

2. Electroslag remelting of titanium for the removal of nitrogen-rich inclusions / A. D. Ryabtsev [and others] // Liquid metal processing and casting processing of the 2003 International symposium, Nancy, France, September, 21–24, 2003. — P. 141–149.
3. Ryabtsev, A. D. Elestroslag remelting of metals and alloys under fluxes with active additions in furnaces of chamber type (ChESR) / A. D. Ryabtsev, A. A Troyansky // Proceeding of the 2005 International Symposium on Liquid Metal Processing and Casting «LMPC 2005», Santa Fe, USA, September 18–21, 2005.
4. Рябцев, А. Д. Рафинирование титана и его сплавов от обогащенных азотом включений при электрошлаковом переплаве / А. Д. Рябцев, А. А. Троянский, Л. Б. Медовар. — Донецк : Технопарк ДонНТУ УНИТЕХ, 2011. — 132 с.
5. Stoephasius, J.-C. A New Processing Route for Titanium Alloys by Aluminothermic Reduction of Titanium Dioxide and Refining by ESR / J.-C. Stoephasius, J. Hammerschmidt, B. Friedrich // Proc. 10th World Conf. Titan. — WILEY-VCH, Weinheim, 2004. — P. 2209–2216.
6. A Complete Recycling Circle for Precision Cast Low Pressure TiAl Turbine Blades / J. Brenk [and others] // Proc. Liq. Met. Process. Cast. Conf. (LMPC 2017). — 2017.
7. Об электропроводности флюсов системы  $\text{CaF}_2 - \text{Ca}$  / А. Д. Рябцев [и др.] // Современная электрометаллургия. — 2003. — № 1. — С. 3–4.
8. Использование гармонического анализа электрических параметров для контроля и управления процессом ЭСП / А. А. Троянский [и др.] // Современная электрометаллургия. — 2004 — № 4. — С. 10–12.
9. Ryabtsev, A. D. Development of principles of technological process control of high quality metals and alloys melting by method of chamber electros slag remelting (ChESR) / A. D. Ryabtsev, O. A. Troyansky, V. V. Pashynskyy // Proceeding of the 2007 International Symposium on Liquid Metal Processing and Casting «LMPC 2007», Nancy, France, September 2–6, 2007. — P. 65–70.
10. Троянский, А. А. Развитие научных и технологических основ управления качеством электродугового и электрошлакового металла : дис. ... д-ра техн. наук : 05.16.02 / А. А. Троянский ; Дон НТУ. — Донецк, 2008. — 428 с.

УДК 669.04: 669.046.558.3

**Куберский С. В.**

*к.т.н., проф.,*

**Проценко М. Ю.**

*к.т.н., доц.,*

**Воронько М. И.**

*аспирант*

*ГОУ ВО «ДонГТИ», г. Алчевск, ЛНР*

## **ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РУДНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СМЕСИ ПРОЦЕССА ДУГОВОГО ГЛУБИННОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ НА ЕЕ ПРОЧНОСТЬ**

*Получены новые сведения о влиянии состава рудно-восстановительной смеси на ее предел прочности при сжатии после термического удара. Исследована природа разрушения рудно-восстановительной смеси с жидким стеклом, что позволяет корректировать ее состав, с целью предотвращения преждевременного разрушения в процессе внепечной обработки железоуглеродистых расплавов методом дугового глубинного восстановления.*

**Ключевые слова:** *прочность, рудно-восстановительная смесь, дуговое глубинное восстановление, кокс, связующее, термический удар, жидкое стекло, каменноугольный пек, песок, шлак ферросплавного производства.*

За последние годы предложено много технологий, предусматривающих использование различных промышленных отходов в металлургических процессах для полной или частичной замены традиционного сырья, а также снижения их негативного воздействия на ок-

ружающую среду. Одной из таких технологий, которую постоянно совершенствуют сотрудники кафедры «Металлургия черных металлов» ГОУ ВО ЛНР «ДонГТИ», является дуговое глубинное восстановление (ДГВ) элементов.

