

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ УКРАИНЫ
ДОНЕЦКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

ХАРЛАШИН Петр Степанович

**РАЗВИТИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ ВЫПЛАВКИ
КАЧЕСТВЕННОЙ СТАЛИ, СОДЕРЖАЩЕЙ МЫШЬЯК**

Специальность 05.16.02 — „Металлургия черных металлов“

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук**

ДОНЕЦК — 1994

ЛНБ України ім.В.Стефаника



00778822 (Y)

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ УКРАИНЫ
Д О Н Е Ц К И Й
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ХАРЛАШИН ПЕТР СТЕПАНОВИЧ

РАЗВИТИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ
ВЫПЛАВКИ КАЧЕСТВЕННОЙ СТАЛИ, СОДЕРЖАЩЕЙ МЫШЬЯК

Специальность 05.16.02 - "Металлургия чёрных металлов"

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание учёной степени

доктора технических наук

Д О Н Е Ц К - 1994

Диссертация является рукописью.

Работа выполнена на кафедре металлургии стали Приазовского Государственного технического университета.

О ф и ц и а л ь н ы е о п п о н е н т ы :

доктор технических наук, профессор Еланский Г.Н.

доктор технических наук, профессор Яковлев Ю.Н.

доктор технических наук, профессор Казаков А.А.


В е д у щ е е п р е д п р и я т и е - Днепровский металлургический комбинат им. Ф.Э. Дзержинского.

Защита состоится "20" Октябрь 1994 году
в 11 часов 00 мин. на заседании специализированного
совета Д 068.20.01 Донецкого Государственного технического
университета по адресу: 340000, г. Донецк, ул. Артема, 58,
5-й учебный корпус, ауд. 353.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Донецкого
Государственного технического университета.

Автореферат разослан "19" сентябрь 1994 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
доктор технических наук,
профессор



В.С. САПИРО

ЛНБ им. В. Стефанюка
АН Украины

Актуальность проблемы. Определяющим направлением технического перевооружения и совершенствования металлургического производства в стране является развитие кислородно-конвертерного процесса. При этом одной из основных задач отрасли является получение высококачественных сталей для нужд машиностроения, к которым предъявляются повышенные требования по структурным характеристикам, хладостойкости, коррозионной стойкости, пластическим, прочностным и другим свойствам, определяющим пригодность сталей для изготовления из них изделий и сооружений ответственного назначения, таких как газо- и нефтепроводы и рельсы, эксплуатируемые в условиях Севера, корпуса морских судов и др.

Другой важнейшей народнохозяйственной задачей, стоящей перед металлургией, является рациональное, комплексное и более полное использование сырья.

Одним из сдерживающих факторов в разработке и использовании железных руд ряда месторождений во многих странах мира является наличие в них мышьяка. Из-за малой изученности влияния этого элемента на процесс производства стали такие руды относят обычно к низкосортным и используют при производстве стали в виде агломерата, разбавленного чистой по мышьяку рудой в соотношении 3 : 1.

Особый интерес и значение, для металлургии Украины представляет мышьяковистая высокофосфористая железная руда Керченского месторождения, значительные промышленные запасы которой сочетаются с благоприятными условиями залегания руды, позволяющими осуществлять её добычу высокoэкономичным открытым способом.

Ценность этой руды существенно возрастает в случае разработки рациональной технологии кислородно-конвертерного передела мышьякoсодержащего чугуна, выплавленного из Керченской руды без добавок или с малыми добавками других руд, не содержащих мышьяка, с получением качественных сталей в широком сортаменте, в том числе низколегированных. Решение этой проблемы возможно на основе глубокого и всестороннего изучения влияния мышьяка на свойства ферромышьяковистых расплавов и промышленных сталей.

Поэтому, разработанные в диссертационной работе вопросы влияния мышьяка на физико-химические, структурные, термодинамические и кинетические характеристики ферромышьяковистых систем и качество стали, поведения его в условиях окислительной плавки и разработка вариантов технологии получения качественной стали из мышьяксодержащих руд актуальны как в теоретическом, так и в практическом плане.

Настоящая работа является обобщением научных и производственных результатов, полученных автором в течение двадцати лет при выполнении научно-исследовательских работ, в т.ч. по темам: Г.р. № 770686 I7 (1977-1978), Г.р. № 01В280275 I2 (1981-1985 годы) и № 01В70098993 (1986-1988 годы), в соответствии с планами важнейших НИР Минчермета Украины, основными комплексными программами, координационными планами и заданиями общесоюзного Минчермета и Регистра.

Цель работы. На основе теоретических обобщений результатов исследований влияния мышьяка на физико-химические и термодинамические характеристики ферромышьяковистых систем решить важную народнохозяйственную задачу: на базе принципиально нового подхода к пути улучшения качества сталей, содержащих мышьяк, разработать способы получения качественных сталей повысив эффективность использования мышьяксодержащих высокофосфористых руд при одновременном повышении потребительских свойств металла.

Поставленная цель осуществлялась на основе комплексного исследования процессов взаимодействия мышьяка с железом и основными примесями сталей и поведения мышьяка и сопутствующих ему в рудах элементов в условиях современного металлургического процесса.

В связи с этим в задачи работы входили:

- исследование физико-химических свойств и термодинамических характеристик ферромышьяковистых расплавов с различным содержанием мышьяка и наиболее характерных металлургических примесей;

- разработка методик и устройств, повышающих достоверность и точность определения исследуемых параметров;

- разработка эффективных методик удаления мышьяка из сталей и выполнение сравнительного анализа качества сталей с различной глубиной дезарсенации;

– исследование физико-химических условий удаления мышьяка при вакуумировании металла;

– выявление закономерностей между количеством мышьяка и качественными характеристиками различных по составу групп сталей и определение наиболее рациональных областей их практического использования;

– изучение поведения мышьяка в условиях окислительной плавки;

– исследование влияния различных металлургических факторов на процесс передела мышьяковистого высокофосфористого чугуна в кислородном конвертере ёмкостью 350 т;

– разработка вариантов технологий выплавки низкоуглеродистых, низколегированных и углеродистых сталей в кислородных конвертерах из мышьяксодержащего чугуна;

– проведение полупромышленных и промышленных испытаний, разработанных технологий и качества полученных по ним мышьяксодержащих сталей марки СтЗсп, группы низколегированных сталей различного сортамента, рельсовой стали и стали для судостроения.

Научная новизна. Впервые исследована термодинамическая природа растворов мышьяка в жидком железе и железобуглеродистых расплавах и на основании экспериментальных данных рассчитаны значения их термодинамических свойств.

Получен и обобщен большой объем нового экспериментального материала о поверхностной активности мышьяка в бинарной системе $Fe-As$ и многокомпонентных мышьяксодержащих расплавах на основе железа и получены теоретически обоснованные расчетные формулы её концентрационной и температурной зависимости, пригодные как для машинного анализа поверхностных свойств и плотности ферромышьяковистых систем, так и для оперативных оценок в производственных условиях.

Разработаны новые методики и устройства для определения поверхностных и межфазных свойств расплавов, использованные при проведении экспериментов.

На основании новых экспериментальных данных по максимальной адсорбции мышьяка в поверхностном слое металлических расплавов на основе железа и теоретических расчетов установлена преимущественная форма существования мышьяка в распла-

вах в виде арсенида Fe_2As .

Разработан новый способ и устройство, с помощью которых исследован процесс диффузии мышьяка в жидком железе и рассчитан его коэффициент.

На основе новых экспериментальных данных изучены теоретические и практические аспекты влияния мышьяка на свойства феррита и сталей, в результате чего получены новые зависимости их свойств от содержания мышьяка в сталях и предсказан ряд служебных характеристик сталей, обусловленных влиянием мышьяка.

С использованием авторской разработки оригинальной методики и ряда устройств впервые изучена термодинамика и кинетика испарения мышьяка из расплавов на основе железа при вакуумировании в полупромышленных условиях и определена предельная концентрация мышьяка при его испарении в вакууме.

Впервые проведен анализ металлургических способов удаления мышьяка из расплавов на основе железа и научно обоснован оптимальный способ дезарсенации при выплавке низколегированной и углеродистой стали из керченских руд.

Исследована зависимость качества низкоуглеродистых легированных сталей от степени их дезарсенации, показавшая возможность использования мышьяксодержащих сталей наряду с безмышьяковистыми, рациональность которого увеличивается при дифференцированном подходе к области применения сталей.

Установлены ранее неизвестные закономерности поведения мышьяка в условиях окислительной плавки и выведено термодинамическое уравнение для коэффициента распределения мышьяка между металлом и окислительным шлаком.

