- 9. Леках С. Н., Бестужев Н. И. Внепечная обработка высококачественных чугунов в машиностроении. Минск: Навука і тэхніка, 1992. 269 с.
- 10. *Бурылев Б. П.* Влияние легирующих элементов на активность углерода в жидком железе // Изв. вузов. Чер. металлургия. 1963. № 2. С. 5-11.
- 11. *Агеев Ю. А., Мизин В. Г.* Сорбция щелочноземельных элементов жидким железом и его сплавами // I Советско-чехословатский симпозиум по теории металлургических процессов: Тез. докладов // Структура и физико-химические свойства металлических и шлаковых расплавов. М., 1989. Ч. 1. С. 102-105.
- 12. *Туркдоган Е. Т.* Физическая химия высокотемпературных процессов. М.: Металлургия, 1985. 334 с.
- 13. Леви Л. И. Азот в чугуне для отливок. М.: Машиностроение, 1964. 230 с.

Поступила 12.10.2010

УДК 669.168:669.017.12/13

И. Д. Буга, А. И.Троцан*, Б. Ф.Белов*, О.В. Носоченко, В. В. Ивко

ОАО "Днепровский металлургический комбинат", Днепродзержинск *Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев

ПРОЦЕССЫ ШЛАКООБРАЗОВАНИЯ И РАФИНИРОВАНИЯ ЖИДКОГО ПОЛУПРОДУКТА В КОНВЕРТЕРЕ И ПРИ КОВШОВОЙ ОБРАБОТКЕ СТАЛИ

Структуризация и оптимизация ковшовых шлаков при рафинировании спокойных сталей. Сообщение 3*

Новым графо-аналитическим методом построена полигональная диаграмма состояния системы CaO-Al₂O₃-SiO₂, определены оптимальные составы ковшовых рафинировочных шлаков. Предложен механизм рафинирования и разработана ресурсосберегающая технологическая схема ковшовой обработки спокойных конвертерных сталей.

Ключевые слова: структуризация, фосфаты кальция, шлак, конвертер.

Новим графо-аналітичним методом побудована полігональна діаграма стану системи CaO-Al₂O₃-SiO₂, визначені оптимальні склади ковшових рафінувальних шлаків. Розглянуто механізм рафінування і розроблена ресурсозберігаюча технологічна схема ковшової обробки спокійних конвертерних сталей.

Ключові слова: структуризація, фосфати кальцію, шлак, конвертер.

The polygonal diagram of the system status $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ with usable the new semigraphical method is plotted; optimum compositions of the ladle refining slags are determined. The mechanism of fining and the resources-economy flowchart of the ladle treatment for killed converter steels are offered.

Keywords: structurization, phosphate calcium, slag, converter.

^{*}Сообщения 1, 2 опубликованы в журнале "Процессы литья" – 2010. – № 4, 5. – С. 20--27, 3-10.

Ковшовые шлаки формируются за счет «попутного» конвертерного шлака и присадочных шлакометаллических материалов – ТШС и ферросплавов для раскисления и десульфурации жидкого шлака и металла.

Спокойные стали, в отличии от полуспокойных, дополнительно раскисляются алюминием до марочного состава стали, образующего глиноземистые ковшовые шлаки, рафинирующая способность которых определяется тройной диаграммой $CaO-Al_2O_3-SiO_2$.

В связи с этим основное содержание настоящего сообщения включает построение полигональной диаграммы тройной системы новым графо-аналитическим методом во всем интервале концентраций исходных компонентов, анализ структурнохимического состояния жидких глиноземистых шлаков, механизма рафинирования металлургических расплавов, а также разработку технологических рекомендаций эффективной ковшовой обработки спокойных марок стали.