В основу метода ДГВ положены процессы, которые предусматривают восстановление в зоне заглубленной электрической дуги необходимых для раскисления-легирования и рафинирования элементов непосредственно в жидкий металл. Одним из основных преимуществ ДГВ является возможность использования в качестве основного рудного материала отходов металлургического производства и вторичного сырья. На данный момент проводятся исследования по усовершенствованию технологии ДГВ для насыщения расплава кремнием, восстанавливаемым из песка, шлаков от производства ферросилиция и ферросиликомарганца. Основным элементом технологии ДГВ является расходуемый рудно-восстановительный блок (РВБ), состоящий из токоподводящего электрода и рудно-восстановительной смеси (РВС). При погружении РВБ под слой жидкого металлического расплава он разрушается вследствие протекания восстановительных процессов, термических, механических и других нагрузок. Для эффективного ДГВ необходимо предотвратить разрушение РВБ до момента создания термодинамических условий, обеспечивающих протекание процессов восстановления необходимых элементов, в противном случае он будет разрушаться от нагрузок, и не прореагировавшая РВС перейдет в шлак. Можно утверждать, что прочность РВБ играет важную для процесса ДГВ роль, в то же время излишняя прочность блока затрудняет получение необходимой скорости насыщения расплава восстановленными элементами.

Ранее, в работе [1] был проведен анализ изменения предела прочности при сжатии ( $\sigma_{пр.сж.}$ ) после термического удара образцов РВС, при различной доле связующих и восстановителя в составе. В качестве связующих были использованы жидкое стекло (ж. с.), цемент и каменноугольный пек (к. п.). Полученные экспериментальные данные представлены на рисунке 1.

На основании полученных результатов были проведены экспериментальные плавки по обработке чугуна РВБ, изготовленными с использованием в качестве связующих 7 % ж. с., 24 % цемента, 20 % и 27 % к. п. Для блоков на ж. с.  $\sigma_{пр.сж.}$  составляла 1 МПа, на цементе 1,5 МПа, а на к. п. более 5 МПа.

При использовании ж. с. и цемента степень извлечения кремния составляла 28–34 % и 6 %, а скорость насыщения расплава кремнием 0,015–0,024 %/мин, и 0,012 %/мин соответственно [2]. Несмотря на относительно удовлетворительный результат по скорости насыщения расплава кремнием, степень его извлечения оказалась на низком уровне. Это связано с преждевременным разрушением блоков вследствие их низкой строительной прочности до создания отмеченных выше термодинамических условий восстановления.

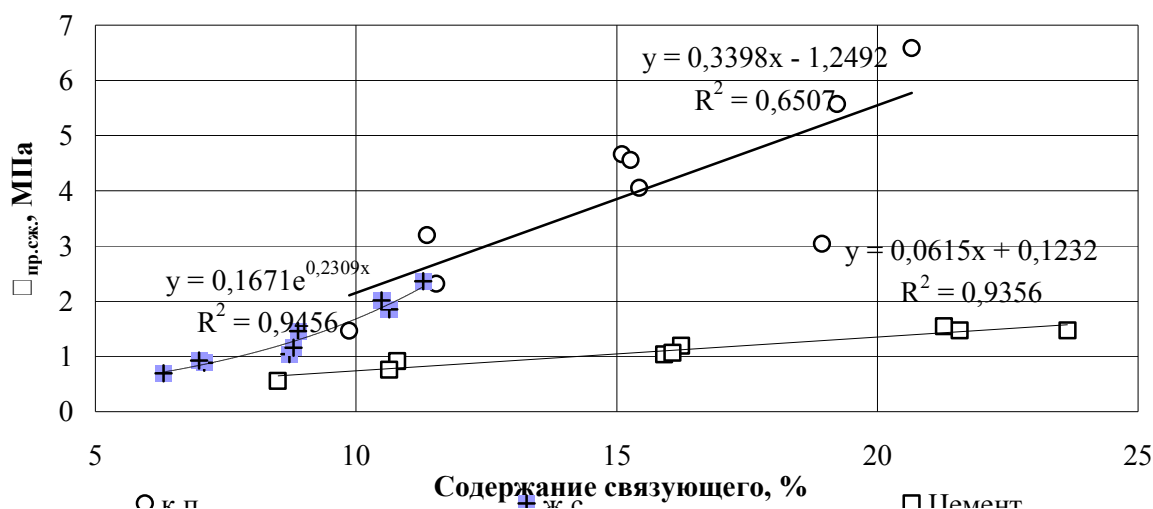


Рисунок 1 — Влияние вида и количества связующего в РВС на изменение  $\sigma_{пр.сж.}$

