ПОЛУЧЕНИЕ И ОБРАБОТКА РАСПЛАВОВ

УДК 669.168:669.017

Б. Ф. Белов, А. И. Троцан, С. Г. Мельник, В. Д. Александров, Я. П. Карликова

КЛАССИФИКАЦИЯ И ОПТИМИЗАЦИЯ СПЛАВОВ ФЕРРОАЛЮМИНИЯ ДЛЯ КОВШОВОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ

На основе анализа структурно-химического состояния диаграммы бинарной системы железо-алюминий, построенной графоаналитическим методом во всём интервале концентраций твёрдых и жидких исходных компонентов, выполнена системная классификация и оптимизация сплавов ферроалюминия, разработана технология их применения для ковшовой обработки стали.

Ключевые слова: полигональная диаграмма, интерметаллиды, сплавы ферроалюминия.

На основі аналізу структурно-хімічного стану діаграми бінарної системи залізо-алюміній, побудованої графоаналітичним методом в усьому інтервалі концентрацій твердих і рідких вихідних компонентів, виконано системну класифікацію та оптимізацію сплавів фероалюмінію, розроблено технологію їх застосування для ковшової обробки сталі.

Ключові слова: полігональна діаграма, інтерметаліди, сплави фероалюмінію.

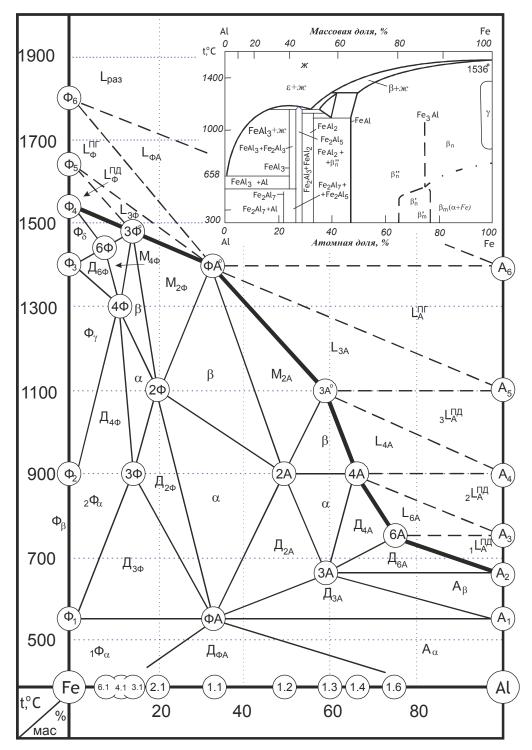
System classification and optimization of alloys ferroaluminium was made based on analysis of the structural and chemical state diagram of the binary system iron-aluminum, constructed by graphanalytic method over the entire range of concentrations of solid and liquid starting components. The technology of using the alloys ferroaluminium was developed for tundish of steel processing.

Keywords: polygon chart, intermetallides, alloys ferroaluminium.

Алюминий и его сплавы относятся к основным присадочным материалам раскислителям при ковшовой обработке стали, безвозвратные потери которого составляют около 85 % [1]. К настоящему времени накоплен большой опыт применения в чёрной металлургии сплавов ферроалюминия [1, 2, 3], эффективность которых в технологических процессах определяется его физико-химическими свойствами.

Классификация и оптимизация составов сплавов ферроалюминия на основе его физико-химических свойств в процессах раскисления, микролегирования и модифицирования железоуглеродистых расплавов является целью настоящей работы.

Системным классификатором сплавов ферроалюминия является полигональная диаграмма состояния системы железо-алюминий (ПДС Fe-Al), построенная графоаналитическим методом [4] во всём интервале концентраций твёрдых и жидких исходных компонентов (представлена на рисунке).



