

Карагандинский технический университет

УДК 669.168

На правах рукописи

МАКАЕВ ТАЛГАТ САЯТУЛЫ

**Исследование и разработка технологии выплавки ферросиликоалюминия
из сырья Куу-Чекинского угольного месторождения**

6D070900 - Metallurgia

Диссертация на соискание степени
доктора философии PhD

Научные консультанты:
д.т.н., профессор
Исагулов А.З.

к.т.н. Чекимбаев А.Ф.

д.т.н. Бабенко А.А. (Россия,
ФГБУН Институт
металлургии УрО РАН)

Республика Казахстан
Караганда, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
ОПРЕДЕЛЕНИЯ	5
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	6
ВВЕДЕНИЕ	7
1 ОБЗОР И АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ВЫПЛАВКИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСНОГО СПЛАВА ФЕРРОСИЛИКОАЛЮМИНИЙ	11
1.1. Анализ современного состояния технологий выплавки сплава ферросиликоалюминий	11
1.2. Анализ современного состояния технологий использования комплексного сплава ферросиликоалюминий	15
1.2.1. Использование ФСА при обработке стали	15
1.2.2. Использование ФСА для металлургической выплавки сплавов	18
1.3. Постановка задач исследования	20
2 АНАЛИЗ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ДЛЯ ВЫПЛАВКИ ФЕРРОСИЛИКОАЛЮМИНИЯ. КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УГОЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ «КУУ-ЧЕКИНСКОЕ»	22
2.1. Общие сведения об угольном месторождении «Куу-Чекинское»	22
2.2. Исследование физико-химических свойств углей месторождения «Куу-Чекинское»	26
2.3. Исследование удельного электросопротивления угля при изменении температуры	33
2.4. Исследование изменения фазового состава угля при изотермической выдержке в интервале температур 1100-1650°C	36
2.5. Экономическая оценка использования высокозольных углей месторождения «Куу-Чекинской» при выплавке ФСА	42
2.6. Выводы к главе 2	43
3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ Fe-Si-AL-C-O	46
3.1. Система Fe-Si-C-O	47
3.2. Система Al-O-C	49
3.3. Уточнение механизма восстановления диоксида кремния и оксида алюминия из высокозольных углей до температуры 1600°C	51
3.4. Механизм восстановления кремния и алюминия при температуре выше 1600°C	55
3.4.1. Улавливание SiO _{газ} и разрушение SiC	55
3.4.2. Исследование реакций восстановления кремния и алюминия	

	из муллита	56
3.5	Сравнительный анализ восстановительных процессов применительно к выплавке ферросиликоалюминия	60
3.6	Выводы к главе 3	64
4	ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ FE-AL-SI И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВА ФЕРРОСИЛИКОАЛЮМИНИЙ	66
4.1	Предпосылки к исследованию кристаллизации сплава ФСА	66
4.2	Анализ термодинамических свойств соединений системы Fe-Si	69
4.3	Анализ термодинамических свойств соединений системы Fe-Al	71
4.4	Анализ термодинамических свойств соединений системы Fe-Si-Al	73
4.5	Методика проведения расчетов для триангуляции	77
4.6	Варианты триангуляции системы Fe-Si-Al и оценка возможных путей кристаллизации сплава ФСА различного состава	80
4.7	Выводы к главе 4	88
5	КРУПНО-ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ВЫПЛАВКИ ФЕРРОСИЛИКОАЛЮМИНИЯ ИЗ КУУ-ЧЕКИНСКИХ УГЛЕЙ	90
5.1	Краткое описание технологии выплавки ферросиликоалюминия из высокозольных углей	91
5.2	Подготовка электропечи мощностью 200 кВА	92
5.3	Подготовка сырьевых материалов	93
5.4	Крупно-лабораторные испытания по выплавке ФСА из куучекинских углей в электропечи мощностью 200 кВА	93
5.5	Лабораторные испытания высококремнистого ФСА	96
5.6	Выводы к главе 6	97
6	ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПО РАСКИСЛЕНИЮ СТАЛИ МАРКИ Cr40	99
6.1	Общая информация	99
6.2	Технология обработки стали Cr40 с использованием ФСА	101
6.3	Лабораторное исследование проб стали марки Cr40 и 30XН2МА при раскислении ферросиликоалюминием	108
6.3.1	Исследование стали марки Cr40	108
6.3.2	Исследование стали марки 30XН2МА	114
6.4	Выводы к главе 5	119
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	121
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	123
	ПРИЛОЖЕНИЕ А - Акт промышленных испытаний	130
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б - Акт крупно-лабораторных испытаний	132
	ПРИЛОЖЕНИЕ В - Заключение о промышленных испытаниях выплавки стали марки Cr40 с использованием ФСА в условиях завода «Xining Special Steel Co., LTD»	134

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 10742-71 - Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний.

ГОСТ 27314-91 (ИСО 589-81) - Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги.

ГОСТ 6382-2001 (ИСО 562-98, ИСО 5071-1-97) - Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ.

ГОСТ 11022-95 (ИСО 1171-97) - Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности.

НСАМ №138-х - Ускоренные химические методы определения элементов.

ГОСТ 2160-92 – Топливо твердое минеральное. Методы определения плотности.

СТ ДГП 38911750-001-2019 - Технические условия на сплав ферросиликоалюминий.

ГОСТ 1415-93 - Стандарт на ферросилиций.

ГОСТ 11861-91 - Стандарт на ферросиликохром.

ГОСТ 4757-91 - Стандарт на феррохром низкоуглеродистый и феррохром среднеуглеродистый.

ЧМТУ 4-37-71 – Технические условия на электротермический ферралюминий.

ГОСТ 4543-71 – Прокат из легированной конструкционной стали. Технические условия.

ГОСТ 5639-82 – Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями:

ФСА – ферросиликоалюминий, комплексный сплав кремния, алюминия и железа

Фаза – однородная по химическому составу и физическим свойствам часть гетерогенной термодинамической системы, отделенная от других её частей поверхностями раздела, на которых происходит изменение свойств.

Эвтектика – смесь двух или более твердых фаз, одновременно кристаллизовавшихся из расплава, характеризующаяся постоянным составом.

Сопротивление шихты – сопротивление проводника (смеси шихтовых материалов) постоянного сечения.

Удельное электросопротивление – физическая величина, характеризующая способность материала препятствовать прохождению электрического тока, выражается в ом·метр.

Удельная электропроводность – мера способности материала проводить электрический ток, величина обратная удельному электросопротивлению, выражается в ом·метр⁻¹.

Шлакообразование – металлургическое свойство рудного сырья характеризующее его переход в пластическое состояние, что обусловлено, появлением жидкой фазы и сопровождается образованием твердых растворов и химических соединений.

Удельный расход электроэнергии – расход электроэнергии на 1 тонну продукции (сплава).

Колошник – поверхностный слой шихтовых материалов в ванне печи.

Дериватограмма – совокупность кривых (потери массы, температуры и их производных), одновременно регистрируемых на дериватографе.

Дифрактограмма – (**рентгенограмма**) зафиксированная система рефлексов, образующихся при дифракции рентгеновских лучей при фазовом анализе образцов вещества.

Триангуляция – разбивка тройной системы на совокупность стабильных треугольников, по вершинам которых расположены соединения этой системы.

Микроструктура – строение металлов и сплавов, выявленное с помощью микроскопа на шлифованных и/или протравленных образцах.

Неметаллические включения – химические соединения металлов с неметаллами, находящиеся в стали и сплавах в виде отдельных фаз.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ФСА – Ферросиликоалюминий
ХМИ – Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева
ТДА – Термодинамически-диаграммный анализ
ДТА – Дифференциально-термический анализ
Si – Кремний
Al – Алюминий
Fe – Железо
SiO₂ – Диоксид кремния
Al₂O₃ – Оксид алюминия
Al₂O – Субоксид алюминия
SiO – Монооксид кремния
SiC – Карбид кремния
Al₄C₃ – Карбид алюминия
Al₂OC – Монооксикарбид алюминия
Al₄O₄C – Тетраоксикарбид алюминия
FeSi_{2,33} – лебоит (FeSi B), (Fe₃Si₇)
3Al₂O₃·2SiO₂ – Муллит
Al₄[Si₄O₁₀](OH)₈ – Каолинит

ВВЕДЕНИЕ

Современное развитие ферросплавной промышленности все в большей мере учитывает реалии сложившейся сырьевой базы и экономической конъюнктуры рынка. Если раньше ферросплавное производство в основном ориентировалось на массовый выпуск традиционных видов ферросплавов, то в нынешних условиях жесткой конкуренции за рынки сбыта, освоение производства новых видов продукции является наиболее приоритетной задачей. Это, прежде всего, связано со снижением запасов концентрированного сырья и стремлением государств к стимулированию комплексного подхода к минерально-сырьевой базе.

Одной из актуальных проблем является освоение производства комплексных ферросплавов на основе кремния и алюминия, исходя из наличия больших запасов природного и техногенного сырья (отходов угольной промышленности и т.п.), являющихся потенциальными источниками этих элементов. Одним из перспективных и востребованных комплексных сплавов является – ферросиликоалюминий (ФСА), содержащий в своем составе кремний, алюминий и железо.

Изыскание дешевого природного сырья – высокозольных углей, содержащих кремнезем, оксид алюминия и углерод дало толчок к разработке новой технологии выплавки ФСА. К свойствам вышеназванных высокозольных разновидностей углей можно отнести их уникальность в постоянстве состава оксидов в минеральной части (золе) вне зависимости от количества золы. Так содержание основных компонентов – оксидов кремния и алюминия в сумме не ниже 90%. Углерод, содержащийся в породах, в количестве 30-23% является достаточным для прохождения восстановительных реакций. Поэтому по новой технологии применение кокса исключается.

Ферросиликоалюминий является эффективным комплексным сплавом, позволяющий произвести замену традиционного ферросилиция марок ФС65, ФС75 и алюминия при обработке стали, при металлотермическом получении низкоуглеродистых марок феррохрома, ферромарганца, а также стандартных марок ферротитана, феррованадия и др.

Актуальность работы.

В условиях Республики Казахстан разработана и освоена технология выплавки ФСА из высокозольных углей. В связи с запланированным строительством ферросплавного завода (ТОО «Карагандинский завод комплексных сплавов») на промышленной площадке свободной экономической зоны «Сары-Арка» (г. Караганда) экономически будет оправдано использование углистого сырья ближайшего к заводу угольного месторождения «Куу-Чекинский». Товарные угли этого разреза добываются для использования в энергетических целях, однако их использование в ферросплавном переделе не производилось. Одним из перспективных направлений является выплавка высококремнистых марок ФСА, содержащих 60-65% кремния и 9-15% алюминия из углей зольностью 40-45%. Данные марки сплавов (ФС65А10 и ФС65А15) востребованы не только для раскисления стали, но и могут быть

использованы для металлургического производства, в частности рафинированных сортов феррохрома и ферромарганца. Это является привлекательным с позиций увеличения сферы применения ФСА.

Несмотря на промышленное освоение технологии выплавки ФСА все еще не установлен механизм и области составов сплава, имеющих склонность к рассыпанию, что существенно снижает технико-экономические показатели производства. Для решения этой проблемы необходимо проведение комплекса теоретических и экспериментальных исследований с задействованием термодинамически-диаграммного анализа системы Fe-Al-Si.

Сплав ФСА в основном использовался для обработки рядовых и низколегированных марок сталей. Для установления принципиальной возможности применения ФСА для обработки легированных марок сталей необходимо проведение опытно-промышленных испытаний с исследованием механических свойств конечной стальной продукции.

Реализация поставленных в диссертационной работе задач позволит дать оценку применимости куу-чекинского угля и разработать технологию выплавки высококремнистых марок ФСА. Определить механизм и области составов сплава, подверженных рассыпанию, а также установить возможность использования ФСА для обработки легированных марок сталей.

Связь с планами основных научно-исследовательских работ.

Работа выполнялась в рамках договорной темы «Металлографические и петрографические исследования проб высокозольного угля разреза «Куу-Чекинский», различных марок ферросиликоалюминия и сталей, обработанных сплавом ферросиликоалюминий»

Основание и исходные данные для разработки темы. В рамках выполняемой работы планируется:

- проведение исследований по изучению физико-химических свойств куу-чекинского высокозольного угля в сравнении с известными углями ранее использовавшихся для выплавки ФСА;
- исследование изменения фазового состава куу-чекинского угля до температуры 1650°C;
- определение сравнительных значений удельных электросопротивлений угля в зависимости от температуры для выявления оптимальных электрических режимов выплавки ФСА;
- термодинамическое исследование возможного механизма и начальных температур прохождения восстановительных реакций при выплавке ФСА;
- термодинамически-диаграммный анализ системы Fe-Al-Si и установление возможных причин рассыпания сплава ФСА отдельных составов;
- металлургическая оценка куу-чекинского угля и отработка технологических режимов при выплавке ФСА высоких марок (ФС65А10 и ФС65А15) на основе крупно-лабораторных испытаний;
- исследование возможности использования сплава ФСА при обработке легированной стали марок Cr40 и 30CrNi₂Mo.

Новизна научно-технических разработок. Исследованиями установлена обоснованность научно-технических разработок. Представленные в

диссертационной работе выводы подтверждаются теоретическими расчетами, результатами лабораторных экспериментов и опытно-промышленных испытаний.

Научная новизна. В настоящей диссертационной работе:

- впервые проведены физико-химические исследования высокозольных разновидностей угля месторождения «Куу-Чекинский» в сравнении с ранее использовавшимся углистым сырьем других угольных месторождений;

- на основании исследований в условиях высокотемпературного нагрева впервые определен механизм фазовых превращений в объеме высокозольного угля и установлена температура начала газификации диоксида кремния и образования карбида кремния и муллита. Определено, что весь свободный диоксид кремния в составе угля превращается в карбид кремния и остаточными конденсированными фазами являются карбид кремния, муллит и твердый углерод;

- впервые проведен термодинамически-диаграммный анализ системы Fe-Al-Si применительно к промышленным составам сплава ФСА. На основании триангуляции системы Fe-Al-Si установлена критическая область составов сплава ФСА, где происходит совместная кристаллизация метастабильной высокотемпературной фазы лебоита (FeSi_2 В) и тройного соединения FeAl_3Si_2 . Установлено, что разрушение сплавов по составу находящихся в этой области является следствием ликвации фазы (FeSi_2 В) и дальнейшей ее перекристаллизации с увеличением объема;

- крупно-лабораторными испытаниями в электропечи мощностью 200 кВА отработаны технологические режимы выплавки высококремнистых марок ФСА из куу-чекинских углей. Установлено, что при выплавке сплавов марки ФС65А10 и ФС65А15 избыток углерода должен быть 10-15% относительно стехиометрического расхода;

- в условиях металлургического завода специальных сталей (г. Xinin, КНР) впервые проведены испытания по обработке легированной стали марки 40Cr сплавом ФСА взамен ферросилиция и металлического алюминия. Установлено сравнительное повышение полезного использования кремния и алюминия из ФСА и высокая экономическая эффективность сплава. Установлена принципиальная возможность применения сплава ФСА для обработки легированных сталей на примере марок Cr40 и 30CrNi₂Mo.

Практическая ценность работы. В результате проведенных исследований установлено:

- соответствие углистого сырья угольного месторождения «Куу-Чекинский» для выплавки сплава ферросиликоалюминий, близость расположения которого от завода ТОО «КЗКС» будет способствовать снижению издержек на транспортные расходы;

- на основе высокотемпературных изотермических выдержек определено, что применительно к куу-чекинским углям, начало восстановления диоксида кремния происходит в температурном интервале 1450-1500°C, а восстановление оксида алюминия происходит только из муллита;

- на основе триангуляции системы Fe-Al-Si определены критические области составов сплава ФСА, подверженных рассыпанию. Рекомендованы стабильные составы сплава ФСА;

- крупно-лабораторными испытаниями установлена возможность использования куу-чекинских углей для выплавки ФСА. Определены технологические режимы при выплавке высококремнистых марок ФСА;

- лабораторными исследованиями и промышленными испытаниями установлена возможность использования ФСА для обработки легированной стали, в частности для марок 40Cr и 30CrNi₂Mo.

Цель работы. Исследование углей месторождения «Куу-Чекинский» и разработка технологии выплавки высококремнистых марок ФСА, а также определение стабильных составов сплава на основе термодинамически-диаграммного анализа системы Fe-Al-Si.

Задачи исследований. В соответствии с указанной целью в диссертации решались следующие взаимодополняющие задачи:

- исследовать сравнительные физико-химические и электрофизические свойства высокозольных разновидностей куу-чекинского угля и составы образующихся фаз в объеме угля в температурном интервале 750-1650°C;

- уточнить возможный механизм и начало восстановительных реакций оксидов кремния и алюминия при выплавке сплава ФСА;

- определить возможный механизм рассыпания сплава ФСА отдельных составов на основе термодинамически-диаграммного анализа системы Fe-Al-Si;

- отработать технологические режимы выплавки высококремнистых марок ФСА (ФС65А10 и ФС65А15) на основе крупно-лабораторных испытаний в электропечи мощностью 200 кВА;

- проведением лабораторных исследований и промышленных испытаний установить возможность использования сплава ФСА для обработки легированных марок стали Cr40 и 30CrNi₂Mo.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты исследований сравнительных физико-химических свойств высокозольного угля месторождения «Куу-Чекинское»;

- результаты изменения фазового состава угля при нагреве до температуры 1650°C;

- результаты термодинамически-диаграммного анализа системы Fe-Al-Si и установленные области кристаллизации сплава ФСА промышленных составов;

- результаты крупно-лабораторных испытаний выплавки ФСА в электропечи мощностью 200 кВА;

- результаты лабораторных исследований и промышленных испытаний по применению сплава ФСА при обработке легированных марок стали Cr40 и 30CrNi₂Mo.

1 ОБЗОР И АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ВЫПЛАВКИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСНОГО СПЛАВА ФЕРРОСИЛИКОАЛЮМИНИЙ

1.1 Анализ современного состояния технологий выплавки сплава ферросиликоалюминий

Ферросиликоалюминий является комплексным сплавом кремния, алюминия и железа в различных сочетаниях и предназначается для обработки рядовых и низколегированных марок стали, а также в виде восстановителя для выплавки рафинированных сортов ферромарганца, феррохрома и других сплавов, получаемых металлотермическим способом.

Сплав ферросиликоалюминий (ФСА) является альтернативной заменой традиционных раскислителей - сплава ферросилиций и металлического или вторичного алюминия марок АВ 85-90.

При традиционной обработке стали ферросилицием и алюминием образующимися продуктами раскисления являются диоксид кремния и оксид алюминия с температурами плавления 1723°C и 2030°C соответственно, что выше процесса выплавки стали. Это затрудняет их полное удаление из объема стали и способствует частичному загрязнению стальной продукции корундовыми и силикатными неметаллическими включениями.

Особенностью использования ФСА при обработке стали, является то, что в качестве продуктов раскисления в большинстве образуются объемные и легкоплавкие алюмосиликаты железа и марганца, которые сравнительно легко удаляются из объема стали. Это существенно снижает бальность по загрязнению неметаллическими включениями и соответственно качественные характеристики стальной продукции.

Так группа исследователей [1] выплавляли сплав ферросиликоалюминий с использованием шлака производства ферросилиция, содержащего 40-70% минеральной части, 5-15% карбида кремния и 35-45% корольков сплава в опытной электропечи мощностью 1,2 МВА в условиях Аксуского завода ферросплавов (бывший Ермаковский завод ферросплавов). В минеральной части шлака содержатся - диоксид кремния 35-45%, оксид алюминия 30-40%, оксид кальция 15-25%, оксид магния 2-5%. Выплавку проводили на смеси шлака, кокса и стальной стружки с расчетом полного восстановления всех оксидных составляющих компонентов ферросилициевого шлака. При этом отмечено, что полного восстановления компонентов шлака не происходило.

В сообщении [2] приводятся данные о проведении испытаний по выплавке ФСА в 1974 году с использованием различных сырьевых материалов углеродотермическим способом. Для выплавки ФСА применялись сырой боксит, агломерированный боксит, кварцит, кокс, ферросилиций марок ФС45, ФС65 и ФС75, а также высокозольный уголь. Испытания проводились в опытной электропечи мощностью 1200 кВА Аксуского завода ферросплавов (бывший Ермаковский завод ферросплавов). По результатам испытаний было установлено, что применение сырых бокситов Аркалыкского месторождения (38% Al_2O_3) является не приемлемым вследствие их низкой структурной

прочности. Измельчение боксита приводило к спеканию шихты на колошнике электропечи, затруднялось выделение технологических газов и сход шихты. В совокупности это приводило к полному расстройству процесса выплавки.

Использование агломерированного боксита в смеси с коксом, кварцитом и ферросилицием несколько улучшило процесс выплавки, но получение агломерированного боксита усложняет аппаратно-технологическую схему подготовки сырья и требует значительных капитальных затрат. По данным работы [2] наиболее оптимальным оказался способ выплавки ФСА из высокозольных углей Экибастузского угольного бассейна. Было установлено, что угли обладают постоянством и высокой температурой зольного состава (84-92% $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$), достаточной прочностью и наличием необходимого количества углерода. Эти свойства высокозольного угля характеризуют его как одно из перспективных сырьевых материалов для выплавки ФСА.

Несмотря на положительные показатели процесса выплавки ФСА с использованием высокозольных углей промышленное освоение этой технологии в те годы не получила дальнейшего развития. Причинами этого было то, что длительность испытаний составляла 2-5 суток, и практически во всех проведенных испытаниях процесс выплавки заканчивался карбидным режимом. Ванна электропечи заполнялась карбидами кремния, посадка электродов резко снижалась, низ ванны печи застывал, сплав не выпускался, и это приводило к остановке печи. То есть сдерживающим фактором являлось отсутствие эффективной технологии и соответственно отсутствие должной теоретической базы термической переработки высокозольного углистого сырья на тот момент времени.

Сотрудниками Химико-Металлургического института (г. Караганда) первоначально испытания по выплавке сплава ФСА проводились с использованием золы теплоэлектростанций, образующихся при сжигании углей энергетического качества, в частности Экибастузского угольного бассейна [3, 4, 5]. Данное направление исследований было инициировано в связи с необходимостью комплексного подхода к сырьевым материалам и утилизации накапливающихся отходов энергетической промышленности. Зола брикетировалась совместно с отсевами кокса и полученные брикеты были опробованы для выплавки ФСА.

Проведенные испытания по выплавке ФСА с использованием брикетов из золы ТЭЦ показали не удовлетворительные результаты. Брикеты спекались, частично разрушались. Затруднялась обработка шихты на колошнике, снижался сход шихты, и в целом происходило нарушение процесса выплавки. Несмотря на это данное направление можно считать одним из перспективных и значимых для экологической безопасности угледобывающих регионов. При правильном подборе связующих компонентов, вида углеродистого восстановителя, способе формования, вида и состава получаемых брикетов можно получать формованный сырьевой материал с необходимым комплексом свойств для выплавки ФСА, а также ФСА с различными добавками активных и легирующих компонентов. Для этого необходимо проведение дополнительных экспериментальных исследований.

В продолжение направления выплавки ФСА из высокозольных разновидностей угля группой исследователей Химико-Металлургического института в 1998 г. были инициированы испытания по выплавке ферросиликоалюминия из высокозольных углей Экибастузского угольного бассейна [6].

Испытания проводились в условиях завода «ФСА» (г. Экибастуз) в электропечи мощностью 1200 кВА. Отличием данной технологии от ранее проведенных известных испытаний было полное исключение из состава шихты кокса, а также поддержание четкого баланса углерода в составе шихты. Новый подход к технологии выплавки ФСА из высокозольных углей был реализован на основе целого комплекса теоретических исследований диаграмм состояния системы Fe-Al-Si-O-C. В совокупности это позволило разработать и освоить в промышленном масштабе новую эффективную технологию выплавки ФСА различного марочного состава из высокозольных углей [7, 8, 9].

Для выплавки ФСА применялись угли зольностью 50-58%, что при средних показателях 17% летучих компонентов угля и 5% влаги показывало содержание твердого углерода 20-28%, что было достаточным для восстановления зольной части угля. Для нейтрализации избытка углерода, при использовании относительно низкозольных углей зольностью 50-55%, производились добавки кварцита.

В зависимости от зольности угля и спроса потребителей производились в основном четыре марки ФСА – ФС45А15, ФС45А20, ФС55А15 и ФС55А20. Варьирование марочного состава сплава при выплавке производилась увеличением или уменьшением добавок стальной стружки.

Полное освоение технологии выплавки ФСА с использованием экибастузских высокозольных углей позволило расширить в дальнейшем производство ФСА с запуском еще двух электропечей мощностью 5,0 и 3,0 МВА. Было установлено, что технология выплавки сплава ФСА с использованием высокозольных углей достаточно легко управляемый процесс, а с учетом того, что такие высокозольные разновидности углей имеют низкую стоимость, то и достаточно экономически выгодный процесс.

Дополнительно в условиях завода ФСА (г. Экибастуз) были испытаны различные разновидности высокозольного угля разрезов «Богатырь» и «Сарыколь» (Экибастузский угольный бассейн), а также разреза «Борлы» (Карагандинский угольный бассейн) [10]. Высокозольный уголь разреза «Борлы» содержал до 0,01% фосфора, что позволило производить стандартные марки ФСА с содержанием фосфора менее 0,02%.

Проведенный сравнительный анализ электросопротивлений до температуры 1600°C показал более низкие значения удельной проводимости борлинского угля в отличие от экибастузских. При высоких температурах, вплоть до температуры размягчения – 1700°C борлинский высокозольный уголь сохраняет механическую прочность, оплавление происходит только при температуре выше 1750°C [11].

Также в условиях завода «ФСА» производились работы, связанные с оптимизацией технологии с подбором оптимальных сырьевых материалов и

электрических режимов выплавки сплава на существующих электропечах 1,2; 3,0 и 5,0 МВА [11, 12].

Помимо этого в рамках государственной программы по теме 02.04.04Т «Разработка технологических режимов и освоение производства комплексных сплавов на основе кремния и алюминия в руднотермических печах средней мощности», «Разработка и освоение технологии получения новых комплексных сплавов и лигатур, в том числе ферробор, ферротитан, ферросиликоалюминий с кальцием, барием, ванадием» были проведены многочисленные крупно-лабораторные испытания в электропечи мощностью 200 кВА. На основании этих испытаний были разработаны патенты, в частности на сплав «Казахстанский», где предложена технология выплавки ФСА с добавками поверхностно-активных компонентов – кальция и бария, с добавками легирующих компонентов – титана и ванадия [13, 14].

Суммарная производительность трех электропечей завода «ФСА» составила до 250 тонн сплава в месяц, это позволило полностью обеспечить ОАО «Испат-Кармет» - (в настоящее время АО «АрселорМиттал Темиртау») раскислителем при выплавке спокойных и низколегированных марок стали.

При выплавке сплава ФСА марки ФС45А15-20 наблюдалось растрескивание и дальнейшее рассыпание сплава за промежуток 3-10 суток. В связи с этим данная марка сплава, после наработки партии 10-20 тонн в срочном порядке отправлялась автотранспортом в АО «АрселорМиттал Темиртау», где без промедления использовалась для обработки стали. В то время основной причиной рассыпания сплава считалось наличие фосфора и избыток углерода в составе шихтовой смеси, однако исследования в этом направлении не были проведены.

Завод «ФСА» в городе Экибастуз производил сплав ферросиликоалюминий с 1999 по 2009 годы.

В 2013 году было освоено производство ферросиликоалюминия в условиях ТОО «KSP Steel» (г. Павлодар), ферросплавное производство которого представлено одной электропечью с установленной мощностью 8,0 МВА и двумя электропечами мощностью 21,0 МВА.

Первоначальная отработка технологии производилась в электропечи мощностью 8,0 МВА. Ванна электропечи разогревалась совместно с коксованием электродов по графику, рассчитанному на 5 суток и достижения токовой нагрузки до 40 кА. В качестве сырья использовался высокозольный уголь разреза «Сары-Адыр» зольностью 48-50%, кварцит и железная стружка. Состав смеси шихтовых материалов был рассчитан на получение ФСА марки ФС55А20, содержащего 50-55% кремния, 17,5-22,0% алюминия, железо – остальное [15]. Вывод электропечи на рабочий режим и стабилизация состава сплава произошло на третьи сутки после первого выпуска расплава из печи. Сплав содержал 52-56% кремния, 15-18% алюминия, железо остальное. Извлечение кремния и алюминия составило 75% и 77% соответственно. Содержание фосфора и серы не превышало значений 0,03% и 0,01%. Средняя мощность печи составила 3,8-4,0 МВт, производительность 8 т в сутки.

Удельный расход электроэнергии составил 10,7 МВт·ч/ т сплава для марки ФС55А20.

В дальнейшем был организован запуск одной из двух электропечей мощностью по 21 МВА также для выплавки ФСА. Активная мощность электропечи не превышала 14,5 МВт вследствие отсутствия установки компенсации реактивной мощности. В целом применительно к сплаву ФСА марки ФС55А15 производительность данной электропечи мощностью 21 МВА составила до 32 тонн в сутки. Выплавка сплава ФСА в условиях ТОО «KSP Steel» (г. Павлодар) производилась до 2015 года, затем ферросплавное производство завода было переведено на выплавку сплава ферросилиций.

Таким образом, можно утверждать, что в условиях Республики Казахстан была отработана и промышленно освоена новая технология выплавки ферросиликоалюминия различных марок с использованием в качестве сырья некондиционных высокозольных углей зольностью более 50%.

На данный момент (2019-2020 гг) сплав ФСА в Казахстане не выплавляется, завод «ФСА» (г. Экибастуз) законсервирован, ферросплавное производство ТОО «KSP Steel» переориентировано на выплавку ферросилиция.

1.2 Анализ современного состояния технологий использования комплексного сплава ферросиликоалюминий

1.2.1 Использование ФСА при обработке стали

В работе [1], сообщается, что были проведены промышленные испытания по обработке стали опытными сплавами ФСА25 и ФСА45 с содержанием 25% и 45% кремния и 4-5% алюминия. Сплавом ФСА25 испытания по обработке стали проводили на Серовском металлургическом заводе и на Нижнетагильском металлургическом комбинате.

Сравнение проводили на стали, выплавленной с предварительным раскислением в печи ферросилицием марки ФС25. Добавки ФСА25 производили из расчета получения 0,2% кремния на всех марках стали.

Было установлено, что применение ФСА25 взамен ФС25 при предварительном раскислении не вызывает изменение состава готового металла. При этом отмечено снижение колебания содержания углерода в составе стали, что является одним из положительных эффектов ферросиликоалюминия.

При обработке ферросиликоалюминием легированных сталей марок 40Х и 45Х также отмечено снижение колебания по содержанию углерода и обеспечивается более стабильный химический состав в готовой стали, но нет данных о полезном использовании или кремния и алюминия. Это возможно связано с тем, что в сплаве марки ФСА25 и ФСА45 низкое содержание алюминия.

Механические свойства металла опытных плавок соответствовали предъявляемым требованиям и не отличались от свойств обычной стали, раскисленной ферросилицием марки ФС25.

Испытания по обработке стали сплавом ФСА45 в условиях Челябинского трубопрокатного завода проводили на заготовках трубной стали марок 20-45,

выплавляемой в 120-тонных основных мартеновских печах работающие скрап-рудным процессом [1]. На 10 плавках ФСА45 вводили в ковш и печь, а на 150 плавках – только в печь. Присадка ФСА45 производилась совместно с ферромарганцем. Металлический алюминий вводили в ковш с учетом алюминия в составе ФСА45. Отмечено, что использование ФСА45 при окончательном раскислении приводило к затруднениям при разливке вследствие затягивания стакана ковша. При применении ФСА45 для предварительного раскисления наблюдалось более быстрое снижение кипения стали и на более длительное время, в отличие от использования традиционного ферросилиция марки ФС45.

Опытные испытания с применением ФСА45 были проведены на Серовском металлургическом заводе в основных 185-тонных мартеновских печах при 14 плавках углеродистой стали и 18 плавках легированной (35X-45X) стали. ФСА45 использовался при предварительном и окончательном раскислении. Угар кремния при выплавке опытной углеродистой стали снизился на 7%, в отличие от использования ФС45. Проведенные опытные плавки показали, что применение ФСА45 обеспечивает глубокое раскисление стали, снижает угар кремния (26% против 31%) на углеродистых и хрома (17,8 против 20,5%) на легированных марках стали. Снизились колебания по угару хрома (14-20% против 11-27%), что позволило снизить расход феррохрома на 5-7%. При введении ФСА45 в ковш со сталью снизился расход чушкового алюминия. Отмечено, что ферросиликоалюминий марки ФСА45 экономически целесообразнее, чем сплав ФСА25.

Испытания по выплавке сплава ферросиликоалюминий с использованием углистого сырья, в частности высокозольного угля, проводились несколькими группами исследователей.

Исследования по технологии обработки стали ферросиликоалюминием были начаты в 1997 году [16, 17].

В 1999 году в ОАО «Испат-Кармет» (в данное время АО «АрселорМиттал Темиртау») были проведены испытания по обработке стали марки ЗСП, выплавляемой в конвертере емкостью 300 тонн, сплавом ферросиликоалюминий марки ФС55А20, выплавленного на заводе «ФСА» (г. Экибастуз). Было проведено четыре опытных плавки стали марки ЗСП с обработкой ее ФСА [18].

На опытных плавках ФСА полностью заменил ферросилиций марки ФС65 и более половины традиционно применяемого вторичного алюминия марки АВ90. Установлено, что полная замена ферросилиция и части алюминия на сплав ФСА позволила получить опытную сталь со сходными характеристиками, как и при традиционном способе раскисления. При сходных параметрах химического состава стали, пределов прочности, текучести и относительного удлинения отмечается повышение показателей по ударной вязкости, что вызвано снижением и благоприятным составом остаточных неметаллических включений.

Сравнительный анализ испытаний показал, что применение ФСА позволяет снизить стоимость раскисления стали марки З СП на 0,811\$/т и

несколько повысить показатели по ударной вязкости горячекатаного металла. В соответствии с результатами испытаний было рекомендовано использование ФСА для обработки всей номенклатуры низколегированной стали в условиях ОАО «Испат-Кармет» [18].

С 06 по 28 апреля 1999 года в условиях фасонно-литейного цеха ОАО «Испат-Кармет» была проведена серия опытных плавов электростали с использованием ФСА с 57-60% Si и 18-20% Al, выплавленного на заводе «ФСА» (г. Экибастуз). Всего было проведено 84 плавки с применением ФСА и 49 сравнительных плавов по действующей и традиционной технологии с использованием ферросилиция марки ФС65 и вторичного алюминия марки АВ87. За время опытной кампании с применением ФСА выплавлено 588,6 т стали при расходе 5,19 т ФСА или 8,83 кг на 1 тонну стали [19].

Среднее содержание Al в опытных плавках, как и в сравнительных, составило 0,029%. Содержание кремния в опытных плавках увеличилось на 0,01%, а содержание серы снизилось до 0,019% против 0,020%.

Концентрация фосфора было практически одинаковым – в среднем 0,018%. Концентрация марганца в опытных плавках увеличилась с 0,60% до 0,65% при одинаковом расходе ферросиликомарганца марки ФСМн17 5,5 кг/т, что указывало на высокую раскислительную способность ФСА.

На момент времени апрель 1999 года в условиях ОАО «Испат-Кармет» стоимость ферросилиция марки ФС65 составила - 504\$, ФСА - 516\$, АВ87 - 1080\$. С учетом этих цен на раскислители экономический эффект при использовании 1 тонны ФСА составил 161,9\$ [19].

На основании положительных результатов испытаний по использованию ФСА при обработке стали ОАО «Испат-Кармет» полностью перешел на применение ФСА с исключением использования ферросилиция. В условиях ОАО «Испат-Кармет» (в данное время АО «АрселорМиттал Темиртау») ФСА применялся для обработки стали в течение 1999-2005 годов.

Ферросиликоалюминий, содержащий 55,1% Si, 20,13% Al, 0,004 S и 0,04% P в количестве 20 тонн был использован при испытаниях по обработке стали в условиях металлургического завода «Cholakoglu metalurgi INC» (г. Измит, Турция). Испытания проводились в электропечи ДСП емкостью 250 тонн «Simens-FAI-Fuks» при обработке 30 плавов стали типа А400, Ф500, Gr40, GR50. Использование ФСА позволило полностью заменить ферросилиций марки ФС65 (6,6 кг/т стали) и Al (0,3 кг/т стали). Дополнительно было сокращены добавки ферросиликомарганца (на 1,6 кг/т стали). При этом остаточное количество кислорода после раскисления ФСА было ниже, чем при использовании ФС65 и Al на 100-120 ppm. Активность кислорода перед разливкой была не более 0,5 ppm [20].

С целью изучения влияния замены ферросилиция марки ФС65 и металлического алюминия на ферросиликоалюминий (ФСА) марок ФС55А10 и ФС45А15 при обработке различных марок стали были проведены опытные испытания в условиях ЗАО «Омутнинский металлургический завод» (г. Омутни, Кировская область), ЗАО «Механоремонтный комплекс» (г. Магнитогорск).

Результаты испытаний по обработке мартеновской стали ФСА, проведенные в ЗАО «ОМЗ», показали значительное улучшение качественных характеристик [21]. Среднее значение окисленности стали при обработке ФСА составило 27,18 ppm против 40,4-55,5 ppm по традиционному способу раскисления. Усвоение алюминия и кремния составило 8,92% и 43,22% соответственно. Использование ФСА позволило полностью исключить применение металлического алюминия при раскислении. Полученная стальная продукция по результатам исследования макроструктуры показала снижение величины ликвационных полос и трещин с 1,25 до 0,87 баллов. При этом максимальное значение по этому показателю снизилось с 3,5 до 2,0 балла. Коэффициент угловых ликвационных полос и трещин снизился с 0,19 до 0,04 балла.

По количеству неметаллических включений (НВ) отмечено значительное их снижение почти в два раза. Остаточные НВ в основном представлены окисульфидами и силикатами размером до 0,01-0,02 мм благоприятного глобулярного характера, тогда как при традиционном способе раскисления в стали в значительных количествах присутствуют относительно крупные включения силикатов и строчечный корунд.

При обработке стали ФСА произошло значительное снижение количества и размера подкорковых пузырей на пробах темплетов непрерывно литой заготовки. Количество темплетов без подкорковых пузырей увеличилось с 15,7% до 36,5%. В темплетах, содержащих остаточные пузыри произошло уменьшение их диаметра с 5 до 0,5-1,0 мм. Прокат из стали обработанной ферросиликоалюминием по значениям брака по качеству поверхности снизился на 50% [21].

Использование ФСА марки ФС45А15 взамен ферросилиция марки ФС65 и металлического алюминия в условиях ЗАО «МРК» показало также значительное улучшение качественных характеристик готовой металлопродукции.

Выплавка стали производилась в типовых дуговых электропечах ДСП-6 и ДСП-25. Изучались сравнительные показатели коэффициента окисленности стали после раскисления опытным сплавом, макроструктуры и качества поверхности стальных заготовок, природа и распределение неметаллических включений в отличие от традиционной схемы раскисления ферросилицием и алюминием [22].

Увеличилось среднее значение полезного использования кремния с 44-55% до 77-83%. Снизился коэффициент вязкости печного шлака, а также расход извести на 10-30% по сравнению с текущей технологией. Применение ФСА позволило снизить расход чушкового алюминия марки АВ87 при ковшевом раскислении на 0,2-0,3 кг на тонну стали [22].

Полученные результаты качественных характеристик опытной стальной металлопродукции обработанной новым комплексным сплавом ФСА однозначно показывают на необходимость его массового использования при производстве рядовых и низколегированных марок стали. Целесообразность применения ФСА продиктовано, прежде всего, двумя факторами - это

значительное улучшение качественных характеристик стали и относительно низкая стоимость опытного комплексного ферросплава.

1.2.2 Использование ФСА для металлотермической выплавки сплавов

Одним из перспективных направлений использования сплава ФСА является его применение для металлотермической выплавки рафинированных марок феррохрома (средне- и низкоуглеродистые марки) по ГОСТ 4757-91.

Возможность использования ФСА взамен традиционно используемого ферросиликохрома марки ФХС48 по ГОСТ 11861-91 ($Si \geq 45\%$, $Cr \geq 35\%$, $C \leq 0,1\%$, $P \leq 0,04\%$) при выплавке среднеуглеродистого феррохрома марки ФХ100 и ФХ200 ($Cr \geq 65\%$, $C = 1-4\%$, $P = 0,03-0,05\%$) были проверены в лабораторных и крупно-лабораторных испытаниях в электропечи мощностью 100 кВА [23-26].

Для металлотермической выплавки желательное использование ФСА с содержанием кремния более 55% и алюминия не менее 15%, в частности перспективным будет использование ФСА марки ФС65А15-20 с содержанием кремния не менее 60% и алюминия 15-22,5%.

В ходе экспериментальных исследований при выплавке среднеуглеродистого феррохрома было отмечено, что имеется возможность снижения добавок извести на 40%. Кроме этого, снижение присадок извести уменьшает кратность шлака до значений 2,5-2,8 единиц в отличие существующей 3,0 – 4,0. Соответственно снижаются потери хрома со шлаком и в виде корольков, а также расход электроэнергии. Расчет экономической эффективности замены передельного ферросиликохрома на ферросиликоалюминий составляет по разным оценкам не менее 200-400\$ на 1 тонну феррохрома с содержанием не менее 65% хрома и 1,5-4,0% углерода.

Еще одной особенностью выплавки рафинированного феррохрома с использованием ФСА является, то, что образующийся шлак не склонен к рассыпанию, тогда как образующийся шлак по традиционной технологии рассыпается в тонкодисперсных порошок. Причиной рассыпания шлака является наличие в нем двухкальциевого силиката, который при остывании претерпевает полиморфное превращение $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 \rightarrow \gamma\text{-}\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ с увеличением объема на 10% образующейся новой фазы. При использовании ФСА конечные шлаки обогащаются глиноземом и при снижении соотношения CaO/SiO_2 (основности) образуются соединения мелилитового типа с геленитовой структурной составляющей, устойчивые к силикатному распаду.

Технология производства рафинированного феррохрома с применением в качестве восстановителя ФСА по сравнению со стандартной технологией обладает следующими преимуществами:

- сокращение количества флюсующей добавки (извести) более чем на 40% и уменьшение кратности шлака;
- повышение извлечения хрома в металл и получение стабильных не рассыпающихся шлаков;
- сокращение длительности плавки и расхода электроэнергии на 20%.

Сдерживающим фактом для широкомасштабного применения ферросиликоалюминия при выплавке рафинированных марок феррохрома является относительно высокое содержание углерода в составе ФСА, которое варьируется в зависимости от марки значениями 0,15-0,35%. Тогда как в ферросиликохроме марок ФХС40, ФХС48 содержание углерода по ГОСТ11861-91 регламентируется значениями не более 0,2-0,1%.

Необходимо отметить, что в условиях заводов «ФСА» (ТОО «АиК», г. Экибастуз) и ферросплавного производства ТОО «KSP Steel» разливка сплава ФСА осуществлялась из печи непосредственно в футерованные изложницы. То есть стандартная разливка в приемные ковши с оттаиванием расплава не производилась. Как известно оттаивание расплава высококремнистых сплавов, в частности ферросилиция, производится для снижения его температуры до приемлемых 1400-1450°C, что снижает износ чугунных или стальных изложниц, а также способствует всплыванию частиц шлака и твердых частиц карбида кремния.

При разливке расплава из печи непосредственно в футерованные изложницы твердые частицы карбида кремния увлекаются металлическим расплавом и кристаллизуются на поверхности слитка. Это было отмечено для ферросилиция марки ФС75, разлитого также непосредственно в изложницу и где содержание углерода в составе этого сплава составило в верхней части слитка 0,08-0,13%, а в средней и нижней части не более 0,03-0,04%.

При традиционном выпуске ферросилиция в ковш создаются условия для всплывания карбида кремния совместно с частицами шлака. Поэтому содержание углерода в ферросилиции марок ФС65 и ФС75 не превышает 0,1% по ГОСТ 1415-93.

