.И. Юхвид. – М.: Изд. Дом МИСиС. – 2011. – 377 с.
23. Боровинская И.П. Основные результаты СВС для производства новых материалов / И.П. Боровинская // *Машиностроитель*. – 1995. – № 3. – с. 26.
24. Манашев И.Р. Применение в сегментах для алмазного инструмента композитной связки на нитридкремниевой матрице вместо карбидвольфрамовой / И.Р. Манашев, А.В. Беляков, С.И. Церман // *Конструкции из композиционных материалов*. – 2022. – № 1(165). – С. 35-44. DOI 10.52190/2073-2562_2022_1_35. – EDN MWBFTR.
25. Filonov M.P. Industrial Application of SHS Heat-Resistant Materials / M.P. Filonov, E.A. Levashov, A.N. Shulzhenko, I.P. Borovinskaya, V.E. Loryan, and V.A. Bunin // *Int. J. SHS*. – Vol. 9. – № 1. – 2000. – P. 115-121.
26. Pampuch R. Use of SHS-Powders in Synthesis of Complex Ceramic Materials / R. Pampuch, L. Stobierski and J. Lis // *Int. J. SHS*. – v.10. – № 2. – 2001. – P. 201-216.
27. Merzhanov A.G. SHS on the pathway to industrialization / A.G. Merzhanov // *Int. J. SHS*. – 2001. – Vol. 10. – No. 2. – P. 237-256.
28. Левашов Е.А. Получение композиционных мишеней в системе Ti-B-Si-Al методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов, Б.Р. Сенатулин // *Известия вузов. Цветная металлургия*. – 2006. – № 1. –

С. 66-72.

29. Курбаткина В.В. Получение методом СВС сверхтугоплавких карбидов / В.В. Курбаткина, Е.И. Пацера, Е.А. Левашов; под общей редакцией академика С.М. Алдошина и Чл.-корр. РАН М.И. Алымова // Технологическое горение: коллективная монография. – Москва, 2018. – 612 с. DOI: 10.31857/S9785907036383000011.

30. Горшков В.А. Получение литой керамики и композиционных материалов методами СВС-металлургии под давлением газа: дис. ... д-ра техн. наук: 01.04.17 / Горшков Владимир Алексеевич. – Черноголовка, 2011. – 293 с.

31. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов: монография. – Черноголовка: Изд-во ИСМАН, 1998. – 512 с.

32. Амосов А.П. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов: монография / А.П. Амосов, Г.В. Бичуров. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 374 с.

33. Сивков А.А. Разработка наполненного высокотеплопроводящего заливочного компаунда / А.А. Сивков, А.С. Ивашутенко, Н.В. Тимощенко, В.В. Закоржевский // Клеи. Герметики. Технологии. – 2016. – №10. – С. 6-14.

34. Мержанов А.Г. Исследование и разработка технологии получения нитрида алюминия в режиме СВС: отчет / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, В.К. Прокудина, Т.В. Шестакова // Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982. – 77 с.

35. Zakorzhevski V.V. Regularities of Self-Propagating High-Temperature Synthesis of AlN at Low Nitrogen Pressure / V.V. Zakorzhevski and I.P. Borovinskaya // Int. J. SHS. – 1998. – V.7. – №2. – P. 199-208.

36. Мукасьян А.С. Закономерности и механизм горения кремния и бора в газообразном азоте: дисс. ... канд. физ.-мат. наук.: 01.04.17 / Мукасьян Александр Сергеевич. – Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1985. – 324 с.

37. Закоржевский В.В. Влияние примеси кислорода и температуры синтеза на фазовый состав продуктов при получении Si_3N_4 методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / В.В. Закоржевский // Неорганические материалы. – 2018. – Т. 54. – № 4. – С. 370-374.

38. Зиятдинов М.Х. Развитие теоретических и технологических основ самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) при разработке промышленной технологии производства материалов для сталеплавильного и доменного производств: дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.02. – Томск, 2016. – 270 с.
39. Ziatdinov M.Kh. SHS technology of ferroalloys nitriding / M.Kh. Ziatdinov, I.M. Shatokhin // Proc. Int. Congress INFACON XII. – Helsinki, 2010. – P. 899-909.
40. Шатохин И.М. Применение СВС-технологий в металлургии: монография / И.М. Шатохин, М.Х. Зиятдинов, В.А. Бигеев, И.Р. Манашев и А.Е. Букреев // Магнитогорск: Изд-во МГТУ им. Г.И. Носова, 2012. – 91с.
41. Ziatdinov M.Kh. SHS Technology for Composite Ferroalloys. 1. Metallurgical SHS: Nitride of Ferrovandium and Ferrochromium / M.Kh. Ziatdinov, I.M. Shatokhin, L.I. Leontyev // Steel in Translation. – 2018. – Vol. 48. – No. 5. – P. 269-276.
42. Ziatdinov M.Kh. SHS Technology for Composite Ferroalloys. 2. Synthesis of Ferrosilicon Nitrides and Ferrotitanium Boride / M.Kh. Ziatdinov, I.M. Shatokhin, L.I. Leontyev // Steel in Translation. – 2018. – Vol. 48. – No. 7. – P. 411-418.
43. Shatokhin I.M. Nitrided Ferroalloy Production By Metallurgical SHS Process: Scientific Foundations and Technology. Theoretical and practical conference with international participation and School for young scientists «FERROALLOYS: Development prospects of metallurgy and machine building based on completed Research and Development / I.M. Shatokhin, M.Kh. Ziatdinov, L.A. Smirnov, I.R. Manashev // KnE Materials Science, 2019. P. 191-206. DOI 10.18502/kms.v5i1.3969.
44. Shatokhin I.M. Self-propagating high-temperature synthesis of composite ferroalloys / I.M. Shatokhin, M. Kh. Ziatdinov, I. R. Manashev etc. // CIS Iron and Steel Review. – Vol. – 18 (2019). – P. 52-57.
45. Манашев И.Р. Технология производства азотированных ферросплавов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / И.Р. Манашев, Т.О. Гаврилова, И.М. Шатохин, М.Х. Зиятдинов // Теория и технология металлургического производства. – 2019. – №4(31). – С. 4-11.
46. Зиятдинов М.Х. Производство азотированного ферросилиция в режиме горения / М.Х. Зиятдинов, И.М. Шатохин, А.С. Бессмертных, В.Ф. Коротких, А.В.

Кутищев и др. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2007. – № 1 (17) . – С. 41-43.

47. Ziatdinov M.Kh. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Ferrovandium Nitride for Use in Smelting High-Strength Low-Alloy Steels / M.Kh. Ziatdinov and I.M. Shatokhin // Steel in Translation. – 2009. – Vol. 39. – No. 11. – P. 1005–1011.

48. Новиков Н.П. Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Н.П. Новиков, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов // Сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. – Черноголовка, 1975. – С. 174-188.

49. Трусов Б.Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах / Б.Г. Трусов // Горение и плазмохимия: III Междунар. симпозиум. – Алматы: Изд-во Казахского нац. университета, 2005. – С. 52-57.

50. Патент № 2 778 748 Российская Федерация, МПК С04В 35/5835, 35/103, 35/65 Способ получения огнеупорной смеси, содержащей нитрид бора: заявлен 19.08.2021 / Манашев И.Р., Зиятдинов М.Х., Шаймарданов К.Р.

51. Патент № 2 731 749 Российская Федерация, МПК С04В 35/66, 35/103, 35/528 Набивная желобная масса: заявлен 27.01.2020г. / Манашев И.Р., Зиятдинов М.Х., Манашева Э.М., Шатохин И.М., Гаврилова Т.О.

52. Патент № 2 583 980 Российская Федерация, МПК С22С 35/00 Способ получения азотсодержащей лигатуры: заявлен 27.01.2015г. / Шатохин И.М., Щеголева Е.А., Зиятдинов М.Х., Манашев И.Р., Букреев А.Е.

53. Патент № 2 567 928 Российская Федерация, МПК С22С 35/00, 7/00 Модифицирующая смесь для внепечной обработки стали: заявлен 22.08.2014 / Филиппенков А.А., Попов С.И., Шатохин И.М., Манашев И.Р., Шаньгин Ю.П. и др.

54. Патент № 2 482 210 Российская Федерация, МПК С22С 35/00, 7/00 Сплав для легирования стали титаном: заявлен 27.03.2012 / Шатохин И.М., Шаймарданов К.Р., Бигеев В.А., Манашев И.Р.