На базе полученных экспериментальных данных и научных исследований разработаны теоретические основы и варианты технологии выплавки мышьяксодержащих сталей высокого качества в крупнотоннажных кислородных конвертерах.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Новые обобщенные данные исследований физико-химических свойств бинарной системы $Fe-As$ и многокомпонентных ферромышьяковистых систем.
2. Новые методики и устройства для определения плотности,

- поверхностного натяжения расплавов, краевого угла смачивания и межфазного натяжения металлических расплавов на границе с оксидными расплавами и твердыми фазами.
3. Расчетные формулы концентрационной и температурной зависимостей поверхностной активности и плотности мышьяксодержащих расплавов на основе железа.
 4. Экспериментальные данные исследования процесса диффузии мышьяка в жидком железе: способ и устройство для экспериментального определения коэффициента диффузии.
 5. Выявленные закономерности влияния мышьяка на структурные и качественные характеристики феррита, ферромышьяковистых сплавов и сталей промышленного сортамента.
 6. Оптимальный металлохимический способ дезарсенации металлических расплавов и сталей.
 7. Результаты теоретических и экспериментальных исследований влияния процесса дезарсенации на качество сталей.
 8. Установленные особенности термодинамики и кинетики испарения мышьяка из ферромышьяковистых расплавов при вакуумировании; полупромышленная установка для вакуумирования расплавов.
 9. Результаты исследований поведения мышьяка в условиях окислительной плавки.
 10. Варианты технологии выплавки низкоуглеродистых, низколегированных и углеродистых сталей из мышьяковистых высокофосфористых чугунов в 350-т кислородном конвертере.
- II. Результаты промышленного освоения рациональных технологий выплавки мышьяксодержащих качественных сталей СтЗ сп, группы низколегированных и рельсовой сталей и исследования их служебных характеристик, в т.ч. свариваемости и коррозионной стойкости.

Практическая ценность. Разработанные методики и устройства могут быть использованы для исследований физико-химических, термодинамических и кинетических характеристик расплавов.

Полученные новые данные о поведении мышьяка в металлургических процессах и его влиянии на структуру и свойства стали послужили основой разработки новых эффективных методов дезарсенации металла.

Интерпретация изученных свойств металла, обусловленных на-

личием в них мышьяка, даёт дополнительные возможности при решении технологических задач по выплавке мышьяксодержащих сталей высокого качества в большегрузных кислородных конвертерах и решить народнохозяйственную задачу рачительного использования мышьяксодержащих высокофосфористых руд.

Большой экспериментальный материал может быть использован как справочный при оценке качества и разработке новых марок мышьяксодержащих сталей. Он, наряду с теоретическими обобщениями, может быть включен в программу обучения студентов металлургических специальностей.

Реализация результатов работы. Разработанные технологии выплавки низкоуглеродистых, низколегированных и рельсовой мышьяксодержащих сталей внедрены в производство на металлургическом комбинате "Азовсталь".

Годовой экономический эффект от их внедрения в 1985 году составил 1,25 млн. рублей.

Исследование показателей коррозионной стойкости мышьяксодержащих низколегированных сталей позволили рекомендовать состав стали для целевого использования в судостроении.

Документация на методики и устройства для определения физико-химических свойств расплавов переданы в ИМЕТ им. А.А. Байкова, Московский вечерний металлургический институт, ЦМК комбината "Азовсталь", ПО "Азовмаш" и др. организации для изучения металлических и оксидных систем.

Основные положения диссертации включены в программу обучения студентов по учебнику и учебным пособиям, ~~выпущенным~~ издательством "Вища школа" в 1992-1993 годах.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены и обсуждены на 17 Всесоюзных и 2 международной конференциях в 26 докладах.

Отдельные результаты работы экспонировались на ВДНХ Украины в 1990 году и удостоены диплома II степени.

Публикации. По теме работы опубликованы две монографии, учебное пособие, 56 статей и получено 8 авторских свидетельств на изобретения.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 299 страницах машинописного текста, состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы из 315 источников, приложения, содержит кроме текста 117 таблиц и 141 рисунок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель исследования, основные положения, выносимые на защиту, и показана практическая ценность работы.

I. Проблемы теории и практики выплавки стали, содержащей мышьяк

Обобщены сведения по основным свойствам мышьяка и его соединений, на основе чего оценена активность мышьяка по отношению к основным элементам, участвующим в металлургических процессах.

Разноречивость данных о влиянии мышьяка на свойства сталей и малая изученность поведения этого элемента в процессе производства стали явились причиной крайне осторожного отношения к факту содержания мышьяка в металле и способствовали традиционному отнесению мышьяксодержащих руд к низкосортным.

Отсутствие данных по физико-химическим свойствам и термодинамическим характеристикам железомышьяковистых расплавов при высоких температурах не дает возможности осуществить строго научный подход при обосновании условий удаления мышьяка из металла, не позволяет прогнозировать поведение мышьяка в различных металлургических процессах и в конечном итоге затрудняет разработку рациональной технологии получения качественной стали из мышьяковистых чугунов, в том числе в кислородных конвертерах. Поэтому возникла необходимость провести дополнительные эксперименты, исключающие возможные ошибки предыдущих исследований и приближенные к реальным условиям металлургического процесса.

Исследованы механические свойства сплавов $Fe-C-As$ с различным содержанием углерода (0, I-0,6 мас.%) и мышьяка (0-0,50 мас.%) при равном содержании серы и фосфора (по 0,025 мас.% каждого), выплавленных по методике, исключающей влияние побочных факторов. Анализ полученных данных подтверждает, что влияние мышьяка на прочностные, пластические свойства и ударную вязкость неодинаково зависит от содержания углерода в сплавах.

Оценка механических свойств, структуры и характера раз-

рушения сплавов $Fe-C-As$ позволяет сделать вывод об отсутствии вредного влияния мышьяка при его содержании до 0,3 мас.% на конструктивную прочность железоуглеродистых сплавов.

Проведены комплексные исследования влияния различных количеств мышьяка на свойства семи марок сталей (09Г2С, 10ХСНД, Е32, Е36, 17Г1СУ, 18Г2АФ, 09Г2ФБ), выплавленных из контрольных карточек металлопроката в индукционной печи вместимостью 150 кг и разлитых в слитки массой 18 кг. Концентрацию мышьяка в слитках изменяли от 0 до 0,25 мас.% с шагом 0,05 %. Полученные после разливки опытные слитки для каждой из марок стали в основном отличались по содержанию мышьяка; расхождение по концентрации углерода не превышало 0,01 мас.%.

Результаты испытаний показали, что по всем измеренным характеристикам стали отвечают требованиям соответствующих стандартов. На основании выполненного исследования можно сделать заключение, что мышьяк, содержащийся в горячекатаных сталях до 0,25 мас.% мало отражается на их временном сопротивлении, пределе текучести, относительном удлинении, сужении. Он несколько больше, но тоже слабо изменяет ударную вязкость при температурах ниже комнатной. Их изменения перекрывались доверительными интервалами, рассчитанными с доверительной вероятностью 0,9. Следует отметить также, что мышьяк в таком количестве практически не повышает температуру хладноломкости стали $T_{кр}$.

Микроструктура исследованных сталей в горячекатанном состоянии оказалась ферритно-перлитной с просматриваемой полосчатостью.

Свариваемость исследуемой группы низколегированных сталей в нормализованном состоянии оценивали по структурным и прочностным характеристикам зоны термического влияния (ЗТВ) сварных соединений согласно ГОСТа 6996-66, ОСТ В 5.9797-80, ГОСТ 5591-86.

Осмотр шлифов при оценке макроструктуры показал, что независимо от содержания As в сталях, металл швов плотный, без пор, шлаковых включений и непроваров. Трещины в швах по ЗТВ не обнаружены. В околошовной зоне образцов формируется преимущественно феррито-перлитно-бейнитная микроструктура, зона полной перекристаллизации характеризуется однородной феррито-перлитной смесью, состоящей из мелких зерен.

Фазовый рентгено-структурный анализ выявил полную идентичность фаз в основном металле, ЗТВ и в металле сварного шва в пределах группы каждой марки стали с содержанием As от 0,05 до 0,25 мас.%. Скопление карбидов и мышьяковистых соединений не зафиксировано.

Изучена зависимость микротвердости различных зон сварного соединения от содержания мышьяка в основном металле. Во всех исследуемых образцах со стороны основного металла возле линии сплавления образуется зона повышенной микротвердости. Со стороны металла шва повышенной микротвердости не выявлено. Не зависит от содержания As до 0,25 мас.% и протяженность зоны повышенной микротвердости.

Результаты испытаний образцов на ударный изгиб свидетельствуют о высоком уровне ударной вязкости ЗТВ при температуре испытаний вплоть до $-80^{\circ}C$, а при $+20^{\circ}C$ ее значения превышают требования стандартов для сталей высоких категорий качества (ГОСТ 5521-86, ГОСТ В 59757-80). При этом повышение концентрации мышьяка в основном металле не снижает показатель ударной вязкости в области отрицательных температур, что подтверждено фрактографическим анализом изломов ударных образцов.

Оценку коррозионной стойкости сталей с различным содержанием мышьяка производили по степени поражения поверхности и по скорости коррозии после выдержки образцов в течение 3-х лет в условиях промышленной атмосферы.

Экспериментально установлено, что при содержании в сталях мышьяка в количествах, возможных при их выплавке из мышьяк содержащих керченских руд (до 0,15 мас.%), довольно значительно (в 1,5-2,0 раза) повышается коррозионная стойкость. Увеличение содержания мышьяка до 0,25-0,27 мас.% еще больше понижает склонность сталей к атмосферной коррозии; показано, что наиболее низкая скорость коррозии сталей - в почве, а наиболее высокая - в морской воде.

В процессе исследования выполнены электрохимические измерения для сравнительной оценки коррозионной стойкости армо-Fe с различным содержанием мышьяка методом снятия поляризационных кривых, ускоренные коррозионные испытания сталей изучаемой группы и сварных соединений в быстродвижущейся среде и определения показателей коррозии зон сварных соеди-

нений в условиях длительного пребывания образцов в воде Черного моря.