Возможно, при использовании ковшевой разливки будет происходить всплытие карбида кремния и в целом содержание углерода в составе ФСА сократится до приемлемых значений - не более 0,1%.

Таким образом, направление использования ФСА для металлургической выплавки рафинированных марок феррохрома, ферромарганца и других сплавов на данный момент находится на уровне лабораторных и крупно-лабораторных испытаний. Установленная экономическая эффективность от применения сплава ФСА имеет высокую перспективу переноса этой технологии в промышленное производство.

1.3 Постановка задач исследования

Анализ литературных данных и проведенный обзор состояния технологии использования сплава ферросиликоалюминий показал на его высокую эффективность при обработке спокойных и низколегированных марок стали. Испытаниями на лабораторном и крупно-лабораторном уровне установлена принципиальная возможность замены высококремнистых сплавов и металлического алюминия на ФСА при металлургической выплавке среднеуглеродистых марок феррохрома.

Установлена достаточно высокая технологичность процесса выплавки сплава ФСА из высокозольных углей разрезов «Богатырь» и «Сарыколь»

Экибастузского угольного бассейна в условиях завода «ФСА» (ТОО «АиК», г. Экибастуз). В условиях ферросплавного производства ТОО «KSP Steel» промышленно освоена технология выплавки ФСА из высокозольных разновидностей угля разреза «Сары-Адыр» Тениз-Коржункольского угольного бассейна. При крупно-лабораторных испытаниях в условиях ХМИ им. Ж. Абишева получены положительные результаты при выплавке ФСА из высокозольных углей разреза «Борлы» Карагандинский угольный бассейн.

В настоящей работе проведено исследование свойств высокозольных разновидностей угля разреза «Куу-Чекинский» Карагандинского угольного бассейна, а также металлургическая оценка при выплавке ФСА.

Данный угольный разрез является интересным с точки зрения того, что его угли имеют подходящий химический состав золы и близкое расположение к запланированному к строительству завода комплексных сплавов (ТОО «КЗКС»).

На основании этого были поставлены следующие задачи:

- исследовать сравнительные физико-химические и электрофизические свойства высокозольных разновидностей куу-чекинского угля и составы образующихся фаз в объеме угля в температурном интервале 750-1650°C;
- уточнить возможный механизм и начало восстановительных реакций оксидов кремния и алюминия при выплавке сплава ФСА;
- определить возможный механизм рассыпания сплава ФСА отдельных составов на основе термодинамически-диаграммного анализа системы Fe-Al-Si;
- отработать технологические режимы выплавки ФСА высоких марок (ФС65А10 и ФС65А15) из куу-чекинских углей;
- проведением лабораторных исследований и промышленных испытаний установить возможность использования сплава ФСА для обработки легированных марок стали Cr40 и 30CrNi₂Mo.

2 АНАЛИЗ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ДЛЯ ВЫПЛАВКИ ФЕРРОСИЛИКОАЛЮМИНИЯ. КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УГОЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ «КУУ-ЧЕКИНСКОЕ»

2.1 Общие сведения об угольном месторождении «Куу-Чекинское»

Месторождение «Куу-Чекинское» расположено в 55 км от г. Караганды и связано с железнодорожной линией с магистралью Алматы-Астана. Площадь развития продуктивных осадков представляет собой котловину - площадью около 100 км². Первая заявка на месторождении была сделана горным инженером Гофманом в 1889 году. Первоначальные незначительные разведочные работы были проведены в 1893-1895 годах горнопромышленниками Розенбаумом и Деровым, а также геологом А.А. Краснопольским, которым были определены основные очертания месторождения.

В советское время геологическая съемка и более детальная оценка месторождения проводились в 1936-1954 годах с выявлением 10 угольных пластов в количестве до 150 млн. тонн по категориям А+В+С₁. Освоение этого угольного месторождения со строительством крупного карьера началось в 1963-1965 г. При переоценке запасов в 1968 г балансовые запасы угля были утверждены в сумме 176 млн. т и забалансовые – 501 млн. т [27].

Каменноугольная система месторождения в основном приурочена к угленосной Карагандинской и Ашлярикской свите.

Угольное месторождение «Куу-Чекинское» имеет угленосные отложения мощностью 800 м, и по аналогии с Карагандинским угольным бассейном расчленяется на ашлярикскую и карагандинскую свиты. Верхняя часть ашлярикской свиты состоит из восьми угольных пластов, из которых пять (а₇, а₅, а₃, а₂ и а₁) имеют рабочую мощность 0,7-15,0 м (в среднем 2,1-4,4 м). Карагандинская свита также содержит пять рабочих угольных пластов мощностью 1,3-26,0 м.

Угли месторождения гумусовые, каменные, высокозольные 30-44%, труднообогатимые, малосернистые и среднефосфористые. То есть угли относятся к энергетическим, и на большей части площади пригодны к открытой разработке до глубины 250 м с коэффициентом вскрыши от 3,5 до 6-7 м³/т.

Исследование северо-восточной части месторождения «Куу-Чекинское», выделенное для разработки ТОО «Карагандинский завод комплексных сплавов», показало, что [28]:

- угольные пласты и частично вскрышные высокозольные пласты (зольностью более 55%) и будут являться непосредственным сырьем для выплавки ферросиликоалюминия (ФСА);

- установлено, что между угольными пластами находятся выдержанные породные пласты, которые также содержат углерод 15-25%. Данные породные пласты в силу своей высокой зольности не пригодны для сжигания и вывозятся на отвалы. Вот именно эти породные пласты в смеси с углем в определенном соотношении позволяют выплавлять ту или иную марку ферросиликалЮминия;

- отмечается, что отличительной чертой углей и углепородных пластов является постоянство химического состава зольной части – 30-35% оксида алюминия и 55-60% диоксида кремния. Количество других оксидов является минимальным. Поэтому углистое сырье разреза «Куу-Чекинское» в полной мере по составу отвечает требованиям для выплавки ФСА.

- при добыче 1 млн. тонн угля дополнительно будет извлекаться такое же количество углепородных качественных слоев. Причем извлечение как, угля, так и углепородных слоев может происходить одновременно при работе отдельными уступами по высоте карьера;

- сырье для выплавки ФСА – непосредственно уголь и углеродсодержащая высокозольная порода может подготавливаться методом дробления и сортировки с получением рабочей фракции 10-100 мм непосредственно на территории месторождения. Причем желательно при подготовке не смешивать уголь и высокозольную часть;

- непосредственное смешение угля и высокозольной породы может быть осуществлено после суточных дозаторов перед выплавкой ФСА в различных пропорциях в зависимости от необходимости выплавки той или иной марки ФСА. Для выплавки сплава с содержанием алюминия более 20% в составе шихты будет превалировать высокозольная порода, и, наоборот, для получения сплава с содержанием кремния более 60% в составе шихты будет увеличиваться содержание угля.

- качество углей – средней категории, теплота сгорания на горючую массу 8,5 тыс. ккал/кг. Угли могут быть использованы как энергетическое топливо. Также может быть реализован проект полной переработки угля с получением органических соединений, полимерных пластиков, электроэнергии, полукокса и т.д.;

Преимуществом сырья для выплавки ФСА из этого месторождения перед конкурентами могут быть возможность открытой его разработки, что существенно снизит себестоимость, а также наиболее близкое расположение от территории завода ТОО «КЗКС», в отличие от угольного разреза «Борлы» или Экибастузского угольного бассейна.

Основными требованиями к углистому сырью, используемого для выплавки комплексного сплава ферросиликоалюминий являются – достаточность углерода для прохождения восстановительных процессов, содержание в зольной части суммы оксидов кремния и алюминия не менее 90% и низкое содержание плавких компонентов (СаО, MgO) и фосфора.

Углистое сырье угольного месторождения «Куу-Чекинское» не исследовалось в качестве сырья для выплавки ФСА, поэтому это направление является интересным и актуальным.

Оценка запасов угля по данным 1968 года составляет 176 млн. тонн балансовых и 501 млн. тонн забалансовых запасов [27].

Стратиграфия отложений месторождения «Куу-Чекинское» подразделены на три свиты – аккудукская, ашлярикская и карагандинская. Продуктивными являются верхняя карагандинская свита и нижележащая ашлярикская свита.

Нижняя часть ашлярикской свиты безугольная, верхняя угленосная мощностью до 200 метров сложена темно-серыми мелкозернистыми песчаниками, алевролитами и аргиллитами. Угольная часть представлена восемью угольными пластами $a_7 - a_1$ (снизу-вверх).

Карагандинская свита представлена нижней подсвитой мощностью 180 метров и содержит основные промышленные угольные пласты, разделенные темно-серыми песчаниками и алевролитами. Аргиллиты встречаются редко и приурочены к кровле и почве угольных пластов.

Угли месторождения относятся к каменным, гумусовым разновидностям со значительной степенью минерализации. В зольной части преобладают каолинит и другие разновидности глинистых веществ. В незначительных количествах содержатся кальцит и сидерит. Отдельные минералы, такие как зерна кварца, пирит, минералы группы анатаз-брукита составляют не более 1% от общей массы золы.

Угли месторождения практически сходны по составу. Отмечается сходность состава зольной части углей со средней зольностью 30-40%, так и с зольностью 45% и более. Содержание общей серы в углях 0,34-1,0%, в частности сульфидной серы не более 0,01%. Содержание фосфора относительно низкое и колеблется от 0,01% до 0,04%.

Угли характеризуются относительно повышенным содержанием летучих компонентов – 22-24%, что характерно для углей товарного качества зольностью 43-47%. С увеличением зольности количество летучих компонентов монотонно снижается до 18-20% [28].

В соответствии с расчетными данными для выплавки ферросиликоалюминия с содержанием алюминия не менее 15% требуются высокозольные угли с содержанием оксида алюминия не менее 28%. При этом соотношение минеральной части к углероду должно быть не более 2 в расчете на сухую массу. В таблице 1 представлены химические составы золы углей, характерные для пластов карагандинской и ашлярикской свиты по данным [27].

Таблица 1 – Химический состав золы углей

Пласты	Химический состав золы, %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅
$k_1 - k_{10}$	60-65	26-31	2,5-4,5	0,6-2,0	0,5-1,0	0,7-1,0	0,01-0,04
$a_1 - a_7$	54-60	28-34	2,5-5,0	1,0-4,0	0,5-1,5	0,8-1,2	0,01-0,04

Точечные пробы высокозольного угля для проведения физико-химических исследований были отобраны с действующего карьера в центральной части месторождения, разрабатываемого ТОО «Корпорация Казахмыс». В частности с уступов северо-восточной части, примыкающего к участку, выделенного для разработки ТОО «КЗКС». Пробы отбирались в соответствии с ГОСТ 10742-71 для проведения исследований и лабораторного анализа. Определение технического состава отобранных проб углей, т.е. содержания влаги, летучих компонентов и золы проводился по ГОСТ 27314-91,

ГОСТ 6382-2001 и ГОСТ 11022-95. Химический состав золы определялся на основании ускоренных химических методов определения элементов по методике НСАМ №138-х.

В таблицах 2 и 3 представлены результаты технического состава и химического анализа зольной части куу-чекинских углей товарной и высокозольной разновидности, отобранных с действующего карьера в центральной части месторождения. Также приведен химический состав высокозольной разновидности угля, отобранный с выхода поверхностного слоя северо-восточной части месторождения.

Таблица 2 – Технический состав проб куу-чекинских углей

№ п/п	Наименование угля	Технический состав, %			
		A ^c	V ^c	W	C
1	Товарный уголь центральной части	35,12	20,80	2,46	44,08
2	Высокозольный уголь центральной части	52,42	18,72	2,05	28,86
3	Высокозольный уголь северо-восточной части	56,05	11,43	1,03	32,52

Таблица 3 – Химический состав золы куу-чекинских углей

№ п/п	Химический состав золы, %							
	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	MgO	TiO ₂
1	0,217	64,7	29,0	2,65	0,039	1,50	0,56	1,32
2	0,03	63,01	32,42	2,15	0,028	1,23	0,31	0,57
3	0,08	70,14	19,18	5,51	0,056	0,86	2,51	0,44

Как видно из данных таблиц 2 и 3 состав золы углей товарного сорта и высокозольных разновидностей практически сходен. Отмечается относительно пониженное содержание летучих компонентов (11,43%), оксида алюминия (19,2%) и повышенное содержание диоксида кремния (70,14%) для пробы угля, отобранного с выхода углепородного слоя на поверхность в северо-восточной части месторождения, которое еще не разрабатывалось. Это объясняется наличием в углепородном слое включений песчаника и выветриванием летучей части угля. В целом при разработке северо-восточной части месторождения в нижних пластах угля содержание Al₂O₃ и SiO₂ в зольной части углей должно стабилизироваться по аналогии с центральной частью месторождения.

При среднем содержании летучих компонентов около 18% и влажности до 4% зольность используемого углистого сырья не должна быть менее 52% (на сухую массу) при выплавке сплава с содержанием кремния 55-58% и алюминия 15%. Для выплавки сплава с содержанием 52-55% кремния и не менее 17,5% алюминия потребуется углистое сырье зольностью не менее 54% (на сухую массу) при вышеназванных прочих условиях.

Соответственно представленные зависимости будут адекватными только в случае нормального хода процесса выплавки ферросиликоалюминия и извлечении кремния и алюминия не менее 80% и 77% соответственно.

На рисунке 1 представлен стратиграфический разрез ашлярикской свиты, где отмечены расположение и мощности угольных пластов. Отмечается наличие пластов высокозольных углей и углистых аргиллитов, являющихся потенциальным сырьем для выплавки ферросиликоалюминия. В частности повышенное содержание высокозольного углистого сырья залегает в верхних пластах a_1 и a_2 ашлярикской свиты. Общая фактическая угленосность данной свиты составляет 14,7 млн. т/км². Это показывает на достаточность запасов углистого сырья, пригодного для выплавки марочных сортов ферросиликоалюминия на месторождении «Куу-Чекинское».

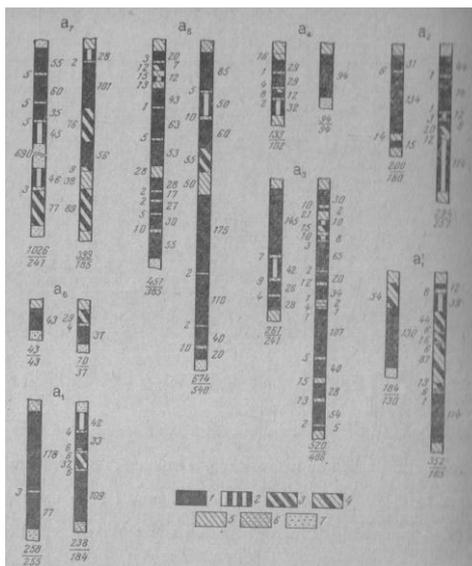


Рисунок 1 – Строение угольных пластов ашлярикской свиты месторождения «Куу-Чекинское» (числитель – общая мощность пласта, знаменатель – мощность угольной массы, см):

1- уголь, 2- уголь зольный ($A^c = 45-50\%$), 3 – углистые аргиллиты, 4 – слабоуглистые аргиллиты, 5 – аргиллиты, 6 – алевролиты, 7 – песчаники, [27]

Таким образом, проведенный анализ угольного месторождения «Куу-Чекинское» показал на достаточность запасов высокозольных разновидностей углей, имеющих требуемые физические свойства и химический состав, что наряду с близостью расположения к площадке Карагандинского завода комплексных сплавов характеризует их как потенциальное сырье для выплавки ферросиликоалюминия.

2.2 Исследование физико-химических свойств углей месторождения «Куу-Чекинское»

Высокозольный уголь разреза «Куу-Чекинское» в техническом составе содержит минеральную часть, углистую массу, летучие компоненты и влагу. В минеральной части содержатся оксиды кремния и алюминия в виде соединения – каолинит, карбонат железа (сидерит) и незначительное количество соединений кальция, магния, титана и фосфора.

Для исследований применялся уголь разреза «Куу-Чекинский» зольностью – 56,05%, содержание летучих компонентов на общую массу – 11,43%, влага – 1,03%. Соответственно содержание твердого углерода – 31,49% на общую массу. Состав золы: SiO_2 – 70,14%; Al_2O_3 – 19,18%; CaO – 0,86%; MgO – 2,51%; Fe_2O_3 – 5,51%; TiO_2 – 0,44%; P_2O_5 – 0,056%.

Необходимо отметить, что данная проба угля в виде единого крупного куска была отобрана с поверхностного угленосного слоя. Отмечается повышенное содержание диоксида кремния и пониженное содержание оксида алюминия на фоне повышенных содержаний оксида железа и оксида магния. То есть в поверхностном слое предполагаемого к разработке угольного разреза отмечаются наличие песчаников.

Одним из важных физических свойств высокозольных углей, используемых для выплавки ФСА является температура плавления золы. Температура плавления минеральной части является одним из факторов увеличения тугоплавкости шихты в целом и зависит от количества шлакообразующих соединений кальция, магния и железа в ее составе. Плавкость золы опытного угля определяли по ГОСТ 2057-94. Определение истинной и кажущейся плотности, а также пористости производили по ГОСТ 2160-92.

В таблице 4 представлены физические свойства высокозольных углей различных угольных разрезов по данным [29], а также свойства куу-чекинского угля, определенных нами. Как видно из данных таблицы 4 физические свойства куу-чекинского угля сходны с экибастузскими и борлинскими углями по показателям тугоплавкости золы, плотности и пористости.

Таблица 4 – Сравнительные физические свойства углистого сырья

№ п/п	Наименование материала	Температура начала размягчения золы, °С	Температура плавления золы, °С	Объемный и удельный вес материалов, г/см		Пористость, %
				кажущийся	истинный	
1	Углистая порода разрез «Богатырь» (А=54-63%)	>1450	>1550	1,7	1,8	6
3	Углистая порода разрез «Борлы» (А=58-65%)	>1500	>1650	2,1	2,3	9
4	Углистая порода разрез «Сарыадыр» (А=50-63%)	>1500	>1650	1,4	1,8	22
5	Высокозольный уголь разрез «Куу-чекинский» (А=48-57)	>1500	>1600	1,5-1,6	1,65-1,75	10-13

Опытные образцы высокозольного угля были подвергнуты термогравиметрическому анализу для определения основных эффектов фазовых переходов при изменении составляющих частей угля и убыли массы при нагревании с определенной скоростью.

Для сравнения фазовых эффектов опытного куу-чекинского угля с высокозольными углями, которые ранее были с успехом применены для выплавки ферросиликоалюминия на рисунках 2, 3 и 4 представлены дериватограммы углей разрезов «Борлы» (Карагандинский угольный бассейн), «Сары-Адыр» (Тенгиз-Коржынкольский угольный бассейн) и «Богатырь» (Экибастузский угольный бассейн) по данным работы [29].

Дифференциально-термический анализ проб высокозольных углей разрезов «Богатырь», «Борлы» и «Сарыадыр» проводился на дериватографе Q = 1500 D до температуры 1500°C. Скорость нагрева образцов составляла – 10 °С/мин, скорость протяжки ленты – 2,5 мм/мин.

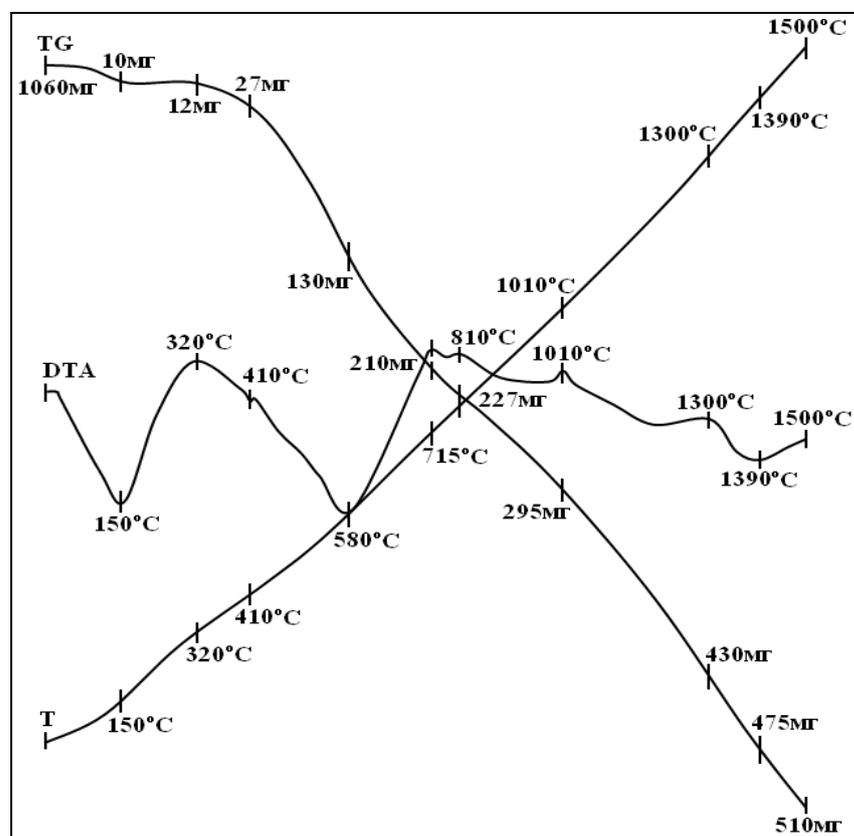


Рисунок 2 – Дериватограмма высокозольного угля разреза «Богатырь» (A=56%; V=16%; W=0,12; S=0,12%) из работы [2]

По данным [29] при 100-200°C происходит эндотермический эффект, связанный с удалением свободной влаги и диссоциации гидроксидов железа ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$), характерный для всех проб углистых пород. Начиная с 240°C до 500°C происходит окисление углистого вещества, отмеченное экзотермическим эффектом. Параллельно происходят процессы удаления летучих компонентов. Эндотермический эффект при 580-590°C свидетельствует о разложении в

исследуемых образцах карбонатов, в частности сидерита и минералов каолиновой группы. Экзотермический эффект при температуре 715-810 и 1010°C у экибастузской, 850 и 1020 °C у сарыадырской и при 1010°C у борлинской углистых пород образование аморфной смеси Al_2O_3 и SiO_2 , муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и $\gamma-Al_2O_3$.

При температурах от 800°C и до 1000°C происходит завершение перестройки угольного вещества в сторону упорядочения структуры. Выявленный эффект при 1300°C для экибастузской и при 1370°C для борлинской углистых пород объясняется кристаллизацией α -кристобалита.

Экзотермический эффект при 1455°C выявленный для сарыадырской углистой породы и при 1500°C для борлинской и экибастузской углистых пород отвечает началу образования карбида кремния.

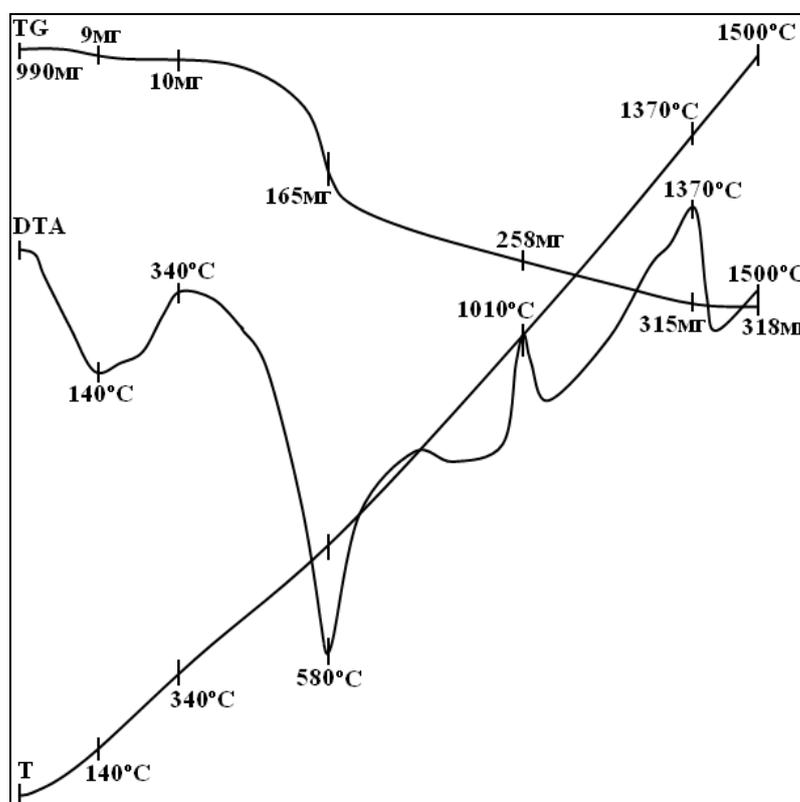


Рисунок 3 – Дериватограмма борлинского высокозольного угля (A=65,54%, V=14,83%, W=1,15%, S=0,19%) из работы [2]

Начиная от температурного интервала 500-590°C разложение каолинита в литературных источниках у различных исследователей эффекты трактуются по разному. По данным [30] при разложении каолинита должен быть экзотермический эффект при 980°C, характерный при кристаллизации $\gamma-Al_2O_3$.

По данным [31] разложение каолинита происходит в три этапа. На первом этапе в интервале температур 430-600°C происходит удаление двух молекул кристаллизационной воды и образование метакаолинита по реакции (1)



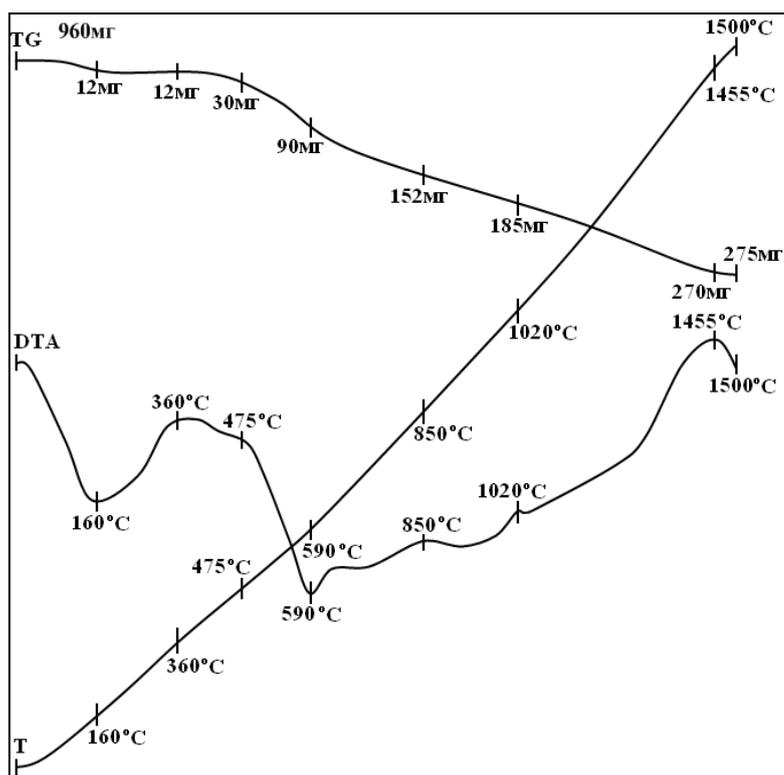
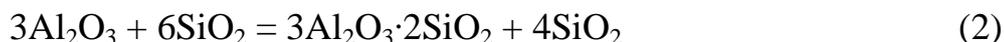


Рисунок 4 – Дериватограмма сарыадырского высокозольного угля (A=66,3%; V=14%; W=1,5; S=0,14%) из работы [2]

Далее следует превращение продуктов обезвоживания. Если продукт дегидратации метакаолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), то далее по данным [31] происходит его разложение на свободные аморфизированные оксиды SiO_2 , Al_2O_3 и превращение аморфного Al_2O_3 в γ - Al_2O_3 в интервале 900-960°C. И на третьем этапе, при температурах 1200-1300°C, из свободных оксидов происходит образование муллита и кристобалита по реакции (2).



По информации, представленной в источнике [32], возникшие противоречия у разных исследователей на процесс разложения каолинита касательно экзотермического эффекта при 900-1000°C носят не принципиальный характер. Проведенные исследования показывают, что при этих температурах с удалением воды структура обезвоженного каолинита остается пластинчатой с сохранением слоистого расположения оксидов кремния и алюминия. Поэтому ряд исследователей решили, что это новое соединение и дали ему название «метакаолинит». С другой стороны, в этом состоянии «метакаолинита» оксиды кремния и алюминия не имеют химической связи и их можно отдельно выщелачивать в растворе, как из механической смеси этих оксидов.

В целом в ходе эксперимента по данным работы [32] при обжиге каолинита в интервале 900-1000°C могут образовываться как муллит, так и γ -

Al_2O_3 . Образование и кристаллизация того, или иного соединения зависит от наличия примесей щёлочноземельных соединений. При добавке 2% магнезия при температуре 1000°C экзотермический эффект показывает на образование муллита. Без добавок магнезия при температуре 1000°C начинается кристаллизация γ - Al_2O_3 , а кристаллизация муллита происходит позднее.

В сообщении [33] показано, что так называемый «метакаолинит» при температурах выше 550°C представляет собой смесь аморфных оксидов кремния и алюминия. Процесс термического обжига каолинита характеризуется следующими превращениями [33]:

- при температуре около 500°C происходит эндотермическая реакция удаления кристаллизационной влаги и образуется аморфизированная смесь оксидов кремния и алюминия состава $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ (метакаолинит);

- при температуре 925°C слои метакаолинита сжимаются и образуют фазу шпинельного типа имеющего приближенный состав $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ с выделением кремнезема;

- в интервале температур 1050 - 1100°C структура шпинельного типа переходит в муллитовую фазу. Параллельно происходит выделение кремнезема в виде кристобаллита;

- в интервале 1200 - 1400°C продолжается развитие кристаллизации муллита и кристобаллита. Параметры кристаллической решетки муллита приближаются к составу $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. И исходя из непрерывности этих превращений предполагается, что муллит может появляться при 1050°C при быстром прохождении стадии шпинелеподобного состояния. При температуре 1100 - 1300°C муллит находится в стадии превращения, а при 1300°C его структура стабилизируется с приближением по составу к фазе $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и появлению четких пиков на рентгенограммах.

Результаты термографического исследования пробы опытного высокозольного угля разреза «Куу-Чекинское», проведенные нами, представлены на рисунке 5 [34].

Здесь также эндотермический эффект при 110°C указывает на удаление влаги из высокозольного угля.

При температуре 540°C эндотермический эффект соответствуют процессам разложения карбонатов железа, кальция и магнезия.

В соответствии с представленными выше литературными данными при 540°C может происходить удаление кристаллизационной воды из каолинита, характеризующийся разрушением кристаллической решетки каолинита. При этом происходит образование переходной фазы «метакаолинита» и фазы шпинели по следующей схеме: $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Необходимо отметить, что описанный в литературе экзотермический эффект для опытной пробы угля отсутствует. Наоборот на дериватограмме отмечается эндотермический эффект при 1110°C , который можно отнести к процессу разложения переходной фазы шпинели и выделению кремнезема.

Экзотермический эффект при 1280°C должен был указывать на начало образования муллита, но проведенный рентгенофазовый анализ образцов угля, прокаленных при 1300°C наличия муллита не выявил и показал только наличие

кварца. Поэтому экзотермический эффект можно связать только с перестройкой метакаолинита и дальнейшим разложением на свободные оксиды с выделением тепла по схеме: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \rightarrow Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 2SiO_2$ или на возможную перекристаллизацию SiO_2 по схеме – α -кварц \rightarrow α -кристобалит.

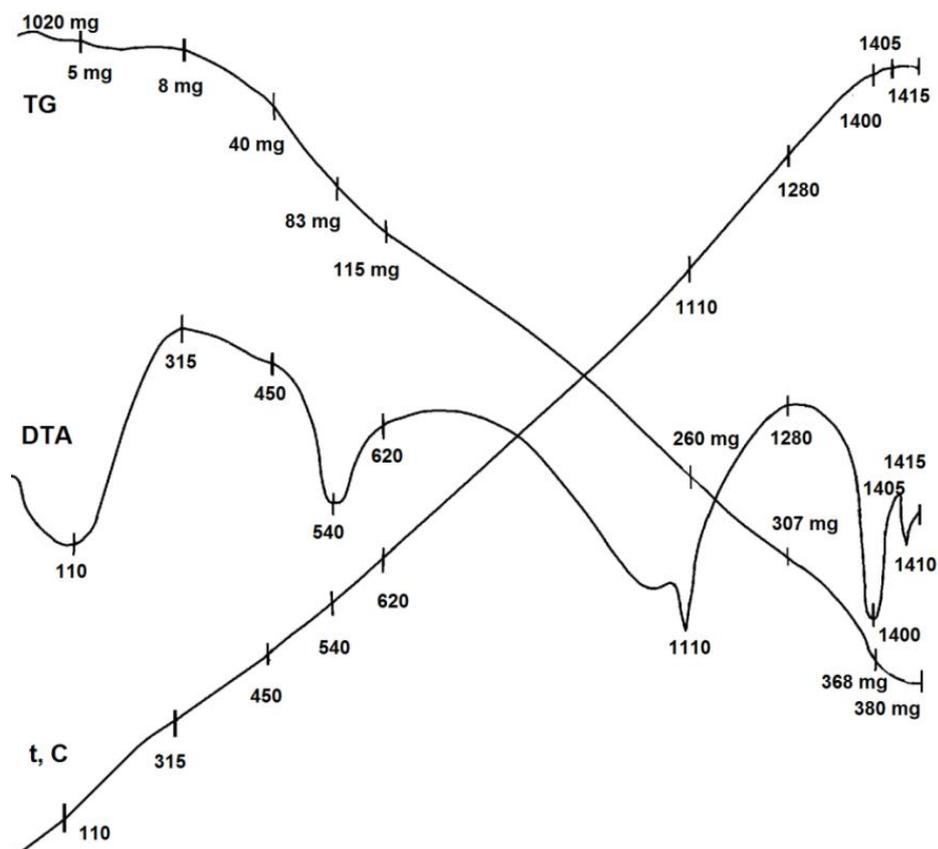


Рисунок 5 – Дериватограмма опытного высокозольного угля угольного разреза «Куу-Чекинское»

Эндотермический эффект при $1400^{\circ}C$ для опытной пробы высокозольного угля соответствует образованию карбида кремния (SiC).

Экзотермический эффект при $1405^{\circ}C$ характеризуют образование муллита ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$).

Правильность суждений образования карбида кремния и муллита доказывается проведенным рентгенофазовым анализом проб, прокаленных при $1480^{\circ}C$, где выявлено наличие только карбида кремния и муллита при отсутствии кремнезема. На основе этого образование муллита можно представить по следующей схеме (3) – это удаление влаги из каолинита, образование переходной метакаолинитовой фазы, образование муллита:



Необходимо отметить тот факт, что термогравиметрическому анализу подвергался высокозольный уголь, имеющий в составе углерод. В связи с этим

процессы деструкции каолинита и его перестройка могут существенно отличаться от данных, которые приводятся в литературных источниках для чистых от примесей глин и каолинитов. Также свою лепту вносит и окисление углерода угля, поскольку термографический анализ проводился в атмосфере воздуха. Поэтому некоторые эффекты на фоне окисления углерода могут быть незначительными, а другие усиливаться.

Проведенный термографический анализ исследуемого высокозольного угля разреза «Куу-Чекинское» показал, что в интервале температур 100-1480°C происходит выделение влаги, разложение карбонатов, разложение каолинита с образованием муллита и свободного кремнезема, который в интервале температур 1400-1500°C начинает газифицироваться и превращаться в карбид кремния. При этом реализация восстановления свободного кремнезема углеродом происходит диффузионным методом, когда испаряющиеся молекулы диоксида кремния взаимодействуют с атомами углерода.

Отличительной особенностью куу-чекинского угля является то, что он по характеристикам ближе к борлинскому углю по экзотермическому эффекту начала образования муллита 1400°C и 1370°C. Также в опытном угле более рано происходит образование карбида кремния (1405°C), тогда как образование SiC в сары-адырском, экибастузском и борлинских углях начинается при температурах 1455°C и 1500°C соответственно [35].

В целом эти различия принципиально не существенны и зависят от ряда факторов, в числе которых могут быть наличие и воздействие примесных компонентов, количество золы в составе угля и строение углистого вещества. Так, например, на дериватограмме сары-адырского угля процессы фазовых превращений в интервале температур 1000-1400°C (разложение метакаолинита, кристаллизация α -кварц \rightarrow α -кристобалит) практически не выражены вследствие одновременно происходящего окисления углерода.

Таким образом, термографический анализ опытного куу-чекинского высокозольного угля до температуры 1500°C показал, что фазовые превращения, происходящие в составе угля в той или иной степени аналогичны процессам, протекающим в высокозольных углях разрезов «Сары-Адыр», «Богатырь» и «Борлы». То есть выше температуры 1500°C в составе отдельно взятого куска угля могут быть только карбид кремния, муллит и свободный углерод.

2.3 Исследование удельного электросопротивления угля при изменении температуры

Выплавка сплава ферросиликоалюминий характеризуется большой энергоемкостью и высокой температурой необходимой для прохождения восстановительных реакций с образованием кремния и алюминия. Температура в реакционной зоне ванны электропечей находится в прямой зависимости от температуры плавления и электрического сопротивления шихтовых материалов. При этом определяющим является значения электрического сопротивления шихты в верхних горизонтах, оказывающее влияние на глубину

посадки электродов. Глубокая посадка электродов приводит к более высокой концентрации тепловой мощности в нижних горизонтах печи, стабилизирует ход процесса восстановления и уменьшает удельный расход электроэнергии.

Поэтому такие характеристики высокозольного угля сырья, как электросопротивление и спекаемость, являются также одними из важных свойств.

Название угля в виде «высокозольный уголь» предполагает, что у этого сырьевого материала, несомненно, электрическое сопротивление будет выше чем, например, у кокса или различных видов полукокса.

Но из сравнительной практики выплавки ферросилиция и ферросиликоалюминия следует, что при выплавке ФСА электрическое сопротивление ванны электропечи может быть ниже, чем при выплавке ферросилиция. Это связано с тем, что в составе шихты для выплавки ферросилиция доля кокса не превышает 30% от всей массы шихты, а доля кварцита составляет не менее 65%. Поэтому в перемешанной шихте создаются условия, когда электрическая цепь, проходящая через кокс, постоянно прерывается кусками инертного кварцита.

В случае выплавки ферросиликоалюминия, например марки ФС55А20, в составе шихтовой смеси материалов доля высокозольного угля составляет более 82%, а количество кварцита не более 13%. Соответственно проводимость верхних слоев шихты будет напрямую зависеть от удельного электрического сопротивления высокозольного угля. Поэтому при выплавке ФСА одним из важных критериев электрофизических свойств высокозольного угля являются его сравнительные показатели изменения удельного электросопротивления в зависимости от температуры.

Экспериментальное измерение электросопротивления и спекаемости опытной пробы высокозольного угля месторождения «Куу-Чекинское» зольностью 46% проводили в сравнении с ранее тестированными образцами высокозольных углей месторождений «Борлы» и «Экибастуз» с аналогичной зольностью 45-50%.

Таблица 5 – Удельное электросопротивление для борлинского, экибастузского и куу-чекинского высокозольных углей

Температура, °С	Удельное электросопротивление, ом·м		
	ВУ «Богатырь»	ВУ «Борлы»	ВУ «Куу-Чекинское»
800	10,50	4,00	2,68
900	0,59	0,94	0,55
1000	0,40	0,47	0,43
1100	0,18	0,27	0,22
1200	0,13	0,16	0,14

Исследования осуществлялись в лабораторной высокотемпературной установке по измерению электросопротивления по методике ИМет УРО РАН, описанной в источнике [36].

В качестве контактных измерителей использовали графитовые электроды диаметром 20 мм, давление на столб шихты – 0,02-0,04 МПа, крупность материала 1-5 мм, высота слоя материала – 60-80 мм.

Изменения удельного электросопротивления и усадки шихты фиксировали через 100°С при скорости нагрева 15°С в минуту. Результаты измерений представлены в таблице 5 и на рисунке 6 [28].

Результаты измерений, представленные на рисунке 2.6, показывают, что в интервале температур 700-1000°С высокозольный уголь месторождения «Куу-Чекинское» обладает достаточными значениями электросопротивления сходными со сравнительными образцами борлинских и экибастузских высокозольных углей.

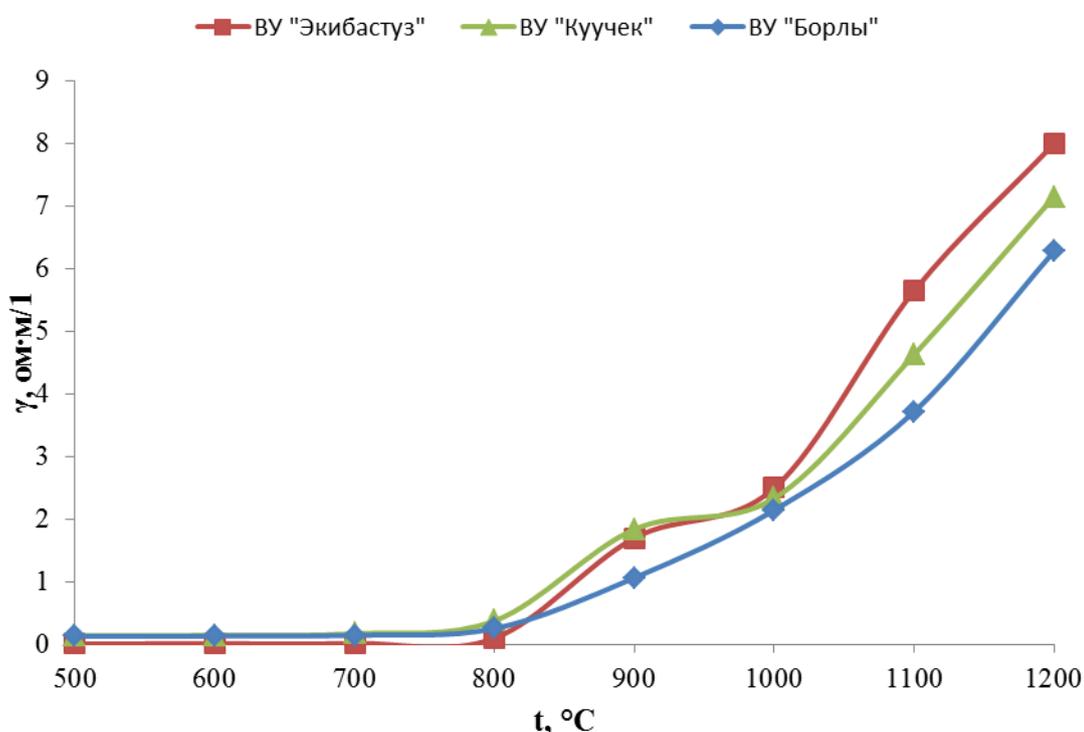


Рисунок 6 – Изменение электропроводности в зависимости от температуры для высокозольных углей месторождений «Борлы», «Куу-Чекинское» и «Экибастуз» [28].

Это показывает на возможность стабильного хода процесса выплавки ферросиликоалюминия с достаточной глубиной посадки электродов в шихте и гарантируемым выделением тепловой энергии в реакционной зоне ванны руднотермической электропечи.

Отмечается незначительное спекание исследованной опытной пробы угля, что также характерно экибастузским и борлинским высокозольным

углям. При этом создаются условия для удовлетворительной газопроницаемости шихты на колошнике ванны электропечи, и исключается образование локальных высокотемпературных газовых прорывов, посредством которых происходят потери кремния и алюминия в газовую фазу.

В работе [29] было отмечено, что практическое отсутствие спекания шихты при выплавке ФСА из высокозольных углей месторождения «Сары-Адыр» является не совсем приемлемым. Необходимо отметить, что сарыадырские угли относятся к газовым каменным углям, с минимальным содержанием легкоплавких компонентов в углистой массе, поэтому имеют минимальный индекс спекаемости.

В этом случае из-за отсутствия спекаемости также повышаются потери кремния и алюминия в газовую фазу. Это объясняется тем, что на поверхности колошника куски угля имеют относительно низкую пористость и не в состоянии адсорбировать газообразные субоксиды кремния (SiO) и алюминия (Al_2O). С другой стороны поры между кусками шихты легко проницаемы газообразных субоксидов. Все это в комплексе снижает фильтрующую способность шихты и способствует потерям кремния и алюминия даже при идеальном состоянии шихты на колошнике и равномерном выделении технологических газов.

