

## РАФИНИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА ФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

*В.М.Ажажа, П.Н.Вьюгов, С.Д.Лавриненко, Н.Н.Пилипенко*  
*Институт физики твердого тела, материаловедения*  
*и технологий ННЦ ХФТИ, г. Харьков*

Розглянуті процеси рафінування заліза від металевих і газових домішок при його плавленні і дистиляції у вакуумі. Показана ефективність застосування електронно-променевої плавки з подальшою дистиляцією для рафінування заліза як від металевих домішок, так і від домішок утиснення. Отримане залізо чистотою 99,98 мас. %.

Рассмотрены процессы рафинирования железа от металлических и газовых примесей при его плавлении и дистиляции в вакууме. Показана эффективность применения электронно-лучевой плавки с последующей дистиляцией для рафинирования железа как от металлических примесей, так и от примесей внедрения. Получено железо чистотой 99,98 мас. %.

The refining processes of iron from metal and gas impurities by its melting and distilling in vacuum are considered. The effectiveness of using electron-beam melting with next distilling for refining of iron, both from metal impurities, and from interstitial impurities is shown. The iron by purity 99,98 wt. % is obtained.

Известно, что содержание примесей внедрения сильно влияет на прочностные, коррозионные и радиационные свойства металлов и сплавов. Железо является основным компонентом для создания сплавов, используемых в атомной энергетике, машиностроении и других отраслях техники. Поэтому вопросы рафинирования железа от примесей являются актуальными и представляют интерес при создании новых сплавов [1].

В настоящей работе проведено исследование процессов рафинирования железа методом электронно-лучевой плавки (ЭЛП) с последующей дистиляцией полученного металла.

Универсальных, высокоэффективных для всех металлов методов очистки не существует. Различия в физико-химических свойствах металлов и примесей, находящихся в них, требует сочетания различных методов рафинирования. Наибольшую трудность при рафинировании представляют примеси внедрения, содержание которых обычно велико. Растворимость водорода, азота и кислорода в жидком железе при температуре 1536...1700 °С следующая [2]:

$$[H]_{\text{Feж}} : \lg C = 1/2 \lg P - 1,73 - 1660/T, \quad (1)$$

$$[N]_{\text{Feж}} : \lg C = 1/2 \lg P - 1,22 - 251/T, \quad (2)$$

$$[O]_{\text{Feж}} : \lg C = 1/2 \lg P - 0,15 + 6120/T, \quad (3)$$

где  $C$  - концентрация примеси, мас.%;  $P$  - парциальное давление, атм.

Уменьшить концентрацию этих примесей можно, понизив парциальное давление остаточных газов примеси в вакуумной камере. В табл.1 приведено содержание примесей водорода, азота и кислорода в жидком железе при различных остаточных давлениях, рассчитанное по формулам (1-3).

Удалить кислород из металла можно также и образованием оксидов металла-основы и примесей, обладающих более высокой упругостью пара, чем сам металл. Для железа процесс раскисления в результа-

те образования его оксидов невозможен, так как  $P_{\text{FeO}}/P_{\text{Fe}}$  при 2000 К составляет  $10^{-6}$  [3].

В работах [4,5] предложен механизм, в соответствии с которым для концентрации примеси  $C_{\text{пред}}$  ( $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ) существует величина критического давления  $P_{\text{кр}}$ , ниже которого улучшение вакуума уже не влияет на очистку металла, как приведено на рис.1. Отмечается, что при плавке железа в вакууме предельная концентрация  $C$  и  $O$  определяется произведением  $[C]_{\text{пред}}[O]_{\text{пред}} \leq 3 \cdot 10^{-4}$  мас.%. Значение предельной концентрации примесей внедрения в железе зависит от давления, температуры, поверхностного натяжения и наличия поверхностно-активных элементов (кислорода, частиц тугоплавких окислов или других примесей), которые могут влиять на процессы поглощения и удаления  $\text{CO}$  и  $\text{N}_2$  из железа.