Полигональная диаграмма состояния (ПДС) тройной системы CaO-Al₂O₃-SiO₂

Графо-аналитический метод построения диаграмм состояния (ПДС-метод), разработанный для тройных систем, заключается в том, что на ребрах равностороннего треугольника показаны все существующие промежуточные фазы бинарных систем. Поле концентрационного треугольника разделяется прямыми линиями, которые являются геометрическим местом точек промежуточных квазибинарных систем: полевые линейные системы (ПЛС), соединяющие фигуративные точки на ребрах треугольника, и лучевые линейные системы (ЛЛС), соединяющие вершины с фигуративными точками на противоположных сторонах треугольника. В точках пересечения линейных систем образуются нонвариантные тройные фазы, разделяющие концентрационное поле треугольника на триангуляционные зоны. Триангуляция концентрационного поля общего треугольника определяется координатами фигуративных точек первичных бинарных промежуточных фаз, которые соединяются прямыми линиями, образующими внутренний треугольник – триангуляционную зону тройных первичных промежуточных фаз (ППФ). Зона ППФ разделяет общее концентрационное поле на три зоны вторичных промежуточных фаз у каждой вершины треугольника.

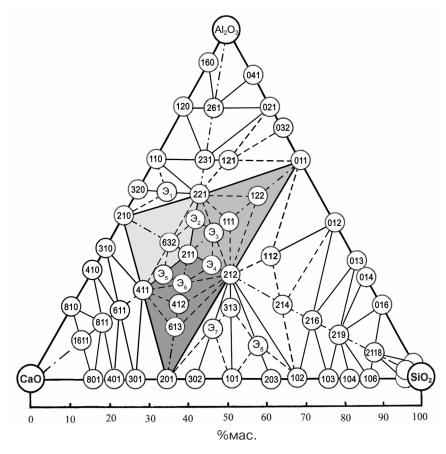
На рисунке показана ПДС $CaO-Al_2O_3-SiO_2$, построенная новым графоаналитическим методом.

В табл. 1 представлены промежуточные фазы тройной системы (стехиометрический и химический составы, основность, модуль шлака, температуры образования и плавления). Температуры образования и плавления определены по квазибинарным диаграммам, построенным на линейных лучевых системах Al_2O_3 - $2CaOSiO_2$, $CaO-Al_2O_3SiO_2$ и SiO_2 - $2CaOAl_2O_3$.

Первичные промежуточные фазы (ППФ) бинарных систем $2CaOAl_2O_3-Al_2O_3SiO_2-2CaOSiO_2$ образуют зону гомогенности первичной тройной фазы – $2CaOAl_2O_3SiO_2$, координаты которой находятся в точке пересечения линейных лучевых систем $Al_2O_3-2CaOSiO_2$, $CaO-Al_2O_3SiO_2$ и $SiO_2-2CaOAl_2O_3$.

В тройной системе образуется всего 31 промежуточная фаза, в том числе 8 эвтектик, тогда как в классической диаграмме существуют только две фазы – геленит (2CaOAl $_2$ O $_3$ SiO $_2$) и анортит (CaOAl $_2$ O $_3$ 2SiO $_2$), составы и температуры эвтектик не установлены. В точке пересечения лучевых систем Al $_2$ O $_3$ -CaOSiO $_2$, CaO-Al $_2$ O $_3$ SiO $_2$ и SiO $_2$ -CaOAl $_2$ O $_3$ образуется эквимолярная триангуляционная фаза пироксен (CaOAl $_2$ O $_3$ SiO $_2$), в области гомогенности геленит (2CaOAl $_2$ O $_3$ SiO $_2$) – анортит (CaOAl $_2$ O $_3$ SiO $_2$) обнаружена новая фаза – глинозит (CaO2Al $_2$ O $_3$ SiO $_2$). Глинозит – ранее неизвестная фаза, существующая в области глинозема (Al $_2$ O $_3$) и муллита (3Al $_2$ O $_3$ 2SiO $_2$), является основой муллитокорундовых огнеупорных минералов. Кроме того, обнаружена триангуляционная фаза – гроссуляр (3CaOAl $_2$ O $_3$ 3SiO $_2$) в эвтектичной зоне CaOSiO $_2$ -Э $_7$ -2CaOAl $_2$ O $_3$ 2SiO $_2$ -Э $_8$.