Полигональная диаграмма системы железо-алюминий

ПДС Fe-Al включает последовательный ряд 9-ти промежуточных фаз – интерметаллидов: Fe \rightarrow Fe $_6$ Al \rightarrow Fe $_4$ Al \rightarrow Fe $_3$ Al \rightarrow Fe $_2$ Al \rightarrow FeAl \rightarrow FeAl $_2$ \rightarrow FeAl $_3$ \rightarrow FeAl $_4$ \rightarrow FeAl $_6$ \rightarrow Al, которые условно обозначены двухзначными числами, отвечающими стехиометрическим коэффициентам компонентов: первые цифры для железа, вторые для – алюминия.

По результатам анализа структурно-химического состояния дуплекс-системы

алюминаты-алюминиды железа [5] первичной промежуточной фазой является моноатомный интерметаллид FeAl, условно разделяющий диаграмму на две квазибинарные системы Fe-FeAl и Al-FeAl, в которых образуются вторичные фазы. В таблице приведена классификация сплавов ферроалюминия, которая включает условия образования и свойства интерметаллидов, а также марочный состав сплавов.

Классификация сплавов ферроалюминия

			Проме	Промежуточные фазы	е фазы			
Линейные	химильские пеакшии	формульный	условные	AI,	ρ,	температура, ⁰ С	ypa, °C	марочный
	лими теские реальни	состав	НИЯ	%мас.	Γ/M^3	образования	плавления	состав
Fe-Al	$Fe+Al \leftrightarrow FeAl$ $3FeAl \leftrightarrow Fe_2Al + FeAl_2$	FeAl	ФА (1.1)	32,5	6,20	55 <u>0</u> H.Д.	<u>1400</u> 1400	ФА30
Fe-FeAl	$2\text{Fe+ FeAl} \leftrightarrow \text{Fe}_{3}\text{Al}$ $2\text{Fe}_{3}\text{Al} \leftrightarrow \text{Fe}_{2}\text{Al+Fe}_{4}\text{Al}$	$\mathrm{Fe_3Al}$	3Ф (3.1)	13,8	7,15	<u>9000</u> н.д.	1500 1500	ФА15
FeAl-Fe ₃ Al	$FeAl+Fe_3Al \leftrightarrow 2Fe_2Al$	$\mathrm{Fe_{2}Al}$	2Ф (2.1)	19,4	6,86	1100 H.Д.	. Н.Д.	ФА20
Fe-Fe ₃ Al	$Fe+Fe_3Al \leftrightarrow Fe_4Al$ $3Fe_4Al \leftrightarrow 2Fe_3Al+Fe_6Al$	$\mathrm{Fe}_{_4}\!\mathrm{Al}$	4Ф (4.1)	10,8	7,31	<u>1300</u> H.д.	. Н.Д.	ФА10
Fe-Fe ₄ Al	$2\mathrm{Fe} + \mathrm{Fe}_{\scriptscriptstyle 4}\mathrm{Al} {\leftrightarrow} \mathrm{Fe}_{\scriptscriptstyle 6}\mathrm{Al}$	${ m Fe_6Al}$	6Ф (6.1)	7,40	7,49	1430 H.Д.	. н.д.	ФА5
FeAl-Al	$2AI+FeAI\leftrightarrow FeAI_3$ $2FeAI_3\leftrightarrow FeAI_2+FeAI_4$	FeAl_3	3A (1.3)	59,1	4,82	<u>660</u> н.д.	$\frac{1100}{1100}$	ФА60
FeAl-FeAl ₃	$FeAl+FeAl_3 \leftrightarrow 2FeAl_2$	FeAl_2	2A (1.2)	49,1	5,33	900 <u>0</u> H.Д.	 H.Д.	ФА50
FeAl ₃ -Al	$3Al+FeAl_3 \leftrightarrow FeAl_6$	FeAl_{6}	6A (1.6)	74,3	4,20	75 <u>0</u> H.Д.	75 <u>0</u> H.Д.	ФА70
FeAl ₃ -FeAl ₆	$2\text{FeAl}_3 + \text{FeAl}_6 \leftrightarrow 3\text{FeAl}_4$	$\mathrm{FeAl}_{_4}$	4A (1.4)	62,9	4,56	900 H.A.	900 H.A.	ФА65