Таблица 1  
**Содержание примесей водорода, азота и кислорода при различных температурах в зависимости от парциального давления**

Температура, °С	Содержание примесей, мас.%		
	Парциальное давление примеси, мм рт.ст.		
	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$
<b>Водород</b>			
1550	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,58 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$
1600	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$5,4 \cdot 10^{-8}$
1650	$5,8 \cdot 10^{-7}$	$1,84 \cdot 10^{-7}$	$5,8 \cdot 10^{-8}$
1700	$6,2 \cdot 10^{-7}$	$1,97 \cdot 10^{-7}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$
<b>Азот</b>			
1550	$1,31 \cdot 10^{-5}$	$4,15 \cdot 10^{-6}$	$1,31 \cdot 10^{-6}$
1600	$1,33 \cdot 10^{-5}$	$4,20 \cdot 10^{-6}$	$1,33 \cdot 10^{-6}$
1650	$1,34 \cdot 10^{-5}$	$4,25 \cdot 10^{-6}$	$1,34 \cdot 10^{-6}$
1700	$1,36 \cdot 10^{-5}$	$4,29 \cdot 10^{-6}$	$1,36 \cdot 10^{-6}$
<b>Кислород</b>			
1550	2,0	$6,3 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$
1600	1,5	$4,7 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$
1650	1,15	$3,6 \cdot 10^{-1}$	$1,15 \cdot 10^{-1}$

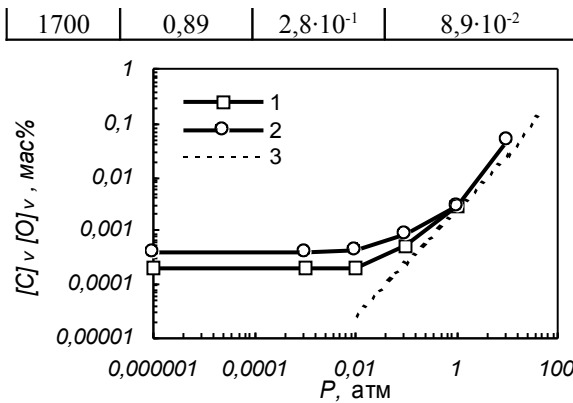


Рис. 1. Влияние давления на  $[C]_V [O]_V$  в чистом железе: 1 - плавка во взвешенном состоянии ( $P_{Co}=10^{-6}$  атм); 2 - плавка в тигле ( $P_{Co}=6 \cdot 10^{-5} \dots 6 \cdot 10^{-1}$  атм,  $Fe + 0,21\% C$ ); 3 - равновесная кривая  $[C]_V [O]_V = 0,0025 P_{Co}$  [4, 5]

Для получения высокочистого железа применяются: электрохимический метод с последующим рафинированием, электронно-лучевая и зонная плавки в водороде и вакууме, дистилляция и отжиг в атмосфере водорода. [6-8]. Содержание примесей в железе различных сортов приведено в табл.2, из которой видно, что бестигельная зонная плавка в сочетании с отжигом в атмосфере водорода является эффективным методом рафинирования металла [8].

Таблица 2

**Концентрация примесей в железе различных сортов**

Примесь	Содержание примесей в железе, мас. %			
	I	II	III	IV
Al	10 <sup>-2</sup>	5·10 <sup>-5</sup>	5·10 <sup>-5</sup>	5·10 <sup>-5</sup>
Mg	10 <sup>-2</sup>	5·10 <sup>-5</sup>	5·10 <sup>-5</sup>	5·10 <sup>-5</sup>
Mn	10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-6</sup>	1·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-4</sup>
P	10 <sup>-3</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>
S	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-5</sup>	<10 <sup>-5</sup>	<10 <sup>-5</sup>
Si	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>
U	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-8</sup>
O	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	≤10 <sup>-5</sup>
C	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-6</sup>	<10 <sup>-7</sup>	≤10 <sup>-8</sup>
N	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-6</sup>	<10 <sup>-7</sup>	≤10 <sup>-8</sup>

Примечание: I - железо промышленной чистоты 99,8 % Fe; II - 5 проходов электронно-лучевой бестигельной зонной плавки (ЗП) со скоростью 64 мм/ч; III - очищенное индукционным бестигельной ЗП в атмосфере водорода, 5 проходов со скоростью 60 мм/ч; IV - очищенное ЗП в атмосфере водорода с последующим рафинированием в чистом водороде в течение 300...1000 ч.

Глубокая очистка железа вызывает заметное изменение механических свойств: уменьшение пределов текучести и прочности, микротвердости [2, 8, 9].