Проведенные эксперименты позволили получить новые данные о влиянии As на свойства ферромышьяковистых сплавов и подтвердили правильность выбранного для исследований диапазона его содержаний в низколегированных сталях. Анализ полученных результатов показал (рис. 1), что введение мышьяка до концентрации 0,15–0,20 мас.% в армко–Fe и низколегированные стали снижает скорость коррозии основного металла сварных образцов в 1,5 раза, дальнейшее повышение содержания As ведет к некоторому снижению коррозионной стойкости металла.

Коррозионную стойкость зон сварных соединений оценивали относительно этого показателя для основного металла, считая ее удовлетворительной, если ее величина заключается в пределах 0,8–1,2 от скорости коррозии основного металла. Как следует из полученных данных, содержание As в низколегированных сталях в пределах концентраций до 0,15–0,20 мас.% As не ухудшает, а в ряде случаев повышает коррозионную стойкость зон сварных соединений относительно основного металла.

Наиболее надежные и убедительные результаты о положительном

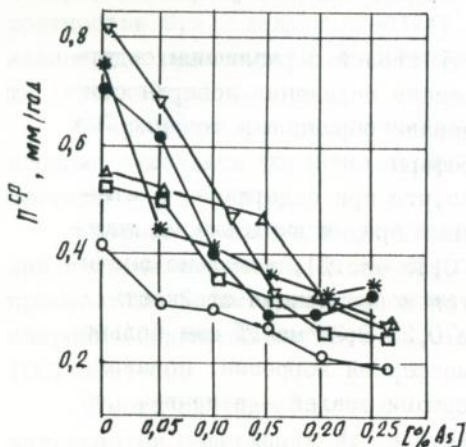


Рис. 1. Средняя скорость коррозии основного металла образцов мышьякостойких сталей в потоке СМВ (○ — ЮХСНД, △ — ЮГ2АФ, □ — И7Г1СУ, ▽ — 09Г2ФБ, ● — 09Г2СУ, * — армко-железо).

влиянию мышьяка на коррозионную стойкость исследуемых сталей при его содержании до 0,20 мас.%, получены при испытании этих сталей на общую коррозию в натуральных условиях в воде Черного моря на научно-исследовательской базе АН Украины "Дельфин" (г. Одесса).

Предварительно подготовленные образцы в специальных кассетах выдерживались на глубине 1,0–1,5 м от поверхности моря в течение 15 месяцев. После испытаний и обработки их подвергали профилографированию с помощью электронно-механического про-

филографа ЭМІ-Ім.

Усредненные показатели коррозионной стойкости испытанных образцов в морской воде свидетельствуют об общем высоком уровне качества низколегированных мышьяксодержащих сталей, дающем возможность использования их для изготовления изделий ответственного назначения в судо- и мостостроении.

Анализ состояния теории и практики выплавки стали из мышьяксодержащих руд показал, что приблизить эксперимент к промышленным условиям могло бы исследование дезарсенированного металла, полученного из промышленных руд, с последующим сопоставлением его свойств со свойствами исходного металла и металла, полученного на основе безмышьяковистых руд. Такие строго научно-обоснованные данные до настоящего времени отсутствуют, так как нет достаточно эффективных способов дезарсении расплавов.

Изучение проблемы привело к выводу о необходимости параллельного проведения работ по изысканию более совершенных способов дезарсении металла и разработке эффективных процессов выплавки качественных мышьяксодержащих сталей.

2. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЖИДКОГО МЕТАЛЛА, СОДЕРЖАЩЕГО МЫШЬЯК

Известно очень мало работ, посвященных изучению физико-химических свойств и термодинамики железомышьяковистых сплавов при высоких температурах, обобщенных в монографии Д.С. Казарновского. С целью восполнения пробела указанной информации на основе полученных методом "большой капли" экспериментальных данных о парциальных давлениях пара компонентов рассчитаны основные термодинамические характеристики расплавов системы $Fe-As$, выражающие условия удаления мышьяка из этих расплавов (табл. I).

Данные табл. I показывают, что увеличение содержания мышьяка до 1% оказывает слабое влияние на парциальное давление пара жидкого железа.

Из построенных графиков зависимости $\lg p_{As}$ от $1/T$ выведены уравнения:

$$\lg p_{As 0,105} = 3,9 - 15440/T;$$

$$\lg p_{As 0,213} = 4,2 - 15200/T;$$

$$\lg p_{As 0,533} = 4,4 - 15000/T;$$

$$\lg p_{As 0,987} = 4,6 - 14840/T$$

и определены величины парциального давления пара мышьяка над расплавом, обладающим свойствами бесконечно разбавленных растворов — p_{As}^* , соответствующие прямолинейным участкам до концентрации мышьяка $N_{As} \sim 0,004$, свидетельствующих о том, что при содержаниях мышьяка ниже 0,5 мас.% железомышьяковистые расплавы по своим свойствам отвечают бесконечно разбавленным растворам.

Таблица I. Термодинамические характеристики мышьяка в расплавах системы Fe-As при остаточном давлении $6,7 \cdot 10^{-3}$ Па

Определяемые величины	Температура °C	Концентрация мышьяка, c_{As} мас. %			
		$N_{As} \cdot 10^3$, мол. доли			
		0,105	0,213	0,523	0,987
		0,782	1,596	3,922	7,411
$p_{As} \cdot 10^3$, Па	1540	3,72	7,24	18,89	30,94
	1590	6,43	9,04	31,33	52,02
	1640	10,31	19,83	51,14	82,26
p_{Fe} , Па	1540	2,66	2,64	2,61	2,59
	1590	4,85	4,76	4,68	4,59
	1640	8,76	8,57	8,42	8,19
$\alpha_{As} \cdot 10^3$	1540	0,771	1,500	3,915	6,410
	1590	0,793	1,528	3,876	6,427
	1640	0,783	1,504	3,887	6,290
$-\Delta M_{As}$, кДж/моль	1540	107,8	97,8	83,5	76,0
	1590	110,3	100,2	85,8	78,0
	1640	113,4	102,7	88,0	80,2
f_{As}		1,000	0,947	0,893	0,861
$\Delta \bar{S}_{As}$, Дж/(моль·К)		55,0	50,0	45,0	42,0
$\Delta \bar{H}_{As}$, кДж/моль		23,10	20,80	14,15	11,32

Вычисленные значения ΔM_{As} , $\Delta \bar{S}_{As}$ и $\Delta \bar{H}_{As}$ показывают, что растворение мышьяка в железе является эндотермическим процессом, характерным для растворов, показывающих положительные отклонения от закона Рауля.

Сравнение экспериментально полученных значений термодинамических характеристик мышьяка в железо-мышьяковистых расплавах с расчетными по известным методикам (В.М. Чумарева и

др., В.И.Ниженко и Л.И.Флока) показало, что они имеют удовлетворительную сходимость и обнаруживают одинаковую тенденцию изменения коэффициента активности мышьяка от его содержания в расплаве.

Учитывая, что мышьяк содержащие железные руды, как правило, содержат значительное количество фосфора, для прогнозирования поведения этого элемента при вакуумировании металла были определены суммарное давление паров фосфора ΣP_p и его активность a_p на основе экспериментальных данных о скорости испарения фосфора из железофосфористых расплавов в вакууме при температурах 1540–1620 °С. Показано, что величина коэффициента активности, равная 0,95, достигается для мышьяка при его содержании в расплаве $N_{As} = 0,005$, а в расплаве Fe–P для фосфора только при $N_p = 0,02$, однако, парциальное давление пара мышьяка выше давления пара фосфора при одинаковых содержаниях их в железе и температуре, поэтому мышьяк должен легче и в большей степени, чем фосфор улетучиваться при вакуумировании чугуна и стали.

Для оценки влияния мышьяка на поверхностные свойства и плотность сплавов в работе, помимо двойной системы Fe–As, изучены тройные железо–мышьяковистые системы, содержащие в определенных количествах один из компонентов, обычно входящих в состав промышленных сплавов (C, Mn, Si, Cr, Co, Ni, V, Cu), а также система Fe–C–As–S–P. Содержание примесей не превышало в чистом железе 0,005, в системе Fe–As – 0,02 и в других компонентах изученных систем – 0,05 мас.%. Исследования выполнены методом "большой" и "лежащей" капли с использованием специально разработанной установки, включающей печь, конструкция которой предусматривает возможность выполнения замеров в глубоком вакууме и в защитной атмосфере нейтральных газов при температуре до 2000 °С, локализацию высокотемпературной зоны, стабильность системы и контроль положения капли во время опытов, а также горизонтального и фронтального фотографирования сформировавшихся капель при пятикратном увеличении.

Достоверность полученных результатов определения плотности ρ и поверхностного натяжения σ изученных расплавов подтверждается их удовлетворительной сходимость с данными различных литературных источников для чистых веществ, являющихся

компонентами исследуемых систем.

Зависимости ρ и $\bar{\sigma}$ от $\%C_{As}$ аппроксимированы уравнениями. Падение плотности расплавов $Fe-As$ во всем интервале изученных концентраций As линейно при разбросе точек менее 1,0%.

Поверхностное натяжение расплавов $Fe-As$ с содержанием мышьяка, приближенным к его количеству в металлургических расплавах, снижается неравномерно: на 170 $\frac{мДж}{м^2}$ при введении в расплав 0,1 мас.% As ; дальнейшее увеличение C_{As} приводит к более плавному снижению $\bar{\sigma}_{Fe-As}$: введение в расплав 0,85 мас.% As снижает его значение только на $\sim 445 \text{ мДж/м}^2$.