* н. д. – нет данных; ... – инконгруэнтное плавление

На классической диаграмме [5] (вставка на рисунке) последовательный ряд интерметаллидов включает шесть промежуточных: $Fe \rightarrow Fe_3AI \rightarrow FeAI_2 \rightarrow Fe_2AI_5 \rightarrow Fe_2AI_7 \rightarrow FeAI_3 \rightarrow AI$, температуры образования и плавления у которых не определены. На ПДС Fe-AI присутствуют эти фазы, кроме дробночисленных составов Fe_2AI_5 и Fe_2AI_7 , отвечающих твёрдым растворам переменного состава $FeAI_3$ - $FeAI_4$.

Общие критерии оптимизации ферросплавов и лигатур различного технологического назначения определяются на основе анализа структурно-химического состояния интерметаллидов на полигональных диаграммах состояния металлических систем.

Интерметаллиды заданного стехиометрического состава образуются в результате твёрдо- или жидкофазных химических реакций и плавятся конгруэнтно без разложения в точке плавления или инконгруэнтно в интервале температур с разложением.

Конгруэнтноплавящиеся сплавы (сингулярные фазы) обладают высокой термодинамической прочностью и существуют в жидком состоянии, что увеличивает степень полноты протекания реакций рафинирования и степень усвоения легирующих элементов. Инкогруэнтные сплавы в жидком состоянии разлагаются на исходные компоненты, которые вступают в химические реакции раздельно, что снижает их эффективность по сравнению с процессами комплексного рафинирования.

При получении сплавов согласно твёрдо- или жидкофазных химических реакций во время длительного хранения готовой продукции происходит их частичное или полное разрушение в результате реакций разложения при температурах ниже их температуры образования на полигональных диаграммах состояния.

Для интерметаллидов, образующихся и существующих в жидком состоянии разложение начинается сразу при их затвердевании. Для интерметаллидов, образующихся и существующих в твёрдом состоянии, разложение начинается ниже температур их образования и чем ниже эта точка на диаграмме состояния, тем выше механическая прочность сплава.

Стабильными сплавами, следовательно, являются те, которые образуются на базе интерметаллидов в твёрдом состоянии и плавятся конгруэнтно, – обладающие термодинамической и механической прочностью.

Оптимальный состав стабильных сплавов выбирают в зависимости от технологического назначения: легковесные высоколегированные, например, – для раскисления шлака, высокоплотные низко- и среднелегированные – для предварительного и окончательного раскисления и легирования металлического расплава.

Марочный состав (ТУ У 27.3-13533123-001-2204) включает девять сплавов, отвечающих составу интерметаллидов на ПДС Fe-Al: Φ A5 \to Φ A10 \to Φ A15 \to Φ A20 \to Φ A30 \to \to Φ A50 \to Φ A60 \to Φ A65 \to Φ A70. К стабильным сплавам, отвечающих физико-химическим критериям, относятся только три сплава: Φ A15, Φ A30 и Φ A60, образующиеся на базе стабильных интерметаллидов Fe₃Al, FeAl и FeAl₃ в твёрдом состоянии при 900, 550 и 660 °C и плавящиеся конгруэнтно при 1500, 1400 и 1100 °C соответственно.

Сплавы марок ФА10, ФА15, ФА20 с высокой плотностью 6,9; 7,15; 7,30 г/см³ рекомендуется использовать для предварительного раскисления металла, сплав ФА30 плотностью 6,2 г/см³ – для окончательного раскисления и легирования стали, а также раскисления шлака. Легковесные и высоколегированные сплавы ФА50-ФА70 эффективно используют для раскисления шлака и менее эффективно для раскисления и легирования металла.