Линии, соединяющие бинарные ППФ, образуют внутренний треугольник 210-011-201, разделяющий общее концентрационное поле на три зоны у каждой вершины треугольника.



Полигональная диаграмма состояния системы CaO-Al₂O₃-SiO₂

В табл. 2 представлены СИМ-комплексы – структурные элементы первичных промежуточных фаз в жидком состоянии. Металлургические расплавы в соответствии с теорией МГС-фаз [3] — это набор разномерных наноструктурных составляющих, сумма которых равна единице, с возрастающей степенью разупорядочения в зависимости от температуры перегрева над ликвидусом: три-ди-моно-нульмерные СИМ-комплексы. В связи с этим в заданном интервале температур сосуществуют различные структурные классы жидкого состояния: полиэдрическая \rightarrow полигональная \rightarrow разупорядоченная, относительная доля последней возрастает до единицы при образовании моноструктурной (статистической) жидкости.

Тип конструкции СИМ-комплексов шлаковых расплавов отвечает плоской полимерной сетке – полигональные ячейки (ПГЯ), из которых образуются трехмерные – полиэдрические ячейки (ПДЯ) простых форм, включая гармонические тела в виде тетраэдра, гексаэдра, октаэдра и др.

СИМ-комплексы первичных промежуточных фаз отличаются минимальным числом частиц, максимально плотно упакованных в полигональные или полиэдрические ячейки, которые образуются при любых концентрациях исходных компонентов и открывают последовательный ряд вторичных фаз при взаимодействии ППФ с компонентами шлака.

Реакционная способность СИМ-комплексов зависит от их структурно-химического разупорядочения, так как стабильные структуры имеют насыщенные химические связи, обеспечивающие высокую термодинамическую прочность и химическую инактивность. Структурно-химическая разупорядоченность СИМ-комплексов про-