55. Патент № 2 497 970 Российская Федерация, МПК С22С 35/00 Способ получения титансодержащего сплава для легирования стали: заявлен 03.05.2012 / Шатохин И.М., Шаймарданов К.Р., Зиатдинов М.Х., Манашев И.Р.
56. Патент № 2 375 486 Российская Федерация, МПК С22С 35/00, 7/00 Лигатура для микролегирования стали бором: заявлен 02.12.2008 / Шатохин И.М., Манашев И.Р., Зиатдинов М.Х.
57. Патент № 2 365 467 Российская Федерация, МПК В22F 3/23, С22С 35/00, 1/05 Способ получения борсодержащего сплава для легирования стали: заявлен 09.07.2007 / Шатохин И.М., Зиатдинов М.Х., Бигеев В.А., Манашев И.Р., Букреев А.Е. и др.
58. Заявка на изобретение № 2022 126 156 Российская Федерация, МПК В22F 3/23, 9/16, С22С 29/16 Способ получения композиционного сплава на основе нитридов хрома: заявлена 07.10.2022г. / Манашев И.Р., Зиатдинов М.Х.
59. Манашев И.Р. СВ-синтез азотированного феррохрома при утилизации отсеков низкоуглеродистого феррохрома / И.Р. Манашев, Т.О. Гаврилова, Э.М. Манашева // Сборник трудов XVII Международного конгресса сталеплавильщиков и производителей металлов. – Магнитогорск, 2023. – С. 270-279.
60. Манашев И.Р. Утилизация дисперсных ферросплавов СВС-методом / И.Р. Манашев // Сборник трудов международной научной конференции «Физико-химические основы металлургических процессов имени академика А.М. Самарина». – Выкса. – 2022. – С. 364-369.
61. Зиатдинов М.Х. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез азотированного феррованадия для выплавки высокопрочных сталей / М.Х. Зиатдинов, И.М. Шатохин, И.Р. Манашев // Новые технологии и материалы в металлургии: Сб. научных трудов, Екатеринбург: МИЦ, 2021. – С. 141-149.
62. Манашев И.Р. Опыт производства и применения композиционного нитрида ферросилиция / И.Р. Манашев // Сборник трудов XVI Международного конгресса сталеплавильщиков и производителей металлов. – Екатеринбург, 2021. – С. 374-381.

63. Шатохин И.М. Научные основы и технология производства азотированных ферросплавов на базе металлургического СВС-процесса / И.М. Шатохин, М.Х. Зиатдинов, И.Р. Манашев и Л.А. Смирнов // Труды научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых учёных «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершённых фундаментальных исследований и НИОКР: Ферросплавы». – Екатеринбург: «ООО Издательство и типография «Альфа Принт», 2018. – С. 248-258.
64. Дружков В.Г. Результаты исследований влияния нитрида ферросилиция на свойства лётных масс / В.Г. Дружков, Э.М. Манашева, И.Р. Манашев // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. Тезисы докладов 77-й международной научно-технической конференции, 2019. – С. 376-380.
65. Шатохин И.М. Легирование стали Гадфильда азотом с целью повышения срока службы высоконагруженных деталей горнодобывающего и дробильного оборудования / И.М. Шатохин, М.Х. Зиатдинов, И.Р. Манашев, В.А. Бигеев, Н.А. Феоктистов // Труды XIII съезда литейщиков России. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ. – 2017. – С. 62-67.
66. Шатохин И.М. Технология комплексной переработки отходов металлургического производства путём жидкофазного восстановления / И.М. Шатохин, А.Л. Кузьмин, Л.А. Смирнов, В.А. Бигеев, И.Р. Манашев // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований. Уральский рынок лома, промышленных и коммунальных отходов. Труды Конгресса с международным участием и Конференции молодых ученых, V Форума. – Екатеринбург, 2017. – С. 219-222.
67. Шатохин И.М. Опыт разработки, производства и применения низкоуглеродистого высокоазотистого феррохрома СВС-методом / И.М. Шатохин, М.Х. Зиатдинов, В.А. Бигеев, И.Р. Манашев // Труды XIV Международного конгресса сталеплавильщиков и производителей металла, Электросталь, 2016. – С. 338-343.

68. Shaymardanov K.R. Self-propagating high-temperature synthesis of Ferro silico titanium / K.R. Shaymardanov, I.M. Shatokhin, I.R. Manashev // Proceedings of INFACON XIII - 13th International Ferroalloys Congress: Efficient Technologies in Ferroalloy Industry, 2013, pp. 781–786.
69. Букреев А.Е. Достижения инновационного предприятия ООО НТПФ «Эталон» за четверть века / А.Е. Букреев, И.Р. Манашев, К.Р. Шаймарданов, Е.А. Щеголева, Е.П. Хренова // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2013. – Т. 1. – № 71. – С. 112-115.
70. Павлов А.В. Текущее состояние производства ферросплавов в России и странах СНГ / А.В. Павлов, Д.Я. Островский, В.В. Аксенова, С.А. Бишенов // Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. – 2020. – 63(8). – С. 600-605. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-8-600-605>.
71. Жучков В.И. Техногенные ресурсы ферросплавной промышленности / В.И. Жучков, О.А. Романова, О.В. Заякин, Д.В. Сиротин // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований: труды V конгресса с международным участием и Конференции молодых учёных «Техноген-2021». – Екатеринбург: УрО РАН, 2021. – 420с. DOI: 10.34923/technogen-ural.2021.20.31.001.
72. Патент № 2 600 775 Российская Федерация, МПК С22В 1/243 Способ изготовления брикетов из мелкофракционных отсевов или порошкообразных отходов ферросиликомарганца (ферросилиция): заявлен 27.06.2014 / А.Г. Георгадзе, Н.А. Георгадзе, В.И. Гернер, А.П. Никифоров, В.В. А.Н. Обрезков, Плетнёв.
73. Патент № 2 268 313 Российская Федерация, МПК С22В 1/242 Способ изготовления брикетов из дисперсных фракций ферросплавов: заявлен 08.07.2004г. / Е.П. Роот, В.И. Гернер, А.П. Никифоров, С.А. Никифоров, М.В. Никифорова.
74. Жунусова А.К. Переработка аспирационной пыли феррохрома / А.К. Жунусова, А.Р. Мамонов, А.К. Жунусов // Наука и техника Казахстана. – №3-4. – 2016. – С. 66-70.

75. Журавлёв В.М. Совершенствование технологии производства азотированного феррохрома / В.М. Журавлёв, М.В. Пандурский, К. Умаров и др. // Сталь. – 1976. – №3. – С. 232-234.
76. Грищенко С.Г. Исследование процесса азотирования феррованадия / С.Г. Грищенко, В.А. Кравченко, К.Х. Магомедов // Физика и химия обработки материалов. – 1977. – №4. – С. 76-79.
77. Patent DE № 1558500, Int. Cl. C22C33/02 Gesinterte stickstoffhaltige vorlegierungen fur das legieren von stahle: published 01.07.1971г./ R. Fichte, H. Franke, Retelford.
78. Patent GB № 1461119, Int. Cl. C01B21/06. Method for Treatment of Ferrosilicon Nitride: published 13.01.1977 // Iwamoto S. Denki Kagaku Kogyo.
79. Svein Tonseth. Dusty by product yield hard cash / Svein Tonseth // GEMINI. – 1998. – No. 1. – P. 1-4.
80. Левашов Е.А. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов, А.С. Рогачёв, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская. – М.: «Издательство Бином», 1999. – 176с.
81. Юхвид В.И. Технологические варианты и оборудование в СВС-металлургии / В.И. Юхвид, В.И. Ратников // Препринт. АН СССР: ИСМАН, 1989. – 23с.
82. Зиятдинов М.Х. Опыт разработки, производства и применения СВС-материалов для металлургии / М.Х. Зиятдинов, И.М. Шатохин // Металлург. – 2008. – №12. – С. 50-55.
83. Pat. 2080785 GB Int. cl. C22C 1/04; B22F 3/12. Production of metallic composition: Publ. 24.04.1985/ M.Kh. Ziatdinov, J.M. Maksimov, A.D. Kolmakov etc.
84. Чухломина Л.Н. Выделение нитридов из СВС-азотированных ферросплавов методом кислотного обогащения / Л.Н. Чухломина, М.Х. Зиятдинов, Ю.М. Максимов // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: материалы и технологии. – Новосибирск, 2001. – С. 67-72.
85. Букреев А.Е. Разработка технологии получения азотированных хромсодержащих лигатур методом самораспространяющегося

высокотемпературного синтеза: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / Букреев Александр Евгеньевич. – Магнитогорск, 2010. – 22 с.

86. Шатохин И.М. Производство ферросиликотитана для выплавки трубных сталей / И.М. Шатохин, К.Р. Шаймарданов, В.А. Бигеев, Е.А. Щеголева, И.Р. Манашев // *Металлург.* – 4. – №5. – 2016. – С. 60-63.

87. Закоржевский В.В. Разработка СВС-технологий порошков нитридов Al, Si, Ti и композиций на их основе: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 1.3.17 / Черноголовка, 2022. – 43с.