Для производства качественной стали разработана [7] и успешно применяется в конвертерном цехе металлургических комбинатов «Азовсталь» и ДМКД технология ковшовой обработки металла, что включает частичную замену алюминия AB87 на ферроалюминий ФА 30. Ферроалюминий в кусках в виде усечённой пирамиды размером $(50\times50)\cdot(30\times30)$ и высотой 50 мм присаживали в сталеразливочный ковш по системе подачи сыпучих материалов во время выпуска стали в количестве, экви-

валентном заменяемому количеству алюминия с учётом меньшего коэффициента усвоения. Дополнительную корректировку, при необходимости, производили присадкой алюминиевой катанки при дальнейшей внепечной обработке стали на одной из трёх установок доводки металла. Технология обеспечивает экономию алюминия, способствует снижению цены алюминия при организации тендерных его закупок, механизацию ручного труда при раскислении стали, улучшает качество стали. После пуска установок ковш-печь (УКП) были опробованы различные варианты раскисления конвертерной стали марок 09Г2С, C45, 10ХСНД, S355J2, A322 и др., выплавляемых в большегрузных 350-тонных конвертерах с использованием ферроалюминия ФАЗО производства ООО «Донецкий завод ферросплавов» с последующей корректировкой содержания алюминия на УКП путём ввода алюминиевой катанки или присадок гранулированного алюминия. Наиболее приемлемыми оказались следующие варианты технологии раскисления стали: полная замена вторичного алюминия АВ 87 на ферроалюминий ФА 30 - сквозное усвоение алюминия составило 19,9, замена на УКП – усвоение до 60 %, вариант с применением для раскисления алюминиевых слитков (монолитов) и заменой чушкового алюминия на ферроалюминий – 17 %. На сравнительных плавках по обычной технологии усвоение составило 11,8 и 13,1%.

Применение ферроалюминия вместо вторичного алюминия позволяет улучшить качество стали за счёт снижения содержания нежелательных примесей в стали. По результатам контрольных химических анализов проб от партий поступившего ферроалюминия (выполненных у потребителя) концентрация нежелательных примесей в ферроалюминии ФАЗО значительно ниже предельно допустимых значений примесей по ГОСТ 295 – 98 в алюминии АВ 87: по кремнию – примерно в 3 раза, по цинку – почти в 30 раз, по свинцу – более, чем в 3 раза, по олову – в 20 раз. Понятно, что при использовании для раскисления стали ферроалюминия, взамен вторичного алюминия, попадание в металл нежелательных примесей существенно снижается.

Таким образом, показано, что применение ферроалюминия оптимального состава марки ФАЗО, стабильного в жидком и твёрдом состояниях, эффективно для раскисления металла и шлака в стальковше. Применение ферроалюминия для ковшовой обработки конвертерной стали повышает усвоение алюминия, способствует значительному снижению содержаний вредных примесей в стали, вносимых при раскислении, и приносит экономический эффект за счёт снижения затрат около 5-7 грн/т стали.



- 1. *Мельник С. Г*. Эффективность раскисления конвертерных сталей ферроалюминием / С. Г. Мельник, А. И. Троцан, А. А. Онищенко, Б. Ф. Белов // Металл и литьё Украины. 2012. № 11. С. 3-5.
- 2. *Носоченко О. В.* Исследование эффективности раскисления конвертерной стали различными изделиями из алюминия. / О. В. Носоченко, В. И. Ганошенко, С. М. Юрченко, В. М. Михайлов, А. Б. Ковура, Е. И. Быков, О. И. Волков //Металл и литьё Украины. 2003. № 7-8. С.16-18.
- 3. *Шебаниц Э. Н.* Опыт использования различных алюмосодержащих материалов при производстве стали в ККЦ / Э. Н. Шебаниц, А.А. Ларионов, Б. В. Небога и др. //Металл и литьё Украины. 2005. № 3-4. С. 104-105.
- 4. *Белов Б. Ф.* Методика побудови полігональних диаграмм стану бінарних металургійних систем. /Б. Ф. Белов, А. И. Троцан, П. С. Харлашин, Ф. С. Крейденко // Свідоцтво про державну реєстрацію прав автора на твір. ПА №2825 від 29.02.2000 р.
- Троцан А. И. Анализ структурно-химического состояния оксидных и металлических фаз при производстве сплавов ферроалюминия. /А. И. Троцан, Б. Ф. Белов, И. Л. Бродецкий и др. // ОАО «Черметинформация», Бюл. «ЧМ». – 2011. - № 10 – С. 57-60.