Так выплавка ФСА в условиях ТОО «KSP Steel» (г. Павлодар) в электропечи мощностью 21 МВА из сарыадырских углей зольностью 53-55% (на сухую массу) показало, что извлечение кремния и алюминия составило 75% и 70% соответственно. Замена 20% сарыадырского угля на экибастузский уголь зольностью 55% позволило повысить среднее извлечение кремния и алюминия на 85% и 75% соответственно. Данный пример показывает, что незначительная спекаемость поверхностных зон шихты благоприятно сказывается на фильтрации и улавливании газообразных субоксидов кремния и алюминия.

Таким образом, проведенные измерения опытных проб угля месторождения «Куу-Чекинское» показало, что данные угли обладают повышенным значением удельного электросопротивления вплоть до 1200°C и незначительной спекающей способностью. Это предполагает возможность выплавки ферросиликоалюминия при относительно высоких значениях вторичного напряжения и электрической мощности с приемлемыми значениями извлечения кремния и алюминия в состав сплава.

2.4 Исследование изменения фазового состава угля при изотермической выдержке в интервале температур $1100-1650^\circ\text{C}$

В литературе теоретические расчеты в основном приводятся для идеализированных систем, а экспериментальные исследования включают применение чистых химических реагентов SiO_2 и C в виде измельченных порошков кварца и графита. В нашем случае для выплавки ферросиликоалюминия основным видом сырья является высокозольный уголь зольностью более 50% и содержанием в золе не менее 60% диоксида кремния и 28% оксида алюминия. Поэтому для уточнения реализующихся реакций и

фазовых переходов в этом температурном интервале 1100-1650°C проведены изотермические выдержки опытного угля в восстановительных условиях.

Для исследований применялся уголь разреза «Куу-Чекинский» зольностью – 56,05%, содержание летучих компонентов на общую массу – 11,43%, влага – 1,03%. Соответственно содержание твердого углерода – 31,49% на общую массу.

Состав золы: SiO₂ – 70,14%; Al₂O₃ – 19,18%; CaO – 0,86%; MgO – 2,51%; Fe₂O₃ – 5,51%; TiO₂ – 0,44%; P₂O₅ – 0,056%.

Необходимо отметить, что данная проба угля в виде единого крупного куска была отобрана с поверхностного угленосного слоя. Отмечается повышенное содержание диоксида кремния и пониженное содержание оксида алюминия на фоне повышенных содержаний оксида железа и оксида магния. То есть в поверхностном слое предполагаемого к разработке угольного разреза отмечаются наличие песчаников. Высокозольный уголь такого состава может с успехом применяться для выплавки ФСА марки ФС55А15 в смеси с углем зольностью 40-45% и с содержанием оксида алюминия в золе более 25%.

Прокаливание опытных идентичных образцов угля проводились в высокотемпературной лабораторной электропечи с угольным нагревателем. Температура контролировалась вольфрам-рениевой термопарой. Пробы угля выдерживались в графитовых тиглях с графитовой засыпкой для исключения окисления в течение 45-50 минут при температурах 1100°C, 1300°C, 1480°C и 1650°C. Данные температуры были выбраны на основании термографического анализа с учетом проявленных экзотермических и эндотермических эффектов.

Из части проб после изотермической выдержки были изготовлены шлифы для петрографического анализа микроструктуры угля, а остальная часть проб было измельчена для проведения рентгенофазового анализа. Рентгенограммы прокаленных углей для интервала температур 1300-1650 представлены на рисунках 7, 8 и 9.

В таблице 6 представлены результаты потери массы образцов высокозольного угля месторождения «Куу-Чекинское» при их изотермической выдержке при температурах 1100°C, 1300°C, 1480°C и 1650°C.

Таблица 6 – Результаты потери массы образцов куу-чекинского угля при разных температурах прокали

Температура опыта, °С	Масса образцов до опыта, г	Масса образцов после опыта, г	Потеря массы, г	
			г	%
1100	23,40	20,25	3,15	13,46
1300	25,90	22,30	3,60	13,90
1480	22,80	17,10	5,7	25,00
1650	25,40	11,05	14,85	58,46

Расчеты показывают, что летучая часть опытных образцов угля (летучие компоненты и влага) составляют 12,46%. Карбонаты кальция, магния и железа разлагаются до 900°C и учтены в составе летучих компонентов при проведении химического анализа. Также к составу летучих компонентов можно отнести и кристаллизационную влагу каолинита. Считаем, что твердый углерод в составе угля практически не окисляется кислородом воздуха вследствие наличия графитовой засыпки.

На основании этого для температуры 1100°C потери должны составить $23,40 \cdot 0,1246 = 2,92$ г. В реальности потери составили 3,15 г, разница – 0,23 г, что можно отнести к потерям выкрашивающихся частичек угля.

Для образца угля, прокаленного при 1300°C, расчетные значения потерь составляли 3,26 г, реальные потери – 3,60 г, разница – 0,34 г. Для температур 1100°C и 1300°C учтен переход оксида железа по схеме:



Рентгенофазовый анализ проб угля, прокаленного при 1300°C показал, что в основном идентифицируется фаза α -кварца и фаза магнетита.

Остальные выявленные незначительные пики обладали малой интенсивностью и не идентифицировались (рисунок 7).

Наличие железа в виде магнетита в пробах угля, прокаленных при температурах 1100-1300°C возможно объясняется тем, что при этих температурах не происходит газификации этого соединения, а внутри кусков угля отсутствует монооксид углерода.

Для угля, прокаленного при 1480°C, расчетная потеря массы – 2,84 г, реальная потеря массы – 5,7 г, разница – 2,86 г, что показывает на прохождение восстановительных реакций с образованием железа, а также образование карбида кремния.

На основании этого считаем, что при температуре 1480°C возможно только образование карбида кремния. Образующийся монооксид кремния сразу же захватывается углеродной сеткой, что также приводит к образованию карбида кремния.

При полном восстановлении железа до карбида железа выделяется – 0,37 г газа CO. Оставшиеся $2,86 - 0,37 = 2,49$ г CO выделяются при образовании SiC. Это показывает на образование 1,78 г SiC с восстановлением 2,67 г SiO₂ или это 33,4% SiO₂ от общего количества свободного диоксида кремния в угле.

Адекватность этого положения, то есть начала образования карбида кремния при температуре 1480°C наглядно демонстрирует рентгенограмма на рисунке 8. Рентгенограммы образцов угля прокаленных при 1480°C показали наличие кристаллических фаз карбида кремния и муллита (рисунок 8). Отмечается отсутствие пиков, характерных для кварца. То есть при 1480°C свободный диоксид кремния восстановился до карбида кремния, а связанный с оксидом алюминия идентифицировался как муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

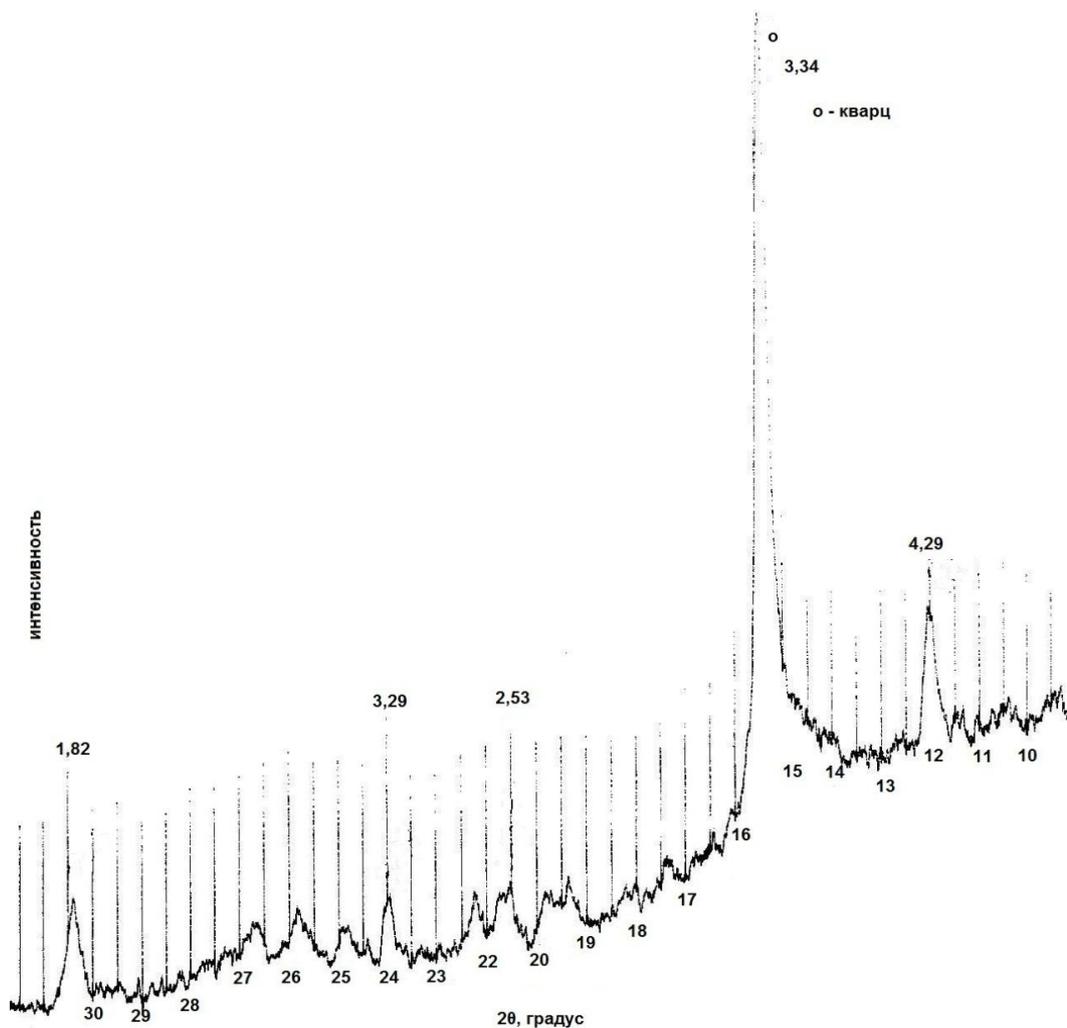


Рисунок 7 – Рентгенограмма высокозольного угля, прокалка при 1300°С и выдержке 45 минут

Необходимо отметить, что в куске угля минеральная часть угля (зола), несмотря на то, что образует отдельные линзы и мелкие конгломераты, достаточно тесно соприкасается с углеродистой частью угля. Это, по-видимому, и является следствием снижения «температуры начала взаимодействия» диоксида кремния с углеродом.

Для пробы угля массой 25,4 г, прокаленного при 1650°С, потери составили 14,35 г. С учетом влаги и летучих компонентов (3,165 г) и восстановления полностью железа (0,41 г $\text{CO}_{\text{газ}}$) остальное количество газообразного монооксида углерода выделится при восстановлении диоксида кремния углеродом до карбида кремния.

Здесь также учтено восстановление оксида титана, оксида кальция и магния. Считаем, что при температуре 1650°С оксиды кальция и магния восстанавливаются до элементарного состояния и возгоняются, а оксид титана восстанавливается до карбида титана.

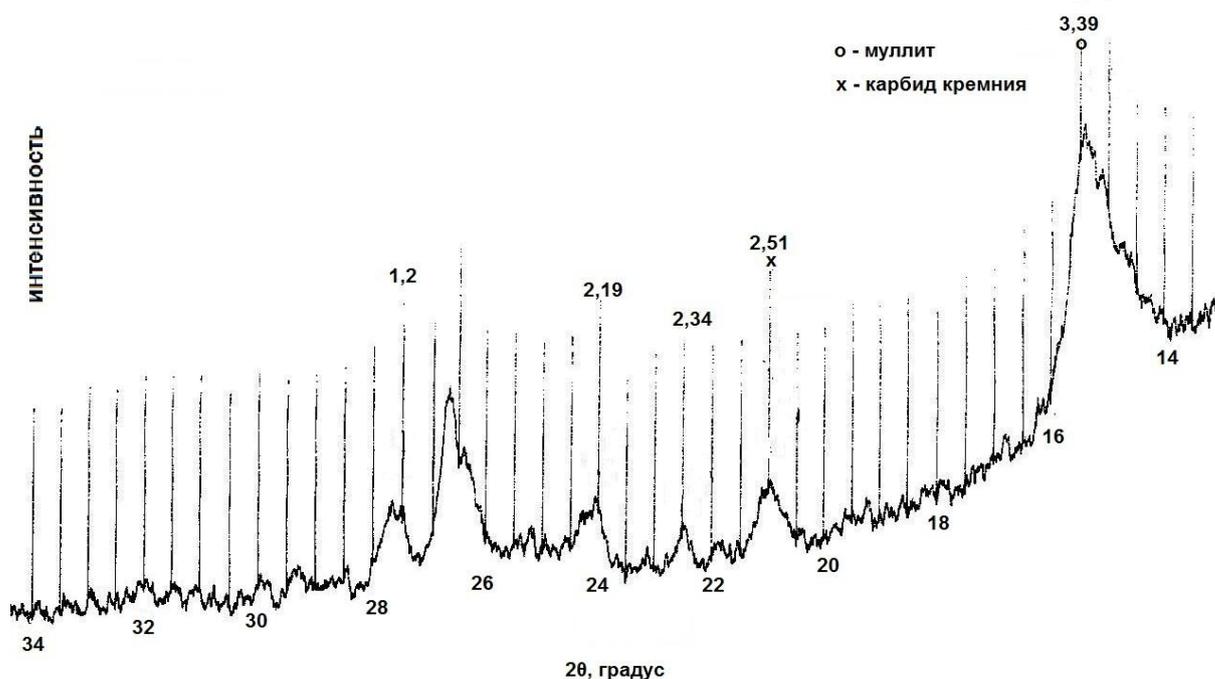


Рисунок 8 – Рентгенограмма высокозольного угля, прокалка при 1480°C и выдержке 1 час

При восстановлении 0,12 г оксида кальция до кальция выделится 0,06 г СО и 0,09 г кальция. При восстановлении 0,36 г оксида магния до магния выделится 0,25 г СО и 0,22 г магния. При образовании карбида титана образуется 0,044 г СО_{газ}. Всего оксиды кальция, магния и титана выделяют – 0,35 + 0,09 + 0,22 = 0,66 г оксида углерода, кальция и магния. С учетом этого потери в газовую фазу составят: 14,35-3,165-0,41-0,66 = 10,12 г. То есть 10,12 г монооксида кремния должно выделиться при взаимодействии свободного диоксида кремния с углеродом с образованием карбида кремния.

Всего SiO₂ в 25,4 г угля = 9,99 г. Всего Al₂O₃ = 2,73 г. В муллите 3Al₂O₃·2SiO₂ = 1,07 г SiO₂. Свободного SiO₂ = 8,92 г.

При полном восстановлении 8,92 г свободного SiO₂ до SiC выделится – 8,33 г газа СО. Остается 10,12 – 8,33 = 1,79 г СО или потерь в виде окисления углерода воздухом. Окисление углерода угля кислородом воздуха при температуре 1650°C составило 22,4%, что также соответствует окислению графитовой засыпки, где потеря массы составила 21%.

То есть получается соответствие расчетных и экспериментальных данных. При этом восстановление муллита не наблюдалось вследствие того, что температуры 1650°C недостаточно для разрушения и муллит был идентифицирован на рентгенограмме (рисунок 9).

Результаты проведенных исследований по изотермической выдержке высокозольного угля показали, что при температуре до 1100° происходит удаление кристаллизационной воды, летучих компонентов угля, разложение каолинита с образованием аморфных оксидов кремния и алюминия. При температурах 1100-1300°C происходит выделение и кристаллизация диоксида кремния в виде модификации α-кварц.

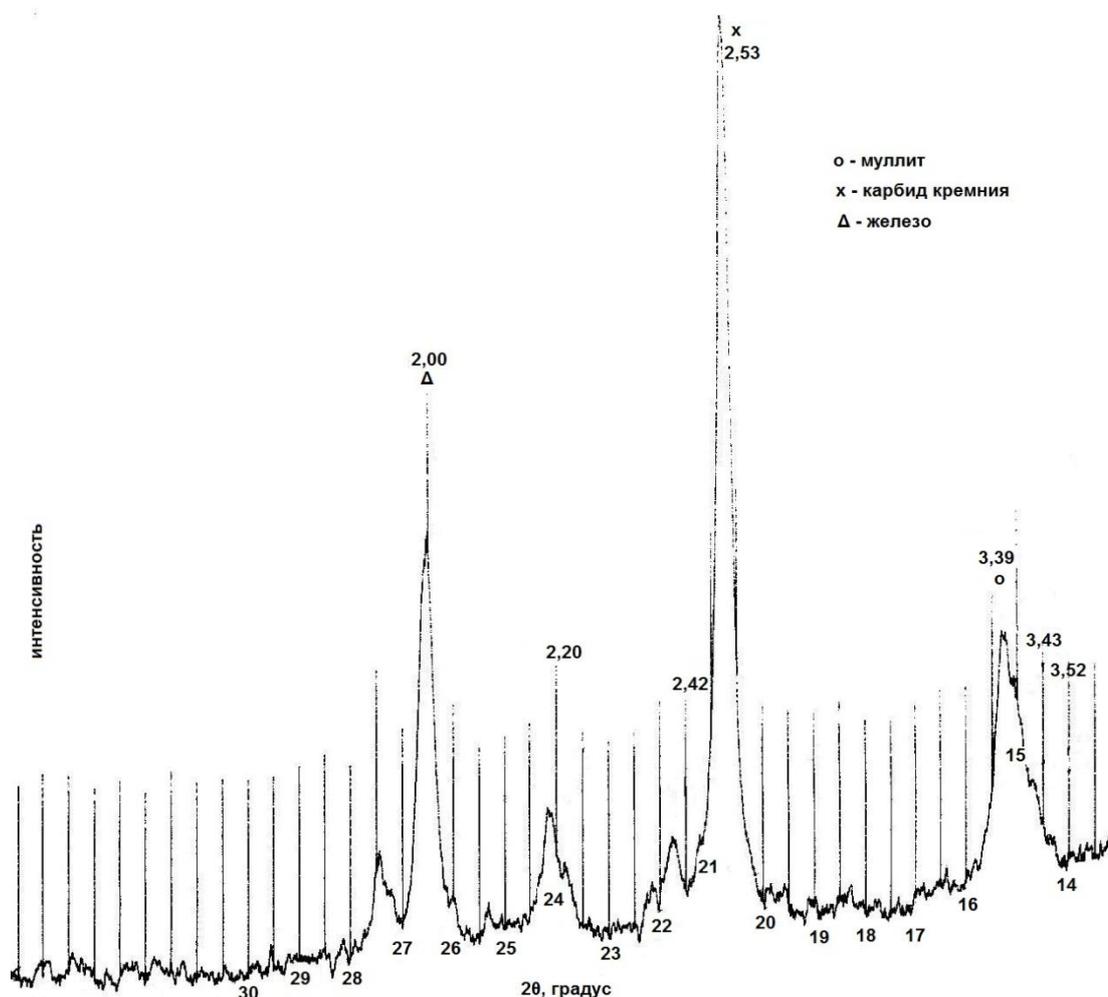


Рисунок 9 – Рентгенограмма высокозольного угля, прокалка при 1650°C и выдержке 1 час

В температурном интервале 1450-1500°C начинается газификация кремнезема, который при взаимодействии с углеродом образует карбид кремния. Установлено, что за промежуток 40-50 минут прореагировало в среднем 33% свободного кремнезема.

Высокозольный уголь, прокаленный при 1650°C показал потерю массы на 56,5%. В составе прокаленных образцов угля идентифицированы углерод, карбид кремния и муллит. Пиков диоксида кремния не обнаружено, что показывает на полное превращение кремнезема в карбид кремния. Установленный механизм концентрации всей массы оксида алюминия в составе муллита согласуется с исследованиями, представленными в работе [37].

Таким образом, проведенные термогравиметрический анализ и экспериментальные исследования по изотермической выдержке высокозольного угля позволили установить возможный механизм фазовых превращений применительно к отдельно взятым кускам угля. Установлено, что в процессе нагревания до 1650°C в течение 50 минут весь свободный диоксид

кремния превращается в SiC, а конденсированными фазами являются муллит, карбид кремния и твердый углерод.

Проведенная оценка высокозольного угля месторождения «Куу-Чекинское» по совокупности таких характеристик, как содержание золы и углерода, значения удельного электросопротивления, химический состав золы, содержание суммы ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) $\geq 90\%$ показала сравнительную схожесть с высокозольными разновидностями экибастузских и борлинских углей. Это с большой степенью вероятности показывает на соответствие куу-чекинских углей требованиям для выплавки сплава ферросиликоалюминий.

2.5 Экономическая оценка использования высокозольных углей месторождения «Куу-Чекинский» при выплавке ФСА

Основным направлением исследования высокозольных углей месторождения «Куу-Чекинское» в плане их применимости для выплавки ФСА преследовало цель не только расширения сырьевой базы, но и снижения затрат на перевозку сырья при строительстве завода в условиях г. Караганды.

Известные месторождения угля, сырье из которых ранее было успешно использовано для выплавки ФСА, такие как разрезы «Борлы», «Сары-Адыр» и «Богатырь» находятся от г. Караганды на расстоянии примерно 120, 430 и 500 км применительно к железнодорожной транспортировке.

ТОО «Карагандинский завод комплексных сплавов» планирует Проект по строительству ферросплавного завода в г. Караганде на территории Специальной экономической зоны «Сары-Арка». Имеется линия железной дороги, проходящая по границе участка, силовая подстанция мощностью 475 МВт, инженерные коммуникации подвода технической воды и канализации.

Проект предусматривает на первом этапе установку 4-х электропечей руднотермического типа мощностью по 33 МВА, предназначенных для выплавки комплексного сплава ферросиликоалюминий. Планируемая полная мощность завода предполагается до 600 тыс. тонн в год сплава ФСА.

Наиболее близким к площадке завода является угольное месторождение «Куу-Чекинское», угли которого по составу и свойствам сходны с ранее использовавшимися для выплавки ФСА экибастузскими и борлинскими углями.

Угольные месторождения «Борлы», «Сары-Адыр» и крупные угольные разрезы Экибастузского бассейна находятся под управлением частных компаний и основное направление их работы – это добыча товарных марок угля. При этом высокозольные разновидности угля, углепородные слои зачастую смешиваются с вскрышными породами и вывозятся на отвалы. А ведь именно высокозольные разновидности углей в смеси с углепородными слоями являются потенциальным сырьем для выплавки высокомарочных сортов ФСА. К тому же угледобывающие компании не могут по желанию ТОО «КЗКС» производить селективную выемку необходимого по составу углистого сырья.

Поэтому разработка собственного угольного месторождения для ТОО «КЗКС» имеет положительный эффект в плане направленности добычи требуемого по составу высокозольного угля для производства ФСА.

Немаловажным является близость угольного месторождения к заводу, что позволит снизить стоимость транспортировки углистого сырья.

2.6 Выводы к главе 2

На основе обзора литературных данных и непосредственного обследования угольного месторождения «Куу-Чекинское» установлено, что угли месторождения гумусовые, каменные, высокозольные 30-44%.

Угли относятся к энергетическим, и на большей части площади месторождения пригодны к открытой разработке до глубины 250 м с коэффициентом вскрыши от 3,5 до 6-7 м³/т.

Угольное месторождение «Куу-Чекинское» имеет угленосные отложения мощностью 800 м, и по аналогии с Карагандинским угольным бассейном расчленяется на ашлярикскую и карагандинскую свиты. Верхняя часть ашлярикской свиты состоит из восьми угольных пластов, из которых пять (а₇, а₅, а₃, а₂ и а₁) имеют рабочую мощность 0,7-15,0 м (в среднем 2,1-4,4 м). Карагандинская свита также содержит пять рабочих угольных пластов мощностью 1,3-26,0 м.

Исследование северо-восточной части месторождения «Куу-Чекинское», выделенное для разработки ТОО «Карагандинский завод комплексных сплавов», показало, что:

- угольные пласты зольностью более 50%, относящиеся к забалансовым углям и будут являться непосредственным сырьем для выплавки ФСА;

- установлено, что между угольными пластами находятся выдержанные породные пласты, которые также содержат углерод 15-25%. Данные породные пласты в силу своей высокой зольности не пригодны для сжигания и вывозятся на отвалы. Вот именно эти породные пласты в смеси с углем в определенном соотношении позволяют выплавлять ту или иную марку ферросиликоалюминия;

- отмечается, что отличительной чертой углей и углепородных пластов является постоянство химического состава зольной части – 30-35% оксида алюминия и 55-60% диоксида кремния. Количество других оксидов является минимальным. Это подтверждается результатами экспериментальных исследований измерению температуры плавления золы, которая составила более 1600°С.

Высокозольный уголь помимо углерода в составе золы содержит каолинит, кремнезем и карбонатные соединения железа, кальция и магния, оксид титана. Количество фосфора не превышает 0,04%.

Установлено, что повышенное содержание высокозольного углистого сырья залегает в верхних пластах а₁ и а₂ ашлярикской свиты. Общая фактическая угленосность данной свиты составляет 14,7 млн. т/км². Это показывает на достаточность запасов углистого сырья, пригодного для выплавки марочных сортов ферросиликоалюминия на месторождении «Куу-Чекинское».

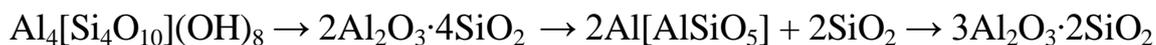
Проведены исследования по определению изменения физико-химических свойств высокозольных углей в зависимости от температуры. Проведенный сравнительный термографический анализ показал, что куу-чекинские угли по

свойствам близки к высокозольным углям разреза «Борлы». Установлены четыре явных эндотермических эффекта:

- 110°C – удаление влаги;
- 540°C – разложение карбонатов, удаление кристаллизационной влаги из каолинита;
- разложение переходной фазы типа шпинели и выделение кремнезема из каолинита;
- 1400°C – начало газификации кремнезема и образование карбида кремния.

Экзотермический эффект при температуре 1280°C мы связываем с перестройкой метакаолинита и фазовым переходом α -кварц \rightarrow α -кristобалит. Экзотермический эффект при 1405°C характеризуют образование муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

На основе этого образование муллита можно представить по следующей схеме – удаление влаги из каолинита, образование переходной метакаолиновой фазы, образование муллита:



Таким образом, термографический анализ опытного куу-чекинского высокозольного угля до температуры 1500°C показал, что фазовые превращения, происходящие в составе угля в той или иной степени аналогичны процессам, протекающим в высокозольных углях разрезов «Сары-Адыр», «Богатырь» и «Борлы». То есть выше температуры 1500°C в составе отдельно взятого куса угля могут быть только карбид кремния, муллит и свободный углерод.

Проведено экспериментальное измерение электросопротивления и спекаемости опытной пробы высокозольного угля месторождения «Куу-Чекинское» в сравнении с ранее тестированными образцами высокозольных углей месторождений «Борлы» и «Богатырь».

Результаты измерений показывают, что высокозольные угли месторождения «Куу-Чекинское» обладают повышенным значением удельного электросопротивления вплоть до 1200°C и незначительной спекающей способностью. В интервале температур 900-1200°C значения удельного электросопротивления составляют 0,55-0,14 ом·м и практически схожи со сравнительными образцами борлинских и экибастузских высокозольных углей. Это показывает на возможность стабильного хода процесса выплавки ферросиликоалюминия с достаточной глубиной посадки электродов в шихте и гарантируемым выделением тепловой энергии в реакционной зоне ванны электропечи.

Были проведены исследования по изотермической выдержке образцов куу-чекинского угля при температурах 750-1650°C в течение 45-50 минут в слабо восстановительной атмосфере. Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что до температуры 1100°C в углях происходит удаление кристаллизационной воды и разложения карбонатов. До температуры 1300°C

происходит разложение каолинита и кристаллизация кремнезема в модификацию α -кварц. В интервале температур 1450-1500°C начинается образование стабильной фазы муллита, газификация кремнезема и образование карбида кремния. При температуре 1650°C весь свободный кремнезем превращается в карбид кремния и в составе высокозольного угля остаются только конденсированные продукты – углерод, карбид кремния и муллит.

Экономическая эффективность от использования куу-чекинского угля для выплавки ФСА в условиях планируемого к строительству ферросплавного завода ТОО «КЗКС» будет состоять в направленности угледобычи применительно к ферросплавному переделу, а также независимости от частных угледобывающих компаний и повышения цен на углистое сырье. Немаловажным является близкое расположение угольного месторождения «Куу-Чекинское» от завода, что в целом позволит снизить себестоимость производства ФСА.

Таким образом, проведенные исследования показали, что на месторождении «Куу-Чекинское» имеется достаточное количество углистого сырья по совокупности характеристик соответствующего для выплавки комплексного сплава ферросиликоалюминий.

3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ Fe-Si-Al-C-O

Выплавка кремнеалюминиевых сплавов непосредственно из сырья является одним из привлекательных направлений для ферросплавной промышленности. В этом направлении на данный момент времени проведено значительное количество теоретических и практических экспериментальных работ. Данные работы позволяют составить определенные представления о возможных механизмах восстановления кремния и алюминия из их оксидных компонентов. При этом совместное восстановление оксидов кремния и алюминия в системе Si-Al-O-C представляется достаточно сложным процессом с множеством одновременно происходящих реакций в ванне электропечей. Так достаточно точно установлено влияние промежуточных соединений кремния и алюминия ($\text{SiO}_{\text{газ}}$, $\text{Al}_2\text{O}_{\text{газ}}$, SiC, Al_4C_3).

Все известные в литературе данные касаются механизма восстановления диоксида кремния и оксида алюминия древесным углем, коксом и низкозольными видами углей. При этом в качестве сырья использовались кварцит, боксит, агломерированный боксит, глинозем.

Механизм восстановления оксидов кремния и алюминия непосредственно из золы высокозольных углей при выплавке ферросиликоалюминия описаны в литературных источниках [29, 37, 38].

Анализ литературы показывает, что механизм восстановительных реакций при выплавке ферросиликоалюминия представлен в основном термодинамическим моделированием с использованием теоретических программ расчета начала протекания той или иной реакции при минимизации энергии Гиббса (программный комплекс «Селектор») и максимизации энтропии (программные комплексы «Астра» и «Терра»). Эти программные комплексы достаточно адекватно показывают направление восстановительных реакций при возрастании температуры в системе, состоящей из углерода и оксидов железа, диоксида кремния и оксида алюминия. С другой стороны, эти программы ограничены заложенным в них банком данных термодинамических величин, что в отдельных случаях показывает на получение каких-либо промежуточных соединений, образование которых не представляется возможным в условиях восстановительной выплавки.

На основании этого нами предпринята попытка исследования системы Fe-Si-Al-O-C применительно к выплавке ферросиликоалюминия из высокозольных углей с использованием традиционного уравнения $\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ$ с использованием известных справочных данных для ряда общеизвестных восстановительных реакций.

Для анализа системы Fe-Si-Al-O-C логичным будет ее разделить условно на две частные системы Fe-Si-C-O и Fe-Al-O-C, рассмотрение которых достаточно широко освещено в литературе.

3.1 Система Fe-Si-C-O

Термодинамический анализ системы Fe-Si-C-O и возможный механизм восстановления диоксида кремния углеродом достаточно широко освещены в литературных источниках. Практически во всех работах отмечается, что образование кремния происходит через образование промежуточных соединений – это карбид кремния (SiC) и монооксид кремния (SiO_{газ}).

Для реакции образования монооксида кремния (SiO_{газ}) по данным [39] температурная зависимость энергии Гиббса по реакции (4) описывается уравнением $\Delta G_T = 159600 - 77,94 \cdot T$, а начало образования SiO_{газ} возможно при температуре 1775°C.



Имеются разногласия в возможном механизме образования субоксида кремния. Так по данным работы [40] считается, что монооксид кремния образуется преимущественно при взаимодействии диоксида кремния с кремнием по реакции (5):



Тогда как в работе [41] отмечается, что монооксид кремния образуется восстановлением кремнезема окисью углерода с образованием углекислоты, а также при диссоциации кремнезема по реакциям (6) и (7):



Отмечается, что образовавшаяся газовая фаза, поднимаясь вверх, улавливается лишь углеродом с образованием карбида кремния. Это означает, что второй и обязательной стадией восстановления диоксида кремния углеродом является образование карбида кремния по реакции (8).



В соответствии с данными [42] образование карбида кремния возможно при непосредственном восстановлении кремнезема углеродом по реакции (9).



По данным источника [43] разрушение карбида кремния и образование кремния может происходить лишь в высокотемпературной зоне монооксидом кремния. При этом в высокотемпературной зоне обязательно должен присутствовать диоксид кремния.

Наиболее полно процесс восстановления кремния в системе Si-C-O и Fe-

Si-C-O рассмотрена в работе Н.В. Толстогузова [44]. Для системы Si-C-O установлено, что восстановление SiO_2 углеродом это сложный многоступенчатый процесс, в ходе которого образуются целый ряд газообразных и конденсированных промежуточных соединений. Здесь также отмечено, что нет единых мнений о механизме газификации SiO_2 и температурных условиях той или иной стадии и процесса в целом.

По данным [44] первостепенной стадией восстановления SiO_2 углеродом, карбидом кремния и непосредственно кремнием следует считать его газификацию по реакции (10):



Отмечается, что газификация диоксида кремния начинается при температуре выше 1700°K (1427°C).

Второй стадией процесса предполагается реакция улавливания субоксида кремния углеродом по реакции (11):

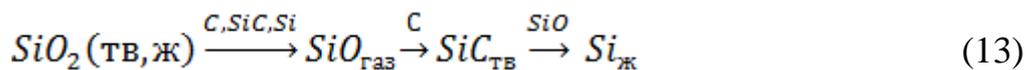


И завершающей третьей стадией процесса восстановления является образование кремния, получающегося только при высоких температурах разрушение карбида кремния монооксидом кремния по реакции (12):



Разрушение карбида кремния с получением кремния при наличии SiO_2 начинается при температуре больше 2094°K (1821°C).

Таким образом, по данным [44] при восстановлении диоксида кремния углеродом для системы Si-C-O реализуется следующий механизм – это газификация SiO_2 , улавливание продуктов газификации ($\text{SiO}_{\text{газ}}$) и разрушение карбида кремния (SiC) газообразными и конденсированными веществами по следующей схеме (13):



Восстановление диоксида кремния при введении в состав шихты железа снижает температуру начала реакций. Понижается минимальная температура устойчивости кремния в присутствии карбида кремния.

Отмечается, что для высокомарочных сортов ферросилиция общая характеристика восстановительных процессов сохраняется, как и для системы Si-C-O несмотря на введение в состав шихты железа.

3.2 Система Al-O-C

Термодинамический анализ реакций взаимодействия в системе Al-O-C освещен в работе [45], из которой следует, что при взаимодействии глинозема с углеродом в первую очередь должны образовываться оксикарбиды алюминия, а при более высоких температурах – карбид алюминия. Восстановление глинозема до алюминия должно протекать в последнюю очередь. Отмечено, что наряду с алюминием и его карбидом может образовываться субоксид алюминия.

Полученные данные находятся в согласии с экспериментальными исследованиями. Так, в публикации [46] при восстановлении смеси глинозема с углеродом при 1800°C в вакууме среди продуктов реакции обнаружили субоксид Al_2O .

В сообщении [47] было установлено, что при температуре 1500°C оксид алюминия взаимодействует с алюминием с образованием газообразного Al_2O , а при 1700°C превалирует образование газообразного AlO .

В работе [48] установили, что образование карбида алюминия происходит ступенчато через образование шпинели и оксикарбидов алюминия путем последовательного замещения пары атомов кислорода атомом углерода.

В сообщении [49] предполагается, что образование карбида алюминия также идет через оксикарбиды и при прохождении процесса восстановления важную роль играет количество углерода и скорость нагрева шихты.

В работе [50] установлена зависимость образования оксикарбидов, карбидов и субоксидов от содержания в шихтовой смеси углерода.

В работе [51] установлено, что если производится высокоскоростной нагрев до 1900°C, то возможно образование металлического алюминия. При медленном нагреве шихтовой смеси образуется карбид алюминия.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что основными стадиями при восстановлении оксида алюминия углеродом будут являться образование оксикарбидов (Al_4O_4C , Al_2OC), карбида алюминия (Al_4C_3). Образование газообразного субоксида алюминия (Al_2O) возможно при температурах более 1900°C и реализуется в высокотемпературной приэлектродной области при плавке в руднотермических электропечах. При этом схему восстановления оксида алюминия углеродом в литературе предлагают по следующей схеме (14):



Температурная оценка начала восстановления оксида алюминия была сделана в работе [44].

Так при активности алюминия менее 1 ($a_{Al} \leq 1$) для реакции (15)



предлагается уравнение $\Delta G^\circ_T = 884330 - 382,82 + 25,54 \cdot T \cdot \lg a_{Al}$, из которого следует, что при $a_{Al} = 0,02$ (применительно к ферросилицию марки ФС75 с 2%

Al) восстановление оксида алюминия термодинамически возможно при $T \geq 2075 \text{ K}$ или 1802°C .



Отмечается, что восстановление оксида алюминия кремнием по реакции (16) термодинамически невозможно, а по реакции (17) возможно, но при температурах более 2360°C . Отсюда делается вывод о том, что при выплавке высококремнистых сплавов восстановление оксида алюминия реализуется только углеродом и первичным продуктом при восстановлении оксида алюминия является карбид алюминия (Al_4C_3).

Оксикарбиды алюминия образуются только при высоких температурах по реакциям (18) и (19):



Для этих реакций (18) и (19) не приводятся уравнения изменения энергии Гиббса от температуры, но образование сложных оксикарбидных масс считается возможным.

По данным [52], где расчеты производились методом термодинамической аддитивности или способом совмещения уравнений ΔG°_T , для образования тетраоксикарбида ($\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$) по реакции (20):



предлагается уравнение $\Delta G^\circ_T = 203510 - 177,43 \cdot T$, что дает температуру начала реакции 1147°C . Несмотря на это авторами [50] утверждается, что по экспериментальным данным при $1320\text{-}1400^\circ\text{C}$ при восстановлении глинозема (Al_2O_3) углеродом начиналось заметное выделение оксида углерода со скоростью до $0,73 \text{ л/мин}$. Это утверждение является достаточно спорным, но представляет определенный интерес.



Для реакции (21) образования монооксикарбида алюминия (Al_2OC) по данным [52] предлагается уравнение $\Delta G^\circ_T = 259405 - 113,89 \cdot T$, что дает температуру начала реакции 2278°K или 2005°C .



Для реакции (22) предлагается уравнение $\Delta G^{\circ}_T = 197420 - 89,89 \cdot T$, что дает температуру начала реакции 2196°K или 1923°С [52].

Обзор литературных источников показывает, что термическое восстановление оксида алюминия углеродом в электропечах не было реализовано вследствие невозможности получения алюминия этим способом.

Причинами являются повышенная возгонка алюминия, а также растворимость алюминия в расплаве шлака и карбида алюминия. При этом образуется шлакокарбидный конгломерат с растворенным в нем алюминием.

Таким образом, для системы Al-O-C возможный механизм и температурный интервал реакции восстановления оксида алюминия углеродом с образованием промежуточных соединений в целом согласуется со схемой (23):



3.3 Уточнение механизма восстановления диоксида кремния и оксида алюминия из высокозольных углей до температуры 1600°С

Как было показано при исследовании физико-химических свойств высокозольных углей разреза «Куу-Чекинский» их минеральный состав представлен каолинитом, кварцем и карбонатными соединениями железа, кальция, магния. В результате прокалки проб угля в восстановительной атмосфере было определено, что на рентгенограммах угля, прокаленного при 1100°С и 1300°С проявляется отчетливый пик α -кварца и оксида железа (Fe_3O_4). Отсутствуют или не идентифицируются пики оксида алюминия. Это связано, по-видимому, с аморфным состоянием оксида алюминия при этих температурах. При этом изначально в составе угля оксид алюминия находится в составе каолинита ($\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$).

В соответствии с дериватограммой опытного высокозольного угля при температуре 540°С удаляется кристаллизационная влага из каолинита. Образуется рыхлая структура метакаолинита состава $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$.

При температурах 925-1100°С слои метакаолинита сжимаются образуя фазу шпинельного типа, имеющей приблизительный состав - $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ с выделением диоксида кремния.

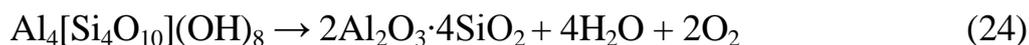
В интервале температур 1100-1280°С шпинелевая фаза переходит в муллитовую фазу также с выделением SiO_2 .

В интервале температур 1280-1410°С происходит дальнейшая кристаллизация кристобалита (SiO_2) и муллита. Параметры кристаллической решетки муллита соответствуют составу - $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

Нами образование муллита было отмечено при температуре 1400°С, что было зафиксировано на графике дериватограммы в виде эндотермического эффекта. Также наличие муллита было выявлено на рентгенограмме угля, прокаленного при 1480°С, тогда как в пробе угля прокаленного при 1300°С наличие муллита отмечено не было.

На основании этого образование муллита можно представить по следующей представленной ниже схеме.

1. Разложение каолинита с образованием метакаолинита (540-900°C):



2. Превращение метакаолинита в переходную фазу шпинели с выделением диоксида кремния (925-1100°C):



3. Кристаллизация муллита (1280-1410°C):



До температуры 1400°C из высокозольного угля удаляются все летучие компоненты, кристаллизационная влага, завершается упорядочивание углеродной части и происходит полное разложение каолинита с образованием муллита и свободного диоксида кремния. То есть в составе угля остаются конденсированные фазы свободного диоксида кремния, муллита, углерода и незначительного количества (в сумме менее 5-8%) оксидов кальция, магния, титана и железа. Рассмотрение восстановления соединений железа можно исключить вследствие их незначительного содержания, а также исходя из того, что их восстановление углеродом происходит сравнительно легко при температурах выше 1000°C в составе угля.

Основной интерес представляет восстановление диоксида кремния и муллита.

Анализ литературных данных применительно к системе Fe-Si-C-O показывает, что при восстановлении диоксида кремния образуются два промежуточных соединения - карбид кремния и монооксид кремния. Особое внимание заслуживает определение температуры начала их образования.

По вопросу – что же образовывается вначале – карбид кремния или монооксид кремния можно однозначно утверждать, что первичным актом восстановления диоксида кремния будет его газификация: $\text{SiO}_{2\text{тв}} \rightarrow \text{SiO}_{2\text{газ}}$

Теоретически и схематически это можно представить следующим образом:

- при температуре выше 1427°C [44] происходит отрыв молекулы SiO_2 от поверхности кристаллов кварца;
- происходит диссоциация молекулы SiO_2 на поверхности углеродной сетки угля;
- в результате обменной реакции SiO_2 с углеродом происходит образование газообразных монооксида кремния ($\text{SiO}_{\text{газ}}$) или карбида кремния ($\text{SiC}_{\text{тв}}$);
- монооксид кремния по экзотермической реакции реагирует с углеродом угля и образует снова карбид кремния.

Само строение микроструктуры отдельно взятого куса высокозольного угля показывает, что минеральная часть достаточно равномерно распределена в объеме. Но это не значит, что природа создала тщательно перемешанную массу из углерода и оксидов неорганических элементов. На самом деле минеральная часть в объеме углистой массы представлена достаточно крупными агрегатными

частями, состоящими в основном из крупных включений каолинита, кварца и карбонатных соединений. Поэтому схема твердофазного восстановления в отдельно взятом куске угля будет трудно реализуема при температурах процесса выплавки ферросиликоалюминия.

Итак, считаем, что при определенной температуре происходит газификация диоксида кремния, образование газообразного монооксида кремния, карбида кремния и монооксида углерода.

Газообразный монооксид углерода достаточно легко удаляется из объема куска угля, тогда как монооксид кремния может быть уловлен углеродом периферийной части куска угля с образованием карбида кремния.