Рафинирование исходного материала (губчатое карбонильное железо и прутки армо-железа) про-

водилось в электронно-лучевой печи [1]. Плавка губчатого карбонильного железа осуществлялась в два этапа. На первом этапе в кристаллизатор диаметром 150 мм засыпались куски карбонильного железа, которые затем спекались и оплавлялись. В процессе спекания и оплавления удалялись газы из металла. Из-за большого содержания газовых примесей наблюдалась "пузырьковая" стадия выделения газов. Затем полученный полуфабрикат подвешивался над кристаллизатором, и дальнейшая плавка проходила классическим капельным методом с вытягиванием слитка. Образцы армо-железа непосредственно подвешивались над кристаллизатором для капельного переплава. На образцах железа, полученного после ЭЛП, измерялась твердость и проводился химический анализ. Исходный образец армо-железа имел твердость по Бринеллю 830 МПа, после переплава – 624 МПа, карбонильное железо после плавки – 558 МПа. Содержание примесей в исходном карбонильном железе и в железе после ЭЛП приведено в табл.3, из которой видно, что наиболее трудно удаляемыми при ЭЛП в вакууме являются примеси Co и Ni. Снизить их содержание в железе до более низкого уровня можно при помощи процесса дистилляции.

Процесс дистилляции железа проводился на установке, вакуумная система которой обеспечивала скорость откачки 0,5 м<sup>3</sup>/с, и остаточное давление 6,7·10<sup>-5</sup> Па. На заполненный рафинируемым металлом тигель, помещенный в печь сопротивления, плотно надевалась конденсационная колонка, выполненная из карбонильного железа после ЭЛП, прокатанного до толщины 0,2 мм.

Таблица 3

**Содержание примесей в карбонильном железе**

Примесь	Содержание примесей, мас. %		
	исходное	после ЭЛП	дистиллят
Mn	1,2·10 <sup>-1</sup>	2,0·10 <sup>-3</sup>	1,0·10 <sup>-4</sup>
Al	2,0·10 <sup>-2</sup>	1,0·10 <sup>-3</sup>	3,0·10 <sup>-4</sup>
Cu	1,5·10 <sup>-1</sup>	1,0·10 <sup>-2</sup>	4,0·10 <sup>-3</sup>
Co	1,7·10 <sup>-2</sup>	1,7·10 <sup>-2</sup>	8,0·10 <sup>-3</sup>
Ni	1,5·10 <sup>-1</sup>	1,0·10 <sup>-1</sup>	2,0·10 <sup>-2</sup>
Si	2,0·10 <sup>-1</sup>	5,0·10 <sup>-2</sup>	2,0·10 <sup>-3</sup>
C	5,0·10 <sup>-2</sup>	1,0·10 <sup>-2</sup>	1,0·10 <sup>-3</sup>
O	3,0·10 <sup>-2</sup>	2,0·10 <sup>-2</sup>	2,0·10 <sup>-3</sup>
N	6,0·10 <sup>-3</sup>	3,0·10 <sup>-3</sup>	<1·10 <sup>-3</sup>

Расчет изменения содержания примесей в тигле в зависимости от количества испарившегося металла был проведен по уравнению:

$$\lg \frac{G_1}{G_0} = \frac{W_A}{W_A - W_B} \left\{ \frac{W_B}{W_A} \lg \frac{x_1}{x_0} - \lg \frac{(100 - x_1)}{(100 - x_0)} \right\}, \quad (4)$$

где  $G_0, G_1$  - первоначальная и конечная масса сплава;  $x_0$  - начальное содержание компонента А в расплаве массой  $G_0$ , мас.%;  $x_1$  - его содержание в расплаве массой  $G_1$ , мас.%;  $W_A, W_B$  - молярные скорости испарения компонентов А и В.

Расчетное изменение концентрации примесей Si, Ni, Co, Cu, Al и Mn в тигле при дистилляции железа

в зависимости от количества испарившегося металла приведено на рис.2. Видно, что при дистилляции железа примеси: марганец, алюминий и медь испаряются из тигля в первую очередь. Их содержание в дистилляте будет зависеть от температуры конденсации на колонке. Проведение дистилляции карбонильного железа, переплавленного методом ЭЛП, позволило получить металл чистотой 99,98 мас.%. Уровень чистоты железа в значительной степени определяется содержанием никеля и кобальта. Содержание примесей в исходном металле и в металле после дистилляции (низ дистилляционной колонки,  $T \sim 1500^\circ\text{C}$ ) приведено в табл. 3.

Содержание углерода в железе определялось методом сжигания, а также ядерно-физическими методами. В табл.4 приведено сравнение содержания углерода в образцах железа, определенное методом активации ускоренными протонами и химическим методом [10]. При этом важно обратить особое внимание на состояние поверхности образцов. Концентрация углерода после полировки уменьшилась, что связано с удалением поверхностных загрязнений. В образце карбонильного железа, имеющего пористую структуру, наблюдается некоторое увеличение концентрации углерода после химической полировки. Данные химического анализа показывают меньшее содержание концентрации углерода, чем ядерно-физические.