Обработка расплава РВБ с содержанием в РВС 20 % и 27 % к. п. обеспечила степень извлечения кремния 79 и 82 %, однако процесс обработки был достаточно длительным, при скорости насыщения расплава 0,014 %/мин и 0,006 %/мин. В данном случае негативным фактором оказалась высокая прочность блока.

Таким образом, при реализации процесса ДГВ кремния с использованием в качестве связующего ж. с., обеспечивающего  $\sigma_{\text{пр.сж.}}$  РВС на уровне 1 Мпа, имеет место невысокая степень извлечения полезной примеси. Блоки с к. п., имеющие  $\sigma_{\text{пр.сж.}}$  РВС более 6 Мпа, не обеспечивают приемлемую скорость насыщения расплава кремнием. На основании ранее проведенных исследований было определено, что этот параметр должен находиться в пределах 0,02–0,04 %/мин, чтобы за 10–30 мин внепечной обработки расплава достичь требуемых для раскисления-легирования значений по содержанию кремния. Полученные данные свидетельствуют о том, что, с точки зрения прочности РВС, существует определенный экстремум, который может быть обеспечен подбором связующих, их комбинаций и количества.

В следствие того, что ж. с. является одним из наиболее распространенных (после глины), и дешевых нетоксичных связующих, применяемых в металлургии, его использование в составе РВС может обеспечить улучшение технико-экономических параметров обработки железоуглеродистых расплавов данным методом, и особенно с точки зрения ее себестоимости.

Поэтому одной из задач данной работы было исследование процессов связывания частиц РВС жидким стеклом и определение  $\sigma_{\text{пр.сж.}}$  при использовании различных связующих и их комбинаций.

Согласно работе [3] в металлургических песчаных формовочных смесях с повышением доли ж. с. растёт ее прочность. Данные смеси являются скелетной коллоидной системой, поэтому формирование прочности основывается на следующих положениях:

- прочность зависит от контактов между зернами песка в единице объема и от прочности контактов;
- прочность контактов зависит от размера и конфигурации связующего «мостика» и прочности адгезионно-когезионного комплекса с учетом характера разрушения и внутренних напряжений.

Процесс связывания частиц РВС жидким стеклом можно рассматривать как скрепление твердых тел жидким веществом при определенных условиях. Прочность связывания зависит от сил когезии и адгезии. Для оценки прочности РВС на ж. с. можно использовать упрощенную модель, где РВС рассматривается как система сферических частиц одинакового диаметра, связанных «мостиками» связующего (рис. 2). Протяженность «мостиков» может быть намного больше их толщины. В качестве примера на рисунке 2 показаны такие мостики толщиной 2–8 мкм и протяженностью 40–100 мкм. Сами «мостики» при этом могут иметь сложную разветвленную структуру [3].