На основании этого можно с достаточной уверенностью согласиться с концепцией Толстогузова Н.В. [44] о том, что восстановление кремнезема начинается с газификации диоксида кремния и первоначального образования монооксида кремния.

По нашему мнению также справедливым будет утверждение о том, что образование монооксида кремния и карбида кремния происходит практически одновременно применительно к нагреву отдельно взятого куска высокозольного угля.

В реальном процессе выплавки ферросиликоалюминия в ванне электропечи руднотермического типа образование и выделение монооксида кремния происходит постоянно, и $\text{SiO}_{\text{газ}}$ может образовываться и по другим реакциям, в частности при окислении элементарного кремния.

Наши расчетные данные с использованием справочных данных справочника «Термодинамические свойства индивидуальных веществ» под редакцией В.П. Глушко [53], показали значение начала реакции (9) образования карбида кремния при 1575°C .

Для реакции (4) образования монооксида кремния нами было рассчитано уравнение температурной зависимости энергии Гиббса в виде $\Delta G_{\text{T}} = 132,18 - 0,0708 \cdot T$, что дает отрицательное значение энергии Гиббса при температуре 1866°C .

Необходимо отметить, что при расчете ΔG_{T} для реакции образования монооксида кремния нами было рассчитано уравнение температурной зависимости теплоемкости для $\text{SiO}_{\text{газ}}$ по справочным данным из справочника [53] для интервала температур $1600-2000^{\circ}\text{C}$ и по методике представленной в [54].

Расчетное значение температуры начала образования монооксида кремния равно 1866°C является явно завышенным значением по сравнению с данными, предложенными в источнике [52], где принято уравнение $\Delta G_{\text{T}} = 159600 - 77,94 \cdot T$, а начало образования $\text{SiO}_{\text{газ}}$ предполагается возможным при температуре 1775°C .

По данным [44] реакция образования монооксида кремния возможна даже при положительном значении энергии Гиббса, когда сумма давлений газов $P_{\text{SiO}} + P_{\text{CO}}$ превышает внешнее атмосферное давление, а также когда P_{SiO} , определяемое константой $P_{\text{SiO}} = \sqrt{K_p}$ превышает P_{SiO} в атмосфере печи. Первый случай реализуется при температуре выше 1687°C , второй возможен при

температурах 1523-1687°C. При этом реакция возможна как в диффузионном, так и кинетическом режиме, а скорость образования монооксида кремния зависит от скорости подвода паров диоксида кремния к углеродной поверхности.

Другую картину о начале реакций образования карбида кремния и монооксида кремния показывают результаты экспериментальных исследований по изотермической выдержке высокозольного угля.

По результатам проведенных нами экспериментальных исследований по изотермической выдержке высокозольного угля в восстановительной атмосфере при 1480°C в течение 50 минут в составе прокаленной пробы угля рентгенофазовым анализом идентифицирован карбид кремния. Расчетами установлено, что при 1480°C в течение 50 минут прореагировало до 19% свободного диоксида кремния до SiC.

С учетом предложенной выше концепции это указывает на то, что в промежутке температур 1450-1500°C в составе высокозольного угля происходит реакция газификации диоксида кремния с образованием как монооксида кремния, так и карбида кремния.

Пары газообразного монооксида кремния, в свою очередь, захватывается сформированной сетчатой углеродной структурой угля, что приводит к образованию карбида кремния по реакции (8).

На основании этого можно с высокой степенью достоверности утверждать, что начало образования монооксида кремния и карбида кремния происходит при температурах 1450-1500°C. Причем для карбида кремния это утверждение зависит от близости расположения углеродистой составляющей, взаимодействие с которой приводит к реакции образования SiC.

Изотермическая выдержка проб высокозольного куу-чекинского угля при температуре 1650°C в течение 50-60 минут показало, что в продуктах реакции могут быть только конденсированные фазы карбида кремния, муллита и железа.

Расчет баланса исходных компонентов в угле до и после выдержки показывает, что весь свободный диоксид кремния подвергся газификации с образованием монооксида и карбида кремния. При этом 90% газообразного монооксида кремния вступило в реакцию с углеродом угля с образованием карбида кремния, а приблизительно 10% было потеряно в газовую фазу.

Таким образом, проведенные нами экспериментальные работы по прокалке высокозольного угля показали, что температуры начала образования монооксида кремния и карбида кремния находятся в температурном интервале 1450-1500°C и согласуются с данными исследовательской работы [44], где температуры начала образования монооксида кремния и карбида кремния определены температурами 1523-1687°C и 1523°C соответственно.

Дальнейшее восстановление конденсированных соединений – карбида кремния и муллита до элементарных кремния и алюминия происходит при температурах выше 1650°C, превышающих возможности имеющейся высокотемпературной аппаратуры, поэтому эти реакции традиционно описываются теоретически.

3.4 Механизм восстановления кремния и алюминия при температуре выше 1600 °С

3.4.1 Улавливание SiO_{газ} и разрушение SiC

Как было показано ранее в кусках высокозольного угля при температуре более 1600°С основными конденсированными фазами являются карбид кремния, муллит и углерод. При этом какая-то часть образовавшегося монооксида кремния из угля выделяется в газовую фазу.

Основной задачей при выплавке ферросиликоалюминия является именно улавливание монооксида кремния.

Улавливание монооксида кремния возможно по трем вариантам:

- во-первых, это конденсация паров монооксида кремния на относительно холодной шихте;

- во-вторых, взаимодействие паров монооксида кремния с углеродом с образованием карбида кремния в подповерхностном слое шихты при температурах более 1500°С;

- в-третьих, взаимодействие монооксида кремния с карбидом кремния с образованием жидкого металлического кремния.

Взаимодействие газообразного монооксида кремния с углеродом с образованием карбида кремния в подповерхностном слое шихты при температурах более 1500°С может реализовываться лишь на поверхности кусков высокозольного угля. Вследствие низкой пористости кусков угля улавливание монооксида кремния с образованием карбида кремния происходит лишь частично.

Поэтому постоянный контроль состояния шихты на поверхности колошника является одной из необходимых условий улавливания монооксида кремния повышения извлечения кремния в состав сплава.

По данным авторов [55] в среднем слое шихты в ванне электропечи при температурах 1710-1940°С возможна экзотермическая реакция диспропорционирования монооксида кремния по реакции (27):



Образующийся элементарный кремний при этих температурах является жидким и его капли стекают в нижние горизонты ванны печи. Получившийся диоксид кремния, вследствие его пылевидного состояния, при температурах 1710-1940°С представляет собой полурасплавленное кварцевое стекло, которое способствует спеканию шихты и снижению ее газопроницаемости. Поэтому особое внимание необходимо уделять работам по периодической обработке шихты ворошением.

И наконец, одна из важнейших реакций при получении кремния и высококремнистых сплавов является реакция взаимодействия карбида кремния и монооксида кремния (28).



По данным [44] энергия Гиббса и константа равновесия для реакции (28) для интервала температур описываются уравнениями $\Delta G^{\circ}_T = 167000 - 76,06 \cdot T$; $\lg K_p = -8720 / T + 3,97$.

При температуре 1922°C значение энергии Гиббса становится отрицательной, а значение K_p становится равна единице. Однако суммарное давление газов P_{SiO} и P_{CO} в интервале температур 1627-1922°C выше атмосферного давления, что говорит о том, что реакция (28) возможна и при относительно низких температурах.

Так при температурах $\leq 1627^{\circ}C$ разрушение карбида кремния возможно только за счет сильно нагретых газов, отходящими из реакционной зоны ванны электропечи. То есть при температуре 1922°C изменение знака энергии Гиббса на отрицательный не приводит к изменению направленности реакции (28). При этой температуре достигается лишь равенство равновесных концентраций компонентов газовой фазы ($P_{SiO} = P_{CO}$).

Таким образом, улавливание монооксида кремния, образующегося в куске угля при температурах выше 1500°C происходит углеродной частью угля с образованием карбида кремния.

Улавливание монооксида кремния, образующегося в реакционной зоне ванны электропечи, происходит в средней зоне ванны за счет реакции с карбидом кремния с образованием жидкого кремния. Также в верхних слоях шихты средней зоны ванны электропечи возможна реакция диспропорционирования $SiO_{газ}$ на пылевидный диоксид кремния и жидкий кремний.

Улавливание $SiO_{газ}$ в приповерхностном слое шихты осуществляется поверхностью высокозольного угля с образованием карбида кремния. И наконец, остаток газообразного монооксида кремния улавливается его конденсированием на относительно холодных частицах свежей шихтовой смеси на самой поверхности колошника ванны электропечи. При оптимальном технологическом режиме выплавки ферросиликоалюминия извлечение (улавливание) кремния может достигать 90% и более.

Разрушение карбида кремния в основном происходит за счет реакции с монооксидом кремния с образованием жидкого элементарного кремния в средней зоне ванны электропечи по реакции (28).

Разрушение карбида кремния диоксидом кремния с образованием жидкого кремния и монооксида углерода возможно лишь при температурах более 1895°C и эта реакция реализуется только в реакционной зоне, где редко возможно одновременное нахождения диоксида кремния и карбида кремния.

3.4.2 Исследование реакций восстановления кремния и алюминия из муллита

Поскольку начальным соединением, содержащим Al_2O_3 после 1600°C в высокозольном угле будет муллит, то и термодинамика восстановления оксида алюминия будет рассмотрена с этого соединения.

Муллит является тугоплавким соединением и плавится без разложения при температуре 1850°C.

По данным работы [51] было показано, что при восстановлении алюмосиликатов (кианит, каолин) углеродом вначале происходит их разложение с образованием муллита и свободного кремнезема. Восстановление кремнезема начинается при 1500°C с образованием кремния и его карбида. Жидкий кремний, стекая по шихте, восстанавливает кремнезем муллита до монооксида кремния, обогащая шихту глиноземом. При температуре выше 1900°C кремний и углерод реагируют с глиноземом, образуя сплав алюминия и кремния. При изучении скорости реакции образования карбида алюминия при взаимодействии глинозема с углеродом было определено, что при 1500 – 1600°C она едва достигает $0,5 - 0,8 \cdot 10^3$ моль/мин и такой скоростью можно пренебречь.

По данным работы [56], где исследовалось изменение фазового состава глиноземкаолиновой шихты при выплавке сплавов кремния и алюминия, было установлено, что процесс восстановления начинается в твердой фазе. Металлическая фаза появляется при 1500-1700°C и состоит из элементарного кремния, тройной эвтектики Al-Si-Fe и карбида алюминия. В составе шлака были обнаружены волокна ватообразного налета, определенные рентгеноструктурным анализом как глинозем.

По данным работы [57], где исследовалась система Al – Si – O – C, в частности ряд реакций взаимодействия кремнезема и глинозема с углеродом и карбидами кремния и алюминия, сделан вывод о том, что реакция взаимодействия карбида алюминия с кремнеземом является ведущей и определяющей состав сплава.

Авторы сообщения [58] провели термодинамическое исследование восстановления кремнезема углеродом при получении электрокорунда в ходе которого было установлено, что температура начала реакции восстановления чистого кремнезема составляет 1544°C, а кремнезема муллита - 1593°C.

По данным работы [59] отмечается, что восстановление оксида алюминия в смеси с углеродом сопровождается переходом алюминия в газовую фазу. Материальный баланс по алюминию при малярном соотношении оксида алюминия и углерода 1:3 показал, что в процессе восстановления большое развитие получает образование низших оксидов алюминия, в частности образование газообразного Al_2O . Это требует на 1/3 меньше углерода, по сравнению с количеством необходимым для получения элементарного алюминия. В результате в твердых остатках шихты после эксперимента было обнаружено накопление углерода в виде карбида алюминия.

Отмечается, что интенсивный переход алюминия в газовую фазу начинается при температуре выше 1700°C и при 1900°C составляет около 75% от начального количества алюминия. Образующиеся при 2000°C возгоны по данным рентгеноструктурного анализа содержали Al_4O_4C , Al_2OC , $\alpha-Al_2O_3$ и графит [58].

В сообщениях [59], [60], [61] приводятся данные по исследованию восстановления алюмосиликатов углеродом при получении кремниево-алюминиевых сплавов, и процесс восстановления условно разбивается на два этапа. При температуре ниже 1700°C, по мнению авторов, происходит

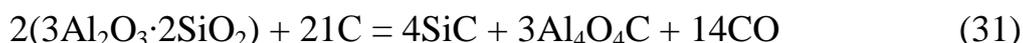
преимущественно восстановление кремнеземной части шихты до карбида и монооксида кремния с расходом практически всего углерода, содержащегося в исходной шихте. Выше 1700°C процесс восстановления сводится к взаимодействию оксида алюминия с карбидом кремния.

Нами ниже представлен расчет температурной зависимости энергии Гиббса на основании уравнения $\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_T - T\Delta S^{\circ}_T$ с привлечением справочных данных [53] и уточненных данных по оксикарбидам алюминия из работы [61]. Температурная оценка начала восстановления соединений была сделана нами в публикации [34].

Вариант взаимодействия муллита с карбидом кремния с образованием субоксида кремния по реакции (29) возможно при температуре 1791°C.



Восстановление муллита углеродом с образованием карбида кремния, оксида алюминия и тетраоксикарида алюминия описываются реакциями (30), (31) и (32), из которых наиболее вероятной является реакция (30). Для реакции (30) рассчитанная нами температура взаимодействия составила 1494°C.



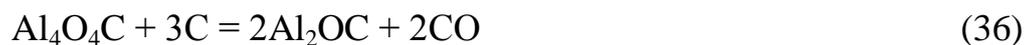
Расчетные температуры начала реакций (31), (32) и (33) с образованием карбида кремния, тетраоксикарида и карбида алюминия составили 1578°C, 1675°C и 1784°C соответственно.

Сопоставление расчетных температур образования карбида кремния из SiO_2 (1523°) по реакции (9) и из $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (1494°C-1578°C) по реакциям (30) и (31) показывает на то, что особых затруднений при восстановлении муллита не происходит. То есть эти реакции возможны до процесса расплавления муллита по схеме твердофазного восстановления.

По данным [58] отмечается, что в присутствии диоксида кремния оксикариды алюминия не образуются, так как при избытке углерода в шихте образуется карбид кремния. Но все же в реакционной зоне электропечи при высоких температурах возможно образование тетраоксикаридов алюминия по реакциям (31) и (32).

Тetraоксикарид алюминия ($\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$) может восстанавливаться до Al_4C_3 , Al_2OC и $\text{Al}_2\text{O}_{\text{газ}}$ по реакциям (34), (35) и (36) при температурах 2051°C, 2149°C и 2341°C соответственно.

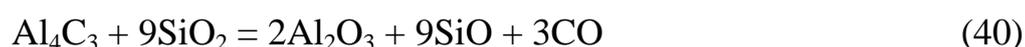
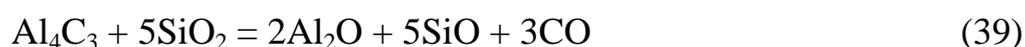




Карбид алюминия может взаимодействовать с диоксидом кремния по реакции (37) начиная от температуры 1856°C, расчетная температура начала взаимодействия для реакции (38) составляет 1964°C [63].



Для реакции разрушения карбида алюминия диоксидом кремния авторами работы [59] приводятся следующие реакции (39-40):



Для реакций (39) и (40) авторами [59] предлагаются уравнения температурной зависимости энергии Гиббса: $\Delta G^\circ_T = 3306819 - 1621,96 \cdot T$ и $\Delta G^\circ_T = 3377126 - 1865,74 \cdot T$, что показывает на начало этих реакций при температурах 1766°C и 1537°C.

Карбид алюминия может активно разрушаться железокремнистым расплавом с формированием железо-кремний-алюминиевого сплава по реакции (41).

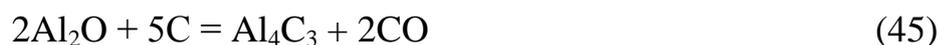


При температурах 1997-2007°C возможно прохождение реакций (42), (43) и (44) с получением газообразного субоксида алюминия.



При выплавке ферросиликоалюминия улавливание газообразного субоксида алюминия, также как и монооксида кремния является одной из важных условий для получения оптимальных показателей производства.

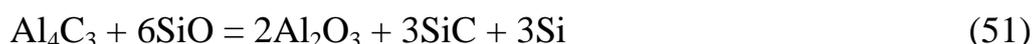
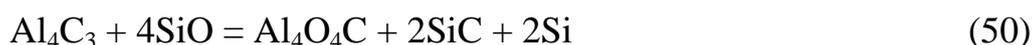
Субоксид алюминия при возгонке может взаимодействовать с углеродом высокозольного угля по экзотермической реакции (45) с образованием карбида алюминия.



По данным работы [63] субоксид алюминия может взаимодействовать с карбидом кремния с заметной скоростью при 1700°C по реакциям (46) и (47). При 1700°C константа равновесия для реакции (46) составляет 1,18, а для реакции (47) - $K_p = 1,86 \cdot 10^8$.



Карбид алюминия может взаимодействовать с монооксидом кремния по реакциям (48)-(51):



Константа равновесия для этих реакций для температуры 1500°C составляет для реакции (48) - $K_p = 2,20 \cdot 10^3$; для реакции (49) - $K_p = 3,39 \cdot 10^{10}$; для реакции (50) - $K_p = 1,89 \cdot 10^{15}$; для реакции (51) - $K_p = 1,90 \cdot 10^{22}$.

То есть эти реакции могут реализовываться в средней зоне ванны электропечи и предпочтительными будут реакции (48) и (49) с образованием оксида алюминия и карбида кремния.

Таким образом, установлено, что восстановление алюминия при выплавке ФСА происходит через образование ряда промежуточных компонентов - $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al_2O_3 , Al_4C_3 и $\text{Al}_2\text{O}_{\text{газ}}$.

Определено, что взаимодействие муллита с углеродом начинается при температуре 1600°C и выше с восстановления диоксида кремния. Отмечается, что помимо углерода в восстановлении соединений алюминия принимают активное участие диоксид кремния и карбид кремния.

Рассмотренный механизм восстановительных реакций согласуется с практическими данными при промышленной выплавке сплава ферросиликоалюминий из высокозольных углей.

3.5 Сравнительный анализ восстановительных процессов применительно к выплавке ферросиликоалюминия

На основании вышеизложенного литературного обзора и проведенных нами термодинамических расчетов восстановительных реакций для систем Si-O-C и Al-O-C можно объединить полученные данные и для системы Fe-Si-Al-O-C. Полученные результаты протекания той или иной восстановительной

реакции логичнее представить в различных температурных интервалах по мере ее повышения и в соответствии с температурными зонами ванны электропечи руднотермического типа.

Традиционно ванну руднотермической электропечи при выплавке высококремнистых сплавов условно разделяют на три температурные зоны. Верхняя зона – зона подогрева шихтовой смеси с температурами 500-1300°C, средняя зона – температурный интервал 1300-1800°C, нижняя зона – температуры более 1800°C.

1. Температурный интервал 500-1300°C

В температурном интервале 1000-1300°C происходит упорядочиванием углеродной структуры угля, разложение каолинита ($\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$) и образование метакаолинита. Железо восстанавливается до карбида железа (FeC_3) и далее до металлического железа.

2. Температурный интервал 1300-1600°C

Свободный диоксид кремния, а также выделившийся при разложении каолинита SiO_2 превращаются в модификацию α -квистобалит. Происходит газификация диоксида кремния с образованием карбида кремния (SiC) и монооксида кремния по реакциям (52) и (53). Заканчивается перестройка метакаолинита и образуется устойчивая структура муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).



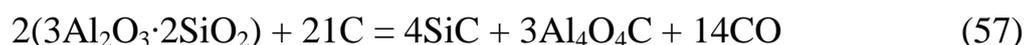
Образующийся монооксид кремния непосредственно в куске угля по экзотермической реакции взаимодействует с углеродом с образованием карбида кремния по реакции (54).

Происходит улавливание возгоняющихся из нижних высокотемпературных зон газообразных монооксида кремния и субоксида алюминия углеродом по реакциям (54) и (55):



3. Температурный интервал 1600-1800°C

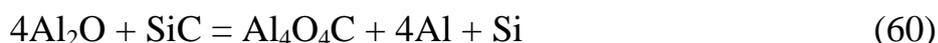
В этом температурном интервале происходит восстановление диоксида кремния из муллита с образованием карбида кремния. При этом дополнительно образуются Al_2O_3 и $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ по реакциям (56)- (57):



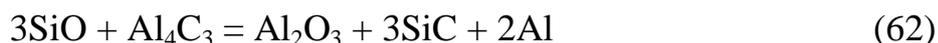
В вышележащих слоях средней зоны происходит разложение монооксида кремния с образованием пылевидного диоксида кремния и элементарного кремния (58):



Происходит улавливание монооксида кремния и субоксида алюминия карбидом кремния по реакциям (59), (60) и (61):



Одновременно может происходить улавливание монооксида кремния карбидом алюминия по реакциям (62) и (63):



Улавливание монооксида кремния и субоксида алюминия углеродом и карбидами может реализоваться на 80-90% и зависит от размеров реагирующей поверхности используемого углеродистого восстановителя и скорости отвода продуктов реакции. Образующийся кремний и алюминий стекают в реакционную зону ванны печи, где растворяются в металлическом расплаве.

4. Температурный интервал 1800-2500°C

Этот температурный интервал характерен для слоя шихтовых материалов, находящегося над реакционной высокотемпературной зоной.

Непосредственно на стенках высокотемпературной полости может происходить восстановление оксида алюминия до тетраоксикарбида и карбида алюминия по реакциям (64) и (65):



Карбид алюминия может взаимодействовать с диоксидом кремния по реакции (66) начиная от температуры 1856°C. Расчетная температура начала взаимодействия для реакции (67) составляет 1964°C.





При температурах 1997-2007°C возможно прохождение реакций с образованием газообразного субоксида алюминия и монооксида кремния по реакциям (68)-(71):



Также в области электрических дуг под электродами происходит возгонка кремния и алюминия: $\text{Si}_{\text{ж}} \rightarrow \text{Si}_{\text{газ}}$; $\text{Al}_{\text{ж}} \rightarrow \text{Al}_{\text{газ}}$.

Соответственно для снижения возгонки компонентов сформированного металлического расплава требуется его периодический выпуск из ванны электропечи. Обычно периодичность выпусков сплава составляет 2,0-2,5 часа. Задержки с выпуском сплава по тем или иным причинам, при равных прочих условиях, обычно приводит к затруднениям при вскрытии летки, а также к повышению потерь кремния и алюминия.

Схематически перечень возможных реакций, в соответствии с температурными интервалами, представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Перечень реакций при выплавке ФСА из высокозольного угля по температурным интервалам

Зона ванны печи	Температурный интервал, °C	Перечень возможных реакций
Верхняя	500-1300	$\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2$, (каолинит → метакаолинит); $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$, (метакаолинит → шпинель); Конденсация на шихте $\text{SiO}_{\text{газ}}$ и $\text{Al}_2\text{O}_{\text{газ}}$.
Средняя 1	1300-1600	$3(2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2) \rightarrow 2(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 5\text{SiO}_2$, (кристаллизация муллита); $\alpha\text{-SiO} \rightarrow \beta\text{-кристаболит}$; $\text{SiO}_2_{\text{тв}} \rightarrow \text{SiO}_2_{\text{газ}}$; $\text{SiO}_2_{\text{газ}} + \text{C} = \text{SiO}_{\text{газ}} + \text{CO}_{\text{газ}}$; $\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{C} = \text{SiC} + \text{CO}$; $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$

продолжение таблицы 7

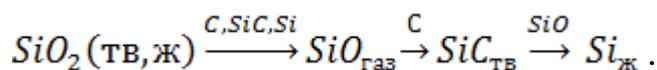
Зона ванны печи	Температурный интервал, °С	Перечень возможных реакций
Средняя 2	1600-1800	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 6\text{C} = 2\text{SiC} + 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{CO};$ $2(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 21\text{C} = 4\text{SiC} + 3\text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + 14\text{CO};$ $2\text{SiO} \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2;$ $\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{SiC} = 2\text{Si} + \text{CO};$ $4\text{Al}_2\text{O} + \text{SiC} = \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + 4\text{Al} + \text{Si};$ $\text{Al}_2\text{O} + 3/2\text{SiC} = 1/2\text{Al}_4\text{C}_3 + \text{SiO} + 1/2\text{Si};$ $3\text{SiO} + \text{Al}_4\text{C}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiC} + 2\text{Al};$ $6\text{SiO} + \text{Al}_4\text{C}_3 = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiC} + 3\text{Si}.$
Нижняя	1800-2500	$2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + 2\text{CO};$ $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{C} = \text{Al}_4\text{C}_3 + 6\text{CO};$ $\text{Al}_4\text{C}_3 + \text{SiO}_2 = \text{SiC} + 4\text{Al} + 2\text{CO};$ $2\text{Al}_4\text{C}_3 + 3\text{SiO}_2 = 8\text{Al} + 3\text{Si} + 6\text{CO};$ $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{C} = 2\text{Al}_2\text{O} + 4\text{CO};$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{C} = \text{Al}_2\text{O} + 2\text{CO};$ $2\text{Al} + 1/2\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O};$ $\text{SiO}_2 + \text{Si} = 2\text{SiO};$ Возгонка кремния: $\text{Si}_{\text{ж}} \rightarrow \text{Si}_{\text{газ}};$ Возгонка алюминия: $\text{Al}_{\text{ж}} \rightarrow \text{Al}_{\text{газ}}.$

Таким образом, проведенные теоретические расчеты и экспериментальные исследования согласуются с известными литературными данными. Установлено, что восстановление алюминия происходит только из муллита. Определены интервалы температур восстановительных реакций применительно к выплавке ФСА.

3.6 Выводы к главе 3

Проведен обзор современного состояния исследований углеродотермических восстановительных процессов для систем Fe-Si-O-C и Fe-Al-O-C.

На основании проведенных теоретических расчетов и экспериментальных исследований по изотермическому прокаливанию высокозольного угля установлено согласие с литературными данными по механизму восстановления кремния по схеме – газификация (SiO_2), улавливание продуктов газификации ($\text{SiO}_{\text{газ}}$) и разрушение карбида кремния газообразными и конденсированными веществами по схеме:



Определено, что начало реакций газификации диоксида кремния, образования монооксида и карбида кремния происходит в температурном интервале 1450-1500°C.

Установлено, что до температуры 1650°C в составе угля восстанавливается практически весь свободный диоксид кремния и остаточными конденсированными фазами являются карбид кремния, муллит и твердый углерод.

Восстановление муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) происходит ступенчато через первоначальное восстановление диоксида кремния с образованием карбида кремния и оксида или тетраоксида алюминия в температурном интервале 1600-1800°C.

Образование элементарных кремния и алюминия происходит в средней зоне ванны электропечи в температурном интервале 1600-1800°C за счет реакций между газообразными субоксидами кремния и алюминия с их карбидами.

Рассчитаны температуры начала реакций образования и восстановления для соединений алюминия на основе расчета температурной зависимости энергии Гиббса по уравнению $\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ$ с привлечением известных справочных и уточненных данных.

Полученные результаты расчетов по восстановлению оксида алюминия согласуются с литературными данными и в целом отвечают схеме:



На основе проведенного анализа восстановительных реакций предполагается следующая схема процесса выплавки ферросиликоалюминия в руднотермической электропечи:

- в верхней зоне происходит удаление влаги, летучих компонентов из высокозольного угля. Разложение каолинита и образование муллита. Образование карбида кремния в результате взаимодействия углерода с газифицировавшим кремнеземом и в результате взаимодействия монооксида кремния с углеродом;

- в нижних слоях верхней зоны может происходить диспропорционирование монооксида кремния на элементарный кремний и пылевидный диоксид кремния. Субоксид алюминия при взаимодействии с кремнеземом и углеродом, может восстанавливать кремнезем до кремния и образовывать карбид алюминия;

- в средней зоне происходит интенсивное образование карбида кремния, а также карбида алюминия в результате реакции субоксида алюминия с углеродом. Также происходит образование кремния и алюминия за счет реакций карбидов кремния и алюминия с возгоняющимися из высокотемпературной зоны монооксидом кремния и субоксидом алюминия;

- в нижней высокотемпературной зоне происходит восстановление глинозема до оксикарбидов и далее до карбида алюминия. Происходит формирование металлического расплава, из которого могут возгоняться элементарные кремний и алюминий.

4 ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ FE-AL-SI И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВА ФЕРРОСИЛИКОАЛЮМИНИЙ

4.1 Предпосылки к исследованию кристаллизации сплава ФСА

В Республике Казахстан была разработана и промышленно освоена технология выплавки комплексного сплава ФСА из высокозольных углей. Сплав является заменителем ферросилиция и металлического алюминия или вторичного алюминия марки АВ85-87 при обработке рядовых и низколегированных марок сталей.

По техническим условиям (СТ ДГП 38911750-001-2019) сплав может содержать 40-65% кремния, 7,5-22,5% алюминия, железо остальное (таблица 8).

Таблица 8 – Марки и химический состав ферросиликоалюминия

Марка ФСА	Массовая доля, %			
	кремний не менее	алюминий	сера	фосфор
			не более	
ФС65А10	60	7,5-12,5	0,02	0,07
ФС65А15	60	12,5-17,5	0,02	0,07
ФС65А20	60	17,5-22,5	0,02	0,07
ФС55А10	50	7,5-12,5	0,02	0,07
ФС55А15	50	12,5-17,5	0,02	0,07
ФС55А20	50	17,5-22,5	0,02	0,07
ФС55А25	50	22,5-27,5	0,02	0,07
ФС45А10	40	7,5-12,5	0,02	0,07
ФС45А15	40	12,5-17,5	0,02	0,07
ФС45А20	40	17,5-22,5	0,02	0,07

Дополнительно сплав может содержать 0,5-1,2% Ti, 0,3-0,7% Ca и не более 1% в сумме Cr и Mn, поступающих в состав сплава из стальной стружки. Содержание углерода, в зависимости от марки сплава, может варьироваться в пределах 0,1-0,35%.

Аналогично сплаву ферросилиций некоторые составы сплава ФСА имеют склонность к растрескиванию и рассыпанию до порошкообразного состояния.

Так сплав ФСА различного марочного состава выплавлялся в условиях завода «ФСА» (ТОО «АиК», г. Экибастуз) и ферросплавного производства ТОО «KSP Steel» (г. Павлодар) в электропечах руднотермического типа мощностью 1,2-21,0 МВА.

На практике было отмечено, что в некоторых случаях при хранении сплава более 3-8 суток наблюдается растрескивание кусков сплава и даже полное рассыпание до мелкокристаллического порошкообразного состояния. Особенно это было характерно некоторых составов сплава марок ФС45А15 и ФС45А20 с содержанием 40-48% Si и 12,5-18% Al.

Отмечается, что для высоких марок ФСА с содержанием более 50% Si и более 13% Al разрушение кусков сплава при длительном хранении не наблюдалось. При этом было установлено, что при прочих равных условиях,

таких как содержание фосфора, углерода и кальция в составе сплава именно некоторые составы сплава марки ФС45А15 или ФС45А20 имеют склонность к растрескиванию и дальнейшему полному рассыпанию.

Так, допустим, если после выплавки сплава марки ФС55А20 производить сплав марки ФС45А15, то состав шихты остается тот же кроме увеличения добавок стальной стружки. Содержание фосфора, углерода и кальция на том же уровне и даже ниже чем в ранее выплавляемом сплаве марки ФС55А20. Однако сплав начинает растрескиваться и рассыпаться.

В этом случае влияние фосфора и кальция можно не принимать во внимание, поскольку используются те же сырьевые материалы. Содержание углерода для сплава марок ФС45А15 и ФС45А20 не более 0,25%. Как известно из возможных карбидов в составе сплава не стабильными могут являться карбиды кальция и алюминия, карбид кремния является стабильным. Карбид железа в условиях выплавки не устойчив и превращается в железо.

Была проведена проверка возможной совместной кристаллизации карбида алюминия и сплава ФСА методом триангуляции системы Fe-Al-Si-C. Определяющей реакцией является $Fe + 3SiC + 4Al = Fe + Al_4C_3 + 3Si$, стандартная энтальпия которой составила -2,05 ккал/моль (-8,58 кДж/моль), что показывает на предпочтительность кристаллизации карбида алюминия совместно со сплавом. При расчете использовались данные из справочника под ред. В.П. Глушко $\Delta H_{298}^{\circ}(SiC) = -15,8$ ккал/моль; $\Delta H_{298}^{\circ}(Al_4C_3) = -49,45$ ккал/моль. Расчет по другим данным, наоборот показывает положительное значение для этой реакции, но также минимальное. Отмечается весьма низкое превалирование суммы энтальпий исходных соединений над продуктами реакции и значение 2,05 ккал в расчетной термодинамике даже меньше принимаемых погрешностей. Поэтому данный расчет является спорным.

Однако по данным [64] при выплавке электрокорунда образование карбида и оксикарбидов алюминия (Al_4C_3 , Al_2OC , Al_4O_4C) не получает развития, вследствие того, что эти соединения хорошо разрушаются железом, а восстановленный алюминий растворяется в нем. Также Al_4C_3 активно разрушается оксидом кремния.

Сравнение энтальпий образования карбида алюминия и кальция $\Delta H_{298}^{\circ}(Al_4C_3) = -49,45$ ккал/моль и $\Delta H_{298}^{\circ}(CaC_2) = -14,1-15,0$ ккал/моль показывает на то, что карбид кальция еще более не устойчив в присутствии железа. При выплавке ФСА более устойчивыми будут являться силициды кальция ($CaSi$, $CaSi_2$, Ca_2Si), энтальпия образования которых составляет 36,0, 36,0 и 50,0 ккал/моль соответственно.

На основании вышеизложенного можно исключить из рассмотрения возможных причин растрескивания и дальнейшего рассыпания сплава ФСА воздействие фосфора и карбидов кальция. Тогда в чем же причина рассыпания отдельных составов сплава ФСА? Остается еще одна возможная причина рассыпания сплава – это фазовое превращение при кристаллизации высокотемпературной модификации соединения $FeSi_2$ (В) или «лебоита» в низкотемпературную модификацию $FeSi_2$ (Н) с выделением кремния. Данный

механизм разрушения слитков сплава характерен для сплава ферросилиций с содержанием кремния 50-60%.

При фазовом превращении FeSi_2 (В) \rightarrow FeSi_2 (Н) + Si объем кристаллизующейся новой фазы увеличивается на 17%, что и является причиной растрескивания слитка сплава по данным сообщения [64]. Растрескивание слитка повышает объемную его поверхность и является инициатором дальнейшего взаимодействия избыточных фаз выделения фосфидов и карбидов с парами воды из воздуха. В результате происходит полное рассыпание слитка до порошкообразного состояния.

В этой связи представляет определенный интерес исследование металлической системы Fe-Al-Si в области составов промышленного сплава ФСА.

Целью изучения системы Fe-Si-Al является исследование кристаллизации ФСА и определение возможных кристаллизующихся фаз для различных марок сплава. Это является важным, поскольку отмеченное разрушение кусков сплава ФСА некоторых составов и относительно незначительные сроки их хранения, будут негативно сказываться на экономике производства.

Необходимо отметить, что марки сплава ФС45А15 и ФС45А20 в технологическом плане достаточно легко выплавляются и востребованы у сталеплавильных предприятий. Это легко объясняется следующими преимуществами этих марок сплава:

- сплавы этих марок содержат повышенное количество железа (32-40%), что увеличивает плотность сплава и соответственно снижается угар кремния и алюминия кислородом воздуха;

- в сталеплавильном производстве расчет расхода ФСА производится аналогично ферросилицию, т.е. на основании расхода кремния, а недостающее количество алюминия производится добавками металлического алюминия. В сплаве марки ФС45А15 содержание кремния в пределах 40-47% и 13-16% алюминия, в сплаве марки ФС55А15 содержание кремния 50-57% и 13-16% алюминия. Получается, что при использовании сплава ФС45А15 на 1% Si приходится 0,33% Al, а в высокомарочном сплаве на 1% Si приходится 0,27% Al. Это показывает на то, что при использовании ФСА марки ФС45А15 имеется возможность снизить или практически полностью исключить добавки металлического алюминия при обработке стали.

Несмотря на востребованность ферросиликоалюминия марок ФС45А15 и ФС45А20 их выплавка производилась незначительными партиями и практически должна была сразу же использоваться для обработки стали, поскольку по истечении 3-8 суток отдельные составы сплава этих марок начинали разрушаться.

С экономической стороны рассыпание сплава является безвозвратной потерей, поскольку измельченный порошкообразный сплав, за счет увеличения площади поверхности, энергично подвергается окислению кислородом воздуха. При этом содержание металлической фазы постепенно снижается и увеличивается содержание оксидов кремния и алюминия.

Использование ФСА в порошкообразном виде непосредственно для обработки стали в современных крупнотоннажных агрегатах (ковшах), где нет специальных фурм для вдувания, является затруднительным вследствие того, что основная часть порошка будет попросту выноситься тепловым потоком воздуха.

На основании этого исследование кристаллизации ФСА представляет особый интерес для полного понимания и регулирования необходимых составов сплава, которые не подвержены рассыпанию.

Исследование металлической системы Fe-Al-Si является одной из важных задач для получения кремнеалюминиевых сплавов с заданными свойствами и характеристиками, а также для правильного понимания фазового состава сплава ферросиликоалюминий при различных соотношениях железа, кремния и алюминия.

Система Fe-Al-Si состоит из ряда силицидов и алюминидов железа, а также сложных интерметаллических тройных соединений. Поскольку в системе Al-Si химических соединений не обнаружено, то логично было рассмотреть кратко частные системы Fe-Si и Fe-Al.

4.2 Анализ термодинамических свойств соединений системы Fe-Si

Система Fe-Si изучалась многочисленными учеными, и диаграмма состояния постоянно детализировалась с учетом новых компонентов и фаз. Особо не вдаваясь в историю исследования этой системы, можно сказать, что достаточно полно все исторические изыскания и исследования прошлых лет описаны в монографии Я.С. Щедровицкого [40].

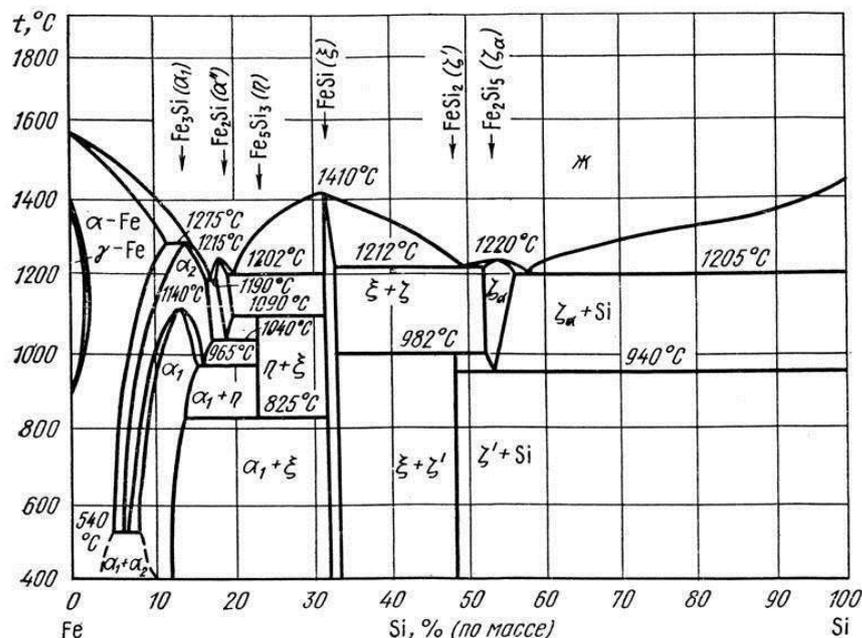


Рисунок 10 – Диаграмма состояния системы Fe-Si [65]

По данным исследователей в работе [64] в соответствии с принятой в настоящее время диаграммой состояния системы Fe-Si (рисунок 10) в этой

системе существует ряд силицидов: Fe_3Si (14,28% Si), Fe_2Si (20% Si), Fe_5Si_3 (23,18% Si), FeSi (33,46% Si) и FeSi_2 (50,15% Si). Устойчивыми до температуры плавления являются силициды FeSi и FeSi_2 . Моносилицид FeSi (ϵ -фаза), имеет область гомогенности (33,2-34,2% Si) и кубическую кристаллизацию ($a=0,44898$ нм).

В таблицах 9 и 10 представлены значения стандартных энтальпий образования компонентов системы Fe-Si по данным справочного издания [66] и сообщения [67].

Таблица 9 – Значения стандартных значений $-\Delta H_{298}^\circ$ и $-\Delta G_{298}^\circ$ соединений системы Fe-Si по [66]

№ п/п	Вещество	$-\Delta H_{298}^\circ$, кДж/моль	$-\Delta G_{298}^\circ$, кДж/моль	$t_{\text{пл}}$, °C	Источник
1	Fe_3Si (куб)	$83,68 \pm 6,276$	84,59	562; 1050 ± 70	[66]
2	Fe_5Si_3 (гекс, η)	$192,464 \pm 12,552$	197,64	1030	[66]
3	FeSi (κ)	$76,567 \pm 4,184$	76,58	1405	[66]
4	FeSi_2 (β , лебоит)	$76,15 \pm 6,276$	73,29	965 ± 30	[66]
5	$\text{FeSi}_{2,43}$ (α , лебоит)	$66,944 \pm 12,552$	66,17	915 ± 10	[66]

В работе [67] значения энтальпий получены расчетным способом на основе расчета удельных значений энтальпии применительно к отдельно взятому заряду частицы и с учетом взаимодействия частиц и их структурного состояния.

Таблица 10 – Значения стандартной энтальпии образования соединений системы Fe-Si [67]

№ п/п	Вещество	$-\Delta H_{298}^\circ$, кДж/моль, [66, 68, 69]	$-\Delta H_{298}^\circ$, кДж/моль [67]
1	Fe_3Si	$93,8 \pm 6,276$	94,429
	$\text{FeSi}_{0,333}$	31,267	31,476
2	Fe_5Si_3	$234,304 \pm 6,276$	237,697
	$\text{FeSi}_{0,6}$	46,861	47,539
3	FeSi	$76,576 \pm 4,184$	76,612
4	Fe_3Si_4	-	232,335
	$\text{FeSi}_{1,333}$	-	77,445
5	Fe_2Si_3	-	154,454
	$\text{FeSi}_{1,5}$	-	77,227
6	FeSi_2	$76,149 \pm 6,276$	74,032
7	Fe_3Si_7	$208,362 \pm 6,276$	209,355
	$\text{FeSi}_{2,333}$	69,454	69,785

Как видно из данных таблицы 10 приведенные значения расчетных значений энтальпий образования имеют достаточно точную сходимость с усредненными данными справочника [66] и работ [68] и [69], где обобщены экспериментальные данные.

Также в работе [67] приводятся значения стандартных энтальпий для соединений Fe_2Si_3 и Fe_3Si_4 , которые также приводятся в некоторых сообщениях [68], [69].

Для соединений системы Fe-Si значения стандартной энтальпии образования приняты по данным справочника [66] и работ [68], [69] аналогично данным работы [67]. Значения энтальпий для остальных соединений приняты по данным работы [67]. Значения ΔH_{298}° представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Принятые значения ΔH_{298}° для соединений системы Fe-Si

Вещество	$-\Delta H_{298}^\circ$, кДж/моль	Источник	Вещество	$-\Delta H_{298}^\circ$, кДж/моль	Источник
Fe_3Si	93,80	[66, 68, 69]	$\text{FeSi}_{2,33}$	69,454	[66, 68, 69]
Fe_5Si_3	234,30	[66, 68, 69]	Fe_3Si_7	208,36	[66, 68, 69]
FeSi	76,567	[66, 68, 69]	Fe_2Si_3	154,454	[67]
FeSi_2	76,149	[66, 68, 69]	Fe_3Si_4	232,335	[67]

Значения ΔH_{298}° для соединений Fe_3Si , Fe_5Si_3 , FeSi , FeSi_2 , $\text{FeSi}_{2,33}$, Fe_3Si_7 приняты по усредненным данным [66, 68, 69], поскольку для этих соединений проведено достаточно много исследований экспериментального характера. Значения ΔH_{298}° для соединений Fe_2Si_3 и Fe_3Si_4 взяты на основании данных работы [67], где значения получены расчетным методом. При этом расчеты основаны на данных с использованием структуры и заряда элементов, что позволило получить расчетные данные с минимальной погрешностью от экспериментальных значений энтальпии. На основании этого считаем значения стандартной энтальпии образования из источника [67] достаточно достоверными.