- 6. *Хансен М.* Структура двойных сплавов. / М. Хансен, К. М. Андерко. М.: Металлургиздат. 1962. -1608 с.
- 7. Пат. №11857, Україна, C21C7/00. Спосіб розкислення та легування конвертерної сталі алюмінієм. / І. Д. Буга, О. Б. Ковура, А. І. Троцан та ін., опубл. 16.01.2006, Бюл. №1.



- 1. Mel'nik S. G., Trocan A. I., Onishhenko A. A., Belov. B. F. (2012). Effektivnost' raskisleniia konverternyh stalei ferroaliuminiem. Metall i lit'e Ukrainy, № 11, pp. 3-5 [in Russian].
- 2. Nosochenko O. V., Ganoshenko V. I., Jurchenko S. M., Mihailov V. M., Kovura A. B., Bykov E. I., Volkov O. I. (2003). Issledovanie jeffektivnosti raskisleniia konverternoi stali razlichnymi izdeliiami iz aliuminiia. Metall i lit'e Ukrainy, №7-8, pp. 16-18 [in Russian].
- 3. Shebanic I. N., Larionov A. A., Neboga B. V. et al. (2005). Opyt ispol'zovaniia razlichnyh aliumosoderzhashhih materialov pri proizvodstve stali v KKC. Metall i lit'e Ukrainy, № 3-4, pp. 104-105 [in Russian].
- 4. Belov B. F., Trocan A. I., Harlashin P. S., Kreidenko F. S. Metodyka pobudovy poligonalnyh diagram stanu binarnyh metalurgiinyh system. Svidoctvo pro derzhavnu reestraciiu prav avtora na tvir. PA №2825, 29.02.2000 [in Ukrainian].
- 5. Trocan A. I., Belov B. F., Brodeckii I. L. et al. (2011). Analiz strukturno-himicheskogo sostojanija oksidnyh i metallicheskih faz pri proizvodstve splavov ferroaliuminiia. OAO «Chermetinformaciia», Bul. «ChM», № 10, pp. 57-60 [in Russian].
- 6. Hansen M., Anderko K. M. Struktura dvoinyh splavov (1962). Moscow: Metallurgizdat, 1608 p. [in Russian].
- 7. Pat. №11857, Ukraine, S21S7/00. Sposib rozkyslennia ta leguvannia konverternoi stali aliuminiiem. I. D. Buga, O.B. Kovura, A. I. Trocan et al. Publ. 16.01.2006, Bul. № 1[in Ukrainian].

Поступила 21.12.2015

Вниманию авторов!

Статьи, поступающие в редакцию, должны иметь название статьи, ФИО авторов, аннотации, ключевые слова на русском, украинском и английском языках, а также список литературы на английском языке, согласно международным требованиям. Объём статьи — не более 10 стр., рисунков — не более 5.

Статьи подаются как на бумажном, так и электронном носителях. Для текстовых материалов желательно использовать формат **doc**. Для графических материалов — формат **jpeg**. Графические материалы необходимо сохранять в отдельных файлах. Фотографии, рисунки, графики и чертежи должны быть чёрно-белыми, чёткими и контрастными.

Статьи в редакции проходят научное рецензирование.