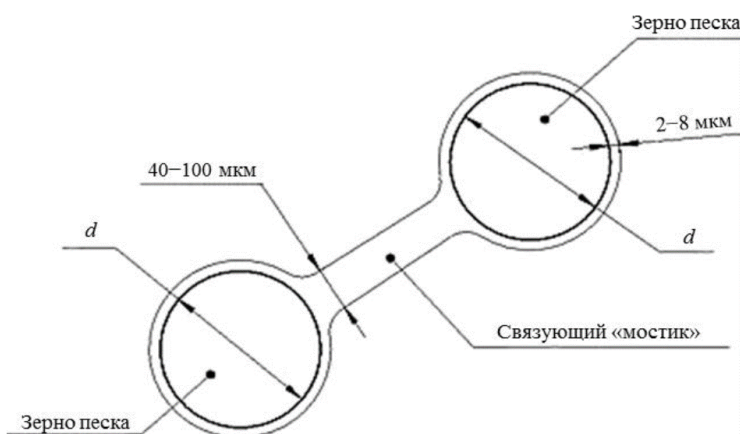


Рисунок 2 — Упрощенное представление связывания зерен песка жидким стеклом

Размер и конфигурация связующего «мостика» определяется толщиной пленки связующего, которая в свою очередь зависит от химической природы связующего, его вязкости, адгезии к наполнителю, содержания в смеси связующей композиции и от удельной поверхности наполнителя [3]. На рисунке 3 показан связующий «мостик» смеси с более низким пределом прочности на растяжение для случая микроскопического представления отвержденного  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (жидкое стекло) и песка, состоящего из круглых песчинок [4].

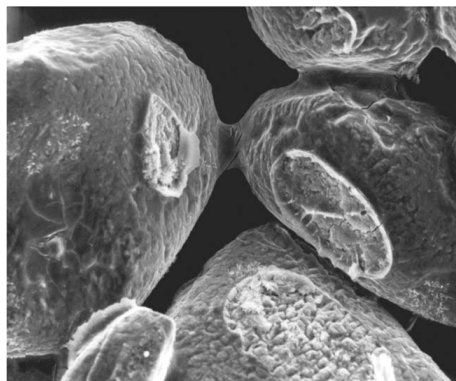


Рисунок 3 — Пример связующего «мостика» затвердевшей  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  системы с круглыми песчинками

В работе [4] отмечено, что в точках контакта отдельных зерен песка связующее образовало «чашу» при удалении смежного зерна песка. Также в данной работе при микроскопическом анализе выявлено, что точка разлома песка при более оптимальном составе смеси находится в центре мостика, а не в месте контакта зерен. Тем самым для увеличения прочности РВС необходимо достигать оптимальной толщины оболочки и равномерности ее распределения, поскольку слишком толстая оболочка может привести к снижению прочности.

Таким образом изготовление двухкомпонентной смеси на основе песка и ж. с. приводит к получению прочного материала, как при нормальных условиях, так и после ее нагрева от металлического расплава. Данные качества смеси песка с ж. с. должны обеспечивать требуемый для технологии ДГВ уровень прочности РВБ. Однако при ДГВ кремния в составе РВС используется третий компонент — кокс (или другой углеродсодержащий материал), играющий роль восстановителя. Поэтому состав и свойства такой смеси будут существенно отличаться от аналогичных параметров, свойственных для металлургических песчаных формовочных смесей на ж. с., и необходимо проведение комплекса теоретических и экспериментальных исследований для определения влияния доли ж. с. в составе РВС на  $\sigma_{\text{пр.сж}}$  после термического удара в присутствии углеродсодержащего восстановителя. Кроме того, в качестве связующего в технологии ДГВ чаще всего использовали к. п. и исследование свойств РВС выполненной с использованием комбинации этих двух связующих (к. п.+ж. с.) также представляет определенный научный и практический интерес.

Поэтому в данной работе было исследовано изменение  $\sigma_{\text{пр.сж}}$  после термического удара для образцов РВС с различной долей и комбинацией связующих. Для расширения сырьевой базы ДГВ кремния в качестве основного рудного сырья, кроме песка (п.), были использованы кремнистый и марганцовистый шлаки ферросплавного производства (ШФП). Свойства ШФП были ранее исследованы в работе [5]. В качестве связующих материалов использовали ж. с. и к. п., а в качестве восстановителя кокс (к.), количество которого рассчитывали по стехиометрии реакций восстановления кремния углеродом.

При проведении исследований  $\sigma_{\text{пр.сж}}$  РВС использовали методику, описанную в работе [1], с тем отличием, что сушку образцов проводили в сушильном шкафу при 145–155 °С в течении 20 мин. Содержание компонентов (d) в образцах РВС и результаты исследований представлены в таблице 1. Все образцы РВС изготавливались цилиндрической формы диаметром 23 мм (площадь поперечного сечения 415,3 мм<sup>2</sup>) и высотой 23 мм.