4.3 Анализ термодинамических свойств соединений системы Fe-Al

По данным работы [64] в системе Fe-Al с железом алюминий образует алюминиды – FeAl_6 , FeAl_3 , Fe_2Al_5 , FeAl_2 , FeAl и Fe_3Al . С жидким железом алюминий образует растворы.

В сообщении [70] рассмотрена система Fe-Al, и в частности богатая алюминием часть диаграммы (50-80 ат. % Al). Рассмотрены компоненты – Fe_5Al_8 ; FeAl_2 ; Fe_2Al_5 ; $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$, что показывает на появление двух новых соединений – Fe_5Al_8 и $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$, помимо соединений, указанных в работе [64]. Отмечается, что все перечисленные соединения были детально исследованы с синтезом сплавов и их термообработке при 600-1100°C. Все микроструктуры были проверены сканирующей электронной микроскопией. Химические составы равновесных фаз, а также сплавов были изучены с использованием

электронно-зондового микроанализа. Кристаллические структуры и изменение параметров решетки были изучены методом рентгеновской дифракции (XRD) и дифференциального термического анализа (DTA). На основании этого авторами была уточнена богатая алюминием часть диаграммы Fe-Al.

Анализ диаграммы системы Fe-Al по данным справочника [66] показывает, что конденсированными фазами после кристаллизации могут быть следующие соединения – FeAl (α_2); Fe₃Al; ϵ ; FeAl₂ (ζ); Fe₂Al₅ (η); FeAl₃ (θ). Каждая из этих фаз обладает своей областью гомогенности.

По данным [70], [71] диаграмма состояния системы Fe-Al характеризуется наличием металлических двойных соединений Fe₃Al, ϵ ; FeAl₂, Fe₂Al₅, FeAl₃ и ограниченных твердых растворов как со стороны Fe, так и со стороны Al. В таблице 12 представлены значения стандартных энтальпий образования алюминидов железа по данным справочника [66]. Вследствие отсутствия достаточно достоверных данных по значениям энергии Гиббса для алюминидов железа коэффициенты ΔG°_{298} приняты по данным работы [72], где они получены расчетным методом на основе известного уравнения $\Delta G^\circ_{298} = -\Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}$.

Значения энтропии рассчитывались методом Герца по уравнению $S^\circ_{298} = K_g \cdot (M / C_{p,298})^{1/3} \cdot m$; $K_g = 33,5 \cdot (x^2 \cdot e^x) / (e^x - 1)^2$, где K_g – постоянная Герца (20,5); M – молекулярная масса; $C_{p,298}$ – молярная теплоемкость вещества при 298 K; m – число атомов в соединении; x – 42,4/M_a. Точность метода не высокая.

Таблица 12 – Значения стандартных $-\Delta H^\circ_{298}$ и $-\Delta G^\circ_{298}$ соединений системы Fe-Al

№ п/п	Вещество	$-\Delta H^\circ_{298}$, кДж/моль	Источник	$-\Delta G^\circ_{298}$, кДж/моль	Источник
1	FeAl	50,208±1,67	[66]	53,33	[72]
2	FeAl ₂	78,24±3,35	[66]	82,39	[72]
3	FeAl ₃	111,71±2,51	[66]	114,51	[72]
4	Fe ₂ Al ₅	200,83±4,6	[66]	203,91	[72]
5	Fe ₃ Al	61,92±2,09	[66]	159,55 (95,66*)	[72]

* рассчитано нами по уравнению $\Delta G^\circ_{298} = -\Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}$

Анализ расчетных значений энергии Гиббса из таблицы 12 показывает, что из общей тенденции выпадает соединение Fe₃Al, значение ΔG°_{298} которого, равное 159,55 кДж/моль является сильно завышенным. Рассчитанное нами значение энергии Гиббса для соединения Fe₃Al по уравнению $\Delta G^\circ_{298} = -\Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}$ показало значение -95,66 кДж/моль.

Таким образом, анализ расчетных значений энергии Гиббса для соединений системы Fe-Al все же вызывает определенную долю сомнений. Несомненно, что при триангуляции или тетраэдрации оксидных систем использование значений стандартных значений изменения энергии Гиббса является оправданным, поскольку имеется большой массив научных данных и

количество теоретических исследований. В случае металлических систем, в частности легко окисляемых соединений кремния и алюминия, разброс исходных данных по значениям энергии Гиббса достаточно широк вследствие использования различных приближенных методик расчета.

В связи с этим было решено проводить триангуляцию системы Fe-Al-Si с использованием значений стандартных энтальпий. К тому же для стандартных условий (T=298 K) различие в значениях ΔH_{298}° и ΔG_{298}° обычно является минимальным. Это можно наблюдать по значениям энтальпии и энергии Гиббса на примере соединений системы Fe-Si из данных таблицы 9.

В таблице 13 представлены принятые значения изменения стандартной энтальпии образования для алюминидов железа.

Таблица 13 – Принятые значения ΔH_{298}° для соединений системы Fe-Al

Вещество	$-\Delta H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	Источник	Вещество	$-\Delta H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	Источник
Fe ₃ Al	61,92	[66]	FeAl ₃	112,13	[78]
FeAl	51,05	[78]	Fe ₄ Al ₁₃	477,8*	-
Fe ₅ Al ₈	316,3*	-	Fe ₂ Al ₇	253,96*	-
FeAl ₂	81,59	[78]	FeAl ₆	203,75*	-
Fe ₂ Al ₅	193,3	[78]			

* - Рассчитано методом термодинамической аддитивности

Для бинарных соединений системы Fe-Al значения стандартной энтальпии образования приняты на основании данных справочника [66] и работы [78], где термодинамические характеристики алюминидов железа рассчитаны с использованием методик по данным источников [79, 80].

Значение ΔH_{298}° соединений Fe₂Al₇, Fe₅Al₈, Fe₄Al₁₃ и FeAl₆ рассчитаны нами с использованием метода термодинамической аддитивности энтальпий однотипных соединений. Например, значение ΔH_{298}° (Fe₂Al₇) рассчитано следующим образом:

$$\Delta H_{298}^{\circ} (\text{Fe}_2\text{Al}_7) = 2 \cdot \Delta H_{298}^{\circ} (\text{Fe}_2\text{Al}_5) - \Delta H_{298}^{\circ} (\text{FeAl}_2) - \Delta H_{298}^{\circ} (\text{FeAl}) = (-2 \cdot 193,3) - (-112,13) - (-51,05) = -253,96 \text{ кДж/моль.}$$

В системе Al – Si химических соединений нет, и на всем протяжении составов образуется твердый раствор. При содержании 12,3-12,7% имеется эвтектика с температурой плавления 577,2°C.

4.4 Анализ термодинамических свойств соединений системы Fe-Si-Al

Металлическая система Fe-Si-Al применительно к составам сплава ферросиликоалюминий практически не изучалась. Научные публикации касательно этой системы в основном посвящены для части диаграммы богатой алюминием, то есть изучались сплавы на основе алюминия с различным незначительным содержанием кремния и железа.

В справочнике [65] утверждается, что сплавы системы Fe-Si-Al практически изучены полностью и приведена ссылка на работы [73] (Köster W., Gödecke T. – Z. Metallkde, 1980, Bd 71, №12, S. 765-769) и [74] где проведен обзор соединений этой системы. Формулы тройных соединений системы Fe-Si-Al по данным [74] представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Тройные соединения системы Fe-Si-Al [74]

Обозначение фазы	Формула	Соединение, % (по массе)			Область гомогенности, % (ат)
		Fe	Al	Si	
τ_1	$Fe_3Al_3Si_2$	55,0	26,6	18,4	2-3
τ_2	$Fe_6Al_{12}Si_5$	41,9	40,5	17,6	
τ_3	$Fe_5Al_9Si_5$	42,1	36,6	21,3	
τ_4	$FeAl_3Si_2$	28,9	41,9	29,2	
τ_5	$Fe_6Al_{15}Si_5$	38,0	46,0	16,0	5
τ_6	$FeAl_4Si$	29,1	56,3	14,6	

В публикации [75] приводятся данные по тройным соединениям в системе Fe-Al-Si за последние семь десятилетий. Приведены данные более 20 возможных составов тройных соединений для системы Fe-Al-Si в хронологическом порядке. Однако отмечается, что в большинстве эти соединения были определены при исследовании сплавов с повышенным содержанием алюминия, и что некоторые результаты все еще противоречивы.

Для построения фазовых схем по данным [75] принято десять троичных фаз. Они помечены как J1 к J10 и представлены в таблице 15, которые можно синтезировать и выделить без особых затруднений. Исследование этих компонентов было главным образом основано на тепловом анализе и микроструктурном анализе дополненное ограниченной рентгеновской дифракцией.

Таблица 15 – Стабильные тройные компоненты по данным [75]

№ п/п	Формула	Соотношение, масс %		
		Fe	Al	Si
1	(J1) $Fe_3Al_2Si_3$	54,9	17,7	27,4
2	(J2) $Fe_2Al_5Si_2$	37,0	44,6	18,4
3	(J3) $Fe_5Al_9Si_5$	42,2	36,7	21,1
4	(J4) $FeAl_2Si$	40,6	39,1	20,3
5	(J5) $FeAl_3Si_2$	29,0	42,0	29,0
6	(J6) Fe_2Al_8Si	31,4	60,7	7,9
7	(J7) $Fe_2Al_9Si_2$	27,3	59,1	13,6
8	(J8) $Fe_2Al_3Si_3$	40,4	29,3	30,3
9	(J9) $Fe_3Al_2Si_4$	50,3	16,2	33,5
10	(J10) $Fe_5Al_{12}Si_3$	40,7	47,1	12,2

В сообщении [76] утверждается, что стабильными являются только 7 тройных соединений в системе Fe-Al-Si и представлены в виде обозначений (α , β , γ , δ , τ_1 , τ_{23} , τ). Формулы соединений представлены в таблице 16. В связи с тем, что формулы тройных соединений в работе [76] даны в виде мольных долей компонентов приведенных к 1, то дополнительно нами приводятся формулы этих соединений по данным сообщения [77], на что ссылаются и авторы работы [76].

Таблица 16 – Тройные стабильные компоненты системы Fe-Al-Si [76]

Обозначение по [76]	Формула соединения		Соотношение, масс %		
	по [76]	по [77]	Fe	Al	Si
α (alpha)	$\text{Fe}_{0,19}\text{Al}_{0,66}\text{Si}_{0,05} (\text{AlSi})_{0,1}$	$\text{Fe}_6\text{Al}_{15}\text{Si}_5$	38,0	46,0	16,0
β (beta)	$\text{Fe}_{0,152}\text{Al}_{0,598}\text{Si}_{0,1} (\text{AlSi})_{0,15}$	FeAl_4Si	29,2	56,2	14,6
γ (gamma)	$\text{Fe}_{0,205}\text{Al}_{0,635}\text{Si}_{0,16}$	$\text{Fe}_4\text{Al}_{12}\text{Si}_3$	35,4	51,3	13,3
δ (delta)	$\text{Fe}_{0,16}\text{Al}_{0,49}\text{Si}_{0,35}$	FeAl_3Si_2	29,0	42,0	29,0
τ_1 (tau 1)	$\text{Fe}_{0,37}\text{Al}_{0,35}\text{Si}_{0,28}$	$\text{Fe}_3\text{Al}_3\text{Si}_2$	55,0	26,5	18,5
τ_{23} (tau 23)	$\text{Fe}_{0,26}\text{Al}_{0,54}\text{Si}_{0,20}$	$\text{Fe}_4\text{Al}_8\text{Si}_3$	42,8	42,2	16,0
τ (tau)	$\text{Fe}_{0,25}\text{Al}_{0,40}\text{Si}_{0,35}$	$\text{Fe}_5\text{Al}_8\text{Si}_7$	40,5	31,2	28,3

Компоненты α и β имеют вариации по содержанию кремния и алюминия в пределах нескольких процентов и в сообщении [76] приводятся в виде удлиненных отрезков при стабильном содержании железа.

Таким образом, анализ литературных данных показывает на то, что в системе Fe-Al-Si имеются стабильные тройные компоненты идентифицированные методами исследования микроструктуры и рентгеновской дифракции.

Значение ΔH_{298}° для тройных соединений системы Fe-Al-Si в литературных источниках отсутствуют или также имеют значительный разброс значений, поэтому значения стандартной энтальпии образования тройных соединений нами рассчитаны на основании известных данных ΔH_{298}° для соединений системы Fe-Si и Fe-Al. Расчет осуществляли с использованием метода термодинамической аддитивности энтальпий одноподтипов соединений. Например, значение $\Delta H_{298}^\circ (\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3)$ рассчитано следующим образом:

$$\Delta H_{298}^\circ (\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3) = \Delta H_{298}^\circ (\text{FeAl}_2) + \Delta H_{298}^\circ (\text{FeSi}_2) + \Delta H_{298}^\circ (\text{FeSi}) = (-81,59) + (-76,149) + (-76,576) = 234,32 \text{ кДж/моль.}$$

Считаем, что данный метод является достаточно целесообразным вследствие того, что при расчетах будут использоваться как бы материнские значения двойных соединений, что в совокупности существенно снижает уровень возможных ошибок.

Для проведения триангуляции системы Fe-Al-Si нами приняты три комплекта тройных соединений по данным различных известных литературных источников.

Для первого варианта проведения триангуляции системы Fe-Al-Si приняты практически все известные тройные соединения, представленные в работе [76]. При этом из массива тройных соединений разного состава, но расположенных на диаграмме приблизительно в одной точке выбрано только одно соединение в предположении, что это одно и то же соединение, но обозначенное различными исследователями по-разному. Состав и значения стандартных энтальпий тройных соединений системы Fe-Al-Si для первого варианта триангуляции представлена в таблице 17.

Таблица 17 – Расчетные значения энтальпий тройных соединений системы Fe-Al-Si (вариант 1)

№ п/п	Формула	Соотношение, масс %			-ΔH° ₂₉₈ , кДж/моль	Источник
		Fe	Al	Si		
1	Fe ₃ Al ₂ Si ₃	55,0	17,6	27,4	234,32	[75]
2	Fe ₃ Al ₃ Si ₂	55,0	26,6	18,4	265,28	[75]
3	Fe ₂ Al ₃ Si ₃	40,5	29,2	30,3	266,58	[75]
4	Fe ₂ Al ₈ Si	31,5	60,7	7,8	306,31	[75]
5	FeAl ₄ Si ₂	25,5	49,0	25,5	242,79	[75]
6	FeAl ₉ Si ₃	14,6	63,4	22,0	413,86	[75]
7	Fe ₂ Al ₉ Si ₂	27,3	59,0	13,7	416,7	[75]
8	Fe ₅ Al ₁₂ Si ₃	40,8	47,0	12,2	602,97	[75]

Таблица 18 – Расчетные значения энтальпий тройных соединений системы Fe-Al-Si (вариант 2)

№ п/п	Формула	Соотношение, масс %			-ΔH° ₂₉₈ , кДж/моль	Источник
		Fe	Al	Si		
1	(J1) Fe ₃ Al ₂ Si ₃	54,9	17,7	27,4	234,32	[75]
2	(J2) Fe ₂ Al ₅ Si ₂	37,0	44,6	18,4	248,52	[75]
3	(J3) Fe ₅ Al ₉ Si ₅	42,2	36,7	21,1	467,76	[75]
4	(J4) FeAl ₂ Si	40,6	39,1	20,3	-	[75]
5	(J5) FeAl ₃ Si ₂	29,0	42,0	29,0	190,01	[75]
6	(J6) Fe ₂ Al ₈ Si	31,4	60,7	7,9	306,31	[75]
7	(J7) Fe ₂ Al ₉ Si ₂	27,3	59,1	13,6	416,70	[75]
8	(J8) Fe ₂ Al ₃ Si ₃	40,4	29,3	30,3	266,58	[75]
9	(J9) Fe ₃ Al ₂ Si ₄	50,3	16,2	33,5	312,62	[75]
10	(J10) Fe ₅ Al ₁₂ Si ₃	40,7	47,1	12,2	602,97	[75]

Для второго варианта проведения триангуляции приняты только известные стабильные тройные соединения, одинаковый состав которых

предложен различными исследователями. По классификации работы [75] эти 10 стабильных тройных соединения обозначены как (J1-J10) с расшифровкой их формул.

Необходимо отметить, что тройное соединение FeAl_2Si (J4) по расположению на диаграмме практически совпадает с точкой расположения соединения $\text{Fe}_5\text{Al}_9\text{Si}_5$ (J3), поэтому соединение (J4) в расчетах нами не использовалось. Расчетные значения ΔH_{298}° тройных соединений (J1-J10) по второму варианту представлены в таблице 18.

Для третьего варианта проведения триангуляции приняты только известные стабильные тройные соединения по данным [76], где утверждается только о 7 стабильных тройных соединениях системы Fe-Al-Si. Расчетные значения ΔH_{298}° тройных соединений по третьему варианту представлены в таблице 19.

Таблица 19 – Расчетные значения энтальпий тройных соединений системы Fe-Al-Si (вариант 3) [76]

Обозначение	Формула соединения		Соотношение, масс %			$-\Delta H_{298}^\circ$, кДж/моль
			Fe	Al	Si	
	по [76]	по [77]				
α (alpha)	$\text{Fe}_{0,19}\text{Al}_{0,66}\text{Si}_{0,05}$ (AlSi) _{0,1}	$\text{Fe}_6\text{Al}_{15}\text{Si}_5$	38,0	46,0	16,0	670,67
β (beta)	$\text{Fe}_{0,152}\text{Al}_{0,598}\text{Si}_{0,1}$ (AlSi) _{0,15}	FeAl_4Si	29,2	56,2	14,6	141,40
γ (gamma)	$\text{Fe}_{0,205}\text{Al}_{0,635}\text{Si}_{0,16}$	$\text{Fe}_4\text{Al}_{12}\text{Si}_3$	35,4	51,3	13,3	580,78
δ (delta)	$\text{Fe}_{0,16}\text{Al}_{0,49}\text{Si}_{0,35}$	FeAl_3Si_2	29,0	42,0	29,0	190,01
τ_1 (tau 1)	$\text{Fe}_{0,37}\text{Al}_{0,35}\text{Si}_{0,28}$	$\text{Fe}_3\text{Al}_3\text{Si}_2$	55,0	26,5	18,5	265,28
τ_{23} (tau 23)	$\text{Fe}_{0,26}\text{Al}_{0,54}\text{Si}_{0,20}$	$\text{Fe}_4\text{Al}_8\text{Si}_3$	42,8	42,2	16,0	459,46
τ (tau)	$\text{Fe}_{0,25}\text{Al}_{0,40}\text{Si}_{0,35}$	$\text{Fe}_5\text{Al}_8\text{Si}_7$	40,5	31,2	28,3	492,86

4.5. Методика проведения расчетов для триангуляции

Триангуляцию совокупности соединений системы Fe-Si-Al, отмеченных на полях равностороннего треугольника проводили по методу, описанному в работе [81], где использован метод обменных реакций 4 ближайших соединений. При этом реакция между компонентами составляется в виде суммы двух соединений, расположенных напротив друг друга по диагоналям из выбранных четырех точек. Если результатом реакции по закону Гесса будет положительное значение, то чертится линия между исходными компонентами, если получается отрицательный результат, то линия проводится между продуктами реакции. В результате расчетов энтальпий возможных реакций с определением стабильных парных соединений, система Fe-Si-Al разделяется на множество стабильных треугольников сосуществующих фаз.

Методика составления реакций обмена основана на известном уравнении Гесса: $\Delta H_{298}^{\circ} \text{ реакции} = \sum \Delta H_{298}^{\circ} (\text{прод}) - \sum \Delta H_{298}^{\circ} (\text{исход})$, т.е. значение стандартной энтальпии равна разности суммы энтальпий продуктов реакции и суммы энтальпий исходных веществ.

Примеры расчета уравнений приведены применительно к варианту триангуляции по варианту №2.



$$\Delta H_p = (-234,3 + 2 \cdot (-61,92)) - (3 \cdot (-93,8) + 2 \cdot (-51,05)) = -358,14 + 281,4 + 102,1 = +25,36 \text{ кДж (чертим стабильную секущую Fe}_3\text{Si} - \text{FeAl);}$$

Между Fe_3Si - Fe_3Al также проводим линию в соответствии с методом геометрического подобия.



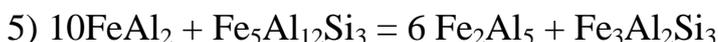
$$\Delta H_p = -234,3 - 8 \cdot 51,05 + 3 \cdot 93,8 + 4 \cdot 81,59 = -642,7 + 281,4 + 326,36 = -34,94 \text{ кДж (соединяем Fe}_5\text{Si}_3 - \text{FeAl);}$$



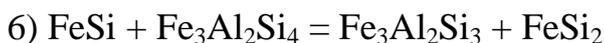
$$\Delta H_p = -2 \cdot 265,28 - 6 \cdot 76,576 + 234,3 + 3 \cdot 234,32 = -102,1 - 459,456 + 234,3 = -92,94 \text{ кДж (соединяем FeAl} + \text{FeSi);}$$



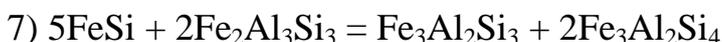
$$\Delta H_p = -2 \cdot 81,59 - 3 \cdot 76,576 + 2 \cdot 51,05 + 234,32 = -163,18 - 229,728 + 102,1 + 234,32 = -56,49 \text{ кДж (соединяем FeAl}_2 - \text{FeSi);}$$



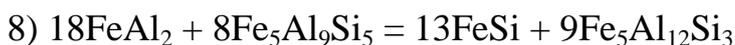
$$\Delta H_p = -6 \cdot 193,3 - 234,32 + 10 \cdot 81,59 + 602,97 = -1159,8 - 234,32 + 815,9 + 602,97 = +24,75 \text{ кДж (соединяем FeAl}_2 - \text{Fe}_5\text{Al}_{12}\text{Si}_3);}$$



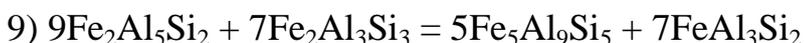
$$\Delta H_p = -234,32 - 76,149 + 76,576 + 312,62 = +78,73 \text{ кДж (соединяем FeSi} - \text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_4);}$$



$$\Delta H_p = -234,32 - 2 \cdot 312,62 + 5 \cdot 76,576 + 2 \cdot 266,58 = -234,32 - 625,24 + 382,88 + 533,16 = +56,48 \text{ кДж (соединяем FeSi} - \text{Fe}_2\text{Al}_3\text{Si}_3);}$$



$$\Delta H_p = -13 \cdot 76,576 - 9 \cdot 602,97 + 18 \cdot 81,59 + 8 \cdot 467,76 = -995,49 - 5426,73 + 1468,62 + 3742,08 = -1211,52 \text{ кДж (соединяем FeSi} - \text{Fe}_5\text{Al}_{12}\text{Si}_3);}$$



$$\Delta H_p = -5 \cdot 467,76 - 7 \cdot 190,01 + 9 \cdot 248,52 + 7 \cdot 266,58 = -2338,8 - 1330,07 + 2236,68 + 1866,06 = +433,87 \text{ кДж (соединяем Fe}_2\text{Al}_5\text{Si}_2 - \text{Fe}_2\text{Al}_3\text{Si}_3);}$$

$$10) 19\text{FeAl}_2 + 3\text{Fe}_2\text{Al}_8\text{Si} = 10\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{Fe}_5\text{Al}_{12}\text{Si}_3$$

$$\Delta H_p = -10 \cdot 193,3 - 602,97 + 19 \cdot 81,59 + 3 \cdot 306,31 = -1933,0 - 602,97 + 1550,21 + 918,93 = -66,83 \text{ кДж (соединяем Fe}_2\text{Al}_5 + \text{Fe}_5\text{Al}_{12}\text{Si}_3);$$

$$11) 9\text{Fe}_2\text{Al}_5 + 3\text{Fe}_2\text{Al}_8\text{Si} = 19\text{FeAl}_3 + \text{Fe}_5\text{Al}_{12}\text{Si}_3$$

$$\Delta H_p = -19 \cdot 112,13 - 602,97 + 9 \cdot 193,3 + 3 \cdot 306,31 = -2130,47 - 602,97 + 1739,7 + 918,93 = -74,81 \text{ кДж (соединяем FeAl}_3 - \text{Fe}_5\text{Al}_{12}\text{Si}_3);$$

$$12) 13\text{FeAl}_3 + 9\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Si}_2 = 3\text{Fe}_2\text{Al}_8\text{Si} + 5\text{Fe}_5\text{Al}_{12}\text{Si}_3$$

$$\Delta H_p = -3 \cdot 306,31 - 5 \cdot 602,97 + 13 \cdot 112,13 + 9 \cdot 248,52 = -918,93 - 3014,85 + 1457,69 + 2236,68 = -239,41 \text{ кДж (соединяем Fe}_2\text{Al}_8\text{Si} - \text{Fe}_5\text{Al}_{12}\text{Si}_3);$$

$$13) 17\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Si}_2 + 10 \text{Fe}_2\text{Al}_8\text{Si} = 13\text{Fe}_2\text{Al}_9\text{Si}_2 + 8\text{Fe}_5\text{Al}_{12}\text{Si}_3$$

$$\Delta H_p = -13 \cdot 416,7 - 8 \cdot 602,97 + 17 \cdot 248,52 + 10 \cdot 306,31 = -5417,1 - 4823,76 + 4224,84 + 3063,1 = -2952,92 \text{ кДж (соединяем Fe}_2\text{Al}_9\text{Si}_2 - \text{Fe}_5\text{Al}_{12}\text{Si}_3);$$

14) $\text{FeAl}_3 - \text{Fe}_2\text{Al}_8\text{Si}$ соединяем линией на основании геометрического подобия;

$$15) 9\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Si}_2 + 8\text{FeAl}_3\text{Si}_2 = 5\text{Fe}_2\text{Al}_9\text{Si}_2 + 8\text{Fe}_2\text{Al}_3\text{Si}_3$$

$$\Delta H_p = -5 \cdot 416,7 - 8 \cdot 266,58 + 9 \cdot 248,52 + 8 \cdot 190,01 = -2083,5 - 2132,64 + 2236,68 + 1520,08 = -459,38 \text{ кДж (соединяем Fe}_2\text{Al}_9\text{Si}_2 - \text{Fe}_2\text{Al}_3\text{Si}_3);$$

$$16) 4\text{Fe}_2\text{Al}_8\text{Si} + \text{Fe}_2\text{Al}_9\text{Si}_2 = 17\text{Al} + 2\text{Fe}_5\text{Al}_{12}\text{Si}_3$$

$$\Delta H_p = 0 - 2 \cdot 602,97 + 4 \cdot 306,31 + 416,7 = -1205,94 + 1641,94 = +436,0 \text{ кДж (соединяем Fe}_2\text{Al}_8\text{Si} - \text{Fe}_2\text{Al}_9\text{Si}_2);$$

$$17) 2\text{FeAl}_3\text{Si}_2 + \text{Fe}_2\text{Al}_9\text{Si}_2 = 9\text{Al} + 2\text{Fe}_2\text{Al}_3\text{Si}_3$$

$$\Delta H_p = -2 \cdot 266,58 + 2 \cdot 190,01 + 416,7 = -533,16 + 380,02 + 416,7 = +263,56 \text{ кДж (соединяем FeAl}_3\text{Si}_2 - \text{Fe}_2\text{Al}_9\text{Si}_2);$$

$$18) 17\text{FeSi}_2 + 2\text{Fe}_2\text{Al}_3\text{Si}_3 = 3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_4 + 4 \text{Fe}_3\text{Si}_7$$

$$\Delta H_p = -3 \cdot 312,62 - 4 \cdot 208,36 + 17 \cdot 76,149 + 2 \cdot 266,58 = -937,86 - 833,44 + 1294,53 + 533,16 = +56,39 \text{ кДж (соединяем FeSi}_2 - \text{Fe}_2\text{Al}_3\text{Si}_3);$$

В соответствии с геометрическим подобием соединяем линией $\text{FeSi}_2 - \text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_4$;

В соответствии с геометрическим подобием соединяем $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_4 - \text{Fe}_2\text{Al}_3\text{Si}_3$;

$$19) 4\text{FeSi}_2 + \text{FeAl}_3\text{Si}_2 = \text{Fe}_3\text{Si}_7 + \text{Fe}_2\text{Al}_3\text{Si}_3$$

$$\Delta H_p = -208,36 - 266,58 + 4 \cdot 76,149 + 190,01 = -208,36 - 266,58 + 304,60 + 190,01 = +19,67 \text{ кДж (соединяем FeSi}_2 - \text{FeAl}_3\text{Si}_2);$$

В соответствии с геометрическим подобием соединяем FeAl_3Si_2 - $\text{Fe}_2\text{Al}_3\text{Si}_3$;

В соответствии с геометрическим подобием соединяем FeSi - $\text{Fe}_2\text{Al}_9\text{Si}_2$;

В соответствии с геометрическим подобием соединяем $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3$ - $\text{Fe}_2\text{Al}_3\text{Si}_3$;

В соответствии с геометрическим подобием соединяем $\text{Fe}_5\text{Al}_9\text{Si}_5$ - $\text{Fe}_2\text{Al}_3\text{Si}_3$;



$\Delta H_p = -416,7 + 2 \cdot 190,01 = -416,7 + 380,02 = -36,68$ кДж (соединяем $\text{Fe}_2\text{Al}_9\text{Si}_2$ - Si);

В соответствии с геометрическим подобием соединяем Fe_3Si_7 - FeAl_3Si_2 ;

В соответствии с геометрическим подобием соединяем Si - FeAl_3Si_2 ;

В соответствии с геометрическим подобием соединяем $\text{Fe}_2\text{Al}_8\text{Si}$ - Al ;

В соответствии с геометрическим подобием соединяем $\text{Fe}_2\text{Al}_9\text{Si}_2$ - Al .

При втором варианте триангуляции площадь треугольника системы Fe-Al-Si разбивается на 25 квазитреугольников. Аналогичным образом проведены разбивки площади треугольников по вариантам №1 и №3.

4.6 Варианты триангуляции системы Fe-Si-Al и оценка возможных путей кристаллизации сплава ФСА различного состава

В первом варианте триангуляции к известным двойным соединениям системы Fe-Si были добавлены такие соединения как Fe_2Si_3 и Fe_3Si_4 по данным работы [67], несмотря на то, что образование этих соединений вызывает сомнение. Соответственно к известным компонентам системы Fe-Al были добавлены для рассмотрения соединения Fe_2Al_7 и FeAl_6 , которые идентифицировались в составе алюминиевых сплавов и освещены в отдельных публикациях.

Данные рисунка 11 показывают, что составы сплавов с содержанием более 55% Si и 10-22,5% Al расположены в треугольнике Fe_3Si_4 - Si - FeAl_9Si_3 и не попадают в область кристаллизации лебоитной ζ -фазы ($\text{FeSi}_{2,33}$), что и объясняет их стабильность. В соответствии с правилом триангуляции для этих составов сплавов при кристаллизации будут образовываться соединения ограниченные этим треугольником.

Наиболее тугоплавким соединением в треугольнике Fe_3Si_4 - Si - FeAl_9Si_3 является кремний с температурой плавления - 1410°C . Температура плавления Fe_3Si_4 по данным бинарной системы Fe-Si составляет 1205°C . Температура плавления соединения FeAl_9Si_3 по данным [75] составляет 850°C . То есть в этом варианте разбивки для сплава ФСА с содержанием 55% Si и 15% Al вначале будет кристаллизоваться кремний, затем эвтектика $\text{Fe}_3\text{Si}_4 + \text{Si}$ и полное затвердевание будет происходить после достижения температуры 850°C , когда кристаллизуется тройное соединение FeAl_9Si_3 .

Рассмотрим путь кристаллизации сплава ФСА с содержанием 45% Si и 15% Al . Поскольку точка для данного состава ФСА находится в треугольнике

$\text{FeSi}_{2,33}$ - FeSi_2 - FeAl_4Si_2 , то по известному правилу кристаллизации первично будут выпадать кристаллы соединения $\text{FeSi}_{2,33}$ при температуре 1220°C . Затем по достижении температуры 900°C должно кристаллизоваться тройное соединение FeAl_4Si_2 .

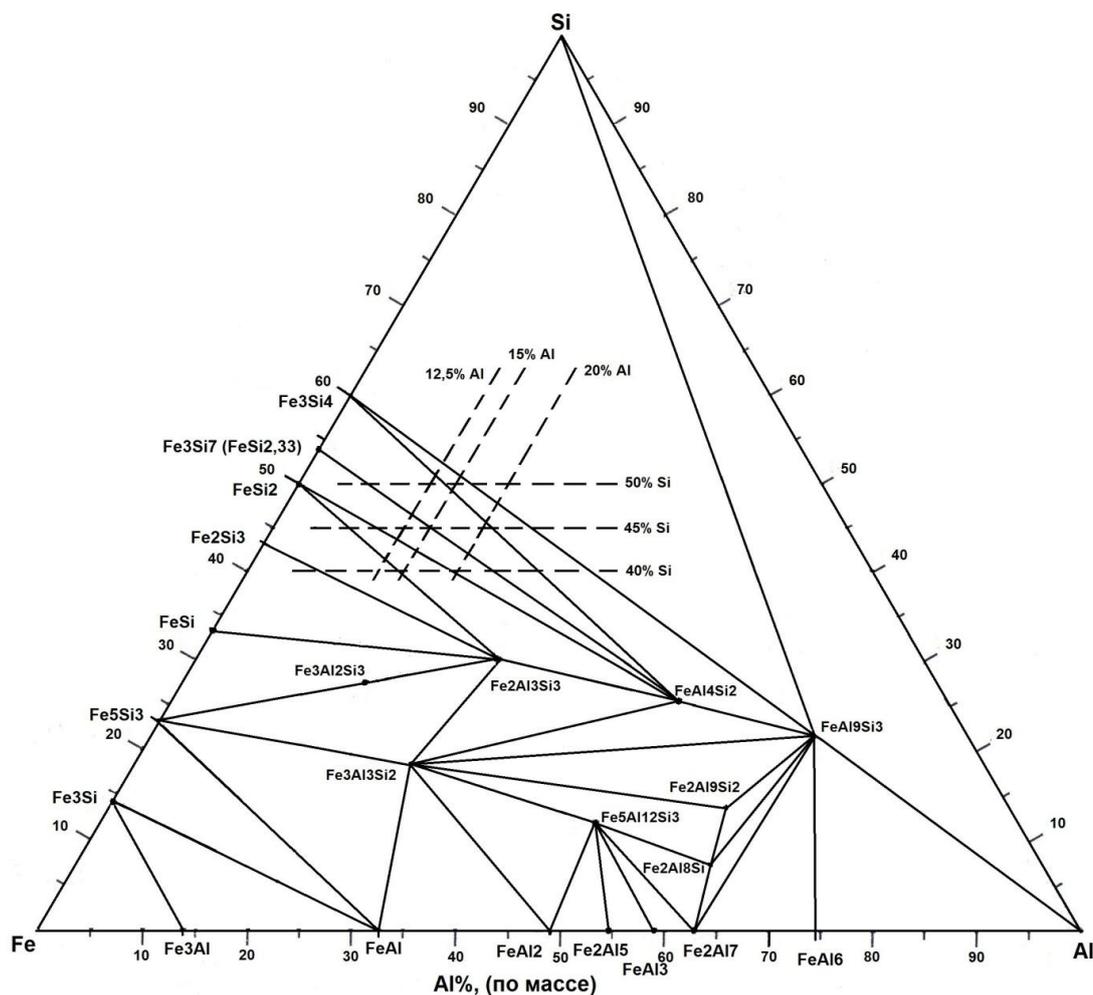


Рисунок 11 – Триангуляция системы Fe-Si-Al (вариант 1)

Выпадение кристаллов $\text{FeSi}_{2,33}$ или по другой классификации высокотемпературной модификации (FeSi_2 В) будет приводить к расслоению расплава при его разливке. Несмотря на достаточно быстрое охлаждение слитка в его нижней части в основном будет концентрироваться соединение $\text{FeSi}_{2,33}$, а выше легкоплавкое тройное соединение.

При температуре 940°C $\text{FeSi}_{2,33}$ (ζ -фаза) будет эвтектоидно распадаться на кремний и низкотемпературную модификацию силицида FeSi_2 . Процесс фазового перехода будет сопровождаться увеличением объема слитка сплава (~17%) и приводить к его растрескиванию.

По первому варианту триангуляции области кристаллизации метастабильной ζ -фазы ограничены треугольником FeSi_2 - FeAl_4Si_2 - Fe_3Si_4 и охватывают составы сплава ФСА с содержанием кремния от 40% до 50% и достаточно широкой области содержания алюминия 20-28% и 0-14% соответственно.

По второму варианту триангуляции были использованы 9 стабильных тройных соединений по данным работы [75]. Триангуляция системы Fe-Si-Al представлена на рисунке 12.

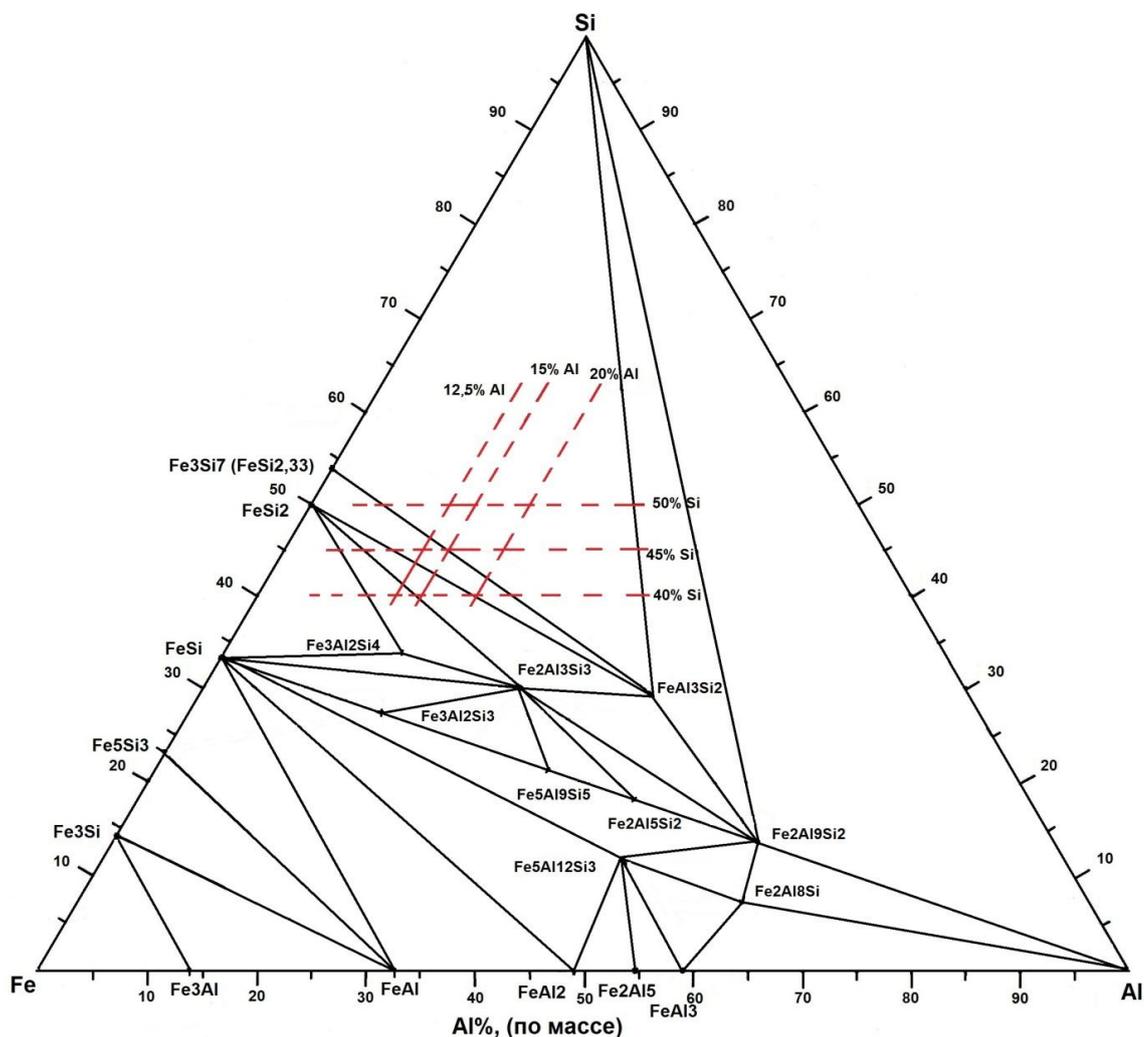


Рисунок 12 – Триангуляция системы Fe-Si-Al (вариант 2)

При триангуляции по второму варианту были исключены из рассмотрения все вызывающие сомнение или имеющие противоречивые данные двойные соединения систем Fe-Si и Fe-Al, то есть - Fe_2Si_3 , Fe_3Si_4 , Fe_2Al_7 и FeAl_6 .

Таблица 20 – Списки шаблонов анализа ФСА марки ФС55А15 на дифрактометре «Empyrean»

Название соединения	Химическая формула	Весовая фракция
Silicon	Si	28%
Iron Silicide	FeSi	30%
Iron Aluminium Silicide	FeAl_3Si_2	33%
Iron Aluminium	FeAl	9%

Как видно из данных рисунка 12 триангуляция по второму варианту имеет некоторые отличия от варианта №1. Так основным тройным соединением практически для всех промышленных составов сплава ФСА будет соединение $FeAl_3Si_2$, что было подтверждено проведением рентгенофазового анализа (рисунок 13, 14) на дифрактометре «Empyrean» фирмы «PANalytical» (Нидерланды). Списки полученных шаблонов по пикам полученных фаз представлены в таблице 20.

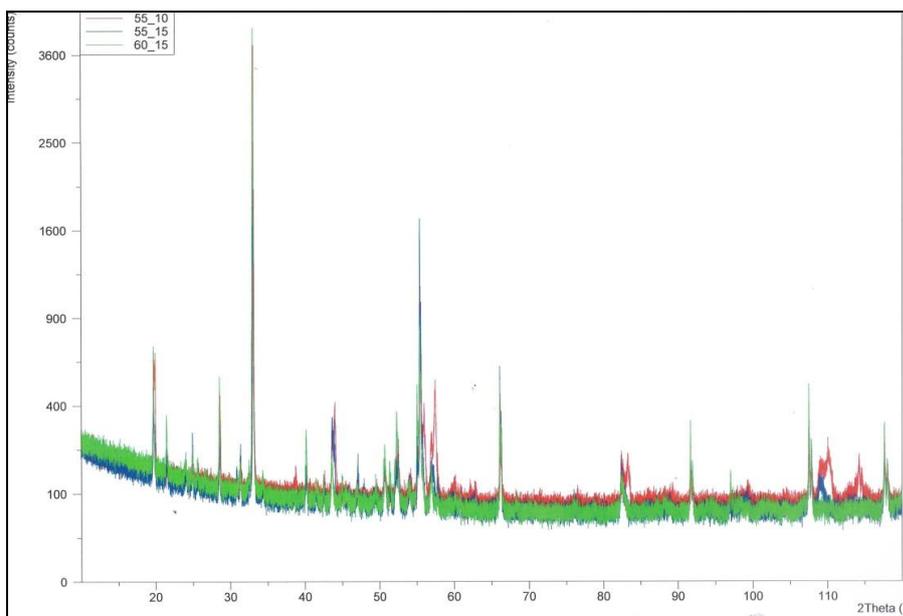


Рисунок 13 – Дифрактограмма образцов ФСА марок ФС60А15, ФС55А15 и ФС55А10

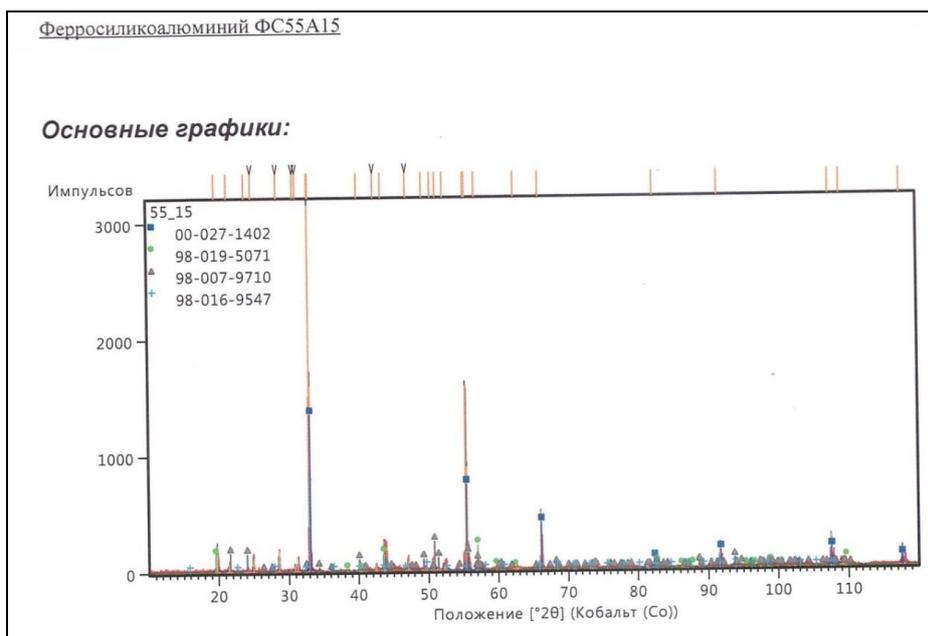


Рисунок 14 – Дифрактограмма ФСА марки ФС55Ф15

Необходимо отметить, что при работе на дифрактометре «Empyrean» выдаются несколько возможных карт, на основе одной из них и проводится примерное распределение содержания соединений.