88. Манашев И.Р., Шатохин И.Н., Зиятдинов М.Х., Бигеев В.А. Особенности микролегирования стали бором и новым материалом – боридом ферротитана // *Сталь*, 2009, № 10. – С. 34-38.

89. Синярев Г.Б. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Г.Б. Синярев, Н.А. Ватолин, Б.Г. Трусов, Г.К. Моисеев. – М.: Наука, 1982. – 264 с.

90. Белов Г.В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы / Г.В. Белов. – М.: Научный Мир, 2002. – 184 с.

91. Sheng Yin Thermodynamic analysis of combustion synthesis of alumina/boride composite / Yin Sheng, Liu Yonghe and Lai Hoyi // *Key Engineering Materials.* – 2002. – v. 217. – P. 9-12.

92. Gasik M.I. Structural Components and Precipitated Excess Phases in 75% Ferrosilicon Ingots / M.I. Gasik, V.L. Zubov // *Steel in Translation.* – 2000. – Vol. 30. – No. 9. – P. 19-25.

93. Мержанов А.Г. Новые элементарные модели горения второго рода / А.Г. Мержанов // *Доклад АН СССР.* – 1977. – Т. 233. – № 6. – С. 1130-1133.

94. Мержанов А.Г. Проблемы технологического горения / А.Г. Мержанов // *Процессы горения в химической технологии и металлургии.* – Черноголовка, 1975. – С. 5-28.

95. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – М.: Наука, 1987. – 502 с.

96. Верятин У.Д. Термодинамические свойства неорганических веществ / У.Д.

- Верятин, Б.П. Маширев, И.Г. Рябцев. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.
97. Алдушин А.П. Теория фильтрационного горения. – дис. ... д-ра физ-мат. наук: 01.04.17. – Черноголовка, 1982. – 363 с.
98. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов / А.Г. Мержанов. – Черноголовка: Издательство ИСМАН, 1998. – 512 с.
99. Алдушин А.П. Распространение волны экзотермической реакции в пористой среде при продувке газа / А.П. Алдушин, Б.С. Сеплярский // Докл. АН СССР. – 1978. – т. 241. – №1. – С. 72-75.
100. Зиятдинов М.Х. Горение хрома в спутном потоке азота / М.Х. Зиятдинов // Физика горения и взрыва. – 2016. – Т. 52. – №4. – С. 51-60.
101. Максимов Э.И. Безгазовые составы, как простейшая модель горения нелетучих К-систем / Э.И. Максимов, А.Г. Мержанов, В.М. Шкиро // Физика горения и взрыва. – 1965. – №4. – С. 24-30.
102. Мержанов А.Г. Теория безгазового горения (препринт ОИХФ АН СССР) / А.Г. Мержанов. – Черноголовка, 1973. – 25 с.
103. Шатохин И.М. Опыт разработки, производства и применения высокоазотистого низкоуглеродистого феррохрома СВС методом / И.М. Шатохин, М.Х. Зиятдинов, В.А. Бигеев, И.Р. Манашев // Сборник трудов XIV международного конгресса сталеплавателей и производителей металла, Москва, 17–21 октября 2016 года. – Москва: АО "МЗ "Электросталь", 2016. – 674с.
104. Зиятдинов М.Х. Из истории азотированных ферросплавов / М.Х. Зиятдинов // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2020. – № 63(10). С. 773–781. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-10-773-781>.
105. Ziatdinov M.Kh. Self-propagating high-temperature synthesis of ferrochromium nitride / M.Kh. Ziatdinov // Steel in Translation. – 2009. – Vol. 39, № 9. – P. 789-794.
106. Рашев Ц.В. Высокоазотистые стали / Ц.В. Рашев, А.В. Елисеев, Л.Ц. Жекова, П.В. Богев // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2019. – № 62(7) . – С. 503-510. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-7-503-510>.
107. Шпайдель М.О. Новые азотосодержащие аустенитные нержавеющие стали

- с высокими прочностью и пластичностью / М.О. Шпайдель // МиТОМ. – 2005. – № 11. – С. 9–14.
108. Седухин В.В. Совершенствование химического состава и технологии выплавки дуплексной марки стали, легированной азотом, в открытой индукционной печи: дис. ... канд. техн. наук: 2.6.2. / Седухин Вадим Валерьевич. – Челябинск, 2023. – 293 с.
109. Kaputkina L.M. High Nitrogen Steels with special functional properties / L.M. Kaputkina, A.G. Svyazhin // CIS Iron and Steel Review. – 2014. – P. 19-25.
110. Свяжин А.Г. Азотистые и высокоазотистые стали. Промышленные технологии и свойства / А.Г. Свяжин, Л.М. Капуткина Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. – 2019. – 62(3). – С. 173-187. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-3-173-187>
111. Li H. Fabrication of high nitrogen austenitic stainless steels with excellent mechanical and pitting corrosion properties / H. Li, Z.-H. Jiang, Y. Cao etc. // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – 2009. – Vol. 16. – No. 4. – P. 387-392.
112. Капуткина Л.М. Влияние добавки азота на физико-химические свойства и сопротивление коррозии коррозионностойких сталей / Л.М. Капуткина, И.В. Смарыгина, Д.Е. Капуткин и др. // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2015. – № 7. – С. 29-35.
113. Банных И.О. Материаловедческие основы создания многофункциональных высокоазотистых сталей аустенитного класса: дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.01 / Банных Игорь Олегович. – Москва, 2020. – 253 с.
114. Браверман Б.Ш. О сверхадиабатическом разогреве при горении хрома в азоте / Б.Ш. Браверман, М.Х. Зиатдинов, Ю.М. Максимов // Физика горения и взрыва. – 1999. – Т. 35. – № 6. – С. 50-52.
115. Алдушин А.П. Фильтрационное горение металлов / А.П. Алдушин // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. – Новосибирск: Наука, 1988. – С. 52-71.
116. А.с. 1830393 СССР, С22С 33/00. Способ получения композиционных

борсодержащих сплавов для легирования стали: заявлено 14.12.1989 г., опубл. 30.07.1993 г., Б.И. № 28 // Тугутов А.В., Зиатдинов М.Х., Максимов Ю.М.

117. Алымов М.И. Волны горения в конденсированных средах: инициирование, критические явления, размерные эффекты / М.И. Алымов, Н.М. Рубцов, Б.С. Сеплярский. – М.: РАН, 2020. – 316 с.

118. Алымов М.И. Материалообразующие высокоэкзотермические процессы: металлотермия и горение систем термитного типа / М.И. Алымов, В.И. Юхвид, Ю.В. Левинский // Коллективная монография под ред. М.И. Алымова. – М.: РАН, 2021. – 376 с.

119. Зайко В.П. Технология ванадийсодержащих ферросплавов / В.П. Зайко, В.И. Жучков, Л.И. Леонтьев и др. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 515с.

120. Электронный ресурс: <https://www.nitrovan.co.za/documents/Technical%20Documentation/Nitrovan%20Chemistry%20and%20Packaging%20Data%20Sheet.pdf>. Дата обращения: 03.07.2022.

121. Фофанов А.А. Перспективы применения сплавов Нитрован для микролегирования стали ванадием и азотом / А.А. Фофанов, Л.А. Смирнов, А.Ю. Кузнецов, О.В. Заякин // Новые технологии и материалы в металлургии: Сб. научных трудов, Екатеринбург: МИЦ, 2021. – С. 150-167.

122. Юрьев А.Б. Использование сплава Нитрован в производстве рельсовой стали низкотемпературной надежности / А.Б. Юрьев, Л.А. Годик, Н.А. Козырев, Л.В. Корнева, А.В. Токарев // Сталь. – 2008. – № 9. – С. 31-33.

123. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3т. / под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – Т.2. – 1024с.

124. ГОСТ 27130-94 (ИСО 5451-80) Феррованадий. Технические требования и условия поставки. Дата введения 01.01.1996 г.

125. Мержанов А.Г. О механизме горения пористых металлических образцов в азоте / А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин // Докл. АН СССР. - 1972. – Т. 206, № 4. – С. 905-908.

126. Шкадинский К.Г. Распространение пульсирующего фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе / К.Г. Шкадинский, Б.И.