Таблица 1. Тройные фазы системы CaO-Al₂O₃-SiO₂

Стехиомет- рический состав	Химический состав, %мас.			Условные обозначе-	P	M	Температура, ⁰ С	
	CaO	Al_2O_3	SiO ₂	ния	В	M	образо- вания	плав- ления
Область ППФ (2CaOAl ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ SiO ₂ -2CaOSiO ₂)								
2CaOAl ₂ O ₃ SiO ₂	40,9	37,2	21,9	2.1.1(Γ)	0,87	0,69	900	1600
2CaO2Al ₂ O ₃ SiO ₂	29,8	54,2	16,0	2.2.1	1,87	0,42	1100	1500
$2 CaOAl_2O_32SiO_2\\$	33,5	30,5	36,0	2.1.2	0,93	0,50	1000	1500
$4CaOAl_2O_3SiO_2$	58,0	26,4	15,6	4.1.1	3,73	1,38	1200	1500
$6CaO3Al_2O_32SiO_2$	44,1	40,2	15,7	6.3.2	2,8	0,79	1200	-
4CaO3Al ₂ O ₃ 3SiO ₂	31,5	43,1	25,4	$4.3.3(\Theta_{3})$	1,24	0,46	1300	1300
6CaO2Al ₂ O ₃ 3SiO ₂	46,7	28,3	25,0	$6.2.3 (\Theta_5)$	1,87	0,88	1250	1250
4CaO3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂	34,5	47,1	18,4	$4.3.2\ (\Theta_2)$	1,87	0,53	1300	1300
4CaOAl ₂ O ₃ 2SiO ₂	50,2	22,9	26,9	4.1.2	1,87	1,00	1050	1350
6CaOAl ₂ O ₃ 3SiO ₂	54,4	16,5	29,1	6.1.3	1,87	1,20	1200	-
$3CaOAl_2O_3SiO_2$	50,9	30,9	18,2	$3.1.1 (\Theta_4)$	2,8	1,04	1300	1300
$CaOAl_2O_3SiO_2$	25,7	46,8	27,5	1.1.1	0,93	0,35	1100	1500
CaO2Al ₂ O ₃ 2SiO ₂	14,7	53,7	31,6	1.2.2	0,47	0,17	1400	-
4CaO2Al ₂ O ₃ 2SiO ₂	36,8	34,6	29,6	4.2.3	1,24	0,58	1400	1400
Область Al ₂ O ₃ (2CaOAl ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ SiO ₂)								
2CaO12Al ₂ O ₃ SiO ₂	8,0	87,7	4,3	2.12.1	1,87	0,10	1600	-
2CaO6Al ₂ O ₃ SiO ₂	14,3	78,1	7,6	2.6.1	1,87	0,17	1500	1800
2CaO3Al ₂ O ₃ SiO ₂	23,4	64,0	12,6	2.3.1	1,87	0,30	1400	-
CaO2Al ₂ O ₃ SiO ₂	17,5	63,8	18,7	1.2.1 (ГЛ)	0,93	0,21	н. д.	1550
Область SiO_2 ($Al_2O_3SiO_2$ - SiO_2 - $2CaOSiO_2$)								
$2 CaOAl_2O_372 SiO_2 \\$	2,5	2,2	95,3	$2.1.72 (M_1)$	0,03	0,02	1700	1700
$2CaOAl_2O_318SiO_2$	8,7	7,9	83,4	$2.1.18$ (M/M 0)	0,10	0,09	1600	1700/2100
$2 CaOAl_2O_39 SiO_2 \\$	14,9	13,5	71,6	2.1.9 (M ₂)	0,21	0,17	1700	1700
2CaOAl ₂ O ₃ 6SiO ₂	19,5	17,8	62,7	2.1.6	0,31	0,24	1475	1475
2CaOAl ₂ O ₃ 4SiO ₂	24,7	22,5	52,8	2.1.4	0,47	0,33	1300	-
CaOAl ₂ O ₃ 2SiO ₂	20,1	36,7	43,2	1.1.2 (AH)	0,47	0,25	н. д.	1265
4CaOAl ₂ O ₃ 5SiO ₂	35,8	16,3	47,9	$4.1.5(\Theta_7)$	0,75	0,55	1300	1300
5CaOAl ₂ O ₃ 4SiO ₂	45,0	16,4	38,6	$5.1.4(\Theta_{6})$	1,17	0,82	1350	1350
3CaOAl ₂ O ₃ 3SiO ₂	37,3	22,7	40,0	3.1.3	0,93	0,60	н. д.	1000
	C	бласть (CaO (2C	aOSiO ₂ -CaO-	2CaOAl ₂	O ₃)		
16CaOAl ₂ O ₃ SiO ₂	84,7	9,6	5,7	16.1.1	14,9	5,5	1700	-
8CaOAl ₂ O ₃ SiO ₂	73,5	16,7	9,8	8.1.1	7,5	2,8	1900	1900
6CaOAl ₂ O ₃ SiO ₂	67,5	20,5	12,0	6.1.1	5,6	2,1	1400	-
5CaO4Al ₂ O ₃ SiO ₂	37,4	54,6	8,0	5.4.1 (Э ₁)	4,67	0,60	1500	1500

Примечание: *ППФ – первичная промежуточная фаза; ГН – геленит; ГЛ – глинозит; АН – анортит; В = CaO/SiO $_2$; М = CaO/SiO $_2$ +Al $_2$ O $_3$; н. д. – нет данных