В представленном анализе нами ставилась задача определения состава тройного соединения, поэтому двойные соединения FeSi и FeAl вставлены программой аппарата автоматически. С другой стороны не исключается вариант дальнейшего превращения тройного соединения, когда в ходе фазовых превращений возможно образование и двойных соединений FeSi и FeAl. Фазовые превращения тройного соединения нами не исследовались.

По второму варианту триангуляции сплав ФСА с содержанием Si более 50% и Al более 10% кристаллизуется в области составов Si - FeSi_{2,33} - FeAl₃Si₂.

Например, для сплава с содержанием 55% Si и 15% Al кристаллизация будет происходить при 1410°C с выделением кристаллов кремния по продолжению линии Si-(точка 55% Si, 15% Al) до отрезка FeSi_{2,33} - FeAl₃Si₂. По достижению отрезка FeSi_{2,33} - FeAl₃Si₂ начнется кристаллизация эвтектики между Si и (FeSi_{2,33}) при температуре 1205°C.

Данная модификация дисилицида железа FeSi_{2,33} (FeSi₂ В), по литературным данным, должна претерпевать фазовый переход в низкотемпературную модификацию (FeSi₂ Н) при температуре 940°C. Однако, как видно из таблицы 20 при температуре 940°C расплав на 33% еще остается жидким за счет тройного соединения FeAl₃Si₂, температура плавления которого составляет ~900°C.

На основании этого можно предположить, что фазовый переход (FeSi₂ В) → (FeSi₂ Н) + Si с увеличением объема кристаллов практически не нарушает целостность кристаллизующегося слитка сплава за счет демпфирования увеличения объема остаточным жидким расплавом.

Также отмечается, что составляющие фазы расплава – кремний, эвтектический состав Si+FeSi_{2,33} и тройное соединение FeAl₃Si₂ по плотности не сильно отличаются между собой, поэтому при быстрой кристаллизации слитков левоитная фаза (FeSi_{2,33}) не успевает концентрироваться в нижней части слитка. Соответственно фазовый переход (FeSi₂ В) → (FeSi₂ Н) + Si происходит в объеме слитка и наличии жидкого расплава тройного соединения. То есть при кристаллизации ФСА высоких марок даже наличие в составе кристаллов левоитной фазы не оказывает существенного влияния на растрескивание слитков.

Применительно к сплаву ферросилиций марок ФС65 и ФС75 данная проблема также решается снижением толщины слитка менее 100 мм при разливке, что предполагает быстрое остывание слитков и снижение явления ликвации метастабильной (FeSi₂ В) фазы.

Другая картина по второму варианту триангуляции наблюдается при кристаллизации сплава ФСА с содержанием 45% Si и 10-15% Al. Сплав такого состава находится в области составов FeSi₂ - FeSi_{2,33} - FeAl₃Si₂.

В этом случае кристаллизация слитка начинается с выпадения кристаллов FeSi_{2,33} при температуре 1220°C и вплоть до температуры 900°C, когда начинает кристаллизоваться тройное соединение FeAl₃Si₂. При температуре

940°C основная масса затвердевших кристаллов (~63%) будет состоять из лебоита ($\text{FeSi}_{2,33}$), который будет концентрироваться в нижней части слитка.

Фазовый переход $(\text{FeSi}_2 \text{ В}) \rightarrow (\text{FeSi}_2 \text{ Н}) + \text{Si}$ будет происходить не в объеме жидкого расплава тройного соединения, что и приводит к растрескиванию слитка.

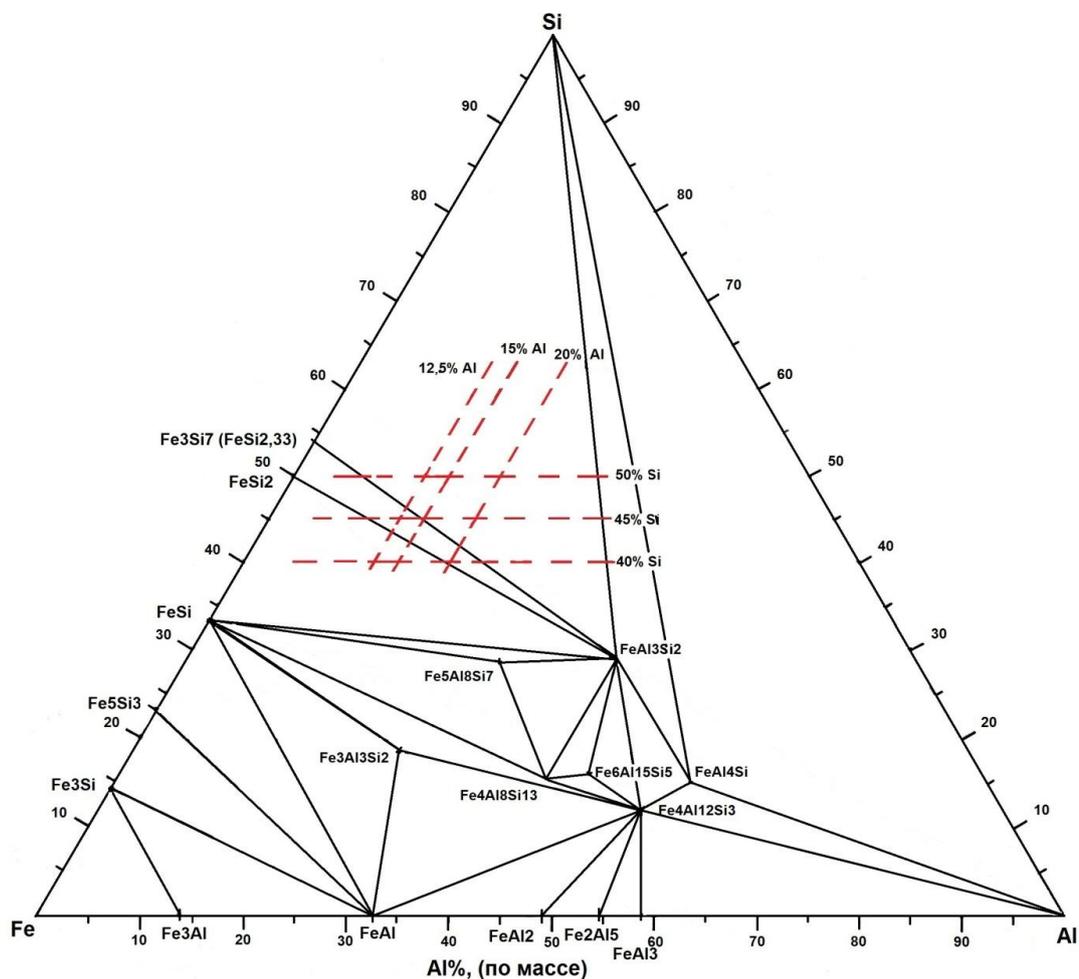


Рисунок 15 – Триангуляция системы Fe-Si-Al (вариант 3)

По третьему варианту триангуляции были использованы 7 стабильных тройных соединений по данным работы [76]. Триангуляция системы Fe-Si-Al представлена на рисунке 15.

Вариант №3 разбивки системы Fe-Si-Al применительно к составам сплава ФСА практически аналогичен варианту №2. Здесь также основным тройным соединением при кристаллизации сплава ФСА промышленных составов является соединение FeAl_3Si_2 , что согласуется с экспериментальными данными рентгенофазового анализа.

Соответственно схожи и области кристаллизации основных фаз за исключением области богатой алюминием, что для данного исследования является не принципиально важным. Из важных отличий следует отметить отсутствие на диаграмме по варианту №3 тройных соединений $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_4$ и

$\text{Fe}_2\text{Al}_3\text{Si}_3$, что изменяет фазовый состав для сплава ФСА с содержанием 40% Si и менее 10% Al.

На примере диаграммы с вариантом триангуляции №3 рассмотрим путь кристаллизации сплава ФСА с содержанием 40% Si и 15% Al. В данном случае состав сплава находится в области треугольника $\text{FeSi} - \text{FeSi}_2 - \text{FeAl}_3\text{Si}_2$. При разливке кристаллизация сплава такого состава начнется с выделения кристаллов FeSi при температуре 1410°C от точки состава ФСА (40% Si; 15% Al) до отрезка $\text{FeSi}_2 - \text{FeAl}_3\text{Si}_2$ по продолжению линии FeSi – точка состава ФСА. По достижении отрезка $\text{FeSi}_2 - \text{FeAl}_3\text{Si}_2$ при температуре 1212°C начнется совместная кристаллизация соединений FeSi и FeSi_2 по линии до тройного соединения FeAl_3Si_2 . По достижении температуры 900°C начнется кристаллизация тройного соединения FeAl_3Si_2 . В количественном соотношении кристаллов FeSi будет составлять 15,6%, кристаллов FeSi_2 47,8% и тройного соединения 43,5%. Сплав ФСА с содержанием 40% Si и 15% Al не попадает в область кристаллизации метастабильной фазы $\text{FeSi}_{2,33}$, поэтому слиток сплава такого состава не должен растрескиваться.

В сообщении [76] приведена диаграмма системы Fe-Si-Al, где приведен изотермический разрез этой системы при 600°C и кривые плавкости на основе экспериментальных данных [82]. Литературные данные косвенно подтверждают правильность проведенных расчетов и разбивки системы Fe-Si-Al.

Результаты проведенных исследований показывают, что наиболее предпочтительными являются варианты расчетов и триангуляций системы Fe-Al-Si по вариантам №2 и №3, где согласуются основные фазовые соединения с рентгенофазовым анализом сплава ферросиликоалюминий.

Из рассмотренных вариантов №2 и №3, по нашему мнению, предпочтение все же можно отнести к варианту триангуляции №3, где использованы более поздние проверенные данные работы [76] и имеется согласие с экспериментальными данными.

Таблица 21 – Содержание кремния и алюминия применительно к области кристаллизации лебоита

Содержание Si, %	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
Содержание Al, %	20-24	18-22	16-20	14-19	12-17	10-15	8-14	6-12	4-10	2-9	0-7

Проведенная триангуляция системы Fe-Al-Si по варианту №3 позволила определить основные сосуществующие стабильные фазы и выделить область кристаллизации метастабильной фазы лебоита ($\text{FeSi}_{2,33}$ или FeSi_2 В). Результаты по определению области кристаллизации лебоита в зависимости от содержания кремния и алюминия для промышленных составов ФСА представлены в таблице 21. Представленные в таблице 21 составы сплава ФСА не рекомендуется выплавлять вследствие склонности сплавов этих составов к

растрескиванию. Дальнейшее измельчение сплава с получением порошкообразного состояния является следствием взаимодействия избыточных фаз выделения фосфидов с влагой воздуха. А далее измельченный порошкообразный сплав, содержащий активные кремний и алюминий начинает активно окисляться кислородом воздуха вначале на приповерхностном слое частичек, а затем с течением времени еще больше, пока не произойдет полное окисление кремния и алюминия до их оксидов.

Допустим, в сплаве запланировано содержание кремния в интервале 42-44%, то содержание алюминия должно быть меньше 12% или больше 20%. По техническим условиям (СТ ДГП 38911750-001-2019) марка ФСА ФС45А15 должна содержать не менее 40% Si и 12,5-17,5% Al. При этом верхний предел по содержанию кремния доходит до 50%. В соответствии с данными таблицы 20 данную марку можно рекомендовать разделить на две составляющие – это 38-42% Si и 12,5-15,0% Al, а также 45-50% Si и 15,0-17,5% Al.

Адекватность проведенных теоретических расчетов и результатов триангуляции системы Fe-Al-Si иллюстрируется следующими практическими наблюдениями. Из партии в 10 тонн сплава ФСА марки ФС45А15, хранившейся в течение 4-х лет нами были отобраны только сохранившие целостность куски сплава. При этом было отмечено, что около 20-30% сплава в биг-бегах было в рассыпавшемся состоянии. Химические составы отобранных проб ФСА представлены в таблице 22. Как видно из приведенных данных химического анализа все составы сохранившихся кусков сплава не попадают в определенную нами область составов кристаллизации лебоита. То есть практические результаты наблюдений, и химический анализ полностью подтверждает правильность наших теоретических выводов.

Таблица 22 – Химический состав не разрушенных кусков ФСА марки ФС45А15

№ пробы	Содержание, %		
	Si	Al	Fe
1691	39,63	10,93	45,00
1692	43,36	13,10	37,25
1693	34,50	9,76	51,25
1694	51,13	12,19	35,90
1695	36,36	12,39	40,62
1696	38,54	10,30	45,00
1697	40,25	12,12	41,25
1698	41,65	11,98	40,25
1699	39,00	10,52	41,25
1700	42,74	12,17	38,60

То есть при прочих равных условиях при выплавке ФСА обязательным является использование сырьевых материалов (высокозольный уголь, кварцит, стальная стружка) с рекомендуемыми ограничениями по содержанию фосфора.

В сплаве ФСА в соответствии с техническими условиями (СТ ДГП 38911750-001-2019) содержание фосфора не должно превышать 0,07%. Оптимальным будет выплавлять ферросиликоалюминий с содержанием фосфора не более 0,03%.

Таким образом, результаты проведенных расчетных исследований показали, что механизм рассыпания сплава ФСА аналогичен рассыпанию сплава ферросилиций с содержанием 50-60% кремния. Проведенные нами теоретические расчеты показывают достаточно хорошее согласование с литературными данными и экспериментальными наблюдениями. Это позволило определить критическую область составов сплава, которые могут быть подвержены растрескиванию с дальнейшим их рассыпанием. На основании этого рекомендуется корректировка марочных составов ФСА в технических условиях (СТ ДГП 38911750-001-2019) с исключением составов сплава склонных к рассыпанию [83], [84].

Необходимо отметить, что проведенные теоретические исследования по различным вариантам триангуляции системы Fe-Al-Si на основании справочных термодинамических данных носят оценочный характер и требуют дальнейших экспериментальных подтверждений.

4.7 Выводы к главе 4

Из практики выплавки ферросиликоалюминия в условиях промышленного производства было установлено, что некоторые составы сплава, в частности марок ФС45А15 и ФС45А20 с содержанием кремния 40-49%, алюминия 12,5-17,5% и 17,5-22,5% имеют склонность к растрескиванию и дальнейшему рассыпанию до порошкообразного состояния.

Анализ возможных причин рассыпания из-за соединений фосфора, кальция, а также их карбидов не нашел подтверждения соответственно при их допустимом содержании. Это было очевидным при сравнении состава для марок сплава ФС45А15 и ФС55А15, где содержание примесей было одинаковым, но сплав с содержанием более 50% Si и 12,5-17,5% Al являлся устойчивым, а отдельные составы сплава с содержанием 40-49% Si и 12,5-17,5% Al рассыпались. Было сделано предположение, что механизм рассыпания является аналогичным для составов ферросилиция с содержанием 50-60% кремния, где может происходить перекристаллизация соединения (FeSi₂ В) или «лебоита» в низкотемпературную модификацию дисилицида железа (FeSi₂ Н) с выделением кремния и увеличением объема новых фаз на 17%.

С этой целью проведено рассмотрение бинарных Fe-Si, Fe-Al и тройной Fe-Al-Si систем. Отсутствующие в справочной литературе стандартные значения энтальпий образования для тройных соединений нами рассчитаны с использованием известного метода термодинамической аддитивности для однотипных соединений на основе данных для бинарных соединений.

Для проведения триангуляции выбрано три варианта совокупности тройных соединений по различным литературным данным, из которых наиболее адекватным, по нашему мнению, является вариант №3. При этом наличие тройного соединения для ФСА в виде FeAl₃Si₂ нами подтверждено

результатами рентгенофазового анализа на дифрактометре «Empyrean» фирмы «PANalytical» (Нидерланды).

Проведенная триангуляция системы Fe-Al-Si на основе расчета энергетики возможных реакций позволила выявить совокупность стабильных треугольников сосуществующих фаз с определением основных областей кристаллизации для ФСА промышленных составов.

Установлена область составов сплавов с содержанием 40-50% Si и различным содержанием Al, где происходит кристаллизация только лебоита и тройного соединения. Определено, что возможной причиной разрушения сплава является существенная разница плотностей кристаллизующихся соединений FeSi_2 и FeAl_3Si_2 . Повышенная концентрация лебоитной фазы в нижней части слитка при остывании, и его перекристаллизация при 940°C в низкотемпературную модификацию FeSi_2 является, по нашему мнению, основной причиной растрескивания сплава. То есть растрескивание является первоначальным актом разрушения сплава. Дальнейшее измельчение сплава с получением порошкообразного состояния является следствием взаимодействия избыточных фаз выделения, в частности соединений фосфора с влагой воздуха. Результаты исследований сформулированы нами в сообщениях [83], [84].

Таким образом, результаты проведенных исследований показали достаточно хорошее согласование с проведенными нами экспериментальными данными. На основании триангуляции системы Fe-Al-Si определена одна из возможных причин рассыпания сплава ФСА и впервые определены границы составов сплава склонных к рассыпанию.

5 КРУПНО-ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ВЫПЛАВКИ ФЕРРОСИЛИКОАЛЮМИНИЯ ИЗ КУУ-ЧЕКИНСКИХ УГЛЕЙ

5.1 Краткое описание технологии выплавки ферросиликоалюминия из высокозольных углей

Технология выплавки ФСА из казахстанских высокозольных углей была разработана сотрудниками Химико-металлургического института (г. Караганда). По литературным данным [6-11] выплавка сплава ФСА из высокозольных углей достаточно технологична и при правильном балансе углерода к минеральной части и соответствующих электрических режимах процесс выплавки легко управляем.

Как уже было отмечено, сплав ФСА достаточно продолжительное время выплавлялся в условиях заводов «ФСА» (г. Экибастуз) и ТОО «KSP Steel» (г. Павлодар) и в целом было произведено более 30 тысяч тонн этого сплава.

Выплавка ФСА на этих заводах производилась с использованием высокозольных экибастузских и сары-адырских углей.

Применительно к выплавке ФСА марок ФС55А15 и ФС55А20 удельный расход сырьевых и вспомогательных материалов следующий:

- высокозольный уголь (зольность 50-57%) - 2500-3000 кг;
- кварцит ($\text{SiO}_2 \geq 97\%$) – 750-500 кг;
- стальная стружка - 230-190 кг;
- электродная масса – 75-85 кг.

Удельный расход электроэнергии в зависимости от марки сплава составляет 9-11 МВт·ч/т сплава.

Помимо сплава дополнительно продуктами плавки будут являться шлак, количество которого не превышает 35-65 кг на 1 тонну сплава, а также пыль, уловленная фильтрами сухих газоочисток. Количество пыли может достигать 200-300 кг на 1 тонну сплава.

Шлак в своем составе содержит до 20% карбида кремния и до 20-30% королек сплава. По составу оксидной части шлак близок к анортиту ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$). Пыль на 90-95% состоит из аморфных продуктов конденсации и окисления газообразных субоксидов алюминия и кремния, то есть частичек SiO_2 и Al_2O_3 со средней удельной поверхностью 15-20 м²/г.

Средний технический состав используемых высокозольных углей для выплавки ФСА должен соответствовать следующим пределам:

- зольность 50-58%; летучие компоненты 15-18%; влага 2-5%; углерод 24-29%;
- химический состав золы, %: 55-65 SiO_2 ; 28-35 Al_2O_3 ; до 4 $\text{Fe}_{\text{общ}}$; до 3-4 $\text{CaO} + \text{MgO}$; 0,02-0,04 P; 0,15-0,4 S.

Суммарное содержание кремнезема и глинозема в минеральной части высокозольных углей не менее 90%. То есть высокозольные угли являются своеобразным природным брикетом, где в практически нужных пропорциях содержатся оксиды кремния, алюминия и углерод. Фракционный состав высокозольных углей 10-100 мм, кварцита 20-80 мм.

Шихта, состоящая из необходимых количеств высокозольного угля, кварцита и стальной стружки подается в ванну электропечи через печные

бункера по мере проплавления шихты на колошнике. Процесс выплавки ФСА основан на высокотемпературном совместном восстановлении кремния, алюминия и железа твердым углеродом. Причем углерод содержится в составе высокозольного угля в достаточном количестве для прохождения всех восстановительных реакций. Зола угля является источником поступления в металл кремния, алюминия и частично железа.

Регулирование содержания алюминия обеспечивается подбором высокозольного угля с необходимым содержанием глинозема в составе золы. Повышенное содержание алюминия в составе сплава обеспечивается при использовании угля зольностью более 55-57% и содержании оксида алюминия в золе не менее 35%.

Электропечь при выплавке ФСА работает непрерывным процессом с закрытым колошником и периодическим выпуском расплава.

Нормальная работа электропечи характеризуется:

- равномерным выделением пламени по всей поверхности шихты на колошнике, отсутствием локальных газовых прорывов, спеканием отдельных участков шихты;
- наличием конусов свежей шихты вокруг электродов;
- устойчивыми токовой нагрузкой и глубокой посадкой электродов;
- отсутствием «шлакования» шихты вокруг электродов, зависаний и обвалов шихты;
- равномерным сходом шихты;
- своевременным и равномерным выпуском сплава.

Проведенные исследования физико-химических и электрофизических свойств высокозольных разновидностей куу-чекинских углей показали, что по совокупности характеристик они аналогичны ранее использовавшимся для выплавки ФСА экибастузским и сары-адырским углям.

Высокое содержание оксидов кремния и алюминия в составе золы и соответственно ее высокие значения тугоплавкости показывают на то, что процесс выплавки будет происходить в необходимом режиме без образования шлака. Повышенные показатели значений удельного электрического сопротивления куу-чекинских углей будут способствовать снижению поверхностной токовой проводимости и увеличению доли дуговой мощности. Это позволит поддерживать оптимальную глубокую посадку электродов и способствовать увеличению концентрации тепла в реакционной зоне ванны электропечи.

Применительно к использованию опытных куу-чекинских углей планируется в основном выплавлять ФСА марок ФС55А15, ФС55А20 для использования при обработке сталей, а также высокомарочные сорта ФС65А10, ФС65А15 и ФС65А20 для металлургического производства рафинированных марок феррохрома и ферромарганца. Для выплавки высокомарочных сортов ФСА будут использоваться угли энергетического качества зольностью 40-45% с незначительной добавкой углей зольностью 50-55%.

В условиях ферросплавного завода ТОО «КЗКС» при планируемой годовой мощности производства ФСА на первом этапе до 90 тысяч тонн

потребуется производить добычу углей высокозольных разновидностей и товарного качества в сумме не менее 300 тысяч тонн в год.

5.2 Подготовка электропечи мощностью 200 кВА

Для проведения крупно-лабораторных испытаний была подготовлена электропечь мощностью 200 кВА. Электропечь по типу относится к однофазным двухэлектродным. Регулирование подводимой мощности осуществляется подвижным верхним электродом, а второй электрод закоксован в подине. Электропечь относится к печам малой мощности и в основном предназначается для установления принципиальной возможности выплавки того или иного сплава, а также металлургической оценки различных видов сырьевых материалов.

Необходимо отметить, что малая мощность электропечи, а также незначительные геометрические параметры предполагают повышенный расход электроэнергии в отличие от промышленных электропечей мощностью 5,0-30,0 МВА. Несмотря на это опытная электропечь позволяет с достаточной степенью достоверности установить характер изменения свойств сырья при термическом воздействии и технологические режимы выплавки различных сплавов.

Печной трансформатор запитан напряжением 380В и состоит из двух трансформаторов типа ОСУ 100/0,5, соединенных параллельно. Электропечная установка снабжена двумя графитовыми электродами диаметром по 150 мм, причем один из электродов закоксован в электропроводящей подине печи. Футеровка ванны выполнена из шамотного кирпича, диаметр горна составил 550 мм. Передний леточный блок графитированный. Желоб для выпуска расплава из печи выполнен из цельного графитового блока.

Управление работой печи осуществляется путем изменения длины рабочей части электрода в шихте. Регулирование погружения электрода производится в соответствии с показаниями амперметра, установленного на высокой стороне трансформатора. Линейное напряжение в электроде подбирается в зависимости от свойств исходной шихтовой смеси, и может варьироваться от 18,4В до 49,0В с низкой стороны печного трансформатора.

Фиксирование и перепуск электрода осуществляется с помощью механического регулирующего винта, находящегося напротив медных водоохлаждаемых электрододержателей. Нарращивание графитовых электродов производится с верхней площадки.

Подвод напряжения к электрододержателям осуществлено при помощи короткой сети, состоящей из медных шин и гибкой сети из пакета медных пластин. Охлаждение электрододержателей происходит по замкнутой системе посредством водяного насоса. Охлаждение воды производится после ее возвращения в стационарный бак, объемом 3 м³, и имеющего большую поверхность. Замкнутая система позволяет снизить потребление воды и требует небольшой ее подпитки в процессе плавки.

Электропечь снабжена вытяжной вентиляцией, позволяющей удалять технологические газы с поверхности колошника электропечи.

Подина печи была футерована прогретой ремонтной массой после непродолжительного ее прогрева на коксовой подушке.

Перед проведением испытаний электропечь была поставлена на разогрев в течение 12 часов для сушки стеновой футеровки и прогрева подины.

5.3 Подготовка сырьевых материалов

Проведенная лабораторная оценка высокозольного угля месторождения «Куу-Чекинский» по совокупности таких характеристик, как содержание золы и углерода, значения удельного электросопротивления, химический состав золы, содержание суммы ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) $\geq 90\%$ показала сравнительную схожесть с высокозольными разновидностями экибастузских и борлинских углей. Это с большой степенью вероятности указывало на пригодность куу-чекинских углей требованиям для выплавки сплава ферросиликоалюминий.

В качестве сырьевых материалов использовались куу-чекинский уголь, кварцит и стальная стружка. Кварцит с содержанием $98,5\% \text{ SiO}_2$ был фракции 10-20 мм. Стальная стружка с длиной витка не более 20 мм.

Для проведения испытаний из разреза «Куу-Чекинский» была доставлена опытная партия высокозольного угля фракции 0-300 мм в количестве 2 тонны. Уголь был предварительно фракционирован на класс 10-100 мм с отсевом мелкой фракции 0-10 мм. Технический анализ угля был следующим: $A^d = 44,84\%$; $V^d = 15,40\%$; $W = 7,7\%$. В составе золы угля содержание $\text{SiO}_2 - 63,62\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 27,51\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 3,81\%$, $\text{P}_2\text{O}_5 - 0,042\%$. После фракционирования и естественной сушки в течение 2-х суток содержание влаги снизилось до $4,45\%$.

Выбор угля зольностью $44,8\%$ был продиктован тем, что предполагалось выплавить высококремнистый ФСА с содержанием кремния более 60% и алюминия в пределах $9-15\%$. Технология выплавки ФСА марок ФС45А10-20 и ФС55А15-20 была отработана и освоена в промышленных условиях. При этом технология выплавки высококремнистых марок сплава – ФС65А10, ФС65А15 и ФС65А20 практически не отработана. Это связано с тем, что для выплавки высококремнистых марок ФСА необходимо использовать достаточно низкозольный уголь при повышенных добавках кварцита и снижении добавок стальной стружки. Именно последнее обстоятельство, то есть снижение добавок стальной стружки, является сдерживающим фактором для производства этих марок. Как известно добавки железа в составе шихты способствует снижению температуры процесса выплавки. Расплавленное железо также играет роль растворителя для кремния и алюминия, и тем самым снижает их активность, что в целом позволяет повысить их извлечение в состав сплава.

5.4 Крупно-лабораторные испытания по выплавке ФСА из куу - чекинских углей в электропечи мощностью 200 кВА

Крупно-лабораторные испытания были организованы в электропечи мощностью 200 кВА в условиях Химико-металлургического института им. Ж. Абишева. Разогрев подины и футеровки электропечи проводился в течение 12 часов. Выплавка ФСА производилась при следующем составе шихты: уголь –

20 кг; кварцит – 13 кг; стальная стружка – 2 кг, что предполагало получение ФСА с содержанием 62-65% Si; 9-15% Al; 18,0-23,0% Fe.

Электрический режим плавки поддерживался на ступени напряжения 36,8 В и силе тока 2000-2800 А.

На установленном составе шихты проработали 2 смены по 12 часов. При этом первая смена ушла на формирование гарнисажа и дальнейшего разогрева подины печи. В течение первой смены загрузку шихты не форсировали во избежание переполнения ванны и потери токовой нагрузки.

Процесс выплавки постепенно выравнился, и печь вышла на рабочий режим к окончанию второй смены, на что указывали устойчивая токовая нагрузка, равномерное выделение технологических газов и постоянство глубины посадки электрода, а также активный и горячий выход сплава при выпусках.

Рабочая мощность печи составляла 75-105 кВт. Выпуски производились через каждые 2 часа. Разделка летки затруднений не вызвала. Количество сплава на выпусках составляло в среднем 6-7 кг для периода выхода печи на рабочий режим.

После выпуска производилась принудительная опиковка шихты вокруг электрода. Это связано с тем, что малый объем печи и соответственно тигля не позволяет шихте сходить в ванну под собственной тяжестью.

Для повышения содержания кремния и алюминия до расчетных значений было произведено снижение навески стальной стружки с 2 кг до 1 кг на расчетные 20 кг угля. Это существенно затруднило процесс выплавки. Было отмечено незначительное спекание шихты. Постепенно шихта начала спекаться сильнее, на что указывали затруднения при обработке шихты после выпусков. При этом отмечалось отсутствие локальных газовых прорывов «свищей», что возможно было связано с достаточно высокой пористостью куу-чекинских углей зольностью 40-45% при их термообработке.

Для снижения спекания навеска кварцита была уменьшена с 13 кг постепенно до 12 кг, а в конце плавки до 10 кг. Соответственно поддерживался 10%-ный избыток углерода в составе шихты, а к концу выплавки 15% избыток углерода. Это существенно облегчило обработку шихты на колошнике печи и стабилизировало процесс выплавки. Вследствие снижения навески стальной стружки и кварцита соответственно уменьшилось количество сплава при выпусках до 4,5-5,5 кг. При этом содержание алюминия повысилось до 12,5-15% при содержании кремния 60-63%.

Относительно высокое электросопротивление угля оказало положительное влияние на процесс выплавки ферросиликоалюминия и позволило вести процесс выплавки на вторичном напряжении 36,8 В, что предопределило высокие температуры и достаточную скорость восстановления. Сплав выходил активно и бурно, что указывало на горячий ход печи.

Разделка летки и выпуск сплава проводился без затруднений. Вскрытие летки производили железным прутом. Это способствовало не произвольному повышению содержания железа и соответственно снижению содержания кремния и алюминия в составе сплава на отдельных выпусках.

Сплав выпускали в чугунные изложницы установленные каскадом. Пробы для определения состава сплава отбирали от слитка после его остывания. Химический состав сплава представлен в таблице 23.

Таблица 23 – Химический состав сплава ФСА опытных плавков

№ плавки	Химический состав, %			№ плавки	Химический состав, %		
	Si	Al	Fe		Si	Al	Fe
2	56,57	6,45	32,45	14	66,51	11,53	20,42
3	55,44	7,54	35,26	15	68,35	11,26	17,99
4	56,08	7,24	34,12	16	67,89	12,31	17,89
5	63,78	8,32	25,81	17	67,19	10,95	19,85
6	61,18	8,44	28,10	18	67,07	11,40	19,35
7	66,59	8,34	23,41	19	65,52	12,14	20,56
8	63,13	9,47	24,86	20	63,72	12,48	22,02
9	64,16	9,18	24,57	21	62,66	14,41	20,47
10	66,5	9,26	22,29	22	62,43	15,40	20,44
11	66,16	11,05	20,76	23	60,12	15,54	22,29
12	63,77	10,87	23,23	24	59,57	15,24	23,31
13	65,01	12,37	20,76				

Содержание фосфора определяли выборочно в некоторых пробах, и составило 0,013-0,016%. По данным таблицы 23 отмечается, что при выходе печи на рабочий режим и стабилизации процесса выплавки содержание кремния было в пределах 63-66%, алюминия 11,5-12,0%. За время испытаний было получено 111,6 кг сплава марок ФС65А10 и ФС65А15. Без учета шихтовой смеси на образование гарнисажа было израсходовано 300,0 кг угля; 162,0 кг кварцита и 21,0 кг стальной стружки.

Извлечение кремния и алюминия в сплав составило 63,4% и 57,0% соответственно для периода выплавки ФСА в стабильном режиме. Относительно низкие показатели извлечения связаны в основном с малым объемом ванны электропечи и незначительной толщиной буферного слоя шихты, ответственного за улавливание летучих субоксидов кремния и алюминия. Необходимо отметить, что при выплавке сплава такого состава в промышленной электропечи извлечение кремния и алюминия будут существенно выше и составят не менее 80% и 75% соответственно для кремния и алюминия.

Полученные составы сплава относятся согласно ТУ (СТ ДГП 38911750-001-2019) к марке ФС65А10 и ФС65А15 и полностью подтвердили возможность использования высокозольного угля месторождения «Куу-Чекинский» для выплавки ФСА. Высокомарочные сорта ФСА предполагается использовать не только для раскисления стали, но и для металлотермических производств выплавки рафинированных сортов феррохрома и ферромарганца. Данное направление можно считать достаточно перспективным, так как, например, для выплавки 1 тонны рафинированного феррохрома требуется до

450-500 кг ФСА, что существенно расширяет сферу использования этого сплава и увеличит его потребление.

Таким образом, результаты проведенных крупно-лабораторных испытаний подтвердили наши выводы, сделанные при исследовании физико-химических свойств угля. Относительно высокие значения электросопротивления и высокая тугоплавкость угля способствовали прохождению процесса выплавки в безшлаковом режиме и при повышенном вторичном напряжении. Было установлено, что высококремнистые марки ФСА, в частности ФС65А10 и ФС65А15 необходимо выплавлять с избытком углерода в пределах 10-15% относительно необходимого стехиометрического количества.

5.5 Лабораторные испытания высококремнистого ФСА

Марки сплава ферросиликоалюминий ФС65А10 и ФС65А15, где концентрация ведущего элемента кремния, соответствует концентрации его в стандартном ферросплаве – ферросилиции марки ФС65, при дополнительном содержании 10-15% алюминия предполагает их эффективность при раскисления стали. При этом присутствие в составе ФСА 10-15% алюминия в виде комплексного интерметаллида позволит значительно сократить образование свободного оксида алюминия (корунда).

Раскислительную способность высококремнистого ФСА проверяли в лабораторных условиях методом его использования при выплавке стали марки Зсп. Опытные плавки стали Зсп проводились в высокотемпературной лабораторной электропечи с угольным нагревателем в алундовых тиглях.

Для раскисления стали использовали ФСА (выпуск №16, таблица 23) с содержанием (67,89% Si; 12,31% Al; 17,89% Fe; 0,018% P), стандартный ферросилиций марки ФС65 (65,29% Si; 1,33% Al; 32,84% Fe; 0,027% P), ферросиликомарганец марки СМн17 (67,52 Mn; 17,4% Si; 12,85% Fe; 0,05% P; 1,45% C) и металлический алюминий марки А1 (99,5% Al; 0,3% Fe; 0,3% Si).

Пробы нераскисленной стали конвертерного производства ОАО «АрселорМиттал Темиртау» расплавляли, и при температуре 1600°C раскисляли моделируя производственный технологический режим для выплавки стали марки Зсп при следующем расходе ферросплавов и алюминия:

- традиционное раскисление – 6,536 кг/т СМн17, 3,2 кг/т ФС65, 1,2 кг/т Al;
- опытное раскисление – 6,536 кг/т СМн17, 3,2 кг/т ФСА, 0,73 кг/т Al.

Суммарный расчетный расход алюминия по схеме опытного раскисления составил 1,124 кг на 1 тонну стали. При традиционной схеме раскисления – 1,243 кг/т. Это на 0,12 кг (9,7%) меньше, чем при традиционной схеме раскисления.

Было проведено две серии плавов с выдержкой после раскисления 10 и 15 минут при температуре разливки 1620-1630°C. Расчетное количество ферросплавов и алюминия завернутые в алюминиевую фольгу утапливали в тигель с расплавом стали трубкой из кварцевого стекла. Металл выдерживали расчетное время и разливали в стальную цилиндрическую изложницу. В

таблице 24 представлены данные экспериментов по различным схемам раскисления, а также анализ химического состава стали.

Как видно из результатов химического анализа (таблица 24) сравнительной и опытной стали при раскислении с использованием ФСА полезное использование кремния и алюминия существенно выше, чем при традиционной схеме раскисления ферросилицием. И это не смотря на то, что суммарное количество алюминия меньше, чем при традиционном методе раскисления. Это хорошо прослеживается по содержанию марганца и кремния в опытной стали раскисленной ФСА, что еще раз подтверждает повышение полезного использования алюминия из ФСА в отличие от применения металлического алюминия. Соответственно это показывает, что качественные характеристики и механические свойства опытной стали будут значительно лучше, чем у стали раскисленной по традиционной схеме.

Таблица 24 – Химический состав стали 3сп по различным схемам раскисления

Схема раскисления	Химический состав металла, %				
	Mn	S	P	Si	C
	Выдержка после раскисления 10 минут				
SiMn + FeSi + Al	0,53	0,022	0,027	0,32	0,030
SiMn + FeSiAl + Al	0,55	0,019	0,018	0,42	0,030
	Выдержка после раскисления 15 минут				
SiMn + FeSi + Al	0,53	0,022	0,027	0,32	0,030
SiMn + FeSiAl + Al	0,56	0,018	0,017	0,45	0,029

При раскислении стали с использованием ФСА полезное использование марганца из ферросиликомарганца при равных прочих условиях повысилось на 3,8%, а кремния на 31%.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования по раскислению стали 3сп высококремнистым опытным сплавом ФСА однозначно показывают на его высокую раскислительную способность и эффективность. Адекватная замена ферросилиция марки ФС65 на ФСА марки ФС65А10 или ФС65А15, при сравнительно одинаковых расходах других ферросплавов, позволяет снизить добавки алюминия до 40%, не снижая качество выплавляемой стали.

5.6 Выводы к главе 5

В ходе проведенных крупно-лабораторных испытаний в электропечи мощностью 200 кВА было установлено соответствие куу-чекинских углей требованиям для выплавки ФСА и разработана технология выплавки ФСА с высоким содержанием кремния.

Использованный для выплавки сплава уголь зольностью 44,8% не спекался. Высокие значения электросопротивления угля способствовали стабильной работе электропечи при напряжении 36,8 В. Полученные высокомарочные сорта ФСА содержали в среднем 63-67% кремния и 9-15% алюминия и относятся к маркам ФС65А10 и ФС65А15.

Процесс выплавки ФСА высоких марок оказался достаточно сложным, и в отличие от выплавки марок ФС55А15 и ФС55А20 сопровождается увеличением температуры в реакционной зоне и соответственно повышенной потерей кремния и алюминия в газовую фазу. Установлено, что для выплавки высококремнистых марок требуется поддерживать избыток углерода 10-15% от необходимого стехиометрического количества.

Сплавы марок ФС65А10 и ФС65А15 будут высоко востребованы не только для раскисления стали, но и для металлотермических процессов, и данное направление можно считать достаточно перспективным. Также необходимо отметить, что остальные марки ФСА, частности ФС55А15 и ФС55А20 могут быть с успехом выплавлены из куу-чекинского угля с подбором углистой смеси зольностью 53-58%.

Результаты проведенных испытаний доказывают возможность использования высокозольного угля месторождения «Куу-Чекинский» в качестве сырья при выплавке сплава ФСА для проекта «Строительство Карагандинского завода комплексных сплавов».

Проведенные лабораторные испытания по раскислению стали марки 3сп высококремнистым ФСА показали его эффективность и высокую раскислительную способность в отличие от традиционного метода раскисления ферросилицием марки ФС65. При раскислении стали с использованием ФСА полезное использование марганца из ферросиликомарганца при равных прочих условиях повысилось на 3,8%, а кремния на 31%, даже при уменьшенном на 9,7% количестве суммарного алюминия.

6 ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПО РАСКИСЛЕНИЮ СТАЛИ МАРКИ CR40

6.1 Общая информация

Исследования по обработке стали сплавом ферросиликоалюминий на уровне опытно-промышленных испытаний и полное промышленное освоение технологии раскисления стали были проведены в условиях АО «АрселорМиттал Темиртау» (г. Темиртау), ЗАО «Омутнинский металлургический завод» (г. Омутни, Кировская область, РФ), ЗАО «Механоремонтный комплекс» (г. Магнитогорск, РФ), металлургического завода «Cholakoglu metalurji» (г. Измит, Турция).

Сплав ФСА испытывался в основном для обработки спокойных и низколегированных марок стали. В частности в условиях ТОО «KSP Steel» сплав ФСА производился и использовался для собственных нужд при выплавке круглой трубной заготовки. Применение ФСА ФС55A15, при выплавке электростали, взамен ферросилиция марки ФС65 и вторичного алюминия (АВ87) позволило полностью исключить использование вторичного алюминия. Была достигнута экономическая эффективность не менее 4,0 долл. США на каждой тонне стали.

Для расширения рынка сбыта комплексного сплава ФСА представителями компании ТОО «КЗКС» были инициированы опытно-промышленные испытания по обработке стали ферросиликоалюминием в условиях КНР. При посредничестве представителей металлургической компании «Sino Steel» испытания были проведены в условиях завода специальных марок стали «Xining Special Steel Co., LTD» (г. Xinin, КНР).

Завод специальных марок стали «Xining Special Steel Co., LTD» имеет производительность до 1,4 млн. тонн стальной продукции в год.

Основная номенклатура выпускаемой продукции:

- углеродистая конструкционная сталь – 143614,0 т;
- легированная структурная сталь – 537304,0 т;
- штамповая сталь – 6874,0 т;
- подшипниковая сталь – 63935,0 т;
- нержавеющая сталь – 18174,0 т;
- прочее – 475 109,0 т.

Оборудование цеха для проведения испытаний: 1 конвертор емкостью 65 тонн, 1 электропечь емкостью 30 т, 1 электропечь емкостью 110 тонн.

Представителями завода предложено провести испытания применения ФСА при выплавке стали марки Cr40. По марочнику стали, принятому на территории СНГ, данная марка стали обозначается как сталь 40X.