Экспериментальная кривая $\bar{\sigma}_{Fe-As} = f(C_{As})$ удовлетворительно описывается уравнением Шишковского:

$$\bar{\sigma}_{Fe-As} = \bar{\sigma}_{Fe} - 523 \lg(1 + 1220N_{As}).$$

Наблюдаемое снижение поверхностного натяжения железа при введении в него мышьяка обусловлено, очевидно, меньшей энергией связи $Fe-As$ по сравнению с $Fe-Fe$ и $As-As$. Видимо, в расплаве чистого железа симметричные сочетания атомов $Fe-Fe-Fe$ заменяются несимметричными сочетаниями $Fe-Fe-As$, наличием которых и вызывается заметное ослабление межчастичных связей, нашедшее подтверждение и в уменьшении работы когезии расплавов $Fe-As$. Это можно объяснить, если принять, что разность значений электроотрицательностей атомов Fe и As при образовании связей между ними может быть представлена как степень перехода электронов от атомов Fe к атомам As . Кроме того, снижению поверхностного натяжения расплавов $Fe-As$ способствует наличие внутри частиц находящегося в ионном расплаве мышьяка ковалентной связи, повышение доли которой должно приводить к ослаблению связи каждой частицы с окружающими ионами и вытеснению ее в поверхностные слои аналогично описанному А.Ф.Вишкаревым и др. механизму влияния фосфора на поверхностные свойства железа.

По изотерме поверхностного натяжения расплавов $Fe-As$ при 1600 °С и активностям в них мышьяка рассчитана адсорбция мышьяка на поверхности железа. Изотерма адсорбции системы $Fe-As$ проходит через максимум, численное значение которого составляет $6,65 \cdot 10^{-9}$ кмоль/ м^2 , соответствующий содержанию мышьяка 6,8 мас.%, т.е. за пределами его концентраций, характерных для металлургических процессов. Сопоставление величины

площади, занимаемой одним атомом мышьяка в насыщенном адсорбционном слое и равной по расчету $0,247 \text{ нм}^2$, с параметрами кристаллических решеток арсенидов железа показало, что она более всего отвечает молекуле (ионной группировке) Fe_2As , что может служить свидетельством преимущественного нахождения мышьяка в поверхностном слое жидкого железа в виде этого арсенида.

Изучению влияния мышьяка на свойства расплавов $Fe-C-As$ предшествовали теоретические и экспериментальные исследования, вызванные крайне разноречивыми трактовками влияния углерода на поверхностные свойства железа. Обнаружено, что при содержаниях углерода в сплавах $Fe-C$ до 0,7 мас.% их поверхностное натяжение остается близким по значению к σ_{Fe} , т.е. углерод в таких расплавах проявляет себя как элемент с низкой поверхностной активностью, что обуславливается наличием притяжения между частицами углерода и железа. Повидимому, как предложил ранее и Меджибожский М.Я., при малых концентрациях углерода доля его атомов, химически связанных с атомами железа, больше, чем при высоких.

При добавлении мышьяка в железоуглеродистые сплавы плотность их практически не изменяется, а поверхностное натяжение несколько снижается: введение в расплав 0,3 мас.% As снижает $\sigma_{Fe-As-C}$ на 200-250 мДж/м².

Изучение физико-химических свойств системы $Fe-C-As-S$ представляет особый интерес ввиду постоянного совместного присутствия фосфора и серы в примерно равных количествах в железомышьяковистых металлургических расплавах. Плотность исследованных расплавов изменяется незначительно в пределах 6810-7045 кг/м³. Поверхностное натяжение при малых концентрациях серы и фосфора наиболее существенно снижается при содержании мышьяка 0,3 мас.%, а дальнейшее уменьшение σ расплавов связано, в основном, с повышением концентрации серы и фосфора, поскольку углерод, являясь инактивным элементом, увеличивает поверхностную активность указанных примесей, вытесняя их в поверхностный слой, т.к. силы связи $C-C$ и $C-Fe$ превышают силы связей углерода и железа с этими элементами. Адсорбируясь в поверхностном слое, сера и фосфор вытесняют из него мышьяк, снижая степень его влияния на поверхностную активность всей системы.

ЛНБ им. В. Стефанька
АН України

Плотность расплавов изученных тройных систем несколько снижается при повышении в них содержания As до $\sim 0,3$ мас.%, но определяется, в основном, соотношением плотностей железа и третьего примесного компонента. Так, доля влияния мышьяка на снижение $\rho_{Fe-As-Si}$ и $\rho_{Fe-As-Cr}$ по сравнению с кремнием и хромом незначительна. В системе $Fe-As-Mn$ плотность расплавов в большей степени зависит от содержания As по сравнению с Mn , а плотность расплавов $Fe-As-Cu$ практически не изменяется, т.к. примесные компоненты при увеличении их концентраций оказывают на нее противоположное влияние.

Несколько большие, чем у железа, плотности никеля и кобальта способствуют увеличению $\rho_{Fe-As-Ni}$ и $\rho_{Fe-As-Co}$ при повышении в расплавах концентрации этих компонентов, хотя это увеличение частично компенсируется за счет понижающего плотность расплавов влияния мышьяка.

Таким образом, исследования показали, что плотность расплавов большинства рассмотренных систем имеет промежуточное значение по сравнению с величинами этого свойства чистых компонентов, что указывает на близость этих расплавов к идеальным растворам.

Вид изотерм поверхностного натяжения изученных мышьяк-содержащих систем в исследованных интервалах концентраций компонентов носит, в основном, монотонный характер, что указывает на отсутствие сильного взаимодействия компонентов, приводящего к ярко выраженным особенностям физико-химических свойств расплавов. Для всех исследованных систем характерно, что поверхностная активность мышьяка проявляется, в основном, при повышении его содержания в расплаве до $0,15$ мас.%; дальнейшее увеличение его концентрации не приводит к заметному снижению σ расплавов. Это нашло отражение в характерном изгибе изотерм σ , отсутствующем только на изотерме $\sigma_{Fe-As-Cu}$, что связано, повидимому, с преимущественной адсорбцией меди в поверхностном слое расплавов на основе железа с малой концентрацией мышьяка. Не проявляется поверхностная активность мышьяка в системе $Fe-As-Co$, поскольку ее подавляет инактивный кобальт, вероятно, образующий с мышьяком группировки атомов или интерметаллические соединения. Инактивный хром в расплавах $Fe-As-Cr$, как и ванадий в системе $Fe-As-V$, повидимому, не реагирует с мышьяком, и

не оказывает подавляющего влияния на его поверхностную активность.

Сопоставление результатов определения поверхностного натяжения расплавов изученных систем с одинаковым (0,3 мас.%) содержанием в них мышьяка при неизменном количестве остальных компонентов (по 0,5 мас.% примеси в каждой системе (рис.2) позволило определить степень влияния мышьяка на ход происходящих в расплавах процессов и оценить количественно вклад мышьяка $\Delta\sigma_{(As)_{сует}}$ в общее снижение этой характеристики каждой системы $-\Delta\sigma_{сует}$, которое увеличивается в ряду ферромышьяковистых расплавов, содержащих в качестве примесного компонента соответственно $Co, Mn, Cu, Si, Cr, Ni, C$. В случае $Fe-As-C-S-P$ это снижение зависит от содержания в расплаве S и P .

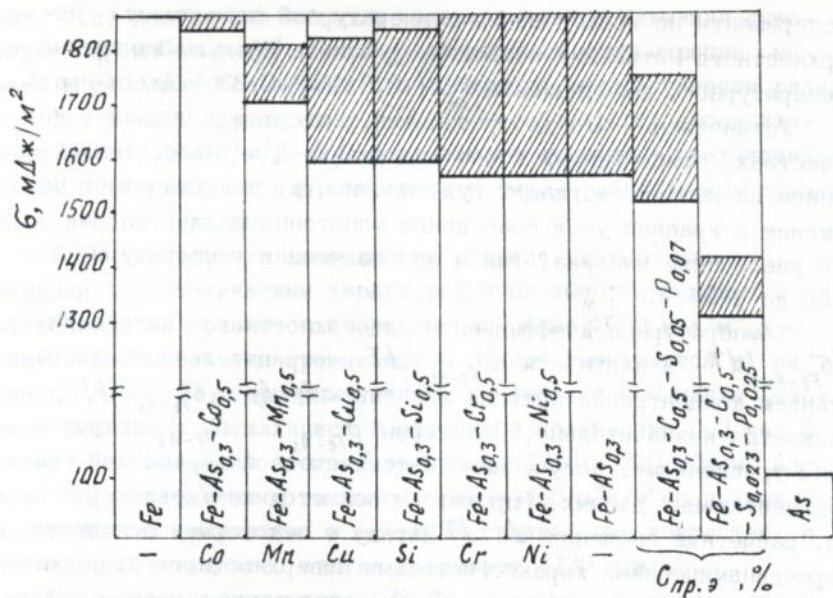


Рис.2. Изотермическое (при 1600 °С) снижение поверхностного натяжения железомышьяковистых расплавов, содержащих 0,3 мас.% As и 0,5 мас.% примесного элемента (заштрихована часть снижения σ системы, обусловленная влиянием мышьяка)

По результатам исследований на основании изотерм ρ и σ изученных систем с помощью ЭВМ методом наименьших квадратов выведены уравнения математической зависимости этих фи-

зико-химических свойств расплавов от содержания в них мышьяка и примесей в пределах их реальных концентраций в металлургических расплавах, которые могут быть использованы для научно-обоснованного воздействия на процессы выплавки, внепечной обработки, разливки стали и формирования структуры слитков.