Таблица 2. Структуризация шлаковых расплавов системы $CaO-Al_2O_3-SiO_2$

Формуль	ный состав	СИМ-комплексы			
стехиомет- рический	структурный	геометрические параметры полигональных ячеек: $a=19,0\mathrm{hm},b=14,5\mathrm{hm},c=20,5\mathrm{hm}$			
2CaOAl ₂ O ₃	$(Ca_2Al_2O_5)^0$ $N = 9, l = 49,6 S_0$ $S_0 = 149,4$	$h_1 = 16,0, h_2 = 10,3 \text{ нм}$ $Ca \frac{h_1}{a} \frac{h_2}{O} A \frac{b}{I} \frac{O}{O} Ca$			
Al ₂ O ₃ SiO ₂	$(AI_4Si_2O_{12})^{4-}$ $N = 18, l = 142,4$ $S_0 = 173,4$	$b_1 = 16,5, h_1 = 11,7, h_2 = 10,5, c_1 = 23,3 \text{ HM}$ $-O \qquad O \qquad$			
2CaOSiO ₂	$(Ca_2SiO_4)^0$ N = 7, l = 20,0 $S_0 = 103,4$	$a = 19,0, c = 20,0, h = 16,2 \text{ HM}$ $Ca^{h_1} Si c Ca$			
2CaOAl ₂ O ₃ SiO ₂	$(Ca_4AI_4Si_2O_{14})^0$ N = 24, l = 170,0 $S_0 = 155,3$	$h_1 = 16,2, h_2 = 10,3, h_3 = 10,5$ нм $Ca^a O O O O O O O O O O O O O O O O O O $			
2CaO2Al ₂ O ₃ SiO ₂	$(Ca_2AI_4SiO_{10})^0$ N = 17, l = 152,0 $S_0 = 198,1$	$h_1 = 6,2, h_2 = 10,3, h_3 = 10,5$ нм $Ca^{h_1} = hAI^{h_2}O - Ca^{c}O - Ca^{h_3}O - Ca^{h_4}O - Ca^{h_5}O - C$			
2CaOAl ₂ O ₃ 2SiO ₂	$(Ca_2Al_2Si_2O_9)^0$ N = 15, l = 121,9 $S_0 = 184,4$	$h_1 = 16, 2, h_2 = 10, 3$ нм, $Ca^{\frac{h}{2}} \begin{vmatrix} h_2 \\ h_2 \end{vmatrix} Si \begin{vmatrix} h_2 \\ h_3 \end{vmatrix} Al^{\frac{h}{2}} O^{\frac{h}{2}} Al \begin{vmatrix} h_3 \\ h_3 \end{vmatrix} O O$			
4CaOAl ₂ O ₃ SiO ₂	$(Ca_8AI_4Si_2O_{18})^0$ N = 32, l = 286,0 $S_0 = 189,0$	h_1 =16,2 , h_2 =10,3, h_3 =10,5 нм $Ca^a O^a Ca^a O O O O O O O O O O O O O O O O O O $			

Примечание: N – число частиц; l – длина (нм); S_0 – относительная плотность упаковки

исходит от тепловых и химических возмущений шлака при температурах жидкого металла и химически активных элементов, когда нарушаются (разрываются) старые межатомные связи и открываются новые. Тепловая разупорядоченность происходит при перегревах над ликвидусом, чем ниже температура ликвидуса, тем меньше перегрев и тепловые потери, что полностью отвечает эвтектическим фазам. Химическая

разупорядоченность оксидных фаз происходит в результате замещения химических элементов с кислородом и образования вакансий новых связей с элементамираскислителями, обладающими высоким сродством к кислороду.

В связи с этим к оптимальным составам рафинирующих шлаков относятся фазы, отвечающие условиям необходимости – максимальная степень эвтектичности и достаточности – максимальная реакционная способность.

В системе CaO-Al₂O₃SiO₂ существуют восемь эвтектик, из которых только две пригодны для формирования рафинировочных шлаков: на базе ранкинита – 5CaOAl₂O₃4SiO₂ (45,0/16,4/38,6; B = 1,2; T_9 = 1350 °C) и на базе геленита – 3CaOAl₂O₃SiO₂ (50,9/30,9/18,2; B = 2,8; T_9 ~1300 °C). Ранкинит – шлаки относятся к силикатным и образуются при рафинировании полуспокойных сталей, раскисленных кремнием. Геленит – шлаки относятся к глиноземным и образуются при рафинировании спокойных сталей, раскисленных алюминием.