По ГОСТ 4543-71 химический состав стали 40X отвечает следующим требованиям:

- содержание углерода составляет 0,36-0,44%. Более точный показатель не возможен по причине достаточной сложности процесса выплавки;
- содержание основного легирующего элемента - хрома составляет 0,8-1,1%;

- в составе стали содержатся никель, кремний и марганец. Их концентрация не превышает 1%, но даже незначительное увеличение или снижение их концентрации резко приводит к изменению эксплуатационных характеристик стали марки 40X. Рекомендуемый химический состав для стали марки 40X по ГОСТ 4543-71 и заводские нормы «Xining Special Steel Co., LTD» представлены в таблицах 25 и 26.

Таблица 25 – Химический состав стали 40X по ГОСТ 4543-71

Химический состав, %								
C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Cu	Fe
0,36-0,44	0,17-0,37	0,50-0,80	до 0,035	до 0,035	до 0,3	0,8-1,1	до 0,3	~97

Таблица 26 – Химический состав стали Cr40 по нормам завода «Xining Special Steel Co., LTD»

Химический состав, %						
C	Si	Mn	P	S	Cr	Al
0,34-0,41	0,20-0,30	0,57-0,61	≤0,022	≤0,018	0,87-0,91	0,01-0,07

Как видно из данных таблиц 25 и 26 пределы по содержанию элементов в стали марки Cr40 по нормам завода «Xining Special Steel Co., LTD» более жесткие и уже, а по содержанию фосфора и серы на 37% и 48% ниже, чем по ГОСТ 4543-71.

Сталь марки Cr40 обладает высокой твердостью и прочностью, выдерживает существенную нагрузку. К положительным качествам стали марки Cr40 можно отнести следующие ее свойства – коррозионная стойкость, высокие прочностные показатели и твердость. Плотность этой стали составляет 7820 кг/м³.

К недостаткам стали марки Cr40 можно отнести – отпускную хрупкость, склонность к образованию флокенов (трещин) при не правильной разливке и горячей деформации за счет высокой концентрации водорода, сложности при сварке без предварительного прогрева.

Листовая сталь марки Cr40 используется при холодной и горячей штамповке, поковки и металлопрокат в виде основы различных металлических изделий, а также для изготовления труб.

После термической обработки сталь Cr40 может применяться для изготовления насадок, разверток, метчиков. Из этой стали изготавливают такие ответственные детали, как оси, валы, зубчатые колеса, крепежный материал и плунжеры и т.д.

В целом сталь марки Cr40 имеет достаточно своеобразные свойства и для существенного увеличения эксплуатационных характеристик требует

термической обработки в различных температурных режимах в зависимости от габаритов изделия и сферы назначения.

6.2 Технология обработки стали Cr40 с использованием ФСА

Для проведения испытаний в условиях завода «Xining Special Steel Co., LTD» было поставлено 3 тонны сплава ФСА, входной анализ которого показал следующий состав: 59,22% Si; 22,18% Al; 0,32% C; 0,0063% S. Химический анализ ФСА в соответствии с сертификатом качества представлен в таблице 27.

Таблица 27 – Химический состав ФСА (по сертификату), %

Si	Al	Mn	P	S	C	Cr	Ca	Ti	Fe	Σ
55,8	20,3	0,34	0,059	0,01	0,22	0,10	0,15	1,08	19,56	97,62

По принятому на заводе регламенту для выплавки стали марки Cr40 традиционно в качестве раскислителей использовали ферросилиций марки ФС75 – 1,5 кг/т стали и алюминий 1,5-1,8 кг/т стали.

По согласованию с представителями завода были установлены следующий расход сплавов и материалов в расчете на плавку 65 (1) тонн стали:

- 40 кг алюминия из комплексного раскислителя в виде брикетов из Si, Al, CaO, Al₂O₃ – 80 кг;
- брикеты (силикокальций и Al порошок) – 150 (2,31) кг;
- ФСА (ФС55А20) – 120 (1,85) кг;
- высокоуглеродистый феррохром – 25 кг/т;
- высокоуглеродистый ферромарганец – 17 кг/т;
- известь.

В каждой плавке производили дополнительно добавки вторичного алюминия (АВ87) 80 кг и чушкового алюминия со стальным сердечником (АКСР) 90-96 кг.

Технология плавки представляла собой расплавление чугуна в смеси с металлоломом в конверторной печи за счет продувки воздушно-кислородной смесью. Производилась разливка стали в ковш. Затем в ковше производилась завалка раскислителей, легирующих компонентов и флюсующих соединений. Дополнительно после добавки раскислителей производилась присадка извести. Ковш с расплавом стали транспортировался на установку печь-ковш для дальнейшей доводки стали. После доводки состава стали до нужных характеристик производилась разливка стали на многоручьевой установке разливки стали на круглую заготовку. Окончательный вид опытной стальной продукции представлял собой круг диаметром 50 мм.

В таблице 28 представлен расход материалов для обработки стали опытной и сравнительной плавки стали марки Cr40.

Как видно из данных таблицы 28 в условиях завода практиковались незначительные добавки ферросилиция. Нарботка кремния в составе стали в основном происходила при восстановлении диоксида кремния шлака и при доводке стали в установке печь-ковш. Необходимо отметить, что все плавки

стали, и опытные и сравнительные при доводке состава стали обрабатывались комплексным SiAlCa-содержащим комплексным восстановителями в количестве 150 кг на плавку (65 тонн) с добавкой 170 кг расплава известково-глиноземистого шлака. Дополнительно производилось науглероживание стали карбидом кремния в количестве 150 кг на плавку с добавкой 80 кг дополнительно раскислителя (SiCa). При этом сравнительная сталь обрабатывалась еще комплексным SiAlBa-сплавом, тогда как сталь опытных плавков не обрабатывалась.

Поэтому по принятой на заводе технологии обработки стали основной упор сделан на высокую раскислительную способность алюминия и его добавки производятся в повышенных количествах. Так по стандартной технологии добавки алюминия в виде чушек алюминия вторичного марки АВ87 и слитков алюминия со стальным сердечником (круг диаметром 25 мм и длиной 300 мм) составляют в среднем 230 кг на плавку (65 т) стали.

Таблица 28 – Расход ферросплавов при выплавке стали марки Cr40

№ плавки	Масса плавки, т	Количество ферросплавов и шлака, кг							
		FeSi 75	FeSiAl	SiMn	FeMn	FeCr	AB 87	Al* ACSR	Шлак
Сравнительные плавки									
X18904342	62	40	-	120	390	1390	80	92	615
X18904343	67	20	-	-	550	1250	80	220	612
Опытные плавки с ФСА									
X18904344	57		120		470	1130	80	90	600
X18904345	71		120		520	1430	80	100	602
X18904346	66		120		500	1260	80	100	611
X18904347	71		120		470	1330	80	80	599
X18904348	66		120		480	1100	80	80	623
X18904349	66		120		490	1150	80	120	620
X18904350	69		120		430	1050	80	80	613
X18904351	65		120		490	1130	80	90	612
X18904352	66		120		440	1050	80	70	609
Сравнительные плавки									
X18904353	66	70	-	-	420	1030	80	140	605
X18904354	65	20	-	-	450	1060	80	140	621
X18904355	66	30	-	-	460	1100	80	170	611

* Алюминиевые чушки со стальным сердечником

Таблица 29 – Состав стали марки Cr40 после обработки в ковше

№ плавки	Химический состав, %				Масса плавки, т
	C _{нач}	C _{конеч}	Si	Al	
Сравнительные плавки					
X18904342	0,08	0,32	0,20	0,039	62
X18904343	0,08	0,36	0,22	0,059	67
X18904353	0,10	0,38	0,16	0,048	66
X18904354	0,09	0,39	0,19	0,055	65
X18904355	0,08	0,34	0,15	0,054	66
Опытные плавки с ФСА					
X18904344	0,10	0,34	0,20	0,028	57
X18904345	0,09	0,37	0,20	0,025	71
X18904346	0,08	0,37	0,18	0,072	66
X18904347	0,09	0,36	0,20	0,028	71
X18904348	0,12	0,36	0,20	0,058	66
X18904349	0,10	0,32	0,17	0,042	66
X18904350	0,08	0,35	0,21	0,082	69
X18904351	0,09	0,36	0,17	0,048	65
X18904352	0,06	0,37	0,18	0,070	66

Таблица 30 – Составы шлаков после рафинирования сравнительной и опытной стали марки Cr40

Шлак	№	Химический состав, %					
		SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	ост
Начальный состав шлака	18904344	9,39	55,85	3,92	24,58	0,77	5,95
	18904346	12,54	53,14	4,41	23,88	0,43	4,24
	18904347	8,79	56,60	4,03	24,75	0,69	6,44
	18904348	10,23	55,62	4,66	27,14	0,51	5,44
	18904350	9,88	58,27	3,06	25,42	0,51	5,90
	18904351	10,97	57,80	3,07	23,47	0,51	5,27
	среднее	10,30	56,21	3,86	24,87	0,57	5,54
Конечный состав шлака	18904344	8,50	55,92	3,78	27,37	0,69	6,58
	18904345	12,23	54,12	4,46	22,82	0,51	4,43
	18904346	11,83	52,07	3,87	23,52	0,77	4,40
	18904347	7,57	56,34	4,04	27,18	0,43	7,44
	18904348	8,55	55,65	4,61	28,87	0,43	6,51
	18904349	10,46	55,15	4,42	26,53	0,77	5,27
	18904350	7,56	56,98	2,68	29,27	0,43	7,54
	18904351	9,87	56,52	3,84	25,51	0,43	5,73
среднее	9,91	55,75	3,91	25,68	0,56	5,78	

На опытных плавках добавки слитков алюминия со стальным сердечником были сокращены в среднем со 150 кг до 90 кг. При этом добавки алюминия марки АВ87 остались прежними – 80 кг на плавку 65 т стали. ФСА вносит порядка $120 \cdot 0,2 = 24$ кг Al, тогда общее снижение добавок алюминия на опытных плавках составило в среднем 36 кг.

В таблице 29 показаны химические составы стали Cr40 сравнительных и опытных плавков, в частности алюминия, кремния и изменения содержания углерода.

Таблица 31 - Составы готовой стальной продукции марки Cr40

№ плавки	Химический состав, %						
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al
По ГОСТ 4543-71	0,36-0,44	0,17-0,37	0,50-0,80	до 0,035	до 0,035	0,8-1,1	-
Заводские нормы	0,34-0,41	0,20-0,30	0,57-0,61	≤0,022	≤0,018	0,87-0,91	0,01-0,07
Сравнительные плавки							
X18904342	0,42	0,25	0,59	0,019	0,002	1,00	0,018
X18904343	0,40	0,27	0,58	0,013	0,002	0,89	0,013
Опытные плавки с ФСА							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al
X18904344	0,39	0,26	0,60	0,016	0,002	0,88	0,024
X18904345	0,42	0,26	0,58	0,012	0,002	0,98	0,016
X18904346	0,40	0,25	0,60	0,014	0,004	0,91	0,025
X18904347	0,41	0,23	0,60	0,018	0,004	0,98	0,039
X18904348	0,39	0,24	0,60	0,014	0,002	0,91	0,035
X18904349	0,40	0,23	0,57	0,018	0,002	0,87	0,012
X18904350	0,39	0,25	0,57	0,012	0,003	0,87	0,038
X18904351	0,39	0,24	0,61	0,023	0,002	0,89	0,022
X18904352	0,41	0,24	0,61	0,025	0,002	0,89	0,026
Сравнительные плавки							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al
X18904353	0,39	0,22	0,57	0,018	0,002	0,88	0,027
X18904354	0,41	0,24	0,57	0,016	0,002	0,88	0,030
X18904355	0,40	0,21	0,58	0,011	0,002	0,88	0,020

Составы шлаков после рафинирования стали в установке печь-ковш представлены в таблице 30. Достаточно хорошее раскисление стали при

использовании ФСА косвенно подтверждается относительно низким содержанием оксида железа (менее 0,8%) в составе шлаков. В таблице 31 представлены результаты химического анализа опытной стали марки Cr40 раскисленной сплавом ФСА в сравнении со сталью, обработанной по традиционной технологии с применением ферросилиция марки ФС75. Полученные составы опытной стали в полной мере соответствовали заводским нормам.

Таблица 32 – Содержание газов в стали Cr40 после рафинирования

Вид отбора пробы	№ плавки	Содержание газов, ppm	
		O	N
Полный анализ	X18904342	15	55
	X18904343	12	55
	X18904344	12	51
	X18904346	13	59
	X18904347	13	49
	X18904348	18	57
	X18904349	15	38
	X18904350	13	47
	X18904351	12	40
	X18904352	16	48
После рафинирования	X18904343	22	59
	X18904344	16	76
	X18904345	14	62
	X18904346	11	56
	X18904347	13	50
	X18904348	16	61
	X18904349	13	45
	X18904350	13	51
	X18904351	15	50
	X18904352	12	54

По содержанию кислорода и азота опытная сталь не отличалась от стали марки Cr40, обработанной по традиционной технологии (таблица 32).

По результатам испытаний был проведен расчет полезного использования кремния и алюминия при выплавке стали марки Cr40 по традиционной технологии обработки стали и при использовании сплава ФСА. По данным таблиц 31-34 видно, что полезное использование кремния и алюминия при применении ФСА на 30% и 26% выше, чем при использовании ферросилиция по традиционной технологии.

Расчет экономической эффективности от использования сплава ФСА при обработке стали марки Cr40 в условиях завода «Xining Special Steel Co., LTD» на момент времени май 2018 года составило 1,972 юаня (0,31\$; 102,3 тенге) на 1

тонну стали. Снижение затрат произошло за счет уменьшения количества алюминиевых слитков со стальным сердечником и исключения добавок комплексного SiAlBa сплава. При этом некоторое повышение затрат при плавке опытной стали произошло при ее доводке за счет увеличения расхода алюминиевой проволоки.

Таблица 33 – Использование кремния при плавках опытной стали Cr40

Опытные плавки с ФСА								
№ плавки	Масса, т		%					
	Выход Ме	ФСА	Содержание С	Теоретическое содержание Si	Исходное содержание Si	Si из FeCr	Si из сырья	Полезное использование Si
X18904344	57	0,12	0,10	0,117	0,22	0,06	0,04	55,53
X18904345	71	0,12	0,08	0,094	0,20	0,06	0,03	54,81
X18904346	66	0,12	0,09	0,101	0,20	0,06	0,03	53,66
X18904347	71	0,12	0,09	0,094	0,18	0,05	0,03	55,34
X18904348	66	0,12	0,08	0,101	0,20	0,05	0,03	58,66
X18904349	66	0,12	0,12	0,101	0,20	0,05	0,03	58,66
X18904350	69	0,12	0,10	0,097	0,17	0,04	0,03	58,08
X18904351	65	0,12	0,08	0,103	0,21	0,05	0,03	60,39
X18904352	66	0,12	0,09	0,101	0,17	0,05	0,03	51,36
Среднее	66,33	0,12	0,09	0,100	0,19	0,05	0,03	56,36

Таблица 34 – Использование кремния при плавках сравнительной стали Cr40

Сравнительные плавки								
№ плавки	Масса, т		%					
	Ме	ФС75	Содержание С	Теоретическое содержание Si	Исходное содержание Si	Si из FeCr	Si из сырья	Полезное использование Si
X18904342	62	0,04	0,08	0,048	0,22	0,06	0,04	38,33
X18904343	67	0,02	0,08	0,022	0,20	0,05	0,03	18,77
X18904353	66	0,02	0,10	0,023	0,16	0,05	0,03	28,02
X18904354	65	0,04	0,09	0,046	0,19	0,05	0,03	42,51
X18904355	66	0,02	0,08	0,023	0,15	0,05	0,03	33,40
Среднее	65,20	0,0235	0,09	0,040	0,19	0,05	0,03	43,08

В целом полученные результаты показали принципиальную возможность полной замены ферросилиция и частично алюминия при раскислении стали марки Cr40.

Таблица 35 – Использование Al в опытных плавках стали Cr40

Опытные плавки с ФСА										
№ плавки	Масса, т				%					
	Me	ФСА	AB87	ACSR	Содержание С	Теоретическое увеличение Al	Исходный Al в рафинированной печи	Al из AB87	Al из слитков ACSR	Полезное использование Al
X18904344	57	0,12	0,08	0,09	0,10	0,043	0,028	0,140	0,079	10,69
X18904345	71	0,12	0,08	0,10	0,09	0,034	0,025	0,113	0,070	11,50
X18904346	66	0,12	0,08	0,10	0,08	0,037	0,072	0,121	0,076	30,79
X18904347	71	0,12	0,08	0,08	0,09	0,034	0,028	0,113	0,056	13,77
X18904348	66	0,12	0,08	0,08	0,12	0,037	0,058	0,121	0,061	26,52
X18904349	66	0,12	0,08	0,12	0,10	0,037	0,042	0,121	0,091	16,87
X18904350	69	0,12	0,08	0,08	0,08	0,035	0,082	0,116	0,058	39,19
X18904351	65	0,12	0,08	0	0,09	0,037	0,048	0,123	0,000	29,90
X18904352	66	0,12	0,08	0,07	0,06	0,037	0,070	0,121	0,053	33,15
Среднее	66,33	0,12	0,08	0,08	0,09	0,037	0,050	0,121	0,060	23,60

Таблица 36 – Использование Al в сравнительных плавках стали Cr40

Сравнительные плавки										
№ плавки	Масса, т				%					
	Me	ФСА	AB87	ACSR	Содержание С	Теоретическое увеличение Al	Исходный Al в рафинированной печи	Al из AB87	Al из слитков ACSR	Полезное использование Al
X18904342	62	0,00	0,08	0,092	0,08	0,00	0,028	0,129	0,074	13,78
X18904343	67	0,00	0,08	0,22	0,08	0,00	0,039	0,119	0,164	13,75
X18904353	66	0,00	0,08	0,14	0,10	0,00	0,048	0,121	0,106	21,12
X18904354	65	0,00	0,08	0,14	0,09	0,00	0,055	0,123	0,108	23,83
X18904355	66	0,00	0,08	0,17	0,08	0,00	0,054	0,121	0,129	21,60
Среднее	65,20	0,00	0,08	0,15	0,09	0,00	0,448	0,1228	0,117	18,69

Представители завода «Xining Special Steel Co., LTD» по результатам проведенных испытаний дали следующее заключение:

1. Определено необходимое количество ферросиликоалюминия удовлетворяющее требованиям к раскислению стали. Установлено, что при использовании ФСА расплав стали при ее переводе на рафинирование уже содержит необходимое количество кремния и алюминия;

2. Суммарное полезное использование алюминия из смеси ФСА выше, чем из чушкового алюминия и алюминиевых слитков со стальным сердечником

на 9,93%. Полезное использование кремния при добавках ФСА выше на 13,28%, чем при использовании ферросилиция.

3. По результатам испытаний сделан вывод о том, что использованное количество добавок ФСА удовлетворяет требованиям к раскислению стали Cr40, но отмечаются случаи нестабильности по содержанию углерода. При выплавке конвертерной стали большое значение имеет последняя дополнительная продувка на содержание кремния и алюминия в металлическом расплаве.

4. Содержание в шлаке FeO после рафинирования в установке печь-ковш менее 0,8%, что соответствует требованиям. Отмечено, что по цвету шлак первоначальных опытных плавов являлся серовато-белым, а к концу испытаний выдержан белым цветом, как и при традиционной технологии обработки стали. Скорость образования шлакового расплава происходит в течение 15 минут. Процесс непрерывной разливки опытной стали происходил в стабильном режиме.

5. Установлено, что макро- и микроскопический анализ проката, выплавленного с использованием ФСА, не отличается от стали, обработанной по традиционной технологии.

6. Себестоимость проката при использовании ФСА снизилась приблизительно на 1,972 юаней в расчете на одну тонну стали.

В целом, по заключению представителей завода, сплав ФСА удовлетворяет требованиям производства. Отмечается, что при увеличении продолжительности плавки стали в установке печь-ковш содержание кремния в стали выходит за предел, поэтому использование ФСА не в полной мере удовлетворяет требованиям для выплавки легированных марок сталей. Рекомендуется применять ФСА в производстве массового сортамента рядовых и низколегированных марок сталей, а также сталей 45, 20 и 40Cr с дозировкой около 60 кг на плавку (Акт промышленных испытаний, Приложение А).

6.3 Лабораторное исследование проб стали марки Cr40 и 30XН2МА при раскислении ферросиликоалюминием

6.3.1 Исследование стали марки Cr40

При проведении опытно-промышленных испытаний по применению комплексного сплава ферросиликоалюминий для выплавки стали марки Cr40 в условиях завода «Xining Special Steel Co., LTD» было выплавлено 597 тонн опытной стали. Всего было проведено 9 плавов стали марки Cr40 с применением ФСА для ее обработки.

В условиях завода были проведены исследования микро- и макроструктуры опытной стали в соответствии со стандартами КНР и методикой, принятой на заводе «Xining Special Steel Co., LTD» (Таблицы 35-36).

Таблица 37 – Макроскопическое исследование стали Cr40 опытных плавков с использованием ФСА

№ плавки	A Coarse крупный	A Fine тонкий	B Coarse крупный	B Fine тонкий	C Coarse крупный	C Fine тонкий	D Coarse крупный	D Fine тонкий	DS
X18904344	0	1	0	1	0	0	0	0	
X18904344	0	1	0	1	0	0	0	0	
X18904345	0	0.5	0	1	0	0	0	0	0
X18904345	0	1	0	1	0	0	0	0	0
X18904345	0	1	0	1	0	0	0	0	0
X18904345	0	0.5	0	0.5	0	0	0	0	0
X18904346	0	1	0	1	0	0	0	0.5	
X18904346	0	1	0	1	0	0	0	0	
X18904347	0	1	0	1	0	0	0	0	
X18904347	0	0.5	0	0.5	0	0	0	0	
X18904348	0	1.5	0	1	0	0	0	0	0
X18904348	0	1	0	1	0	0	0	0	0
X18904349	0	1	0	1.5	0	0	0	0.5	0
X18904349	0	1.5	0	1	0	0	0	0	0
X18904350	0	1	0	1.5	0	0	0	0	0
X18904350	0	1	0	1	0	0	0	0	0
X18904351	0	1	0	1	0	0	0	0.5	0
X18904351	0	1	0	1	0	0	0	0	0
X18904352	0	1	0	1	0	0	0	0.5	0
X18904352	0	1	0	1	0	0	0	0	0

Таблица 38 – Макроскопическое исследование стали Cr40 сравнительных плавков по традиционной технологии

№ плавки	A Coarse крупный	A Fine тонкий	B Coarse крупный	B Fine тонкий	C Coarse крупный	C Fine тонкий	D Coarse крупный	D Fine тонкий	DS
X18903842	0	1	0	1	0	0	0	0.5	0
X18903842	0	0.5	0	1	0	0	0	0	0
X18903903	0	1	0	1	0	0	0	0	0
X18903903	0	1	0	1	0	0	0	0	0
X18903995	0	1	0	1	0	0	0	0	0
X18903995	0	1	0	1	0	0	0	0	0
X18904005	0	1	0	1	0	0	0	0	0
X18904005	0	1	0	0.5	0	0	0	0	0
X18904009	0	1	0	1	0	0	0	0.5	
X18904009	0	0.5	0	1	0	0	0	0	
X18904343	0	1	0	1	0	0	0	0.5	
X18904343	0	1	0	0.5	0	0	0	0	
X18904630	0	1	0	1	0	0	0	0	

Продолжение таблицы 38

№ плавки	A Coarse	A Fine	B Coarse	B Fine	C Coarse	C Fine	D Coarse	D Fine	DS
X18904630	0	1	0	0.5	0	0	0	0	
X18904634	0	1	0	1.5	0	0	0	0	
X18904634	0	1	0	1	0	0	0	0	
X18904642	0	1	0	1	0	0	0	0.5	
X18904642	0	1	0	1	0	0	0	0	
X18904696	0	1	0	1	0	0	0	0	
X18904696	0	1	0	0.5	0	0	0	0	

Как видно из данных таблиц 38-39 макроструктура опытных образцов стали, обработанных ФСА, не отличаются от стандартных образцов стали марки Cr40, обработанных по традиционной технологии. Металл опытных плавков по таким критериям как однородность, сплошность, отсутствие рыхлостей, пузырей и трещин соответствует стандартам завода.

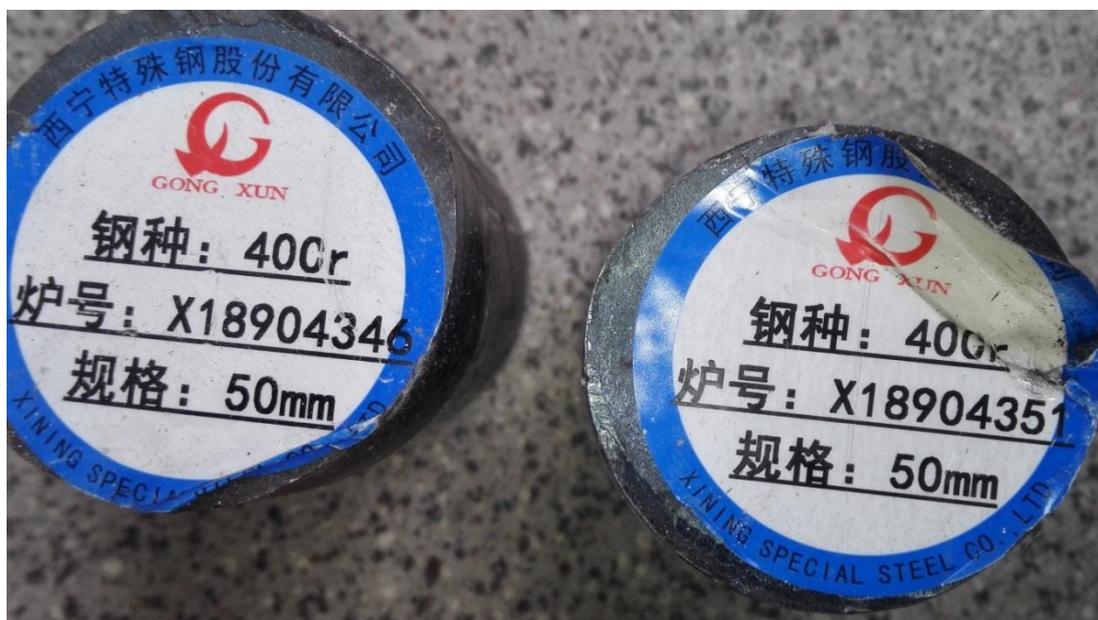


Рисунок 16 – Пробы опытной стали Cr40, отобранные в условиях завода «Xining Special Steel Co., LTD»

Балл загрязненности неметаллическими включениями не превышает 1-1,5 единиц. По стандартам AISI, ASTM, GB, JIS, DIN и BS для стали Cr40 максимальные значения содержания неметаллических включений по категориям А, В, С, D для включений типа «Coarse» и «Fine» не должны превышать 1 и 2 балла соответственно.



Рисунок 17 – Микроструктура образца X18904346 до травления $\times 100$

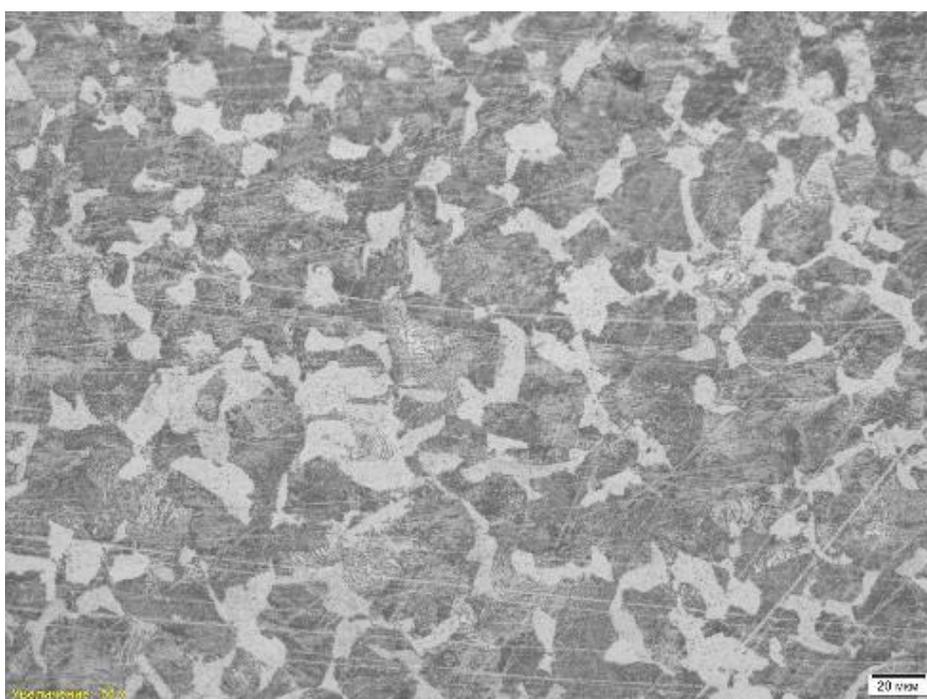


Рисунок 18 – Микроструктура образца X18904346 после травления $\times 500$



Рисунок 19 – Микроструктура образца X18904351
до травления $\times 100$

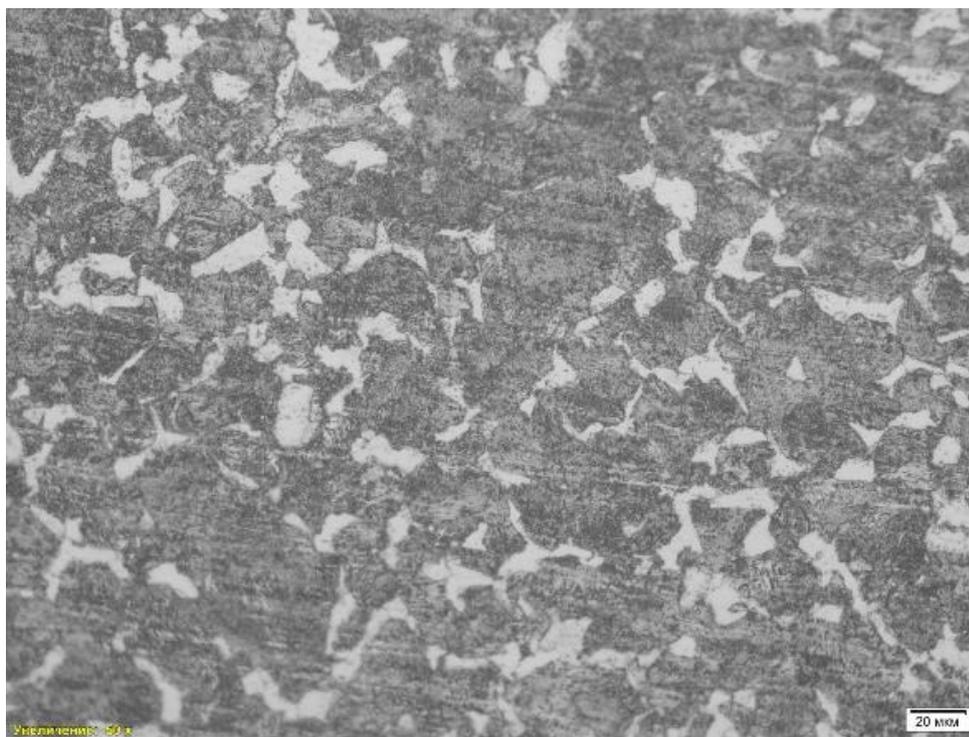


Рисунок 20 – Микроструктура образца X18904351
после травления $\times 500$

Дополнительно из партии горячекатаной стали было отобрано две пробы от плавов №X18904346 и №X18904351 для проведения исследований по

определению ее микроструктуры и идентификации неметаллических включений (рисунок 16).

Данные образцы стали были подвергнуты шлифованию и полировке в условиях Карагандинского государственного технического университета. На рисунках 24-27 представлены микроструктуры образцов опытной стали Cr40, обработанных с использованием сплава ФСА до и после травления.

Как видно из представленных микроструктур в обоих образцах присутствуют точечные неметаллические включения типа оксидов, комплексных карбидов и алюмосиликатов.

Металлическая матрица представлена ферритом и перлитом. Балл зерна 7-8 балла по ГОСТ 5639-82.

Для определения индекса загрязненности представленных образцов использовали микроскоп с программным обеспечением «Thixomet Pro», индекс загрязненности определяли по формуле:

$$I = \frac{b \sum a_i \cdot m_i}{l}$$

b – цена деления окулярной шкалы при данном увеличении в мкм;

a_i – среднее значение размеров включений в делениях окулярной шкалы;

m_i – количество включений данной группы;

l – длина подсчета в мкм;

Как видно из данных таблицы 37, во всех опытных образцах присутствуют неметаллические включения разной природы, представленные комплексными карбидами, алюмосиликатами и оксидами.

Таблица 39 – Определение индекса загрязненности неметаллическими включениями опытной стали Cr40

Образец	Природа металлической матрицы	Средний балл зерна	Неметаллические включения	Средний диаметр зерна, мм ²	Индекс загрязненности НВ, I _{общ} *10 ⁻³
Стандарты AISI, ASTM, GB, JIS, DIN, BS	-	5-8	-	-	-
№ X18904346	феррито-перлитная	7-8	Al ₂ O ₃ ; SiO ₂ ; (Zr,Ti)C; (Mn,Fe) ₂ SiO ₄ ; Al ₂ (SiO ₄)O	0,028	2,07
№ X18904351	феррито-перлитная	7-8	Al ₂ O ₃ ; SiO ₂ ; (Zr,Ti)C; (Mn,Fe) ₂ SiO ₄ ; Al ₂ (SiO ₄)O	0,026	2,03

В представленных образцах индекс загрязненности неметаллическими включениями не превышает значений двух баллов. Основная масса

неметаллических включений представлена точечными оксидами (Al_2O_3 ; SiO_2) и силикатами ($(\text{Mn,Fe})_2\text{SiO}_4$ и $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$). Установлено незначительное количество комплексных карбидов типа $(\text{Zr,Ti})\text{C}$.

Таким образом, лабораторные исследования микроструктуры опытной стали марки Cr40 показали, что природа металлической матрицы образцов является феррито-перлитной, средний балл зерна 7-8, а индекс загрязненности неметаллическими включениями не превышает 2,07 балла. Установлено, что имеющиеся неметаллические включения в основном являются точечными с равномерным распределением и представлены оксидами (Al_2O_3 , SiO_2), силикатами ($(\text{Mn,Fe})_2\text{SiO}_4$, $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$) и незначительным количеством комплексных карбидов $(\text{Zr,Ti})\text{C}$.

6.3.2 Исследование стали марки 30CrNi₂Mo

В лабораторных условиях были проведены сравнительные исследования по изучению влияния раскисления сплавом ФСА на структуру и некоторые свойства стали марки 30CrNi₂Mo (30ХН2МА) [85, 86].

Сталь 30CrNi₂Mo является улучшаемой сталью, после закалки и отпуска обладает высокими прочностными свойствами, твердостью и достаточно хорошей пластичностью. Ее используют для производства деталей, работающих в сложно-нагруженном состоянии под действием знакопеременных нагрузок. Классической термообработкой для этой стали является закалка с последующим высоким отпуском, в результате чего формируется структура типа легированного сорбита.

В некоторых работах [87-91] отмечается возможность использования улучшаемых марок сталей в качестве износостойких материалов, причем их свойства после некоторой обработки не уступают свойствам широко распространенной износостойкой стали Hardox.

Как отмечается в ряде работ [90-91], посвященных исследованию свойств стали Hardox, уникальные износостойкие свойства этой стали достигаются за счет металлургического качества стали и формирования специальной мелкозернистой структуры.

В настоящее время аналогами сталей Hardox являются марки 18ХГНМФР, 14ХГ2САФВб 16ХГН2ФБР и другие марки. Отмечается, что химический состав перечисленных сталей значительно отличается от состава сталей Hardox, в частности по углероду. Именно этим обстоятельством объясняются более низкие прочностные свойства, твердость и износостойкость аналогов по сравнению со сталью Hardox.

Если провести сравнительный анализ свойств и химического состава стали Hardox и стали 30CrNi₂Mo (таблица 40), то видно, что они относятся к одному структурному классу и имеют примерно равный уровень свойств по твердости и пределу прочности.

Использование улучшаемых сталей в качестве износостойких материалов имеет четкое научное обоснование, если в качестве последнего использовать принцип Шарпи.

Таблица 40 – Сравнительные свойства и химический состав стали Hardox и стали 30CrNi₂Mo

Образец	Химический состав, %									$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_T , МПа
	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Mo	B		
30CrNi ₂ Mo	0,28	0,22	0,5	1,55	0,025	0,025	0,8	0,2	-	1300	1400
Hardox 500	0,27	0,7	1,6	0,6	0,025	0,025	1	0,6	0,004	1300	1550

Согласно этому принципу структура износостойких материалов должна состоять из изолированных твердых включений, залегающих в вязкой, относительно мягкой матрице. В структуре улучшаемых сталей такой вязкой матрицей выступает легированный α -раствор, а твердыми изолированными включениями – карбиды и другие фазы внедрения. Таким образом, для формирования структуры улучшаемых сталей с высокими износостойкими свойствами согласно принципу Шарпи надо получить матричный α -раствор с хорошим комплексом пластичности и прочности и твердые включения округлой формы небольшого размера с гомогенным характером распределения по структуре.

Как известно, одним из важнейших этапов выплавки, который во многом определяет металлургическое качество стали и формирует начальную структуру, является процесс раскисления.

В качестве экспериментального раскислителя использовался ферросиликоалюминий марки ФС45А15 по схеме, изложенной в источнике [92].

В качестве сравнительного образца – эталона использовалась сталь 30CrNi₂Mo, раскисленная обычным способом. Опытную плавку проводили в лабораторной печи Таммана, ферросиликоалюминий вводили в печь за несколько минут до окончания плавки. После полного охлаждения из массы слитка опытной плавки были вырезаны образцы для проведения термообработки. Режим термообработки: закалка 860°C масло, отпуск 400°C воздух; после термообработки из опытных образцов были изготовлены шлифы для металлографического анализа.

Таблица 41 – Результаты исследований металлографического анализа

Образец стали	Средний балл зерна	Средний диаметр зерна, мм ²	Индекс неметаллическими включениями, $I_{\text{общ}} \cdot 10^{-3}$		
			граница зерна	объем зерна	общий
Эталон	7	0,029	1,12/53,8	0,96/46,2	2,08/100
Опытный образец	8	0,021	0,98/52,9	0,87/47,1	1,85/100

Для металлографического анализа использовалась программа Thixomet Pro, при этом оценивался балл зерна структуры и индекс загрязненности неметаллическими включениями. Усредненные показатели исследований приведены в таблице 41.

Результаты металлографического анализа показали, что обработка опытной стали ФСА приводит к некоторому измельчению зерна (средний диаметр зерна уменьшается на 27,5%) и снижению индекса загрязненности неметаллическими включениями на 11%. Характер распределения неметаллических включений между границей и объемом зерна практически не изменился: включения распределяются примерно в равных пропорциях между объемом и границей зерна. На рисунке 21 приведены микроструктуры стали 30CrNi₂Mo, раскисленной ФСА, эталона и стали Hardox 500 в состоянии поставки.

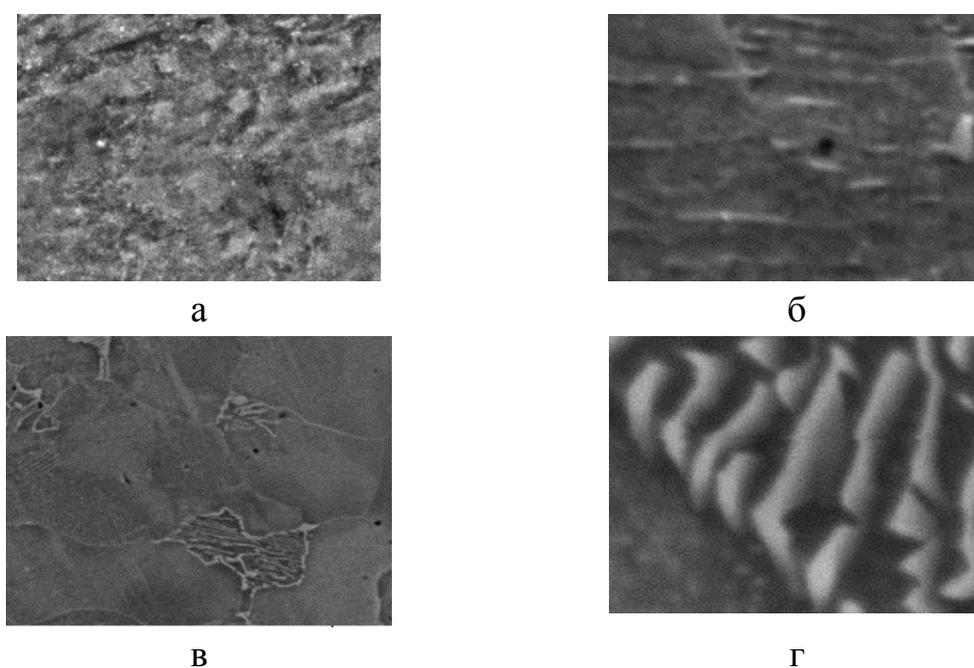


Рисунок 21 – Микроструктуры сталей после выплавки и термообработки
а - сталь Hardox 500 (X 500) в состоянии поставки;
б - 30CrNi₂Mo, раскисленная ФСА, после ТО (X 500);
в - 30CrNi₂Mo – эталон (X 500); г - 30CrNi₂Mo после ТО (X 5000)

По представленным фото шлифов на рисунке 21 видно, что микроструктура стали Hardox 500 и стали 30CrNi₂Mo, раскисленной ФСА, характеризуются достаточно однородной структурой, без ярко выраженных границ (а, б). Структура стали – эталона характеризуется ярко выраженными границами (в). В обоих случаях структура представляет собой сорбитообразную матрицу с фазой внедрения. При больших увеличениях видно пластинчатое строение матрицы (г).

Результаты исследований показывают, что использование ФСА в качестве раскислителя приводит к формированию более мелкозернистой структуры и снижению индекса загрязненности неметаллическими

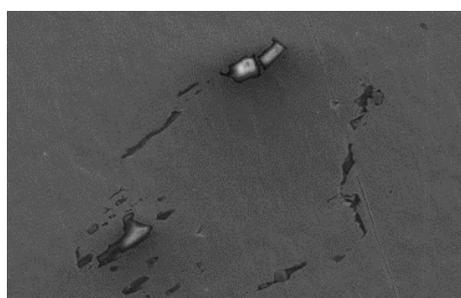
включениями, и соответственно повышению качественных характеристик стали, в том числе улучшению механических свойств.

Для проверки этого предположения были проведены испытания опытного образца на твердость, прочность и износостойкость. Испытания на твердость проводились на твердомере марки «Wilson VH 1150», на прочность - с использованием испытательной машины «Instron 500», степень износа оценивалась по изменению массы на машине трения «СМЦ-2» по схеме «ролик-колодочка». В качестве ролика использовался образец из стали 30CrNi₂Mo, раскисленной ФСА, после термообработки; в качестве колодочки - чугун марки СЧ20. Результаты испытаний приведены в таблице 42.

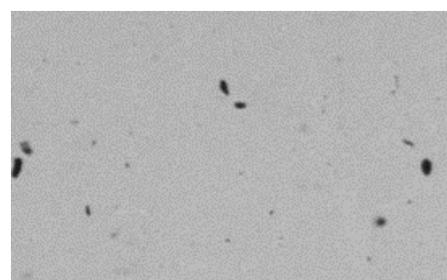
Таблица 40 – Результаты испытаний на механические свойства

Образец стали	Твердость, НВ	Предел прочности, МПа	Износостойкость, $\times 10^{-4}$, г
Сталь Hardox 500	425-475	1250	26
Эталон	340-360	1200	39
Опытный образец	350-370	1400	31

Как видно из данных таблицы 42 опытный образец стали 30CrNi₂Mo, раскисленный ферросиликоалюминием, обладает более высоким пределом прочности и износостойкостью, хотя твердость его практически не изменилась. Полученные результаты испытаний на механические свойства не являются неожиданными, т.к. при формировании более мелкозернистой структуры следует ожидать увеличения прочности. Отсутствие существенных изменений в твердости объясняется тем фактом, что фазовый состав стали не изменился, поэтому не следует ожидать резкого изменения такого корреляционного со структурой фактора, как твердость. Повышение износостойкости опытного образца легко объясняется с позиций принципа Шарпи.