- Хайкин, А.Г. Мержанов // Физика горения и взрыва. – 1971. – №7. – С. 19-28.
127. Andrievski R.A. Melting Point and Dissociation of Silicon Nitride / R.A. Andrievski // Int. J. SHS. – 1995. – Vol. 4, №3. – P. 237-244.
128. Messier D.R. The α/β silicon nitride phase transformation / D.R. Messier, F.L. Riley, R.J. Brook // J. of Material Science. – 1978. – V. 13. – P. 1199-1205.
129. Ян П. Механизм самораспространяющегося высокотемпературного синтеза композитных $AlB_2-Al_2O_3$ -порошков / П. Ян, Г. Сяо, Д.Дин и др. // Новые огнеупоры. – 2019. – №1. – С. 27-36. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-1-27-36>.
130. Мержанов А.Г. Закономерности и механизм горения пиротехнических смесей титана и бора. Препринт / А.Г. Мержанов, Черноголовка, 1978. – 11с.
131. Шкиро В.М. Капиллярное растекание жидкого металла при горении смесей титана с углеродом / В.М. Шкиро, И.П. Боровинская // Физика горения и взрыва. – №6. – 1976. – С. 945-948.
132. Гольдштейн М.И. Дисперсионное упрочнение стали / М.И. Гольдштейн, В.М. Фарбер. – М: Metallurgia, 1979. – 208с.
133. Корчинский М.М. Передовые металлические конструкционные материалы и новая роль микролегированных сталей / М.М. Корчинский // Сталь. – 2005. – № 6. – С. 124-130.
134. Панфилова Л.М. Микролегированные ванадийсодержащие стали для машиностроения / Л.М. Панфилова, Л.А. Смирнов // Сталь. – 2015. – №11. – С. 80-85.
135. Гольдштейн М.И. Упрочнение конструкционных сталей нитридами / М.И. Гольдштейн, А.В. Гринь, Э.Э. Блюм, Л.М. Панфилова. – М: Metallurgia, 1970. – 260с.
136. Одесский П.Д. Азот как микролегирующий элемент сталей для строительных металлических конструкций / П.Д. Одесский, Л.А. Смирнов, В.А. Паршин, А.А. Киричков // Сталь. – 2015. – №5. – С. 87-97.
137. Науменко В.В. Микролегирование ванадием и азотом низкоуглеродистых сталей трубного назначения / В.В. Науменко // Бюллетень «Черная металлургия»

. – 2017. – № 8. – С.69-74.

138. Добужская А.Б. Влияние микролегирования карбонитридообразующими элементами на структуру и свойства рельсовой стали / А.Б. Добужская, Э.Л. Колосова, В.И. Сырейщикова // Физика металлов и металловедение. – 1990. – №9. – С. 123-124.

139. Бабаскин Ю.З. Конструкционные и специальные стали с нитридной фазой / Ю.З. Бабаскин, С.Я. Шипицын., И.Ф. Кирчу // Киев: Наукова думка, 2005. – 371 с.

140. Иванов Б.С. Модифицирование колесной стали азотом / Б.С. Иванов, Г.А. Филиппов, К.Ю. Демин, К.А. Московской, А.Е. Семин // Сталь. – 2007. – № 9. – С. 22-25

141. Смирнов Л.А. Проблемы расширения производства ванадийсодержащих сталей в России / Л.А. Смирнов, Л.М. Панфилова, Б.З. Беленький // Сталь. – 2005. – №5. – С. 108-115.

142. Смирнов Л.А. Расширение производства и применения ванадия для микролегирования сталей / Л.А. Смирнов // Проблемы производства и применения сталей с ванадием: материалы международного научно-технического семинара, Екатеринбург, 26-27 сентября 2006 г., под ред. академика РАН Л.А. Смирнова. – Екатеринбург: ГНЦ РФ ОАО "УИМ", 2007. – С. 7-39.

143. ГОСТ 19281-2014 Прокат повышенной прочности. Общие технические условия (с Изменением № 1).

144. Зажигаев П.А. Современная технология и показатели переработки ванадийсодержащих чугунов куслородно-конвертерным дуплекс-процессом на ЕВРАЗ-НТМК / П.А. Зажигаев, Л.А. Смирнов, Е.В. Шеховцов, А.Д. Белокуров, С.А. Спиринов // Новые материалы и технологии в металлургии: Сб. научн. трудов, Екатеринбург: МИЦ, 2021. – С. 73-86.

145. ГОСТ Р 51685-2013 Рельсы железнодорожные. Общие технические условия (с Изменением №1).

146. Беленький Б.З. Безникелевая сталь повышенной прочности и коррозионной стойкости в виде холодногнутого проката для вагоностроения / Б.З. Беленький, В.Л. Корнилов, Ю.А. Бодяев // Сталь. – № 5. – 2010. – С. 128-130.

147. ТУ 14-1-1460-75 «Прутки горячекатаные и калиброванные из конструкционной легированной стали марок 35Х2АФ, 38Х2АФ, АЦ35Х2АФ, АЦ38Х2АФ».
148. Носов А.Д. Технология производства в кислородно-конвертерном цехе ОАО "ММК" металла для получения анизотропной трансформаторной стали нитридным способом: дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.02. – Магнитогорск, 2005. – 141 с.
149. ТИ 101-СТ-ККЦ-1-2020 Справочник марок стали кислородно-конвертерного цеха ПАО «ММК».
150. Кушнарев А. В. Модернизация технологии производства колесной стали на ОАО «ЕвразНТМК» / А. В. Кушнарев, А. А. Богатов // Инновационные технологии в металлургии и машиностроении: материалы международной молодежной научно-практической конференции «Инновационные технологии в металлургии и машиностроении», посвященной памяти чл.-корр. РАН, почетного доктора УрФУ В.Л. Колмогорова, Екатеринбург, 26-30 ноября 2013г. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2014. – С. 487-491.
151. Патент № 2 233 339 Российская Федерация, МПК С22С 5/52, С22С 7/00 Способ производства стали: заявлен 04.04.2003 / С.К. Носов, И.Р. Рябов, М.А. Крупин, А.В. Кушнарев, В.И. Ильин и др.
152. Перепёлкин В.П. Азотсодержащие легирующие материалы / В.А. Перепёлкин. – М.: Черметинформация, 1972, сер.5, №3. – 35 с.
153. Вихлевщук В.А. Эффективность ввода азота в сталь / В.А. Вихлевщук, А.Ф. Каблуковский, В.Г. Куклев и др. // Металлург. – №9. – 1979. – С. 19-20.
154. Shatokhin I.M. Self-propogating high-temperature synthesis (SHS) of composite ferroalloys / I.M. Shatokhin, M.Kh. Ziatdinov, I.R. Manashev, O.P. Shiryaev, A.D. Kartunov // CIS Iron and Steel Review. – Vol. 18 (2019). – pp. 52–57. DOI: 10.17580/cisisr.2019.02.11.
155. Манашев И.Р. Опыт переработки мелкодисперсных ферросплавов в режиме горения на примере СВ-синтеза азотированного феррохрома / И.Р. Манашев, Т.О. Гаврилова // Чёрные металлы. – № 4. – 2023. – С. 26-37.

156. Бигеев В.А. Перспективы производства лигатур на основе марганца / В.А. Бигеев, А.Г. Щёголева, И.Р. Манашев, А.Е. Букреев // Теория и технология металлургического производства. – 2013. – №1(13). – С. 34-36.
157. Манашев И.Р. Изучение возможности переработки отсевов феррованадия в режиме горения / И.Р. Манашев // Металлы. – 2023. – №3. – С. 3-10.
158. Манашев И.Р. СВС упрочняющих нитридокремниевых добавок для лёточных масс при утилизации циклонной пыли ферросилиция / И.Р. Манашев, Э.М. Манашева, И.В. Макарова // Новые огнеупоры. – 2022. – №5. – С. 11.
159. Манашев И.Р. Опыт производства и применения композиционных антиоксидантов на основе нитридов по СВС-методу в углеродсодержащих огнеупорах / И.Р. Манашев, Э.М. Манашева // Новые огнеупоры. – №5. – 2020. – С. 26-27.
160. Букреев А.Е. Новые азотсодержащие лигатуры СВС на основе нитрида хрома / А.Е. Букреев, И.Р. Манашев, Б.А. Никифоров, В.А. Бигеев // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. – 2008. – №1(21). – С. 49-51.
161. Манашев И.Р., Гаврилова Т.О., Шатохин И.М., Зиатдинов М.Х., Леонтьев Л.И Утилизация дисперсных отходов ферросплавного производства на базе металлургического СВС-процесса // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2020. Том 63. № 8. С. 591 – 599. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-8-591-599>.
162. Кащеев И.Д. Химическая технология огнеупоров: учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности "Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов" / И.Д. Кащеев, К.К. Стрелов, П.С. Мамыкин. – Москва: Интермет Инжиниринг, 2007. – 746 с.
163. Аксельрод Л.М. Огнеупорная отрасль в 2020г., тенденции её развития. Часть 1 / Л.М. Аксельрод, В. Гартен // Новые огнеупоры. – №12. – 2021. – С. 61-68;
164. Бабарыкин Н.Н. Теория и технология доменного процесса: учебное пособие / Н.Н. Бабарыкин. – Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ», 2009. – 257 с.