Эвтектический состав рафинировочных шлаков при температурах жидкой стали (~1700 °C) обеспечивает высокий перегрев (~400 °C), что благоприятствует процессу структурного разупорядочения и переходу в активированное состояние. Химическое разупорядочение происходит при раскислении шлака углеродом, кремнием, алюминием и другими элементами с высоким сродством к кислороду.

Структуризация ковшовых глиноземистых шлаков и механизм рафинирования спокойных сталей

Конвертерные шлаки, как и другие сталеплавильные шлаки переменной основности, образуются на базе двух- трехкальциевых силикатов, разбавленных продуктами окисления железа, кремния, марганца, фосфора, серы и других химических элементов при фришевании газообразным кислородом металлического расплава.

Для рафинирования стали используют высокоосновные шлаки [4]. Для спокойных сталей, раскисленных алюминием, основность глиноземистых шлаков составляет 20-25 % Al_2O_3 , $B = CaO/SiO_2 \ge 5,0$, для полуспокойных сталей – силикатные шлаки 15-20 % SiO_2 с основностью $B \sim 3,0-3,5$. Все рафинировочные шлаки (ТШС) содержат плавиковый шпат CaF_2 5-10 %, который из экологических соображений заменяют оксидами натрия в количестве 5-12 %.

В настоящей работе исследована возможность получения жидкоподвижных ковшовых шлаков без дополнительных присадок флюсовых материалов – CaF_2 и Na_2O за счет формирования глиноземистых шлаков эвтектического состава.

Структурно-химическое состояние силикатных шлаков определяется полигональной диаграммой тройной системы FeO-SiO₂-CaO, в которой первичной промежуточной фазой является химическое соединение 2FeOSiO₂2CaO с основностью B=1,87 и температурой плавления $1450\,^{\circ}$ C (см. сообщение 2).

При регламентированном расходе извести для получения заданной основности шлака 2,80 на основе 2CaOSiO_2 образуется шлаковый расплав стехиометрического состава $P_2O_5\text{SO}_372\text{CaO24SiO}_24\text{MnO12FeO}$, содержащий (%мас.) компоненты 59,0 CaO + 21,1 SiO $_2$ + 12,6 FeO + 4,2 MnO + 2,0 P_2O_5 + 1,1 SO $_3$ различного фазового состава (%мас.): $3\text{CaOSiO}_2(69,7)$ + $3\text{FeOMnO2SiO}_2(23,8)$ + $4\text{CaOP}_2O_5\text{SO}_3(6,5)$, входящий в структурную формулу СИМ-комплекса $P_2\text{SCa}_{72}\text{Si}_{24}\text{Mn}_4\text{Fe}_{12}O_{144}$ в виде полигональной ячейки

из 259 частиц, длина которой составляет 19154 нм, площадь 38592 нм² и относительная плотностью упаковки 149.

На основании представленной конструкции полигональной ячейки СИМ-комплекса окислительного конвертерного шлака механизм процессов рафинирования железоуглеродистых расплавов включает последовательный ряд структурно-химических реакций активирования шлака, раскисления и десульфурации металла за счет присадочных материалов, тип и порядок ввода которых в сталеразливочный ковш зависит от их химической активности.

Химическая активность элементов, рассчитанная из квантово-механических параметров атомов [5] для энергии связи (ДС, эВ/(г-ат)) с кислородом, имеет вид последовательного возрастающего ряда $Fe^{2+}(6,05) \rightarrow Mn^{2+}(6,24) \rightarrow Ca^{2+}(7,27) \rightarrow Al^{3+}(7,75) \rightarrow C^{2+}(8,12) \rightarrow Si^{4+}(8,31)$, из которого следует термодинамическая вероятность восстановления всех представленных оксидов кремнием максимальной валентности (4+), а также углеродом (C^{2+}), кроме кремнезема (SiO_2), при нормальных условиях.