а



б

Рисунок 22 – Неметаллические включения в стали 30CrNi₂Mo – эталон (а) и стали 30CrNi₂Mo, раскисленной ФСА (б), X 500.

На представленной микроструктуре (рисунок 22) четко видно изменение характера неметаллических включений, их размера и формы. Неметаллические

включения в образцах, раскисленных ФСА, имеют более округлую форму, более мелкие и достаточно равномерно распределены по полю зрения.

В данном исследовании природа неметаллических включений специально не исследовалась. Однако, исходя из химического состава стали и раскислителя, логично предположить, что часть включений представлена оксидами алюминия и молибдена. Часть включений представляют собой фазы внедрения, имеющих карбидную природу типа $(Fe,Cr)_3C$, MoC . Все перечисленные фазы внедрения имеют достаточно высокую твердость, по данным [93] твердость составляет от 16 до 20 НВ.

Таким образом, полученная микроструктура полностью соответствует принципу Шарпи: достаточно прочная и вязкая матрица – легированный α -раствор, причем никель придает дополнительную вязкость и понижает порог хладноломкости, а молибден снижает склонность стали к последующей отпускной хрупкости; твердые и достаточно мелкие включения равномерно распределены по матрице.

Результаты проведенных исследований показали, что использование ФСА при обработке легированных улучшаемых марок сталей благотворно влияет на формирование мелкозернистой структуры, а саму сталь 30CrNi₂Mo после некоторых методов обработки можно рассматривать как аналог стали Hardox 500 в качестве износостойкого материала.

Необходимо отметить, что с увеличением марочности сплава ФСА, используемого для обработки стали, соответственно улучшаются механические свойства получаемой стальной продукции [94].

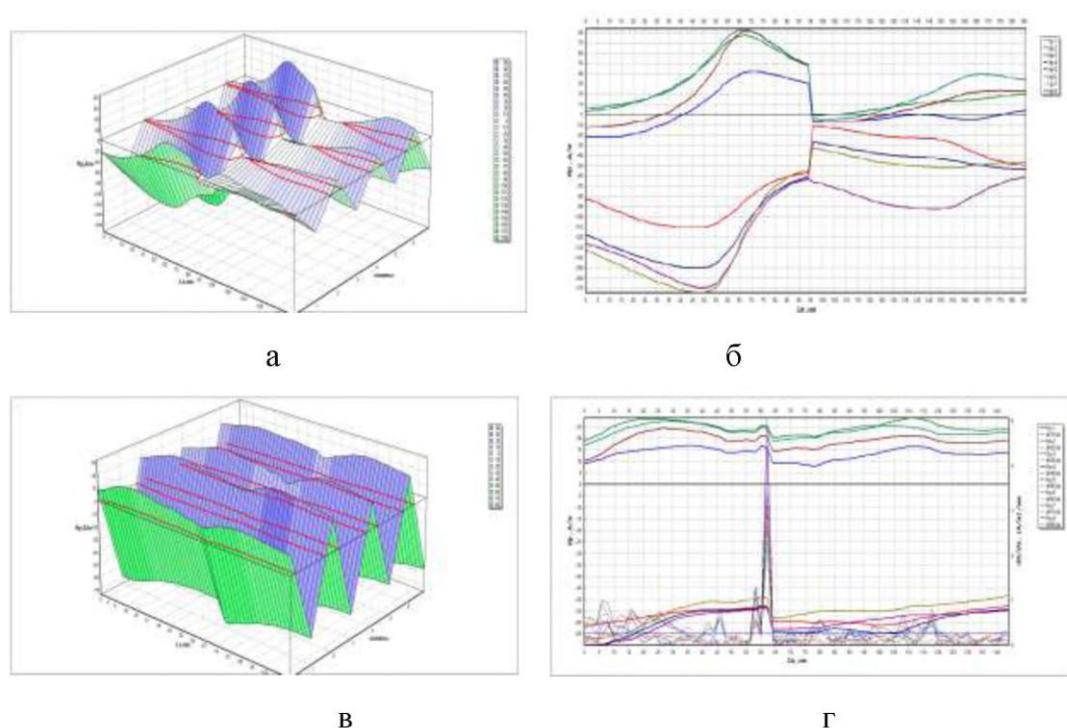


Рисунок 23 – Магнитограммы образцов стали: а, б – раскисленных ФС55А20, в, г – раскисленных ФС55А15

Так сравнительные свойства образцов марки стали 30CrNi₂Mo, раскисленной сплавом ФСА марок ФС55А15 и ФС55А20, анализировались методом измерения уровня магнитного напряжения в теле слитков. Уровень напряжений в теле слитка позволяет косвенно определить наличие ряда дефектов таких, как пористость и рыхлость структуры, сегрегация примесей, в том числе неметаллических включений, наличие пустот разного рода, литейный дефектов и т.д.

Уровень напряжений определялся с помощью феррозондового магнитометра со сканирующим устройством типа 1-8М методом магнитометрической диагностики.

Анализ магнитограмм на рисунке 23 показывает, что образец слитка стали раскисленный ферросиликоалюминием марки ФС55А20 имеет более пологий характер изменения уровня напряжений. Тогда как в образце слитка, обработанного ФСА марки ФС55А15, наблюдалось наличие более резких пиков полей магнитного напряжения, что, по-видимому, связано с повышением содержания силикатных включений и относительным снижением дисперсности структуры.

То есть при прочих равных условиях сталь, обработанная сплавом ФСА с повышенным содержанием кремния и алюминия, будет иметь соответственно и более высокий уровень механических свойств.

6.4 Выводы к главе 6

В условиях завода специальных марок стали «Xining Special Steel Co., LTD» были проведены опытно-промышленные испытания по использованию сплава ФСА при выплавке стали марки Cr40. По результатам проведенных испытаний установлена принципиальная возможность использования сплава ФСА взамен ферросилиция и части алюминия при обработке стали в ковше.

Применение ФСА марки ФС55А20 в количестве 120 кг на 65 тонн стали позволило полностью исключить использование 54,3 кг ферросилиция марки ФС75 и до 60 кг слитков алюминия со стальным сердечником.

После обработки стали в ковше содержание кремния, алюминия и углерода в расплаве стали было в среднем не менее 0,2%; 0,4-0,5% и 0,35%. Высокая раскислительная способность ФСА косвенно подтверждается относительно низким содержанием оксида железа (менее 0,8%) в составе шлаков.

Полученная сталь опытных плавов по химическому составу и качественным характеристикам соответствует заводским нормам и международным стандартам. Макро- и микроскопический анализ проката, выплавленного с использованием ФСА, не отличается от стали, обработанной по традиционной технологии.

Установлено, что полезное использование алюминия и кремния при использовании ФСА составило на 9,93% и 13,28% выше, нежели по традиционной технологии с применением ферросилиция.

Себестоимость проката при использовании ФСА снизилась приблизительно на 1,972 юаней (0,31\$) в расчете на одну тонну стали.

Лабораторные исследования микроструктуры опытной стали марки Cr40 показали, что природа металлической матрицы образцов является феррито-перлитной, средний балл зерна 7-8, а индекс загрязненности неметаллическими включениями не превышает 2,07 балла. Установлено, что имеющиеся неметаллические включения в основном являются точечными с равномерным распределением и представлены оксидами (Al_2O_3 , SiO_2), силикатами ($(Mn,Fe)_2SiO_4$, $Al_2(SiO_4)O$) и незначительным количеством комплексных карбидов ($(Zr,Ti)C$).

Результаты проведенных лабораторных исследований показали, что использование ФСА при обработке легированных улучшаемых марок сталей, в частности 30CrNi₂Mo, благотворно влияет на формирование мелкозернистой структуры, а саму сталь после некоторых методов обработки можно рассматривать как аналог стали Hardox 500 в качестве износостойкого материала.

Установлено, что с увеличением марочности сплава ФСА, используемого для обработки стали, соответственно улучшается и уровень механических свойств получаемой стальной продукции.

Полученные результаты качественных характеристик опытной стальной металлопродукции обработанной новым комплексным сплавом ФСА однозначно показали на принципиальную возможность применения сплава для обработки легированных марок сталей. Целесообразность применения ФСА продиктовано, прежде всего, двумя факторами - это значительное улучшение качественных характеристик стали и относительно низкая стоимость опытного комплексного ферросплава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных теоретических и экспериментальных исследований, представленных в данной диссертации, позволяют сделать следующие выводы и рекомендации:

1 На основе проведенных исследований установлено, что высокзолные угли месторождения «Куу-Чекинское» по совокупности характеристик, таких как технический состав, химический состав золы и ее тугоплавкость, высокие значения удельного электросопротивления в полной мере соответствуют требованиям для выплавки сплава ферросиликоалюминий.

Установлено, что угли месторождения пригодны к открытой разработке до глубины 250 м. Между угольными пластами находятся выдержанные углепородные пласты золностью более 50%, содержащие 30-35% оксида алюминия и 55-60% диоксида кремния, которые будут являться непосредственным сырьем для выплавки ФСА. Общая фактическая угленосность составляет 14,7 млн. т/км². Это показывает на достаточность запасов углистого сырья, пригодного для выплавки ФСА.

Экономическая эффективность от использования куу-чекинского угля для выплавки ФСА в условиях планируемого к строительству ферросплавного завода ТОО «КЗКС» будет состоять в направленности угледобычи применительно к ферросплавному переделу, а также близкого его расположения от завода.

2 На основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований установлено, что начало реакций газификации диоксида кремния, образования монооксида и карбида кремния происходит в температурном интервале 1450-1500°C. Определено, что до температуры 1650°C в составе угля восстанавливается практически весь свободный диоксид кремния и остаточными конденсированными фазами являются карбид кремния, муллит и твердый углерод. Восстановление муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) происходит ступенчато, через первоначальное восстановление диоксида кремния с образованием карбида кремния. Восстановление оксида алюминия происходит через образование тетраоксикарбида и карбида алюминия. Образование элементарных кремния и алюминия происходит в средней зоне ванны электропечи в температурном интервале 1600-1800°C за счет реакций между газообразными субоксидами кремния и алюминия с их карбидами.

3 На основе термодинамически-диаграммного анализа и триангуляции системы Fe-Al-Si определены совокупности стабильных сосуществующих фаз и основные области кристаллизации для ФСА промышленных составов.

Установлено, что механизм рассыпания отдельных составов сплава марки ФСА45А15-20 происходит вследствие ликвации и перекристаллизации высокотемпературной модификации (FeSi_2 В) в низкотемпературную модификацию (FeSi_2 Н) с выделением кремния и увеличением объема новых фаз на 17%.

На основании триангуляции системы Fe-Al-Si впервые определена критическая область составов сплава ФСА склонных к растрескиванию и

рассыпанию. Адекватность теоретических расчетов подтверждено экспериментальными исследованиями и практическими наблюдениями. Рекомендована корректировка марочных составов ФСА в технических условиях (СТ ДГП 38911750-001-2019).

4 В ходе проведенных крупно-лабораторных испытаний в электропечи мощностью 200 кВА было установлено соответствие куу-чекинских углей требованиям для выплавки ФСА и разработана технология выплавки высококремнистых марок сплава с установлением оптимальных технологических режимов.

Полученные высокомарочные сорта ФСА содержали в среднем 60-67% кремния и 9-15% алюминия и относятся к маркам ФС65А10 и ФС65А15. Установлено, что для выплавки высококремнистых марок требуется поддерживать избыток углерода 10-15% от необходимого стехиометрического количества.

Результаты проведенных испытаний подтвердили соответствие высокозольного угля месторождения «Куу-Чекинский» требованиям для выплавки ФСА и в качестве потенциального сырья могут быть использованы для проекта «Строительство Карагандинского завода комплексных сплавов».

5 В условиях завода специальных марок стали «Xining Special Steel Co., LTD» были проведены опытно-промышленные испытания по использованию сплава ФСА при выплавке стали марки Cr40. Полученная сталь опытных плавов по химическому составу и качественным характеристикам соответствует заводским нормам и международным стандартам. Определено, что микроструктура опытной стали марки Cr40 является феррито-перлитной, средний балл зерна 7-8, а индекс загрязненности неметаллическими включениями не превышает 2,07 балла.

Установлено, что полезное использование алюминия и кремния при использовании ФСА составило на 9,93% и 13,28% выше, нежели по традиционной технологии с применением ферросилиция. Себестоимость проката при использовании ФСА снизилась приблизительно на 1,972 юаней (0,31\$) в расчете на одну тонну стали.

Установлено, что использование ФСА положительно влияет на формирование мелкозернистой структуры, а неметаллические включения имеют более мелкую размерность и округлую форму с достаточно равномерным распределением в объеме стали. По результатам проведенных промышленных испытаний и лабораторных исследований установлена принципиальная возможность использования сплава ФСА взамен ферросилиция и части алюминия при обработке легированных марок стали Cr40 и 30CrNi₂Mo.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Друинский М.И., Жучков В.И. Получение комплексных ферросплавов из минерального сырья Казахстана. – Алма-Ата: Наука. -1988. – 208 С.
- 2 Манько В.А., Емлин Б.И., Гасик М.И. и др. Исследование и разработка технологии выплавки ферросиликоалюминия // Теория и практика получения и применения комплексных ферросплавов. Тбилиси, -1974. С.43-45.
- 3 Байсанов С.О., Нурумгалиев А.Х., Габдуллин Т.Г. Использование золы углей при выплавке ферросиликоалюминия // Производство ферросплавов. - М. - Металлургия, 1989. - С. 97-100.
- 4 Байсанов С.О., Нурумгалиев А.Х., Толымбеков М.Ж. Электротермическая выплавка ферросиликоалюминия из золы углей и отходов углеобогащения // В кн. «Проблемы научн.-техн. прогресса электротермии неорганических материалов». - Днепропетровск, -1989. - С. 84-85.
- 5 Разработка технологий выплавки ферросиликоалюминия (ФСА) из золы экибастузских углей: отчет / ХМИ Ан Каз ССР. – Караганда, -1990.- 60 С.- Инв. № 0187.0036027.
- 6 Байсанов С.О. Закономерности фазовых равновесий в металлургических системах и разработка на их основе эффективных технологий выплавки ферросплавов. Диссертация на соискание уч. ст. докт. техн. наук, Караганды, - 2002.
- 7 Байсанов С.О., Абишев Д.Н., Толымбеков М.Ж., Хасен Б.П., Такенов Т.Д. Электropечная выплавка комплексного сплава ФСА из углеотходов Казахстана//Новости науки Казахстана (Науч. техн. сборник), Вып. 5. - Алматы, -1999. - С. 36-38.
- 8 Байсанов С.О., Толымбеков М.Ж., Ахметов А.Б., Жакибеков Т.Б., Чекимбаев А.Ф. Получение ферросиликоалюминия из высокозольных углистых пород // Межд. науч.-техн. конф.- Днепропетровск. -2001.
- 9 Байсанов С.О., Толымбеков М.Ж., Ахметов А.Б., Амургалинов Б.А., Жарменов А.А. Теоретические и технологические исследования по разработке технологии и освоению производства ферросиликоалюминия // Вестник КарГТУ. -2003 г.
- 10 Байсанов С.О., Толымбеков М.Ж., Жарменов А.А., Чекимбаев А.Ф., Терликбаева А.Ж. Новые виды углистых пород для выплавки ферросиликоалюминия // Сталь. -2008. -№8. -С. 59-61.
- 11 Адылханов Ж.С., Толымбеков М.Ж., Байсанов С.О., Чекимбаев А.Ф. Совершенствование технологии выплавки ферросиликоалюминия // Вестник КарГТУ, -2008. – С. 30-32.
- 12 Чекимбаев А.Ф., Алмагамбетов М.С., Нургали Н.З., Байсанов С.О. Анализ технологичности выплавки ферросиликоалюминия в электropечах 1,2-5,0 МВА // Респуб. научный журнал «Технология производства металлов и вторичных материалов», -2007. - №1(12). – С. 9-16.
- 13 Толымбеков М.Ж., Жарменов А.А., Амургалинов Б.А., Такенов Т.Д. Способ получения ферросиликоалюминия в руднотермической печи. Патент РФ №2251586 опубли. 16.05.05.

14 Назарбаев Н.А., Школьник В.С., Жарменов А.А., Толымбеков М.Ж., Байсанов С.О. Сплав «Казахстанский» для раскисления и легирования стали. Патент РК №19649. опубл. 16.06.2008. бюл. №6.

15 Мухамбетгалиев Е., Байсанов С., Жарменов А., Хайн Ю., Чекимбаев А. Опытные-промышленные испытания по освоению производства ферросиликоалюминия в руднотермической печи // Промышленность Казахстана. -№1 (105), -2019. С. 37-40.

16 Байсанов С.О., Толымбеков М.Ж., Цымбал В.П. Исследование по замене ферросилиция и вторичного алюминия комплексным кремнийалюминиевым сплавом при производстве спокойных марок стали // Труды IV-конгресса сталеплавателей. - М., 1997. - С. 150-152.

17 Байсанов С.О., Нурумгалиев А.Х., Толымбеков М.Ж., Ахметов А.Б. Выплавка стали с применением опытного сплава ферросиликоалюминия//Новости науки Казахстана (Науч. техн. сб. «Комплексное использование минеральных ресурсов Казахстана»/ - Алматы, Изд-во КазГосИНТИ. - 1997. - С. 109-112.

18 Акт «Промышленных испытаний сплава ферросиликоалюминия производства ТОО «АиК» (г. Экибастуз)» в условиях АО «Испат-Кармет», - 1999 г.

19 Акт «О проведении промышленных испытаний комплексного сплава ФСА при выплавке стали в дуговой сталеплавильной печи ДСП6-МТ в фасонно-литейном цехе Карметкомбината» в условиях АО «Испат-Кармет», - 1999 г.

20 Жарменов А.А., Толымбеков М.Ж., Ахметов А.Б., Чекимбаев А.Ф. Испытания сплава ферросиликоалюминий при выплавке стали в 250-тонной электропечи завода «Cholakoglu metalurgi INC», Турция // Материалы междунауч.-практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии». - Караганда, -2011.- С. 425-426.

21 Отчет о проведении исследовательской работы по теме: «Применение ферросиликоалюминия для раскисления полупродукта, выплавляемого в мартеновской печи» в условиях ЗАО «Омутнинский металлургический завод» (г. Омутни), -2008 г., 160 С.

22 Акт «Комиссионных плавов по испытаниям ферросиликоалюминия для раскисления стали» в условиях ЗАО «Механоремонтный комплекс» (г. Магнитогорск), -2010 г.

23 - Байсанов С.О., Шайржанов А.Ж., Байсанов А.С., Чекимбаев А.Ф., Шабанов Е.Ж. Получение рафинированных сортов феррохрома с использованием кремнеалюминиевых восстановителей // «Проблемы и перспективы развития горно-металлургической отрасли теория и практика». - Караганда, 17-18 сентября, -2012.-С.-143-144.

24 Байсанов С.О., Шайржанов А.Ж., Байсанов А.С., Шабанов Е.Ж. К получению рафинированных сортов феррохрома с использованием восстановителя-алюмосиликохрома // «Физико-химические основы металлургических процессов». - Москва, 28-29 ноября, -2012. - С.-101

25 Байсанов С.О., Шайржанов А.Ж., Байсанов А.С., Чекимбаев А.Ф.,

Шабанов Е.Ж. Получение рафинированных сортов феррохрома с использованием кремнеалюминиевых восстановителей // «Проблемы и перспективы развития горно-металлургической отрасли теория и практика».- г. Караганда, 17-18 сентября, -2012.-С.-143-144.

26 Байсанов С.О., Шайржанов А.Ж., Байсанов А.С., Нурумгалиев А.Х., Шабанов Е.Ж. Получение рафинированных сортов феррохрома с использованием различных кремнеалюминиевых восстановителей // «Технология производства металлов и вторичных материалов». - Темиртау. 2013. -С. 60-62.

27 Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Том 5. Угольные бассейны и месторождения Казахстана. Книга 1. Бассейны и месторождения палеозойского возраста. - М., «Недра», 1973. - 720 С.

28 Макаев Т.С., Чекимбаев А.Ф., Исагулов А.З., Ибатов М.К., Исагулова Д.А. Исследование характеристик углистого сырья месторождения «Куу-Чекинское» применительно к выплавке сплава ферросиликоалюминий // Вестник КазНИТУ, -2018. -№3 (127). - С. 533-537.

29 Чекимбаев А.Ф. Совершенствование технологии выплавки ферросиликоалюминия с применением новых видов углистого сырья. Дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук, Караганды, -2010.

30 Физическая химия силикатов: Учеб. Для студентов вузов / Пащенко А.А., Мясников А.А., Мясникова Е.А. и др.; Под ред. Пащенко А.А. – М.: Высш. шк.1986. – 368 С.

31 Мануйлов Л.А., Клюковский Г.И. Физическая химия и химия кремния - М.: Изд. «Высш. школа», 1962.

32 Проблемы химии силикатов. - Л.: Изд-во «Наука», 1974.

33 Синтез минералов. В 2-х томах. Том 2. Ю.М. Путилин Ю.А. Белякова, В.П. Голенко и др. – М.: Недра, 1987. 256 С.

34 Чекимбаев А.Ф., Макаев Т.С., Исагулов А.З., Достаева А.М., Исагулова Д.А. Исследование восстановления диоксида кремния и оксида алюминия при выплавке сплава ферросиликоалюминия из высокозольных углей // Вестник ВКГТУ, -2018. -№4. - С. 190-194.

35 Исағұлов А.З., Макаев Т.С., Чекимбаев А.Ф., Достаева А.М. Жоғары күлді көмірден ферросиликоалюминийді балқытуды зерттеу // Труды Межд. научно-практ. конф. «Интеграция науки, образования и производства – основа реализации Плана нации» (Сагиновские чтения № 11), 14-15 июня 2019 г. Часть 5/МОН РК, КарГТУ. – Караганда: Изд-во КарГТУ, -2019. – С.228.

36 Жучков В.И., Розенберг В.Л., Ёлкин К.С., Зельберг Б.И. Энергетические параметры и конструкции рудовосстановительных электропечей. – Челябинск: Металл, 1994. – 192 С.

37 Нурумгалиев А.Х. Развитие научных основ и разработка технологии выплавки комплексных ферросплавов. Автореферат диссертации на соискание уч. степени докт. техн. наук. Алматы, -2007.

38 Байсанов С.О. Закономерности фазовых равновесий в металлургических системах и разработка на их основе эффективных технологий выплавки ферросплавов. Дисс. на соиск. уч. ст. докт. техн. наук,

Караганды, 2002.

39 Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов: Учебник для вузов / М.: Metallurgy, 1988. 784 С.

40 Гельд П.В., Есин О.А. Высокотемпературные процессы восстановления, М., Metallurgizdat, 1957.

41 Щедровицкий Я.С. Высоккремнистые ферросплавы, М., Metallurgizdat, 1961.

42 Микулинский А.С., Ефремкин В.В. К термодинамике и механизму реакций в системе Si-O-C. Труды Института металлургии, Свердловск, вып. 10, 1964, 42.

43 Рябчиков И.В. Известия АН СССР, Металлы, 4, 1966, 38.

44 Толстогузов Н.В. Теоретические основы восстановления кремния: Учеб. Пособие / КузПИ – Новокузнецк. 1990. – 100 С.

45 Кожевников Г.Н. Труды Института металлургии. Свердловск, вып. 10, 1964, 50.

46 Белецкий А.И., Рапопорт М.Б. ДАН СССР, т.80, 1951,5.

47 Беляев А.И., Фирсанова Л.А. Одновалентный алюминий в металлургических процессах. М., Metallurgizdat, 1959, 22.

48 Филоненко Н.Е., Лавров И.В., Андреева С.В., Певзнер Р.А. ДАН СССР, т. 124, № 1, 1959, 155.

49 Емлин Б.И., Папин Г.Г., Ростовцев С.Т. Metallurgy и коксохимия, вып. 3, 1965, 36.

50 Экспресс-информация, Цвет, мет., вып. 22, 1965, реферат. 55.

51 Баймаков Ю.В., Брусаков Ю.И. Труды ЛПИ, № 188, 1957, 24.

52 Гасик М.И., Емлин Б.И., Климович Н.С., Хитрик С.И. Электроплавка алюмосиликатов. М., «Metallurgy», 1971, с. 304.

53 Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник в 10 вып. / под ред. Глушко В.П. –М: Изд-во АН СССР, 1965-1974. - Вып. I-VII.

54 Касенов Б.К., Алдабергенов М.К., Пашинкин А.С., Касенова Ш.Б., Балакаева Г.Т., Адекенов С.М. Методы прикладной термодинамики в химии и металлургии. – Караганда: «Гласир», 2008. – 332 с.

55 Елкин К.С., Елкин Д.К. Исследование физических свойств и реакционной способности переходных фаз углеродистых восстановителей применительно к производству карбида кремния. Сб. научных статей «Совершенствование технологии и оборудования в производстве кремния и кремнистых ферросплавов», -Красноярск, - 2012.

56 Хазанов Е.И., Кузьмина Г.В., Донцова С.Г.. Труды ВСФАН СССР вып. 24, 1959.

57 Рапопорт М.Б. Цветные металлы, № 2, 1946, 50.

58 Хитрик С.И., Емлин Б.И., Гасик М.П. В сб. «Комплексное использование каолинов в металлургической и абразивной промышленности», 1966.11.

59 Кожевников Г.Н., Водопьянов А.Г. Низшие окислы кремния и алюминия в электрометаллургии. М., «Наука», 1977, 145 С.

60 Кожевников Г.Н., Водопьянов А.Г., Микулинский А.С. Цветные

металлы, 1970, №10, 40-42.

61 Козлов В.М., Гусева Н.С., Веретинский В.Н. Сб.: Производство алюминия. Труды ВАМИ, вып. 71., Л., 1970, С. 191.

62 Климов В.Л., Бергман Г.А., Карлина О.К. Термодинамические свойства оксикарибидов алюминия: Согласование с диаграммой состояния $Al_2O_3 - Al_4C_3$. http://thermophysics.ru/pdf_doc/Klimov_dr.doc.

63 Водопьянов А. Г., Кожевников Г. Н., Микулинский А.С. К термодинамике реакций взаимодействия в системе Al-Si-O-C // Труды института металлургии УФ АН СССР. 1969. - Вып. 19.

64 Теория и технология производства ферросплавов; Учебник для вузов / Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. М.:Металлургия, 1988. 784 С.

65 Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Банных О. А., Будберг П.Б., Алисова С. П. и др. Металлургия, 1986.

66 Термические константы веществ: Справочник в 10 вып. / под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР. – ВИНТИ. – 1974. – Вып. VII (Т.2). – 343 С.

67 Рябухин А. Г., Груба О.Н. Энтальпия образования силицидов 3d-элементов периодической системы Д. И. Менделеева <http://dspace.susu.ru/bitstream/handle/0001.74/240/12>.

68 Корнилов И.И. Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом / И.И. Корнилов, В.В. Глазова. – М.: Наука, 1967. – 255 с.

69 Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. Вып. 2. Металл-кислородные соединения силикатных систем / под ред. Торопова Н.А. – Л.: Наука, 1969. – 372 с.

70 Xiaolin Li, Anke Scherf, Martin Heilmaier, Frank Stein. The Al-Rich Part of the Fe-Al Phase Diagram //Journal of Phase Equilibria and Diffusion Vol. 37 No. 2 2016.

71 Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа пер. с англ. / Под ред. Петровой Л.А. – Москва: Металлургия, 1985. – 184 С.

72 Zhumagaliev Ye, Baisanov S., Chekimbaev A., Nurgali N. Phase diagram of Ti-Fe-Al system // The Twelfth International Ferroalloys Congress Sustainable Future. Helsinki, Finland. June 6-9, 2010.

73 Köster W., Gödecke T. – Z. Metallkde, 1980, Bd 71, №12, P. 765-769.

74 Lihl F., Burger R., Sturm F., Ebel H. – Arch. Eisenhüttnw., 1968, Bd 39, № 11, S. 877-880.

75 Ghosh G.: Ternary Alloys: A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams, G. Petzow and G. Effenberg, eds., VCH Publishers, New York, NY, 1992, vol. 5, P. 394-438.

76 Zi-Kui Liu and Y. Austin Chang // Thermodynamic Assessment of the Al-Fe-Si System: *Metall. Trans. A*, 1999, vol. 30A, P. 1081-95.

77 Takeda, H.P., Mutuzaki, K. // The Equilibrium Diagram of the Iron-Aluminium-Silicon System (in Japanese), *Tetsu to Hagane*, 26, 335-361 (1940).

78 Ильиных Н.И., Моисеев Г.К., Куликова Т.В., Шуняев К.Ю., Леонтьев Л.И., Лисин В.Л. Термодинамические характеристики расплавов Fe-Al /

Физическая химия и технология неорганических материалов. Изв. Челябинского научного центра, вып. 2 (19), -2003.

79 Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ. Альтернативный банк данных АСТРА.OWN. Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 1997. 230 С.

80 Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Некоторые закономерности изменения и методы расчета термодинамических свойств неорганических соединений. Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 2001. 136 С.

81 Процюк А.П., Карапетьянц М.Х. О термодинамическом исследовании процессов в многокомпонентных системах//Журнал прикладной химии. - 1977. - Т. 50. № 1. - С. 169-175.

82 Rivlin, V.G. and Raynor, G.V. (1981) Critical Evaluation of Constitution of Al-Fe-Si System. International Metals Reviews, 26, С. 133-152.

83 Issagulov A.Z., Chekimbayev A.F., Makaev T.S., Babenko A.A. Studing the Fe-Al-Si system in relation to ferrosilicon-aluminum alloy crystallization. Metalurgija. – ISSN 0543-5846, МЕТАВК 59(1) (2020).

84 Чекимбаев А.Ф., Макаев Т.С., Бабенко А.А. Исследование рассыпания сплава ферросиликоалюминий. Материалы междунауч.-практ. конф. «Инновации в области естественных наук как основа экспортоориентированной индустриализации Казахстана». Алматы. 2019 г. С. 324-327.

85 Issagulov A.Z., Makaev T.S., Ibatov M.K., Kvon Sv.S., Kulikov V.Yu., Dostayeva A.M. Effect of reducing agent's nature on the microstructure and certain properties of 30CrNi2Mo high-quality steel //Metalurgija. – ISSN 0543-5846, МЕТАВК 57(4) (2018).

86 Макаев Т.С., Исагулов А.З., Чекимбаев А.Ф. Влияние раскислителя на микроструктуру стали 30ХН2МА // Труды Междунауч.-практ. конференции «Интеграция науки, образования и производства – основа реализации Плана нации» (Сагиновские чтения № 10), 14-15 июня 2018 г. Часть 5/МОН РК, КарГТУ. – Караганда: Изд-во КарГТУ, 2018. – С.185.

87 Перельгин В. «Hardox: разберемся спокойно», «Основные средства», № 12, 2008.

88 Износостойкие стали для добычи сырьевых материалов // Черные металлы. 2014. №3 (987). С. 102-103.

89 Ratia, Vilma; Rojacz, Harald; Terva, Juuso. //Effect of Multiple Impacts on the Deformation of Wear-Resistant Steels // TRIBOLOGY LETTERS Том: 57, Выпуск: 2, 2015.

90 Kvon Sv.S, Fillipova T. S., Kulikov V.Yu., Omarova T.S. Using high-chromium iron as material for production of the equipping components of mine shafts// METALLURGIJA, ISSN 0543 -5846,vol.55, Br./ 2 Zagreb,2016, P.206-209.

91 Igor Barenyi, Jozef Majerik //Some aspects of abrasion resistance steel HARDOX 500 processing by selected technologies // University Review, Vol. 9, 2015, No. 4, P. 6-9.

92 Толымбеков М.Ж., Ахметов А.Б., Берг А.А., Камылина Л.Н., Кусаинова Г.Д. Опыт внедрения технологии раскисления стали комплексным сплавом

ФСА на ОАО «ИСПАТ-КАРМЕТ» // Тезисы докладов на науч. техн. конф. Наука производству. -Алматы, -2002. - С. 212-215.

93 Гольдштейн М.Н., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. Специальные стали. /М, Металлургия, 1989.

94 Исагулов А.З., Макаев Т.С., Квон Св.С. Исследование полей напряжений в теле слитка, обработанного ферросиликоалюминием // Materials of the XV international scientific and practical conference, Sheffield Science and Education LTD. - November 30- December 7, -2019 – P.13.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт промышленных испытаний

УТВЕРЖДАЮ:
Директор
«ХМИ им. Ж.Абишева»
Байсанов С.О.
« 20 » 11.2020 г.

АКТ

о проведении испытаний по выплавке сплава ферросиликоалюминий
из высокосолевого угля месторождения «Куу-Чекинский»

Мы, ниже подписавшиеся, сотрудники Химико-Металлургического института им. Ж. Абишева д.т.н. Ким А.С., к.т.н. Чекимбаев А.Ф., доктор PhD Шабанов Е.Ж., и докторант Карагандинского технического университета Макаев Т.С., составили настоящий акт, подтверждающий, что в период с 17.11.2020 г. по 20.11.2020 г. были проведены опытные испытания по выплавке сплава ферросиликоалюминий (ФСА) из сырья угольного месторождения «Куу-Чекинский» в условиях ХМИ им. Ж.Абишева.

Испытания проводили в однофазной двухэлектродной электропечи с мощностью трансформатора 200 кВА. Электропечь снабжена графитированными электродами диаметром 150 мм. Ванна печи футерована шамотным кирпичом, а подина закоксована углеродной массой. Печной трансформатор запитан напряжением 380 В и имеет четыре ступени напряжения с вторичной стороны – 18,4; 24,5; 36,8 и 49,0 В. Сила тока в электроде до 4,0 кА.

Для проведения испытаний из разреза «Куу-Чекинский» была доставлена опытная партия высокосолевого угля фракции 0-300 мм в количестве 2 тонны. Уголь был предварительно фракционирован на класс 10-100 мм и с отсевом мелкой фракции 0-10 мм.

Технический анализ угля был следующим: $A^d = 44,8\%$; $V^d = 15,4\%$; $W = 7,7\%$. В составе золы угля содержание $SiO_2 - 63,62\%$, $Al_2O_3 - 27,51\%$, $Fe_2O_3 - 3,81\%$, $P_2O_5 - 0,042$.

Разогрев подины и футеровки электропечи проводился в течение 12 часов. Выплавка ФСА производилась при следующем составе шихты: уголь – 20 кг; кварцит – 13 кг; стальная стружка – 2 кг, что предполагало получение ФСА с содержанием 65-67% Si; 9-11% Al; 22,5-23,0% Fe. Электрический режим плавки поддерживался на ступени напряжения 36,8 В и силе тока 2000-2800 А. При данном составе шихтовых материалов по мере выплавки наблюдался недостаток углерода, на что указывало незначительное спекание верхних слоев шихты. При этом отмечалось отсутствие локальных газовых прорывов «свищей», что связано с достаточно высокой пористостью куу-чекинских углей зольностью 40-45% при их термообработке.

Корректировка по кварциту в сторону его снижения составило 3 кг. Соответственно поддерживался 10%-ный избыток углерода в составе шихты, что резко облегчило обработку шихты на колошнике печи и стабилизировало процесс выплавки.

После выхода электропечи на рабочий режим выплавка сплава характеризовалась устойчивой токовой нагрузкой, равномерным выделением техно-

гических газов и постоянством глубины посадки электрода. Рабочая мощность печи составляла 75-105 кВт. Выпуски сплава были активными и производились через каждые 2 часа. Разделка летки затруднений не вызывала. Количество сплава на выпусках составляло в среднем 6-7 кг.

Получены следующие результаты:

1. За время проведения крупно-лабораторных испытаний получено 111,6 кг сплава ФСА следующего химического состава, %: Si 63,0 – 66,0; Al 11,5 – 15,0; Fe 20,7-22,3. Израсходовано 300,0 кг угля, 162,0 кг кварцита и 21,0 кг стальной стружки. Извлечение кремния и алюминия в сплав составило 63,4% и 57,0% соответственно.

2. Полученные составы сплава относятся согласно ТУ (СТ ДГП 38911750-001-2019) к марке ФС65А10 и доказывают возможность использования высокозольного угля месторождения «Куу-Чекинский» в качестве сырья при выплавке высокомарочных сортов сплава ФСА для проекта «Строительство Карагандинского завода комплексных сплавов».

г.н.с. лаборатории «Бор», д.т.н.:

 Ким А.С.

в.н.с. лаборатории
«Металлургических расплавов», к.т.н.:

 Чекимбаев А.Ф.

Заведующий лабораторией
«Ферросплавов и процессов восстановления»,
доктор PhD:

 Шабанов Е.Ж.

Докторант
Карагандинского технического университета:

 Макаев Т.С.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Акт крупно-лабораторных испытаний

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по научной работе
НАО «Карагандинский
технический университет»
Ожигин С.Г.
«23» 11 2020 г.

АКТ проведения испытаний по раскислению стали марки Зсп высококремнистым сплавом ферросиликоалюминий

Ферросиликоалюминий (ФСА) является одним из универсальных и эффективных комплексных раскислителей. В частности марки сплава соответствует концентрации его в стандартном ферросплаве – ферросилиции марки ФС65, при дополнительном содержании 10-15% алюминия предполагает их эффективность при раскисления стали. При этом присутствие в составе ФСА 10-15% алюминия в виде комплексного интерметаллида значительно сокращает образование свободного оксида алюминия (корунда).

Опытные плавки стали Зсп проводились в высокотемпературной лабораторной электропечи с угольным нагревателем в алундовых тиглях.

Для раскисления стали использовали ФСА (выпуск №16) с содержанием (67,89% Si; 12,31% Al; 17,89% Fe; 0,018% P), стандартный ферросилиций марки ФС65 (65,29% Si; 1,33% Al; 32,84% Fe; 0,027% P), ферросиликомарганец марки СМн17 (67,52 Mn; 17,4% Si; 12,85% Fe; 0,05% P; 1,45% C) и металлический алюминий марки А1 (99,5% Al; 0,3% Fe; 0,3% Si).

Пробы нераскисленной стали конвертерного производства ОАО «АрселорМиттал Темиртау» расплавляли, и при температуре 1600°C раскисляли моделируя производственный технологический режим для выплавки стали марки Зсп при следующем расходе ферросплавов и алюминия:

- традиционное раскисление – 6,536 кг/т СМн17, 3,2 кг/т ФС65, 1,2 кг/т Al;
- опытное раскисление – 6,536 кг/т СМн17, 3,2 кг/т ФСА, 0,73 кг/т Al.

Было проведено две серии плавов с выдержкой после раскисления 10 и 15 минут при температуре разлива 1620-1630°C. Расчетное количество ферросплавов и алюминия утапливали в тигель с расплавом стали завернутыми в алюминиевую фольгу трубкой из кварцевого стекла. Металл выдерживали расчетное время и разливали в стальную цилиндрическую изложницу. В таблице 1 представлены данные экспериментов по различным схемам раскисления, а также анализ химического состава стали.

Как видно из результатов химического анализа (таблица 1) сравнительной и опытной стали при раскислении с использованием ФСА полезное использование кремния и алюминия существенно выше, чем при традиционной схеме раскисления ферросилицием. Это хорошо прослеживается повышением содержания марганца и кремния в опытной стали раскисленной ФСА. Со-

ответственно механические свойства опытной стали будут значительно лучше, чем у стали раскисленной по традиционной схеме раскисления.

Таблица 1 – Химический состав стали 3сп по различным схемам раскисления

Схема раскисления	Химический состав металла, %				
	Mn	S	P	Si	C
	Выдержка после раскисления 10 минут				
SiMn + FeSi + Al	0,53	0,022	0,027	0,32	0,030
SiMn + FeSiAl + Al	0,55	0,019	0,018	0,42	0,030
	Выдержка после раскисления 15 минут				
SiMn + FeSi + Al	0,53	0,022	0,027	0,32	0,030
SiMn + FeSiAl + Al	0,56	0,018	0,017	0,45	0,029

Таким образом, проведенные испытания по раскислению стали 3сп сплавом ферросиликоалюминий однозначно показывают на его высокую раскислительную способность и эффективность. Адекватная замена ферросилиция марки ФС65 на ФСА марки ФС65А10 или ФС65А15, при сравнительно одинаковых расходах других ферросплавов, позволяет снизить добавки алюминия до 40%, не снижая качество выплавляемой стали.

Исполнительный директор
НАО «КарТУ», д.т.н, профессор

Исагулов А.З.

И.о. зав. кафедрой «Нанотехнологии
и металлургия», к.т.н., профессор

Куликов В.Ю.

Доктор PhD, старший преподаватель
кафедры «Нанотехнологии и металлургия»

Достаева А.М.

в.н.с. лаборатории
«Металлургических расплавов»,
ХМИ им. Ж. Абишева, к.т.н.

Чекимбаев А.Ф.

Докторант
Карагандинского технического университета

Макаев Т.С.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Заключение о промышленных испытаниях выплавки стали марки Cr40 с использованием ФСА в условиях завода «Xining Special Steel Co., LTD»

Summary (Steelmaking Division) No. ZLJSS-2018-056

Drafter	Jianlin Wu	Audit opinion of section head	高旭东
CC	Purchase Department		
Contact	Jianlin Wu	Telephone	5293874

The Summary of First Experiment of Kazakhstanskiy Alloy

1. Experimental objective

Ferrosiliconaluminium(hereinafter-FeSiAl) is a compound alloy containing 50-60% Si and 20-25% Al, which can theoretically improve the deoxidation efficiency and the yield of Al and Si during deoxidation of liquid steel, further enhance the refining efficiency and steel quality, as well as decrease the production cost. With the aim to verify the using effect of Fe-Si-Al, the steelmaking division carried out a deoxidation trial using Fe-Si-Al alloy produced in Kazakhstan in the BOF work zone.

Part ACSR and Fe-Si was substituted by the Fe-Si-Al alloy during the deoxidation trial with the aim to deoxidize and increase Si content. The objective is to verify whether Fe-Si-Al alloy can improve the deoxidation efficiency as well as the yield of Al and Si, and further to enhance the refining efficiency and steel quality as well as decrease the production cost.

2. Experimental site, time, steel grade and heats

The Fe-Si-Al alloy weighs 3 tons. Experiments of 9 heats were carried out in the BOF work zone to produce 40Cr of steelmaking division on May 09, 2018.

3. Experimental situations

3.1 Technical index of Fe-Si-Al alloy

Table 1. Technical index of Fe-Si-Al alloy

Compositions	Si	Al	Mn	P	S	C	Cr	Ca	Ti	Fe
Content, mass%	55.8	20.3	0.34	0.039	0.01	0.22	0.11	0.15	1.08	19.56

3.2 Experimental scheme

3.2.1 The refining process and operation about BOF was proceeded based on the present process and operation regulations.

3.2.2 Alloying method and addition amount: add 40kg Al when tapping → deoxidant

5. Summary

(1) The contents of [Si] and [Al] in liquid steel which is transferred from BOF to refining furnace are relatively high. The usage of Fe-Si-Al could meet the requirement of deoxidation as long as the amount Fe-Si-Al could be controlled well.

(2) The yield of Al can increase 9.93% after adding Fe-Si-Al, while, the yield of Si can increase 13.28% after the addition of Fe-Si-Al, which is favorable for enhancing the yield of deoxidant and increasing Si.

(3) The dosage of Fe-Si-Al within aiming amount could meet the requirement of deoxidation when producing 40Cr, but the [C] content in the steel is a little unideal. The temperature of BOF effectively influences the yield of Si and Al, indicating there is much correlation between the two factors.

(4) The content of FeO in slag approximately meets the requirement. The first slag presents offwhite which do not meet the requirement of white slag. The slagging time lasts 15min. The endpoint slag shows white and the casting speed keeps constant.

(5) There was nearly no difference for the macroscopic observation of steels produced in the experimental heats and regular heats.

(6) By using current Fe-Si-Al, the production cost can decrease 1.972 RMB/t. It is suggested that Fe-Si-Al alloy is used in the production of steels with grade of 45, 20 and 40Cr and the dosage is controlled around 60kg per heat.

BOF work zone of Steelmaking division

May 28, 2018