165. Чижикова В.М. Наилучшие доступные технологии в доменном производстве / В.М. Чижикова // *Металлург.* – №1. – 2020. – С. 25-38.
166. Курунов И.Ф. Доменное производство в Китае, Японии, Северной Америке, Западной Европе и России / И.Ф. Курунов // *Металлург.* – 2010. – № 2. – С. 69–77.
167. Геердес М. Современный доменный процесс. Введение / М. Геердес, Р. Ченьо, И. Курунов и др. – М.: Металлуриздат, 2016. – 280 с.
168. Электронный ресурс: <https://www.ceramicsrefractories.saint-gobain.com/sites/imdf.hpr.com/files/coranit-slagr-ceramic-cup-metallurgy-bro.pdf>.
Дата обращения: 05.05.2021г.
169. Третьяк А.А. Доменное производство России / А.А. Третьяк, Д.Н. Тихонов, В.В. Лифар // *Металлургия чугуна. Перспективы развития до 2025 года. Труды IX Международного конгресса доменщиков.* – М.: Издательский дом «Кодекс», 2018. – 600 с.
170. Кащеев И.Д. Химическая технология огнеупоров / И.Д. Кащеев, К.К. Стрелов, П.С. Мамыкин. – Москва: Интерметинжиниринг, 2007. – 537с.
171. Аксельрод Л.М. Применение торкрет-масс основного состава в промежуточных ковшах МНЛЗ, разработка новых составов / Л.М. Аксельрод, В.В. Ряшин, Е.И. Пospelова, И.Г. Марясев // *Новые огнеупоры.* – №5. – 2013. – С. 16-25.
172. Аксельрод Л.М. Внедрение технологии изготовления рабочей футеровки промежуточных ковшей «сухими» магнезиальными массами / Л.М. Аксельрод, Н.В. Горелов, Е.М. Сладков и др. // *Металл и литьё Украины.* – №9-10. – 2010. – С. 11-14.
173. Кащеев И.Д. Зависимость служебных свойств углеродсодержащих материалов от процессов шпинелеобразования, протекающих в структуре огнеупора во время использования / И.Д. Кащеев, Л.В. Серова, Е.В. Чудинова // *Новые огнеупоры.* – №12. – 2007. – С.65.
174. Ghosh A. The Influence of Metallic Antioxidants on some Critical Properties of Magnesia-carbon Refractories / A. Ghosh, S. Jena, H.S. Tripathi etc. // *Refractories Worldforum.* – №5. – 2013. – P. 69-74.

175. Jansen H. Carbon-containing Refractories with Antioxidants in Laboratory and Practical Application / H. Jansen // *Refractories Worldforum*. – №4. – 2012. – P. 87-93.
176. Campos K.S. The influence of B₄C and MgB₂ additions on the behavior of MgO-C Bricks / K.S. Campos, F.B. Silva, E.H. Nunes [et al.] // *Ceramics International*. – 2012. – Vol.38. – P. 5661-5667.
177. Поморцев С.А. Разработка технологии модифицированных периклазоуглеродистых огнеупоров для сталеразливочных ковшей: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Поморцев Сергей Анатольевич. – Екатеринбург, 2017. – 150с.
178. Яговцев А.В. Разработка и исследование цирконистого оксидноуглеродистого огнеупорного материала, модифицированного карбидами кремния и бора, для шлакового пояса погружаемого стакана: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Яговцев Александр Владимирович. – Екатеринбург, 2015. – 145 с.
179. Электронный ресурс: <https://www.sbboron.com/refractory.html>. Дата обращения: 12.09.2020г.
180. Hongxia L. Improvement on Corrosion Resistance of Zirconia-Graphite Material for Powder Line of SEN / L. Hongxia, Y. Bin, Y. Jinshong, and L. Guoqi // *UNITECR 2003, Osaka, Japan, 2003*. – P. 588-591.
181. Pagliosa C. MgO-C Bricks Containing Nano-boron Carbide / C. Pagliosa, N. Freire, G. Cholodovskis, V.C. Pandolfelli // *Refractories Worldforum*. – №6. – 2014. – P. 89-92.
182. Манашев И.Р. Возможности повышения стойкости футеровок металлургических агрегатов путём применения в производстве огнеупоров новых композиционных СВС-материалов / И.Р. Манашев // *Теория и технология металлургического производства*. – 2022. – №2(41). – С. 4-11.
183. Патент на изобретение № 2 436 846 Российская Федерация, МПК C21D 7/00 Способ заделки лётки доменной печи: заявлен 21.12.2010 / Морозов А.А., Сусанин В.И.
184. Патент на изобретение № 5 962 357 США, МПК C04B 35/52 Tap hole mix for molten metal tap hole: заявлен 05.10.1998 / K. YUKITOSHI, W. HIDETOSHI, N.

YOSHIYUKI.

185. Nogami Y. The Effect of Ferro-Si₃N₄ addition on Trough Containing Spinel / Y. Nogami, T.Kageyama, M. Kitamura, T. Iida // *Refractories*. – 2007. – №11. – P. 622-623.
186. Iida M. Effect of temperature on the dissolution of Al₂O₃-SiC-C castables in Blast Furnace slag. *Journal of the Technical Association of Refractories* / M. Iida. – 2012. – 32(4) . – P. 271-276.
187. Перепелицын В.А. Фазовые превращения бетонов системы Al₂O₃-SiC-C при испытании на шлакоустойчивость / В.А. Перепелицын, Л.В. Остряков, М.Н. Дунаева, А.Ю. Колобов // *Новые огнеупоры*. – 2018. – №7. – С. 29-38.
188. Kometani K. Behavior of Ferro-Si₃N₄ in Blast Furnace Tap Hole Mud / K. Kometani, K. Lizuka, T. Kaga // *Taikabutsu*. – 1998. – Vol. 50. – №6. – P. 326-330.
189. Lopes, A.B. The influence of Ferro Silicon Nitride on the Performance of the Modern Tap Hole Mud for Blast Furnace / A.B. Lopes // *Refractories Applications and News*. – 2002. – Vol. 7, №5. – P. 26-30.
190. Охибубо Ю. Разработка высокоэффективной лёточной массы для доменной печи / Ю. Охибубо, М. Суровара и др. // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2007. – №8. – С. 46-50.
191. Патент на изобретение № 2 482 097 Российская Федерация, МПК С04В 35/101 Огнеупорная масса для футеровки желобов доменных печей: заявлен 01.11.2011г. / Кононова Т.Н., Гришпун Е.М., Гороховский А.М. и Карпец Л.А.
192. Патент на изобретение № 2 135 428 Российская Федерация, МПК С04В 33/22, 35/66. Огнеупорная масса для набивных футеровок конструктивных элементов и оборудования литейных дворов доменных печей: заявлен 20.07.1998г. / Белкин А.С., Цейтлин М.А., Зуев Г.П., Юрин Н.И. и др.
193. Manasheva E.M. Development and application of SHS Ferrosilicon nitride to increase the resistance of taphole clays for blast furnaces / E.M. Manasheva, I.R. Manashev, M.Kh. Zathdinov and I.V. Makarova // *Refractories and Industrial Ceramics*. – Vol. 62. – No. 6, March. – 2022. – P. 692-698.

ПРИЛОЖЕНИЕ А – ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ (ТИТУЛЬНЫЕ ЛИСТЫ) НА КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПУТЁМ ПЕРЕРАБОТКИ СВС МЕТОДОМ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ

ООО «НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА
«ЭТАЛОН»

ОКП 08 5700

ОКС 77.100

СОГЛАСОВАНО

УТВЕРЖДАЮ

Технический директор
ОАО «ЧМК»


Д.В. Зотов
2014

Технический директор
ООО «НТПФ «ЭТАЛОН»

В.В. Ключарев

2014

ЛЕГИРУЮЩИЙ МАТЕРИАЛ

НИТРИД ФЕРРОВАНАДИЯ FERVANIT® P

Технические условия

ТУ 0857-042-21600649-2014

Объем опытной партии 11 т

Введены впервые

Держатель подлинника: ООО «НТПФ «Эталон»

Срок введения с 19.03 2014г.


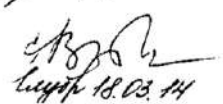
РАЗРАБОТАНЫ

Инженер-исследователь

ООО «НТПФ «ЭТАЛОН»


Манашев И.Р.

« » _____ 2014


18.03.14г.

18.03.14

2014

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА
«ЭТАЛОН»

ОКП 08 3000

ОКС 77.100

СОГЛАСОВАНО

Технический директор



Д.В. Зотов

02 2013

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор



ООО «НТПФ «ЭТАЛОН»

И.М. Шатохин

2013

СИЛИКОМАРГАНЕЦ АЗОТИРОВАННЫЙ

Технические условия

ТУ 0830-043-21600649-2012

Введены впервые

Держатель подлинника: ООО «НТПФ «Эталон»

Срок введения с 30.01. 2013 г. по 30.01. 2016 г.