Вопросу влияния температуры на плотность и особенно поверхностное натяжение и краевого угол смачивания расплавов на основе железа уделено недостаточное внимание. Значения температурного коэффициента поверхностной активности чистого железа, колеблющиеся в пределах $(-0,06) - (-0,50)$ мДж/(м²·град) по данным различных авторов, также требовали уточнения.

Выполненные с использованием разработанного устройства эксперименты по исследованию температурной зависимости поверхностного натяжения позволили уточнить пределы изменения температурного коэффициента σ_{Fe} : $(-0,314) - (-0,335)$ мДж/(м²·град).

Установлено, что для расплавов, содержащих мышьяк в количествах, приближенных к его содержанию в металле, выплавленном из мышьяксодержащих руд, плотность, поверхностное натяжение и краевого угол смачивания монотонно снижаются как при увеличении мышьяка, так и при повышении температуры с 1550 до 1750 °C.

Температурные коэффициенты поверхностного натяжения $d\sigma_{Fe-As}/dT$ и плотности $d\rho_{Fe-As}/dT$ отрицательны. С возрастанием концентрации мышьяка в сплаве $Fe-As$ $d\sigma_{Fe-As}/dT$ снижается незначительно. Политермы ρ_{Fe-As} и σ_{Fe-As} представлены уравнениями, полученными математической обработкой экспериментальных данных. Определены по методике Ухова В.Д. и др. расчетные значения $d\sigma/dT$ наряду с некоторыми основными термодинамическими характеристиками поверхностного слоя сплавов, вычисленными из экспериментальных данных с учетом молярной поверхности ω .

Удовлетворительное соответствие расчетных значений $d\sigma/dT$ политермам, полученным экспериментально, подтверждает достоверность результатов опытов.

Для повышения точности определения краевого угла смачивания разработан новый способ формирования капли расплава и предложено устройство для его реализации. Поверхностное натя-

жение расплавов и краевой угол смачивания определены экспериментально, а на основании полученных данных рассчитаны значения свободной межфазной энергии $\sigma_{\tau-ж}$ и работы адгезии W_a . В изученных расплавах работа адгезии возрастает с 455 для чистого железа до 650 мДж/м² для сплава, содержащего 0,855 мас. % As. В то же время, значение $\sigma_{\tau-ж} - \sigma_{\tau}$ для чистого железа равно 1400 мДж/м², что в 3 раза больше работы адгезии, а при 0,855 мас. % As в расплаве Fe-As эта разность составляет 730 мДж/м² и примерно равна W_a .

Значительное повышение величины адгезии ферромышьяковистых расплавов с увеличением в них мышьяка свидетельствует об усилении взаимного притяжения частиц фаз на границе их раздела, которое между жидким железом и твердым оксидом алюминия осуществляется, в основном, через ионы кислорода в оксидной фазе, т.е. для случая чистого железа и оксида алюминия существуют связи Fe-(O-Al). По мере увеличения концентрации мышьяка в расплаве возрастает его адсорбция на поверхности раздела фаз в виде группировок [Fe-As] и образуются дополнительные связи [Fe-As]-(O-Al), усиливающие суммарное притяжение железа к твердому оксиду, чем, по видимому, и объясняется повышение работы адгезии.

Установлено, что поверхность раздела чистого железа с твердыми алюмосиликатами характеризуется высоким межфазным натяжением: на границе с корундом оно равно 2258 мДж/м², а с повышением содержания кремнезема в оксиде уменьшается и на границе с чистым кварцевым стеклом составляет 800 мДж/м². Введение мышьяка в металлический расплав в количестве 0,3 мас. % снижает эти значения соответственно до 1840 и 220 мДж/м². Адгезия чистого железа к глинозему равна 455 мДж/м², с повышением содержания кремнезема в оксидных сплавах она возрастает и для чистого кварцевого стекла достигает 1130 мДж/м².

Поскольку энергия связи Al-O выше, чем энергия связи Si-O, то ионы кислорода оксидной фазы, находящиеся в координации с кремнием, являются более активными, чем ионы кислорода, связанные с алюминием. Вследствие этого, образующиеся на границе раздела исследуемых фаз связи типа [Fe]-(O-Si) оказываются более прочными, чем связи [Fe]-(O-Al). С повышением содержания SiO₂ в оксидах возрастает число связей первого рода, что является причиной усиления адгезии.

Мышьяк, растворенный в жидком железе, адсорбируется и находится на поверхности раздела фаз в виде группировок $Fe-As$. Ненасыщенные валентности кремния на межфазной поверхности со стороны оксидного сплава заполняются и образуются дополнительные связи $[Fe-As]-[O-Si]$, за счет которых усиливается общая связь железа с оксидными сплавами, что является в повышении работы адгезии металла с введением в него мышьяка.

Значения равновесных углов смачивания чистым железом твердых оксидов бинарной системы $Al_2O_3-SiO_2$ при 1550 °C составили для корунда 142 ° и кварцевого стекла - 109 °C. Повышение содержания As в железе до 0,30 мас.% вызвало уменьшение углов смачивания этих фаз до 128 ° и 95 ° соответственно. С возрастанием содержания кремнезема в смесях оксидов угол смачивания их чистым железом уменьшается. Отклонения от прямолинейности изменения угла смачивания для железа, содержащего мышьяк, очевидно, связано с адсорбцией мышьяка на поверхности раздела фаз.

Большая часть экспериментов выполнена разработанным способом, позволяющим осуществлять комплексное определение поверхностных свойств расплавов индивидуальных веществ различной физико-химической природы (например, металла и шлака) и параметров их межфазного взаимодействия в условиях одного эксперимента.

При комплексном определении поверхностного натяжения чистого железа σ_{Fe} (Fe - 99,99 мас.%) и металлургического шлака $\sigma_{ш}$ состава, мас. %: FeO - 6,2; Fe_2O_3 - 0,9; CaO - 53,4; SiO_2 - 30,1; MgO - 7,4, а также их межфазной энергии выполнены определения с имитацией известных способов, описанных Арсентьевым П.П.

С помощью предложенного устройства исследованы поверхностные свойства и межфазное взаимодействие расплавов шлак-металл, пробы которых отобраны в процессе производства низколегированной стали в кислородно-конвертерном цехе меткомбината "Азовсталь" из чугунов, полученных на базе керченских мышьяксодержащих руд, и показано, что мышьяк при содержании его в стали 0,11-0,14 мас.% не оказывает существенного влияния на физико-химические свойства системы сталь-металлургический шлак.

Для проверки наличия связи между структурой и физико-химическими свойствами жидких и твердых металлов, предположение о существовании которой имеется в работах Еланского Г.П., Арсентьева П.П., Коледова Л.А. и Баума Б.А., выполнено исследование макроструктуры, плотности и поверхностных свойств проб металла, отобранных по высоте и горизонтальному сечению 23-т слитка спокойной мартеновской мышьяксодержащей стали, выплавленной на комбинате "Азовсталь". При совместном рассмотрении кривых изменения изученных свойств строгой их взаимосвязи выявить не удалось, хотя некоторые ее элементы имеются. Так, построенные по экспериментальным данным графики показывают симбатность характера кривых изменения плотности, краевого угла смачивания, поверхностного и межфазного натяжения образцов металла, отобранного у донной части слитка. Указанное совпадение характера кривых менее очевидно для металла среднего горизонта и еще более нарушено для образцов, представляющих головную часть слитка. Отмеченная закономерность является, вероятно, следствием протекающих при кристаллизации тепломассообменных процессов и формировании структурно-ликвационных зон.

Экспериментальные данные позволяют осуществить комплексную оценку физико-химических исследований по снижению неоднородности структуры и химического состава слитков. Получены математической обработкой на ЭВМ уравнения, связывающие физико-химические свойства металла слитка с координатой отбора пробы, которые могут быть использованы при проектировании и разработке технологии отливки слитков.

Выявленное преимущественное влияние диффузии при испарении мышьяка в вакууме из расплавов $Fe-As$ предопределило проведение исследований этого процесса и определения величины коэффициента диффузии D_{As} .

С этой целью разработаны устройство и способ, позволяющие повысить точность определения диффузионных характеристик расплавов, одновременно сократив время проведения экспериментов.

По методу наименьших квадратов с доверительным интервалом определенным с надежностью 0,95, рассчитаны коэффициенты диффузии мышьяка для различных температур:

$t, ^\circ C$	1550	1590	1630	1670
$D_{As}, 10^{-9} m^2/c$	5,7	6,3	6,7	6,9

Температурная зависимость D_{As} в исследованном интервале температур описывается уравнением:

$$D_{As} = 6,25 \cdot 10^{-8} \exp\left(-\frac{4300}{T}\right).$$

Полученные разработанным способом результаты экспериментальных данных одной из серий исследования кинетики испарения мышьяка были использованы для расчета D_{As} по методикам Григоряна В. А. и Хань-Чи-онг; удовлетворительная сходимость результатов подтвердила надежность разработанной методики.