В качестве присадочных материалов используются углерод (УГМ)-термоантрацит, коксик, электродный бой и другие, ферромарганец марки ФМН70 (FeC_2Mn_4), ферросилиций марки ФС45 ($FeSi_2$) и ферроалюминий марки ФА30 (FeAI).

При современных способах «отсечки» шлака на выпуске в сталеразливочный ковш попадает конвертерный шлак в количестве до 5,0-5,5 кг/т. В связи с этим «попутный» шлак заданной основности B=2,8, отвечающий стехиометрическому составу $P_2O_5SO_372CaO24SiO_24MnO12FeO$ (2,0/1;1/59; 0/21;1/4; 2/12,6), необходимо перевести в активированное состояние за счет раскисления углеродом и сформировать рафинировочный ковшовой шлак эвтектического состава $3CaOSiO_2Al_2O_3$ (50,9/18,2/30,9) с основностью B=2,8 за счет раскисления шлака и металла алюминием

$$\begin{array}{ll} (P_2O_5SO_372CaO24SiO_24MnO12FeO)_{KKIII} + 20(C)_{KKIII} + 3\{O_2\} \rightarrow 12Fe_{Me} + \\ + 20CO^{\uparrow} + (P_2O_5SO_372CaO24SiO_22MnO2Mn^{2+})_{AKIII}; & (1) \\ (P_2O_5SO_372CaO24SiO_22MnO2Mn^{2+})_{AKIII} + 2[S]_{Me} \rightarrow \\ \rightarrow (P_2O_5SO_372CaO24SiO_22MnO2MnS)_{PKIII}; & (2) \\ (P_2O_5SO_372CaO24SiO_22MnO2MnS)_{PKIII} + [O]_{Me} + 8(FeAI)_{PKIII} \rightarrow 8Fe_{Me} + \\ + 4(Al_2O_3)_{PKIII} + (S)_{PKIII} + (P_2O_564CaO24SiO_22MnO2MnS8Ca^{2+})_{AKIII}; & (3) \\ (P_2O_524SiO_24Al_2O_364CaO2MnO2MnS8Ca^{2+}) + 7[S]_{Me} + (S)_{PKIII} \rightarrow \\ \rightarrow (P_2O_524SiO_224Al_2O_364CaO2MnO2MnS8CaS)_{PKIII}; & (4) \\ 40[FeAI]_{Me} + 60[O]_{Me} \rightarrow 20(Al_2O_3)_{PKIII} + 40Fe_{Me}; & (5) \\ 10[FeAI]_{Me} \rightarrow 10Fe_{Me} + 10[AI]_{Me}; & (6) \\ 40[FeSi_2]_{Me} \rightarrow 40Fe_{Me} + 80[Si]_{Me}; & (7) \\ 25[FeC_2Mn_4]_{Me} \rightarrow 25Fe_{Me} + 50[C]_{Me} + 100[Mn]_{Me} & (8) \\ \end{array}$$

```
\begin{split} &\Sigma: (P_2O_5SO_372CaO24SiO_24MnO12FeO)_{KKIII} + 20(C)_{KKIII} + 3\{O_2\} + \\ &+ 58[FeAl]_{Me} + 40[FeSi_2]_{Me} + 25[FeC_2Mn_4]_{Me} + 61[O]_{Me} + \\ &+ 9[S]_{Me} \rightarrow 135Fe_{Me} + 20CO^{\uparrow} + 50[C]_{Me} + 100[Mn]_{Me} + 80[Si]_{Me} + \\ &+ 10[Al]_{Me} + (P_2O_524SiO_224Al_2O_364CaO2MnO2MnS8CaS)_{PKIII}, \end{split}
```

где (1) и (3) – реакции активирования шлака; (2) и (4) – реакции десульфурации металла; (5) – реакция раскисления шлака; (6)-(8) – реакции легирования стали алюминием, кремнием и марганцем.