РАЗРАБОТАНЫ

Инженер-исследователь

ООО «НТПФ «ЭТАЛОН»

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'И.П. Манашев'.

И.П. Манашев

_____ 2012

Контрольный экземпляр

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА
«ЭТАЛОН»

ОКП 08 2100

Группа В12
(ОКС 77.100)

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
ООО «НТПФ «ЭТАЛОН»
И.М. Шагохин

11 / 08 / 2016



УЧТЕННЫЙ ЭКЗЕМПЛЯР
Техническое управление
ИНВ. № ИУ-1281
ЭКЗ. № _____

ЛЕГИРУЮЩИЙ МАТЕРИАЛ
NITRO-FESIL® A

Технические условия
ТУ 0821-056-21600649-2016
(Введены взамен ТУ 0821-016-21600649-2014)

Дата введения «15» 08 2016г.

РАЗРАБОТАНЫ

Зам. директора по развитию
производства композиционных
материалов
ООО «НТПФ «ЭТАЛОН»

[Signature]

И.Р. Манашев

«12» 08 2016

2016

ФБУ "Магнитогорский ЦСМ"
№117 ЗАНЕСЕН В РЕЕСТР
«22» 09 2016 г.
За № 109/00117

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА
«ЭТАЛОН»

ОКП 08 4000

Группа В12
(ОКС 77.100)

СОГЛАСОВАНО

Технический директор

ООО «НТФ «ЭТАЛОН»



С.Н. Кузнецов
«05» 06 2018

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ООО «НТФ «ЭТАЛОН»

И.М. Шатохин



«15» 05 2018

**ЛЕГИРУЮЩИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ
НИТРИДА ХРОМА**


Технические условия
ТУ 0840-053-21600649-2016
Изменение № 1

Дата введения - « » _____ 2018г.

РАЗРАБОТАНЫ

Зам. директора по развитию
производства композиционных
материалов

ООО «НТФ «ЭТАЛОН»



И.Р.Манашев

«14» 05 2018

2018



**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА
«ЭТАЛОН»**

ОКП 08 6600

Группа В12
(ОКС 77.100)

УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор
ООО «НТПФ «ЭТАЛОН»
И.М. Шатохин
«18» _____ 2017



**ЛИГАТУРА
ФЕРРОТИТАН С БОРОМ**

Технические условия
ТУ 0866-071-21600649-2017
Введены впервые

Дата введения «15» февраля 2017г.
примеч. 40 от 15.02.17

СОГЛАСОВАНО:

Исполнительный директор
ПАО «Липецкий завод ферросплавов»

И.В. Кузьмин
«27» _____ 2017

Директор по технологии и качеству
АО «Златоустовский электро-
металлургический завод»

В.А. Демидов
«23» _____ 2017



РАЗРАБОТАНЫ:

Зам. директора по развитию
производства композиционных
материалов
ООО «НТПФ «ЭТАЛОН»

И.Р. Манашев
«23» _____ 2017

2017

ПРИЛОЖЕНИЕ Б – АКТЫ ВНЕДРЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА

«ЭТАЛОН»

Челябинская область, 455030 г.Магнитогорск, Западное шоссе, 15. Тел. (3519) 580-155. факс 499-195
Р/с 40702810500000103346 в Кредит Урал Банке ОАО г.Магнитогорска.
К/с 30101810700000000949 ИНН/КПП 7446004950/745601001
БИК 047516949. ОКПО 21600649. ОГРН 1027402233110. ОКВЭД 24.10.12, 25.11.



Утверждаю
Генеральный директор
А.М. Скирпичников
« 22» Декабря 2021г.

Акт

Внедрения технологии производства композиционных материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС)

В условиях ООО «Научно-техническая производственная фирма «Эталон» создано производство композиционных материалов на основе тугоплавких неорганических соединений, в частности нитридов, боридов, карбидов и карбонитридов: кремния, ванадия, титана, хрома, бора, марганца, алюминия, ниобия, а также силаноподобных соединений для применения в качестве легирующих и модифицирующих материалов стали, чугуна, титановых сплавов и огнеупорных материалов. Технология производства указанных материалов разработана зам. директора по РПКМ ООО НТПФ «ЭТАЛОН» к.т.н. И.Р. Манашевым на базе метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. По его проектному предложению разработана конструкция уникального СВС реактора объемом 0,15м³ с возможностью проведения синтеза в условиях спутного потока газов, а также вакуума и повышенного давления (до 15МПа). С самого начала освоения нового производства композиционных материалов в 2005 году И.Р. Манашевым была проведена большая работа по организации данного производства: разработан технологический процесс изготовления, написаны производственно-технические и технологические инструкции, предложены составы новых материалов (имеющие патентную новизну), разработаны технические условия на все выпускаемые композиционные материалы. За период 2011-2021гг в общей сложности было реализовано продукции цеха по производству композиционных материалов на сумму 1,68 млрд. руб. без НДС, при этом экономический эффект составил более 100 млн. руб.

До настоящего времени рекламации по качеству продукции цеха по производству композиционных материалов от потребителей отсутствуют.

Директор по производству

 А.Г. Щёголев



Ключевский завод
ферросплавов

MIDURAL GROUP

Утверждаю:

Исполнительный директор

ПАО «КЗФ»

Кузьмин Н.В.

«09» декабря 2021г.



Акт

**о переработке хромсодержащих порошковых материалов
в композиционные СВС-лигатуры на основе нитрида хрома**

ПАО «Ключевский Завод Ферросплавов» - ведущее отечественное предприятие по производству металлического хрома и низкоуглеродистых легирующих сплавов на его основе. В процессе производства хромсодержащих лигатур и других выпускаемых ферросплавов неизбежно образование порошкообразных некондиционных материалов, требующих утилизации. Заместителем директора по развитию производства ООО «Научно-техническая производственная фирма «Эталон» И.Р. Манашевым была разработана технология и организована производственная кооперация по переработке порошков хромсодержащих материалов в композиционные легирующие сплавы на основе нитридов хрома. Технология переработки основана на синтезе горением (СВС) композиционных нитридхромовых продуктов при использовании в реакционной шихте компонентов в виде дисперсных хромистых материалов. Технологический процесс включает стадии подготовки сырья, проведения синтеза в проточных СВС реакторах и переработки слитков композиционных лигатур. В зависимости от требований потребителей нитридхромовые легирующие сплавы изготавливают в гранулированном или кусковом виде в соответствии с ТУ 24.10.12-053-21600649-2021, разработанными И.Р. Манашевым. До настоящего времени претензий по качеству от потребителей указанных легирующих материалов – предприятий по производству специальных сталей и сплавов, не поступало.

Заместитель исполнительного директора
по производству

А.М. Борисов

Дата _____

/Место печати/





ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ С 1932 г.
Открытое акционерное общество "Первоуральский динасовый завод" (ОАО "ДИНУР")
ул. Ильича, д. 1, г. Первоуральск, Свердловская область, Россия, 623103
Телефон: (3439) 278-952. Факс: (3439) 278-485
E-mail: info@dinur.su www.dinur.ru ИНН 6625004698/ КПП 668401001
ОКПО 00187085 ОГРН 1026601501563

АКТ

о выпуске огнеупорных масс для доменного производства, модифицированных композиционными азот и борсодержащими СВС-материалами

ОАО «Динур» - ведущее отечественное предприятие по производству огнеупорных материалов для доменного производства. В последние три года на предприятии было освоено производство современных импортзамещающих огнеупорных масс для доменных печей различного объёма. Разработка и внедрение новых неформованных материалов для доменного производства стало возможным, в том числе, благодаря применению при их производстве современных композиционных материалов на основе нитридов и боридов (Si_3N_4 , BN, AlB_2 и др.). Выпуск таких материалов был освоен в условиях научно-технической производственной фирмой «Эталон» (г. Магнитогорск) по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), разработанной зам. директора по РПКМ И.Р. Манашевым и инженером-технологом Э.М. Манашевой. Лёточные массы, модифицированные упрочняющими СВС-композициями, прошли успешные опытно-промышленные испытания в доменном цехе ПАО «ММК» и показали высокую коррозионную стойкость, лучшие характеристики спекаемости и меньший удельный расход по сравнению с используемыми массами китайского производства. По результатам испытаний новые отечественные лёточные массы были одобрены к применению на всех доменных печах, включая «большие» печи ДП №9 и ДП №10 объёмом $2000m^3$. Серийное использование модифицированных лёточных масс производства ОАО «Динур» обеспечило ритмичную, высокопроизводительную и экономичную работу доменных печей, позволило отказаться от применения на «больших» печах масс китайского производства и улучшить условия труда горновых. В первом полугодии 2021г. удельный расход модифицированной лёточной массы в доменном цехе ПАО «ММК» в 1,3 раза ниже удельного расхода импортной лёточной массы китайского производства.