3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАФИНИРОВАНИЯ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЙ ВАННЫ ОТ МЫШЬЯКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ВЛИЯНИЯ НА КАЧЕСТВО СТАЛИ

Характер взаимодействия мышьяка с различными элементами, условия образования твердых растворов, предельные концентрации взаимно растворимых компонентов, физико-химические условия удаления мышьяка из расплавов рассмотрены с точки зрения периодического закона Д. И. Менделеева и вытекающих из него соотношений металлохимических свойств элементов: размер атомных радиусов, электроотрицательности элементов, валентности и ионизационных потенциалов атомов.

По данным Корнилова И. И., Агеева Н. В. и др. по мере увеличения различия металлохимических свойств элементов их способность к образованию твердых растворов уменьшается и возрастает склонность к образованию соединений. С этой точки зрения выполнен сравнительный анализ металлохимических свойств мышьяка со всеми элементами периодической системы и установлены те из них, для которых вероятность образования соединений при взаимодействии с мышьяком наибольшая: *Na, K, Mg, Ca, Ba, Al*.

Определено, что присадка алюминия к расплавам мышьяксо-держающего высокоуглеродистого железа и чугуна из керченских руд до 2 % по массе вызывает некоторое снижение в них мышьяка, однако конечное содержание его мало отличалось от исходного ввиду неустойчивости соединения *AlAs*.

Барий, присаживаемый к металлу в виде силикобария, содержащего 40 мас. % *Ba*, вызвал заметное снижение содержания *As*, что указывает на возможность достижения существенной

степени извлечения мышьяка, но при значительном расходе баярия.

Наиболее эффективно дезарсенация происходила при обработке металла кальцием, введение которого в количестве от 3 до 6 % по массе по ходу плавки в сочетании с продувкой аргоном позволило достичь наиболее высокой степени дезарсенации — порядка 70–98 %, что в 2–4 раза результативнее, чем при присадке такого же количества кальция при механическом перемешивании металлической ванны.

Определено, что присадкой $SiCa$ или CaC_2 в количестве до 6 % по массе в сочетании с продувкой аргоном обеспечивается степень удаления мышьяка 50 %. При этом в случае использования $SiCa$ наибольшая степень дезарсенации достигалась при его присадке в количестве 4 % по массе, а последующие присадки приводили к незначительному изменению содержания As в расплаве; CaC_2 снижает содержание мышьяка в расплаве равномерно после каждой присадки.

Изучение распределения мышьяка в металле, содержащем 0,55 мас. % As , в характеристическом излучении $K\alpha_{As}$ при увеличении в 375 раз показало, что при первичной дендритной структуре с ярко выраженной химической неоднородностью по мышьяку в пробах дезарсенированного металла обнаружались отдельные участки, обогащенные мышьяком и кальцием, в виде удаляющихся из расплава интерметаллических включений типа $Ca_m As_n$ с содержанием 1,5–12,0 мас. % Ca и до 2,8 мас. % As .

Разработан способ рафинирования металла кальцийсодержащей лигатурой и предложен ее оптимальный состав, мас. % : РЗМ–55–65; Ca – 5–6; Fe – 10–12; Si – остальное. Результаты опытов показали, что наиболее значительное количество мышьяка извлекается в первые 10 мин продувки металла аргоном с присадкой 3–5 % лигатуры к массе жидкого металла, что обеспечивает удаление не только 50–60 % As , но одновременно и 65–75 % S .

При проведении исследования процесса вакуумирования железомышьяковистых расплавов были применены разработанное устройство, предусматривающее осуществление контроля за изменением состава металла и конденсата по ходу эксперимента и методика оценки поведения мышьяка в расплаве по его относительной летучести α_{As} . Численное значение α_{As} , рассчитан-

ное по экспериментальным данным при температуре 1600°C и остаточном давлении $6,7 \cdot 10^{-3}$ Па находится в пределах от 24 до 27, что указывает на возможность испарения значительного количества мышьяка.

Используя преобразованное уравнение Лэнгмюра для скорости молекулярного испарения компонентов расплава в кинетическом режиме и приняв закон Рауля для основного компонента, т. е. железа, и закон Генри для растворенного в нем элемента, получим для относительной летучести мышьяка при активности железа и коэффициенте активности мышьяка, равных единице выражение:

$$\alpha_{As} = \frac{K_{As} [\%As]}{P_{Fe}^0} \left(\frac{M_{Fe}}{M_{As}} \right)^{1/2} = R_{As} [\%As],$$

где K_{As} - величина, обратная константе Генри Γ_{As} ; P_{Fe}^0 - давление пара чистого железа при температуре вакуумирования. Отсюда можно найти значение минимальной концентрации мышьяка, при которой величина α_{As} становится равной единице, и следовательно состав расплава при вакуумировании не будет изменяться по формуле $[\%As]_{min} = 1/R_{As}$. Применительно к результатам проведенных опытов и при использовании среднеарифметического значения $\alpha_{As} = 25$ для определения R_{As} расчетное значение $[\%As]_{min}$ составляет $\sim 0,005$ мас. % при исходном содержании As 0,184 мас. % (при расчетах приняли $M_{As} = 150$ кг/кмоль, считая пары мышьяка состоящими только из молекул As_2).

Вычисленные по экспериментальным данным значения K_{As} позволили рассчитать константы скорости диффузионного массопереноса K_d и молекулярного испарения $K_{и}$ мышьяка. Поскольку при 1600°C и давлении $6,7 \cdot 10^{-3}$ Па $K_d = 0,49 \cdot 10^{-3} \ll K_{и} = 92,2$, сделан вывод, что при данном режиме процесс испарения мышьяка полностью лимитируется диффузией, что вообще характерно для испарения элементов, обладающих высоким давлением пара.

Проведены опытные работы по очистке от примесей (As , S , P) чугуна, выплавленного на комбинате "Азовсталь" из керченских руд, при температуре, близкой к температуре на выпуске его из доменной печи, и трех режимах давления, Па: I - $(6,70-0,13) \cdot 10^{-2}$; II - $1,3-19,9$; III - $(1,3-2,7) \cdot 10^2$.

Наиболее интенсивное испарение всех трех примесей чугуна происходит при I режиме вакуумирования: за первые $1,2 \cdot 10^3$ с степень увлечения η_{As} достигается 20 %, а $\eta_S \sim 40$ %.

Такая же степень удаления этих примесей при III режиме, обычном для промышленных установок, достигается только после $3,6 \cdot 10^3$ с выдержки. Испарение фосфора в этих же условиях протекает гораздо меньшей и практически постоянной скоростью и η_p через $3,6 \cdot 10^3$ с вакуумирования составляет лишь 5 %, что хорошо согласуется с данными Гершгорн М.А. и др.

Ранее сделанный вывод о диффузии мышьяка в пограничном слое жидкий чугуна-вакуум, как о лимитирующей стадии вакуумной дезарсенации, подтвержден рассчитанной по опытным данным малой величиной энергии активации процесса удаления мышьяка из чугуна $E = 61,3$ кДж/моль. Скорость диффузии мышьяка в пограничном слое чугуна-вакуум описана кинетическим уравнением:

$$\frac{d[\%As]}{d\tau} = \beta_{As} \cdot \frac{S}{V} \{ [\%As] - [\%As]_{пов} \},$$

где τ - длительность испарения мышьяка, с; $\beta_{As} = \frac{D_{As}}{\delta}$ - коэффициент массопереноса As в пограничном слое чугуна-вакуум, м/с. После разделения переменных и интегрирования уравнение принимает вид $[\%As] = [\%As]_{нач} \cdot e^{-k_{np} \cdot \tau}$.

На основе полученных данных построены теоретические кривые, достаточно близкие к экспериментальным.

Очевидно, что скорость удаления примесей, как и степень их извлечения из чугуна при его вакуумировании по III режиму могут быть доведены до экономически целесообразного уровня за счет увеличения поверхности раздела фаз расплав-вакуумная среда при достаточной длительности их взаимодействия. Для промышленного применения разработана установка, конструкция которой, в отличие от известных, обеспечивает длительное пребывание металла в вакууме при значительной площади межфазной поверхности жидкий металл-вакуумная среда и стационарное давление в рабочем пространстве.

Сравнительное исследование состава и свойств низкоуглеродистых сталей до и после их дезарсенации различными присадками, а также базовой стали, выплавленной из безмышьяковистого сырья на основе криворожских руд, показало, что в процессе дезарсенации существенного изменения концентрации основных элементов в стали, кроме серы, не происходит - содержание их сохранилось на исходном уровне мас. %: С - 0,09-

-0,13; Mn -0,39-0,45; Si -0,21-0,31; P -0,022-0,031.

Исходные стали из керченских (плавка 4) и криворожских (плавка I) руд до их обработки дезарсенирующими присадками характеризуются равным пределом текучести ($\sigma_{0,2}$), а предел прочности (σ_B) мышьяк содержащей стали (4) на 10% превышает этот показатель базовой стали (I) (рис.3). Сопоставление микроструктуры этих сталей не выявило различий между ними: все стали имели равное количество перлита 10% и примерно одинаковый размер ферритного зерна (№ 7).

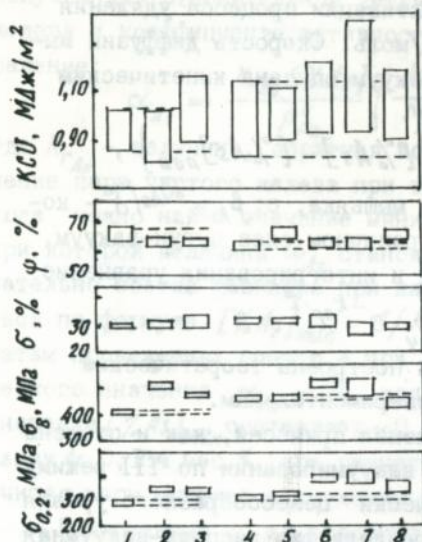


Рис.3. Механические свойства сталей из криворожского чугуна (1 и 2 - с присадкой As и обработкой $SiCa$, 3 - с обработкой $SiCa$) и из керченского чугуна (4 и 5 - с обработкой $SiCa$, 6 - с обработкой Ca_2 , 7 и 8 - с обработкой металлическим Ca).