Таблица 1 — Состав и результаты испытания  $\sigma_{\text{пр.сж.}}$  образцов РВС

№ образца	$d_{\text{п.}},\%$	$d_{\text{ШФП}},\%$	$d_{\text{к.п.}},\%$	$d_{\text{ж.с.}},\%$	$d_{\text{к.}},\%$	$\sigma_{\text{пр.сж.}}$ , МПа
1	61,5	-	-	10	28,5	1,9
2	57,4	-	-	15	27,6	2,3
3	53,4	-	-	20	26,6	3,1
4	58,6	-	10	5	26,4	1,8
5	54,5	-	10	10	24,5	3,0
6	50,4	-	10	15	24,5	3,8
7	55,0	-	15	5	24,9	2,3
8	51,0	-	15	10	24,0	4,1
9	47,0	-	15	15	23,0	5,1
10 <sup>1</sup>	-	68,6	-	10	21,4	1,5
11 <sup>1</sup>	-	64,0	-	15	21,0	3,2
12 <sup>1</sup>	-	59,5	-	20	20,5	4,5
13 <sup>2</sup>	-	74,5	-	10	15,5	Рассыпался до испытания
14 <sup>2</sup>	-	67,6	-	15	15,4	1,0
15 <sup>2</sup>	-	64,0	-	20	15,3	1,5

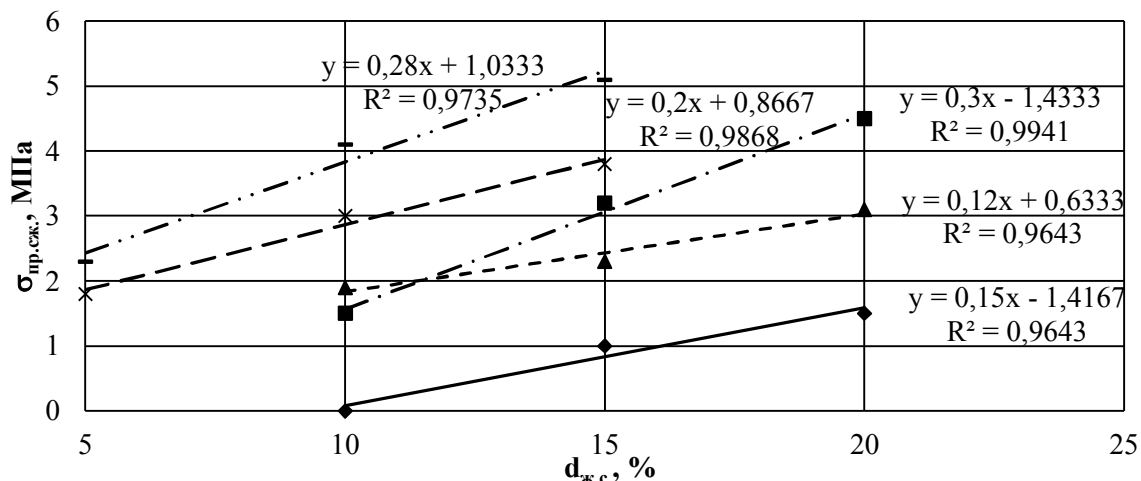
Примечания: 1 — кремнистый ШФП; 2 — марганцовистый ШФП.

Влияние кокса на прочность жидкостекольных смесей рассмотрено в работе [6], где указывается, что действие органических веществ на разупрочнение жидкостекольных смесей связано с термодеструкцией связующего, образованием газов и углеродных соединений. Образование углерода за счет высокотемпературного воздействия препятствует смачиванию зерен песка жидкой силикатной фазой в широком интервале температур. Это характерно для таких добавок, как битум, каменный уголь, кокс, мазут, сахар, нафталин, крахмал, торф, патока, различные смолы и т. д.