С целью дальнейшего развития сотрудничества и совершенствования выпускаемых огнеупорных материалов запланированы испытания новых композиционных азот и борсодержащих СВС материалов в составе выпускаемых оксидоуглеродистых изделий для сталеплавильного производства.

Начальник ИЦ ОАО «ДИНУР»



25.11.2021г.

Карпец Л.А.



«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор ООО «Дельта»

Сулин М.Ю.



01 2021 г.

АКТ

внедрения композиционного материала на основе нитрида кремния с железосодержащей связкой в условиях производства алмазного инструмента на заводе «Дельта»

Настоящий акт составлен в том, что в течение с февраля по декабрь 2020 г. на базе лаборатории и производственной базы завода «Дельта» проводили исследования свойств и возможности применения в металлических связках алмазного инструмента предоставленного НТПФ «Эталон» порошка композиционного материала: нитрид кремния на ферросилицидной связке (NITRO-FESIL® N30), разработанного к.т.н. И.П. Манашевым и поставляемым в соответствии с ТУ 1517-059-21600649-2016. Предоставленный материал применяли для замены дефицитных и дорогих твердосплавных порошков на основе карбида вольфрама в качестве твердого компонента в железоникелевых связках для металлической матрицы алмазного инструмента для грубой шлифовки бетона.

В ходе лабораторных исследований установлено, что такие физико-механические свойства металлических матриц для алмазного инструмента, как твердость, прочность и стойкость к абразивному изнашиванию для составов с применением предоставленного композиционного материала сопоставимы по величине с серийными заводскими составами матриц на базе твердосплавных смесей.

Изготовленный на предприятии «Дельта» инструмент для шлифовки бетонных покрытий опробовали на испытательном стенде, а также и в производственных условиях у наших заказчиков. Инструмент по значению стойкости (ресурса) и режущей способности был сопоставим с серийным (с карбидом вольфрама). По результатам испытаний был разработан и внедрен технологический процесс производства алмазосодержащих сегментов для грубого шлифования бетонных покрытий и налажен выпуск серийной продукции. К настоящему времени произведено порядка 15 тысяч сегментов.

Учитывая опыт лабораторных исследований и испытаний, производства и применения инструмента разработанный и производимый в НТПФ «Эталон», нитридокремниевый композиционный материал, по нашему мнению, может быть рекомендован в качестве компонента для связок при изготовлении шлифовального и режущего алмазного инструмента для обработки бетона, природного камня, керамики, огнеупоров и других хрупких материалов.

Главный технолог ООО «Дельта»



С.И. Церман

Начальник отдела испытаний

В.В. Романов



Акт

применения композиционного сплава на основе нитрида ванадия при выплавке азотсодержащих сталей транспортного и конструкционного назначения в конвертерном цехе АО «ЕВРАЗ НТМК»

АО «ЕВРАЗ «Нижнетагильский металлургический комбинат» ведущее отечественное предприятие по производству высококачественного фасонного и сортового металлопроката транспортного и конструкционного назначения (колеса, бандажи, рельсы, профили для вагоностроения и пр.), а также трубной заготовки. Большую долю сортамента составляют высокопрочные ванадийсодержащие стали (класс прочности 390, 440, 460), микролегированные азотом (0,008-0,025%N).

Конвертерный цех «ЕВРАЗ НТМК» оснащен четырьмя 160 т. конвертерами с комбинированной продувкой, имеет в составе три 1300т. миксера для накопления и усреднения поступаемого в цех чугуна, установку десульфурации полупродукта, четыре установки «ковш-печь», два циркуляционных вакууматора, три сортовые МНЛЗ, каждая со своей специализацией, и одну слябовую МНЛЗ. Передел ванадиевого чугуна осуществляется «дуплекс-процессом» с получением на первой стадии товарного ванадиевого шлака, а на второй – переработкой металлического полупродукта в высококачественную сталь. Наличие остаточных количеств ванадия в металлическом полупродукте во многом послужило основанием для разработки на предприятии широкой гаммы ванадийсодержащих сталей, в том числе с повышенным содержанием азота. Фасонный и сортовой прокат из низколегированных сталей с карбонитридным упрочнением 14-18Г2АФ, 15Г2АФБЮ(М), 14ХГ1АНФД и других марок широко востребован в промышленном и гражданском строительстве, вагоностроении, нефтегазовой промышленности и прочих областях. Выплавка азотсодержащего металла осуществляется в соответствии с представленной технологической схемой. Задача надёжного микролегирования сталей азотом была успешно решена применением легирующего сплава FERVANIT® на заключительном этапе ковшевой обработки металла.



FERVANIT® - высокоплотный композиционный материал, получаемый по технологии «металлургического» самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), разработанной зам. директора по РПКМ ООО «НТПФ «ЭТАЛОН» И.Р. Манашевым. Основу лигатуры составляет нитрид ванадия (VN) с комплексной низкоплавкой связкой, включающей Fe, Mn, Si и Ca. Такая композиционная структура сплава обеспечивает его быстрое растворение в стальном расплаве и стабильное усвоение азота и ванадия, а также дополнительную очистку расплава от неметаллических включений.

Легирующий сплав FERVANIT® поставляется двух марок в соответствии с техническими условиями ТУ 0857-054-21600649-16: ФВ37Н9 (содержит 7-9%N, 40-42%V, 6%Si, 3%Mn) и ФВ45Н9 (8-10%N, 42-44%V, 3%Si, 4%Mn). Сплав марки ФВ45Н9 имеет более высокую плотность (6,5-7кг/м³) и применяется для легирования стали в кусковом виде в процессе ковшевой обработки после полного раскисления металла и шлака. Присадку кусковой лигатуры осуществляют порционно с целью предотвращения азотистого кипения металла. Для увеличения содержания азота в металле на 0,001% требуется вводить ~0,2-0,3кг/т азотистого сплава. В случае необходимости корректировки состава стали по содержанию азота и ванадия, используют порошковую проволоку с наполнителем марки ФВ37Н9 (расход по наполнителю составляет ~0,15-0,28кг/т для увеличения содержания азота в металле на 0,001%).

Благодаря стабильному усвоению азота весь выплавляемый металл имеет марочную концентрацию азота. Рекламации и замечания по качеству легирующего материала отсутствуют.

Начальник конвертерного цеха №1
АО «ЕВРАЗ НТМК»




/Захаров И.М./

Общество с ограниченной ответственностью
**«ЗЛАТОУСТОВСКИЙ
 МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ
 ЗАВОД»**

456203, Челябинская область
 г. Златоуст, ул. им. С.М. Кирова, дом
 корпус ЦИОТП (ЦЗЛ), каб. 20
 тел.: (3513) 6960
 факс: (3513) 6734
 E-mail: sp@zmk.
 www.zmk

08.04.2021 № 60-334
 на № 851 от 09.12.2020 г.

Г
 455038, г. Магнитогорск,
 ул. Западное шоссе, 15, И.Р. Манашеву

Акт о применении композиционных азотсодержащих лигатур при выплавке нержавеющей стали

ООО «Златоустовский металлургический завод» является старейшим предприятием по производству металлопродукции из коррозионностойких, жаропрочных, инструментальных и других легированных сталей и сплавов. Предприятие оснащено открытыми дугowymi и индукционными электропечами объёмом до 12 т., а также печами электрошлакового (ЭШП) и вакуумно-дугового (ВДП) переплавов. Традиционным соргаментом завода являются слитки ЭШП и ВДП переплавов, сортовой металлопрокат квадратного, круглого, восьмигранного и полосового профиля, в том числе поковки диаметром до 500 мм.

На предприятии освоено производство широкой гаммы нержавеющей азотсодержащих сталей различного назначения: 12Х25Н16Г7АР (ЭИ835), 07Х21Г7АН5 (ЭП222), 12Х17Г9АН4 (ЭИ878), 16Х16НЗМАД (ЭП811), 55Х20Г9АН4 (ЭП303) и др. Также освоена выплавка высоколегированной азотсодержащей стали Св-09Х16Н25М6АФ (ЭИ981А), предназначенной для изготовления сварочной проволоки, используемой в судостроении.