ными и пластическими свойствами.

Проведенные на растровом микроскопе *Can-Scan-DU-4* исследования изломов ударных образцов показали, что при охлаждении до $(-40)^\circ C$ независимо от α_{As} низколегированной стали в них обнаруживаются участки вязкого ямочного разрушения, причем в ямках имеются частички глобулярной формы, предположительно представляющие собой оксидные включения.

Для оценки влияния степени дезарсенации низколегирован-

Характеристики пластичности, вязкости и хладноустойчивости слабо изменяются после дезарсенации различными способами, однако, обработка стали металлическим кальцием, снижающая содержание мышьяка до 0,040-0,045 мас.%, способствует повышению вязкости стали.

Аналогичные результаты получены при лабораторном исследовании механических свойств и структуры низколегированной стали типа 09Г2ФБ с уменьшаемым от 0,148 до 0,003 мас.% содержанием мышьяка: стали изученного класса независимо от степени их дезарсенации характеризуются практически одинаковыми прочност-

ной стали на ее склонность к хрупкому разрушению проведено определение доли волокнистой составляющей в изломе исследуемых образцах, по которой определяли верхнюю и нижнюю критические температуры. Результаты испытаний не выявили зависимости критических температур от α_{As} - во всех изученных случаях они составляют $T_k^B = 17^\circ\text{C}$ и $T_k^H = (-60)^\circ\text{C}$.

Полученные данные об отсутствии положительного влияния не только глубины, но самого процесса дезарсенации на основные служебные и структурные характеристики сталей предопределили дальнейший поиск решения проблемы.

4. ПОВЕДЕНИЕ МЫШЬЯКА В УСЛОВИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКИ

Теоретическим анализом установлено, что в условиях сталеплавильных процессов окисления мышьяка с переводом образующихся оксидов в шлак практически не получает развития.

Термодинамические расчеты показали, что в условиях кислородного рафинирования железо по отношению к мышьяку играет роль раскислителя, в связи с чем понятие "критическая концентрация" в классическом определении С.И. Филиппова становится неприменимым. В рассматриваемых условиях содержание мышьяка в расплаве железа по ходу процесса будет увеличиваться в результате преимущественного окисления растворителя, и в такой ситуации логичнее применение понятие "критической" по отношению к концентрации именно растворителя, принимающего роль окисляющегося компонента.

Для выяснения возможного механизма окисления мышьяка определили количество атомов Fe и As, находящихся в поверхностном слое вокруг пузырька кислорода, после чего рассчитывали поверхностную концентрацию мышьяка с учетом адсорбции

$$[C_{As}]_{пов} = [C_{As}]_{об} + [C_{As}]_{адс} = [C_{As}]_{об} + \Gamma_{As} N_A^{1/3} \left(\frac{M_{Fe}}{\rho_{Fe}} \right)^{2/3} \cdot 100, \%$$

В соответствии с полученными нами данными о поверхностной активности мышьяка определено, что содержание мышьяка в поверхностном слое при объемной концентрации 0,1 мас.% составляет 2,5 мас.%; изменение количества мышьяка в объеме железа от 0,5 до 7,0 мас.% адекватно возрастанию его поверхностной концентрации до 3,5-20,6 мас.% соответственно.

Экспериментальные исследования возможности удаления мы-

шьяка при окислительном рафинировании расплавов на основе железа выполнены на лабораторной установке специальной конструкции, позволяющей при замкнутом неподвижном рабочем пространстве осуществлять обдувку и продувку жидкого металла, отбирать пробы металла и шлака и улавливать мышьяк из отходящих газов.

Полученные при рафинировании мышьяксодержащего чугуна МК "Азовсталь" данные показали, что независимо от режима подвода окислителя концентрация мышьяка остается, по существу, неизменной с понижением содержания углерода до определенного уровня, при этом мышьяк в газовой фазе не обнаруживается. В дальнейшем процесс сопровождается нарастанием содержания мышьяка в расплаве в связи с интенсивным окислением железа, по-видимому, диффузия кислорода из объема пузырька к поверхности раздела его с металлом и его адсорбция на этой поверхности протекает во много раз быстрее, чем диффузия и адсорбция примесей железа. Соответствующие расчеты показывают, что в реальных условиях при продувке ванны кислородом адсорбционные пленки на пузырьках и струях этих газов должны быть насыщены кислородом, даже если некоторые примеси имеют высокую поверхностную активность.

Установленные закономерности получили убедительное подтверждение при проведении опытно-промышленных плавов углеродистой стали в 350-т конвертере МК "Азовсталь" из чугуна, содержащего (в среднем) 0,16 мас.% As .

Оценка степени выделения мышьяка в газовую фазу по загрязнению воздуха рабочих зон (исследование выполнено ВНИИТ Чермет) показало, что в процессе выплавки опытных плавов на всех переделах мышьяковистого чугуна в сталь атмосфера рабочих зон соединениями мышьяка не загрязняется.

5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КОНВЕРТЕРНОГО ПЕРЕДЕЛА МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ ФОСФОРИСТЫХ ЧУГУНОВ

Присутствие в чугуне из руд Керченского месторождения мышьяка в сочетании с высокими концентрациями фосфора, марганца и кремния определяет особенности его рафинирования при кислородном конвертировании.

Оценка и отработка вариантов технологии конвертерного

передела применительно к чугуну из керченских руд проводилась при выплавке опытно-промышленных партий малоуглеродистой стали в 350-т конвертере комбината "Азовсталь" в два этапа: с использованием чугуна, содержащего $< 1,0$ и $\geq 1,0$ мас. % P и концентрации мышьяка в пределах $0,07-0,15$ мас. %. Часть плавок была выполнена без оставления некоторого количества конечного конвертерного шлака (вариант I), другая - с оставлением (вариант II). Проработаны также варианты выплавки с одноразовым и двухкратным скачиванием шлака в процессе продувки, обозначение которых принято указанием кратности скачивания у символов I и II (I_1, I_2, II_1, II_2).

Анализ полученных данных показал, что независимо от варианта технологии конвертерного передела, исходного содержания фосфора в чугуне и скоростей окисления фосфора и углерода содержание мышьяка остается практически неизменным на протяжении всего процесса.

Скорость окисления P (v_p) при варианте технологии I_2 при длительности этапов продувки по 7 мин оказалась низкой, а отношение v_p к скорости окисления углерода v_c не достигает оптимального значения. Удлинение второго этапа продувки при соответствующем сокращении третьего на 3-4 мин ухудшило условия шлакообразования и привело к некоторому снижению основности шлака на последней стадии процесса.

После испытания I варианта передела чугуна с содержанием $0,6-0,8$ мас. % P установлена целесообразность технологии с одним скачиванием промежуточного шлака на 12-13-й минуте продувки. Значительное повышение скорости окисления фосфора достигается при оставлении в конвертере части конечного шлака.

Преимущество технологии с оставлением части конечного шлака в конвертере (II) выразилось в повышении и количества окислившегося фосфора при более высоком (примерно в 1,2 раза) содержании в чугуне. Мышьяк в шлаке не обнаружен при всех вариантах технологии.

Исследование влияния оставления конечного шлака на параллельное окисление P и C показало, что в этом случае имеет место опережение процесса дефосфорации по сравнению с обезуглероживанием и оптимизации соотношения v_p/v_c в

первом периоде плавки.

Для установления оптимального варианта раскисления мышьяк содержащей стали в высокотемпературной лабораторной печи Таммана выполнено исследование, включающее проведение серии плавов с применением каждого из вариантов раскисления: кусковыми материалами, порошкообразными раскислителями, жидкими лигатурами и экзотермическими смесями. Мышьяк при реализации всех исследованных способов не оказал влияния на процесс раскисления и его концентрация оставалась на уровне содержания в исходном металле. В процессе обработки стали синтетическим шлаком концентрация мышьяка осталась практически неизменной, каких-либо особенностей усреднения состава и дегазации мышьяк содержащей стали при продувке аргоном не выявлено.

6. ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕЙ В 350-ТОННЫХ КОНВЕРТЕРАХ МК "АЗОВСТАЛЬ"

На основании проведенных исследований с учетом теоретических предпосылок разработана технологическая инструкция на выплавку углеродистых и низколегированных сталей из высокофосфористых мышьяк содержащих чугунов, полученных из керченского агломерата.

Результаты исследований механических свойств горячекатаных листов толщиной 9-50 мм показали, что как по прочностным характеристикам, так и по пластическим свойствам сталь, выплавленная из керченских чугунов, не уступает конвертерной стали, полученной аналогичным способом из криворожского чугуна. Во всех случаях получены удовлетворительные результаты испытаний на холодный изгиб, а значение относительного удлинения выше требуемых по ГОСТ 380-88 на 20-30 %.