Из балансовой реакции (9) следует, что для раскисления конвертерного шлака в количестве 7,0 кг/т требуется 0,25 кг/т углерода и 0,7 кг/т ферроалюминия марки ФАЗО, остальной расходуется на легирование (0,8 кг/т) и раскисление (3,3 кг/т) стали, окисленность которой снижается на 1,0 кг/т.

В сталеразливочном ковше образуется рафинировочный шлак в количестве 8,5 кг/т, отвечающий стехиометрическому составу эвтектики $P_2O_524SiO_224Al_2O_364CaO2MnO2MnS8CaS(1,7/42,1/16,9/28,8/1,7/2,0/6,8)$ с температурой ликвидуса 1300-1350 °C, основностью 2,5, модуль 1,5, адсорбционная емкость по сере $A_s=3,4$ %.

После присадок ферросилиция ФС45 (4,5 кг/т) и ферромарганца ФМн70 (7,5 кг/т), содержащего 7,0-8,0 % С, химический состав основных компонентов металлического расплава включает; в %: 0,10-0,12 С + 0,50-0,55 Мn + 0,20-0,22 Si + 0,025-0,027 Al. При исходном содержании в полупродукте (0,05-0,06) % С и 1000 ppm [O]_{ме} в жидкой стали остается 20-25 ppm [O]_{ме}, при [S]_{нач} = (0,030-0,035) % \rightarrow [S]_{ме} = 0,003 - 0,005 %.

Технологическая схема ковшовой обработки спокойных конвертерных сталей включает ряд последовательных операций: предварительное раскисление конвертерного шлака при выпуске полупродукта УГМ $(0,25~\text{кг/т}) \rightarrow$ окончательное раскисление шлака ФАЗ0 $(0,7~\text{кг/т}) \rightarrow$ раскисление жидкого металла ФАЗ0 $(3,3~\text{кг/т}) \rightarrow$ доводка до марочного состава стали присадками ФАЗ0 $(0,8~\text{кг/т}) + \Phi$ C45 $(4,5~\text{кг/т}) + \Phi$ MH70 (7,5~кг/т).

Технико-экономическая эффективность достигается за счет отсутствия ТШС (извести и плавикового шпата), применения ФАЗО вместо чушкового алюминия, а также низколегированных сплавов ферросилиция ФС45 и ферромарганца ФМн70.

Выводы

- Построена полигональная диаграмма состояния системы CaO-Al₂O₃-SiO₂.
- Проведен анализ структурно-химического состояния промежуточных фаз тройной системы.
- Разработаны физико-химические критерии и определены оптимальные составы рафинировочных шлаков.
- Исследован механизм рафинирования и разработана технологическая схема ковшовой обработки спокойных сталей, эффективность которой обеспечивается заменой ТШС конвертерным шлаком и применением дешевых ферросплавов.



- 1. *Торопов Н. А.* Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. Л.: Наука, 1972. Т 3. 448 с.
- 2. Петров Д. А. Двойные и тройные системы. М.: Металлургия, 1986. 256 с.
- 3. *Белов Б. Ф., ТроцанА. И., Харлашин П. С.* Структуризация металлургических фаз в жидком и твердом состояниях // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2002. № 4. С. 70-75.
- 4. Смирнов Н. А., Басов А. В., Магидсон И. А. Физические свойства шлаков для рафинирования стали в агрегате ковш-печь // Тр. X Конгресса сталеплавильщиков. М., 2009. С. 444-452.
- 5. *Троцан А. И., Харлашин П. С., Белов Б. Ф.* О природе химической связи элементов в металлургических фазах // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2002. № 4. С. 60-63.

Поступила 13.04.2010