Для обеспечения требуемой концентрации азота в выплавляемых сталях применяются лигатуры на основе нитрида хрома – низкоуглеродистый азотированный феррохром (ФХН10, ФХН12) и нитрид хрома (ХН15, ХН20), получаемые по методу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), разработанной зам. директора по РПКМ ООО «НТПФ «ЭТАЛОН» (г. Магнитогорск) И.Р. Манашевым. Указанные СВС-лигатуры производят из давальческого сырья производства Ключевского завода ферросплавов и поставляют в дроблённом кусковом виде фракции 5-50 мм в соответствии с техническими условиями ТУ 0840-053-21600649-16 с изм. №1. СВС-материалы марок ФХН отличаются от традиционных азотсодержащих ферросплавов, получаемых в печах, низким содержанием кислорода (не более 1%) и других примесей, а также композиционной структурой, которая обеспечивает быстрое растворение легирующего материала в расплаве металла.

Легирование металла азотсодержащим сплавом осуществляется порционно для предотвращения вскипания металла, отдача заданной порции осуществляется либо непосредственно в печи, либо при ковшевой обработке после полного раскисления стального полупродукта. Исходя из опыта применения, установлена стабильная степень усвоения азота из СВС-лигатур марок ФХН в пределах 40-50%. Применение СВС-лигатур марок ФХН по ТУ 0840-053-21600649-16 обеспечивает надёжное легирование азотом выплавляемых сталей аустенитного, аустенито-ферритного, мартенситного и других классов, содержащих до 0,6% азота.

Также, с целью дальнейшего развития сотрудничества, между НТПФ «Эталон»

и ООО «ЗМЗ» согласованы ТУ 0866-071-21600649-17 на композиционную СВС лигатуру «Ферротитан с бором». Новый борсодержащий легирующий сплав разработан И.Р. Манашевым для обеспечения стабильно высокой концентрации титана и бора в специальной стали ЧС-82-Ш (04Х14ТЗР1Ф-Ш), предназначенной для изготовления нейтронопоглощающих чехлов.

Начальник технического отдела ООО «ЗМЗ», к. т. н.



С.А. Решетников



Богдановичское открытое акционерное
общество по производству огнеупорных
материалов
Богдановичское ОАО «Огнеупоры»



ИСО 14001
ОHSAS 18001

Россия, 623530, Свердловская область, г.Богданович, ул.Гагарина, д.2
ОКПО 05802299, ОГРН 1026600705889, ИНН/КПП 6605001321/663301001
тел./факс (34376) 4-77-45, 4-72-14
тел: (34376) 5-21-07, 4-74-14
www.ogneupory.ru, e-mail: General@ogneupory.ru

№ 3049 от 09.12. 2022 г
на № _____

Зам. директору по РПКМ
ООО «НТПФ «Эталон»
Манашеву И.Р.
Тел.(3519) 580-155,
mail@ntpf-etalon.ru

Уважаемый Ильдар Рауэфович!

В лабораторных условиях установлено, замена серийно используемых антиоксидантных добавок на композиционный материал «БОРАЛ» в составе углеродсодержащих масс положительно влияет на сравнительные характеристики физико-химических показателей изготовленных образцов. Значения физико-химических показателей стабильны, без выпадов.

Для определения способности углеродсодержащего материала противостоять разрушающему химическому воздействию металлургических шлаков, необходимо провести лабораторные испытания с максимально возможной точностью моделирующие процесс шлакоразъедания.

В связи этим, производится сборка криптоловой печи для возможности определения шлакоусойчивости углеродсодержащих образцов.

Окончательное заключение о возможности использования материала «БОРАЛ» в составе углеродсодержащих изделий можем предоставить только после определения шлакоустойчивости изготовленных образцов.

Главный инженер
ОАО «Огнеупоры»

Д.В. Пономарев

АО "УРАЛРЕДМЕТ"

ИНН/КПП 6606002529/660850001
624092 Свердловская обл, г.В.Пышма, ул. Петрова, 59
Тел.: (343) 311-07-00
факс: (343) 311-41-00, (343) 311-07-82
E-mail: uralredmet@uralredmet.ru
www.uralredmet.ru

**JSC "URALREDMET"**

ITN/IEC 6606002529/660850001
Petrova, 59, V.Pyshma Sverdlovsk area, 624092, Russia.
Phone: (343) 311-07-00
Fax: (343) 311-41-00, (343) 311-07-82
E-mail: uralredmet@uralredmet.ru
www.uralredmet.ru

Акт

**о переработке ванадийсодержащих порошковых материалов
в композиционные сплавы на основе нитрида ванадия**

АО «Уралредмет» - ведущее отечественное предприятие по производству металлического ванадия и лигатур на его основе для цветной и чёрной металлургии. Продукция завода используется для производства легированных сталей и сплавов, среди которых большую долю составляют титановые сплавы производства Корпорации «ВСМПО-АВИСМА», используемые в аэрокосмической отрасли, судостроении, энергомашиностроении и прочих отраслях промышленности.

В процессе производства ванадийсодержащих лигатур неизбежно образуются некондиционные порошкообразные материалы и отсеивы, требующие переработки и вовлечения в производство. Заместителем директора по развитию ООО «Научно-техническая производственная фирма «Эталон» И.Р. Манашевым была разработана технология и организована производственная кооперация по переработке дисперсных ванадийсодержащих материалов в композиционные легирующие сплавы на основе нитридов ванадия. Новая технология переработки основана на азотировании реакционной шихты, включающей мелкодисперсные ванадийсодержащие материалы, в режиме самораспространяющегося высокотемпературного горения (СВС). Технологический процесс включает стадии: шихтоподготовки, синтеза в установках «СВС-реактор» объёмом 0,15м³ и переработки слитков готовых продуктов. В зависимости от назначения синтезируемые нитридванадиевые сплавы изготавливают в соответствии с техническими условиями, разработанными И.Р. Манашевым: ТУ 24.45.30-058-21600649-2021 «Азотированный сплав ванадий-алюминий VALUMIN» и ТУ 24.10.12-054-21600649-2021 «Легирующий материал нитрид феррованадия FERVANIT®». В период 2015-2022гг в общей сложности было переработано более 200т. дисперсных некондиционных ванадийсодержащих материалов в композиционные нитридванадиевые лигатуры «VALUMIN» и «FERVANIT», претензии к качеству которых со стороны потребителей до настоящего времени отсутствуют.

Директор по производству

М.В. Трубачев

Дата 31.01.2022





Публичное акционерное общество
 «Ашинский металлургический завод»
 ул. Мира, 9, г. Аша, Челябинская область, 456010,
 т. (35159) 3-10-03; ф. (351-59) 3-20-42
 e-mail: info@amet.ru; сайт: www.amet.ru
 ОКПО 00186447, ОГРН 1027400508277
 ИНН/КПП 7401000473/745701001

« 15 » декабря 2020
 № 1-125/ГД

Заместителю директора по РПКМ
 ООО НТПФ «ЭТАЛОН»
 И.Р. Манашеву

Акт о применении легирующего сплава FERVANIT® ТУ 0857-054-21600649-16

ПАО «Ашинский метзавод» является современным многопрофильным металлургическим производством, входящим в пятерку лучших поставщиков толстолистового проката из углеродистых, низколегированных, конструкционных и легированных марок сталей.

Электросталеплавильный цех № 2 ПАО «АМЕТ» оснащен уникальной 120т. печью Consteel с непрерывной конвейерной загрузкой металлошихты. В ЭСПЦ №2 было освоено производство высокопрочных конструкционных марок азотистых сталей 14Г2АФ, 16Г2АФ и других.

Для легирования данных сталей азотом и ванадием применяется композиционный сплав FERVANIT® марки ФВ37Н9, получаемый методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в условиях ООО «НТПФ «ЭТАЛОН». Новый легирующий сплав, разработанный зам. директора по РПКМ ООО НТПФ «ЭТАЛОН» И.Р. Манашевым, поставляется в виде высокоплотных кусков фракции 5-50мм по техническим условиям ТУ 0857-054-21600649-16 с изм. №3. FERVANIT® марки ФВ37Н9 имеет композиционную структуру на основе нитрида ванадия с железосодержащим сплавом-связкой, что обеспечивает быстрое растворение лигатуры в стальном расплаве. Лигатура содержит, %масс: 8-9N; 40-42V; 5-7Si, 3-5Mn, 0,5C, 0,1Al (средний состав поставленных партий). Легирование азотсодержащим материалом производится на установке печь-ковш после полного раскисления металла, лигатура вводится порциями не более 100-150кг для предотвращения кипения металла и шлака. При средней массе плавки 115-120 т и содержании азота в металле до ковшевой обработки 0,010-0,011% N установлено, что требуется 230-260кг азотсодержащей лигатуры (ФВ37Н9) для обеспечения содержания азота в готовом металле (до разливки) 0,016-0,017%N. После окончательной обработки сталь разливается на слябовой МНЛЗ, после чего мерная заготовка поступает в листопрокатный цех №1 для производства толстолистового проката. Замечаний по качеству легирующего материала FERVANIT® не имеем.

Технический директор
 ПАО «АМЕТ»



 Якшук Д.С.