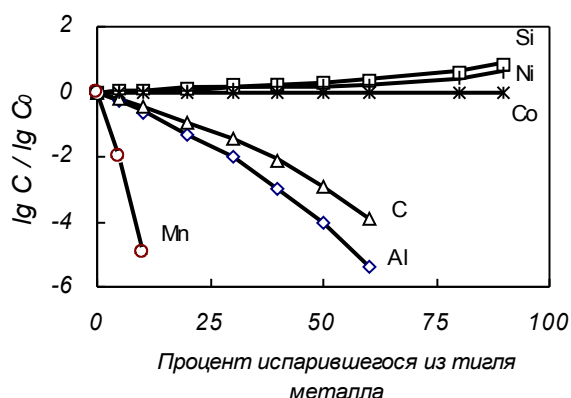


Рис. 2. Изменение содержания примесей в тигле при дистилляции в зависимости от количества испарившегося железа

Таблица 4

**Концентрация углерода в различных образцах железа**

Образец	Концентрация углерода, мас. %		
	Метод анализа, обработка поверхности		
	I	II	III
Сталь 45	0,39	0,51	0,42
Армко железо	0,06	0,036	0,029
Железо карбонильное	0,04	0,05	0,006
Железо карбонильное,	0,07	0,011	0,0065

ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ. 2001. №2.

Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (79), с.107-109.

литое			
-------	--	--	--

*I* – ядерно-физический, механическая обработка;  
*II* – ядерно-физический, химическая полировка;  
*III* – химический, травление.

Таким образом, в настоящей работе проведена оценка содержания примесей внедрения в железе при нагреве до высоких температур в вакууме и расчет изменения содержания ряда примесей в тигле при дистилляции железа в зависимости от процента перегонки. Проведенная электронно-лучевая плавка двух сортов железа показала, что карбонильное железо после плавки содержит меньшее количество примесей, чем армко-железо. Твердость по Бринеллю слитка карбонильного железа после ЭЛП составляла 558 МПа. Последующая дистилляция полученного карбонильного железа позволила получить металл чистотой 99,98 мас.%. Металл после ЭЛП и дистилляции может использоваться при создании новых сплавов для новой техники. Для практического применения железа в сплавах рекомендуется использовать карбонильное или электролитическое железо после электронно-лучевого переплава.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Г.Ф. Тихинский, Г.П. Ковтун, В.М. Ажажа. *Получение сверхчистых редких металлов*. М.: «Металлургия», 1986, с.161.
2. Е. Фромм, Е.Гехардт. *Газы и углерод в металлах*. М.: «Металлургия», 1980, с.711.
3. В.А. Пазухин, А.Я. Фишер. *Разделение и рафинирование металлов в вакууме*. М.: «Металлургия», 1969, с.203.
4. В.Е. Ефимов. О предельных концентрациях и механизме взаимодействия кислорода, углерода и азота в железе и других металлах // *Металлы*. 1975, №3, с.34-47.
5. В.Е. Ефимов. О предельных концентрациях и механизме взаимодействия кислорода, углерода и азота в железе и других металлах // *Металлы*. 1975, №4, с.27-38.
6. Д.П. Зосимович, С.П. Антонов, Н.Г. Степаненко и др. Электрохимическое получение чистого железа // *Материалы совещания по вопросам получения и исследования свойств чистых металлов*. Харьков. ХФТИ, 1977, с.26-30.
7. В.И. Ширяев. Электронно-лучевое зонное плавление железа // «Получение, обработка и свойства чистых металлов» / *Материалы II республиканского совещания*. Харьков: ХФТИ, 1966, с.60-65.
8. Д.С. Каменецкая, Ю.В. Мойш, И.Б. Пилецкая, В.И. Ширяев. Структура и свойства особо чистого железа и его сплавов // *Высокочистые вещества*. 1987, №2, с.26-33.
9. Д.С. Каменецкая. Жесткость решетки ОЦК-металлов и чувствительность их свойств к присутствию примесей // *Высокочистые вещества*. 1989, №5, с.83-86.
10. П.Н. Вьюгов, Н.П. Дикий, С.Д. Лавриненко и др. Определение углерода в ниобии и железе мето-

дом активационного анализа на ускоренных протонах // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Общая и ядерная физика»*. 1983, вып.1(2), с.50-52.