Анализируя данные таблицы 1, можно отметить, что при увеличении содержания ж. с. в РВС будет снижаться доля всех остальных составляющих. С одной стороны, это сыграет негативную роль, так как будет снижаться доля кремнийсодержащего материала и соответственно потенциально возможное для восстановления в жидкий расплав количество кремния. С другой стороны, снижается и стехиометрически необходимое количество кокса как углеродсодержащего восстановителя, что в свою очередь будет способствовать уменьшению разупрочнения РВС и увеличению ее прочности.

Отдельно необходимо отметить опыт № 13. При изготовлении образца с 10 % ж. с. его отверждение начиналось уже в процессе набивки, поэтому образец получался хрупким и рассыпался еще до испытания. Такое поведение РВС может быть связано с наличием двухкальциевого силиката в составе марганцовистого шлака, который способствует ускорению затвердевания смеси до ее нормального уплотнения образуя рыхлый и непрочный каркас. Однако эта гипотеза требует дополнительных исследований. Согласно результатам экспериментов, представленных в таблице 1, были построены зависимости изменения  $\sigma_{\text{пр.сж.}}$  образцов РВС от содержания в ней ж. с. (рис. 4).

Полученные результаты показывают, что с увеличением содержания ж. с. в РВС повышается ее  $\sigma_{\text{пр.сж.}}$  (до 3,1 МПа), а при использовании в РВС комбинации связующих, состоящей из 15 % к.п. и 15 % ж. с. возможно достичь еще более высоких значений  $\sigma_{\text{пр.сж.}}$  (до 5,1 МПа). Обеспечение  $\sigma_{\text{пр.сж.}}$  РВС в пределах 3–5 МПа может обеспечить повышение ТЭП процесса ДГВ кремния.



▲ Песок × Песок+10% к.п. - Песок+15% к.п. ■ Кремнистый ШФП ◆ Марганцовистый ШФП

Рисунок 4 — Влияние содержания ж. с. в РВС на изменение  $\sigma_{пр.сж.}$  исследованных образцов

В дальнейших исследованиях предполагается использовать полученные результаты при изготовлении РВБ для извлечения кремния из песка и ШФП, и опробовать их при внепечной обработке чугуна и стали методом ДГВ.

#### Список литературы

1. Проценко, М. Ю. Определение прочности рудно-восстановительной смеси процесса дугового глубинного восстановления кремния в зависимости от ее состава / М. Ю. Проценко, М. И. Воронько, И. А. Белан // Актуальные проблемы металлургии чугуна и стали : сб. тезисов докл. науч.-прак. конф. / под общ. ред. С. В. Куберского. — Алчевск : ГОУ ВПО ЛНР «ДонГТУ», 2020. — С. 42–46.
2. Использование метода дугового глубинного восстановления для извлечения кремния из песка в железоуглеродистые расплавы / С. В. Куберский, М. Ю. Проценко, М. И. Воронько [и др.] // сб. науч. трудов ДонГТУ. — Алчевск : ГОУ ВПО ЛНР «ДонГТУ», 2019. — Вып. № 14 (57). — С. 37–45.
3. Изучение механизма образования прочности в самотвердеющих смесях с фенольным связующим (обзор) / Т. Д. Клюквина, К. А. Власова, А. А. Леонов [и др.] // Труды ВИАМ. — 2018. — № 3 (63). — С. 18–27.
4. LaFay, V. Application of No-Bake Sodium Silicate Binder Systems. American Foundry Society / V. LaFay // International Journal of Metalcasting. — 2012. — Vol. 6. — Iss. 3. — P. 19–26.
5. Воронько, М. И. Анализ состава отходов ферросплавного производства / М. И. Воронько, М. Ю. Проценко, А. Б. Миронов // Актуальные проблемы современной науки: взгляд молодых ученых : сборник тезисов докладов II международной научно-практической конференции. — Алчевск : ГОУ ВО ЛНР «ДонГТИ», 2021. — С. 29–31.
6. Повышение эффективности использования жидкостекольных смесей. Обзорная информация. Ч. 1. Модифицирование / А. Н. Крутилин, Ю. Ю. Гуминский, О. А. Русевич [и др.] // Литье и металлургия. — 2018. — № 1 (90). — С. 47–54.