Исследования влияния мышьяка на коррозионную стойкость СтЗ в течение 3 лет в атмосфере, соответствующей промышленной, показали, что несмотря на увеличивающуюся с повышением содержания As поверхностную коррозию, скорость общей коррозии при содержании незначительного количества As в стали (0,05 мас.%) уменьшается вдвое, а при $\sim 0,2$ мас.% образец корродирует почти в 3 раза медленнее стали, не содержащей мышьяк.

Механические свойства листового проката толщиной 10-

24 мм. низколегированных мышьяк содержащих сталей опытно-валовых партий подтвердили результаты лабораторных испытаний: они не отличались или были несколько выше, чем у сталей, выплавленных в тех же конвертерах из криворожского, не содержащего мышьяк чугуна, и по всем показателям вне зависимости от вида исходного чугуна и содержания в сталях мышьяка превосходили требования соответствующих стандартов.

Статистический анализ прочностных и пластических свойств мышьяк содержащих низколегированных сталей показал, что их значения превышают требования ГОСТа: σ_B на 10 %, σ_T — на 10–20 %, а K_{CU} при температуре испытаний (-40) °C более, чем вдвое.

Отработка технологии выплавки судовой стали, содержащей мышьяк выполнена на опытно-валовых плавках низколегированной стали марок IOXCHД, E32 и E40. Металл всех плавков опытной партии соответствовал по химическому составу ГОСТу по основным компонентам и Правилам Регистра по содержанию серы и фосфора.

Для исследования влияния мышьяка на свойства судостали была избрана сталь E40, к которой предъявляются наиболее высокие требования по уровню прочностных свойств, в частности, ударной вязкости. Программой исследования комплекса свойств судостали с содержанием мышьяка до 0,25 мас. % по нормам морского Регистра предусматривалось испытание механических, технологических, коррозионных свойств и оценка качества и структуры листового проката толщиной 12 и 40 мм, полученного из сталей с различным содержанием мышьяка.

Слитки с последовательным изменением концентрации мышьяка в стали до 0,23 мас. % были получены путем ввода ферромышьяка в виде порошковой ленты со скоростью 14 м/мин в кристаллизатор сечением 250x1650 мм во время разливки стали на МНЛЗ со скоростью вытягивания металла 0,7 м/мин.

Микроструктура опытного металла — ферритно-перлитная смесь с относительно равномерным распределением структурных составляющих по толщине листа и размеру зерна 7–9 баллов. Максимальный балл оксидных и сульфидных включений не превышал 3,5.

Величина ударной вязкости исследуемого проката, определенная на поперечных образцах типа II по ГОСТ 9454–78 в ин-

тервале температур от (-60) до $(+20)$ °С, превышала требуемую норму по ГОСТ 5521-86 при испытаниях (-40) °С более, чем в 3 раза, независимо от содержания As , что соответствует категории Е40. Увеличение концентрации до 0,23 мас.% As в стальной стали Е40 не приводит к повышению температуры хрупко-вязкого перехода листового проката.

В процессе исследования технологических свойств опытной стали установлено отсутствие вредного влияния мышьяка на свариваемость стали и его положительное влияние на коррозионную стойкость в условиях промышленной атмосферы и в морской воде.

На основе выполненных лабораторных исследований и термодинамических расчетов в зависимости от исходного количества фосфора в чугунах на основе керченских руд разработаны два варианта выплавки рельсовой стали:

1 - при содержании в чугунах менее 1,2 мас.% P продувка ванны кислородом ведется до достижения в металле содержания углерода на уровне 0,6-0,8 мас.% ;

2 - при содержании в чугунах более 1,2 мас.% P необходимая степень дефосфорации достигается при обезуглероживании ванны до 0,2-0,3 мас.% C с последующим науглероживанием металла в ковше.

При проведении опытных плавки рельсовой стали М76 остановку продувки на заданном содержании углерода производили с использованием специально разработанной номограммы, устанавливающей расход кислорода, необходимый для получения в металлической ванне 0,6-0,8 мас.% C , в зависимости от содержания углерода в пробе металла, отобранной при первом промежуточном скачивании шлака.

Второй вариант технологии был реализован в процессе выплавки рельсовой стали М-76 на основе чугунов из керченских руд, содержащих 1,2 мас.% P и 0,1 мас.% As . Внепечная обработка этой стали не потребовала изменения в существующей на комбинате "Азовсталь" технологии. По химсоставу сталь валовых плавки соответствовала требованиям ГОСТ 24182-80.

Результаты стандартных испытаний свойств полученных рельсов (контроль макроструктуры темплетов от головных и донных рельсов, оценка загрязненности рельсов строчечными неметаллическими включениями на нетравленных шлифах и порожности флокенами, а также испытания образцов металла на рас-

тяжение, копровую прочность рельсов и прогиб их подошвы показали, что качество мышьяксодержащей рельсовой стали, полученной по разработанной технологии, соответствует требованиям стандартов на рельсы Р-65 I-го сорта.

При выплавке всех рассмотренных видов сталей в кислородном конвертере получают кондиционный фосфат-шлак, пригодный к применению в сельском хозяйстве в качестве минерального удобрения.

Комплексный подход к решению поставленной проблемы позволил обеспечить расширение номенклатуры мышьяковистых сталей с разработкой вариантов технологии их выплавки в современных сталеплавильных агрегатах и позволяет рачительно использовать мышьяксодержащие руды для получения высокосортных сталей.

Освоение разработанных с учетом экспериментальных и теоретических исследований о влиянии мышьяка на свойства сталей и его поведение в условиях металлургического процесса технологий позволило произвести на металлургическом комбинате "Азовсталь" только за период с 1980 по 1985 год 70 тыс. т высококачественных кислородно-конвертерных мышьяксодержащих сталей на основе керченских руд при годовом экономическом эффекте 1,25 млн. рублей в ценах 1985 года.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Выполнен анализ состояния изученности вопроса о влиянии мышьяка на свойства сталей и в восполнении пробела в литературных данных, установлена зависимость механических свойств и структуры ферромышьяковистых расплавов от содержания в них углерода. Получены новые данные, подтвердившие выводы части исследователей об отсутствии отрицательного влияния мышьяка на механические свойства сталей, а в ряде случаев увеличении их прочности и ударной вязкости.

2. Исследовано влияние мышьяка в пределах концентрации от 0,05 до 0,25 мас. % в основном металле стыковых сварных соединений из низколегированных сталей на структуру, твердость и ударную вязкость зоны термического влияния (З.Т.В.).

Установлено отсутствие охрупчивания и снижения величины ударной вязкости в области отрицательных температур и

аномальных явлений в формировании микроструктуры в З.Т.В. сварных соединений. По своей морфологии микроструктура З.Т.В. сварных соединений, содержащих мышьяк, аналогична микроструктуре З.Т.В. сварных соединений безмышьяковистых низколегированных сталей.

3. Получены новые экспериментальные данные о положительном влиянии мышьяка при его содержании в сталях до 0,15–0,20 мас.% на их стойкость к коррозии в городской и промышленной атмосферах, почве, синтетической морской воде и в натуральных условиях Азовского и Черного морей. Скорость коррозии сталей в синтетической и натуральной морской воде при этих концентрациях мышьяка снижается по сравнению с безмышьяковистыми в 1,5–1,8 раза, что позволяет рекомендовать низколегированные стали, выплавленные на основе керченских руд для использования в судо- и мостостроении.

4. Разработана конструкция установки и методика, с помощью которых впервые исследованы плотность и поверхностные свойства расплавов бинарных, тройных и многокомпонентных систем, включающих железо, мышьяк и компоненты, обычно входящие в состав сталей.

На основе полученных экспериментальных данных выведены уравнения зависимости исследованных свойств от содержания мышьяка в бинарной системе $Fe-As$, тройных систем $Fe-C-As$; $Fe-As-Si$, $Fe-As-Mn$, $Fe-As-Cu$, $Fe-As-Ni$, $Fe-As-Co$, $Fe-As-Cr$, $Fe-As-V$ и многокомпонентной системе $Fe-C-As-S-P$, которые могут быть использованы для научно-обоснованного воздействия на формирование свойств сталей.

Дано объяснение снижения поверхностного натяжения расплава $Fe-As$ с точки зрения его электронной структуры в сравнении с сопутствующими в металлургических расплавах мышьяку примесями – серой и фосфором.

По изотерме поверхностного натяжения расплавов $Fe-As$ рассчитана максимальная адсорбция мышьяка, с помощью которой с учетом параметров кристаллических решеток арсенидов железа определена преимущественная форма существования мышьяка в расплаве железа в виде Fe_2As .

Показано, что поверхностная активность мышьяка проявляется во всех расплавах исследованных систем, в основном, при повышении его содержания только до 0,15 мас.%.

5. Исследована температурная зависимость плотности и поверхностного натяжения ферромышьяковистых расплавов и установлено удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных значений коэффициента $d\sigma/dT$ для системы $Fe-As$. Политермы σ_{Fe-As} и ρ_{Fe-As} аппроксимируются линейными уравнениями с отрицательными $d\sigma/dT$ и $d\rho/dT$.

Уточнен температурный коэффициент поверхностного натяжения расплава чистого железа.

6. Определены параметры состояния расплавов системы $Fe-As$ на границе с чистым Al_2O_3 и со сплавами переменного состава $Al_2O_3-SiO_2$. Выявлен механизм влияния мышьяка на повышение работы адгезии металла на границе с твердыми оксидами. Разработана методика, повышающая точность определения равновесного краевого угла смачивания металлическим расплавом твердых фаз.

7. Разработаны способ и устройство для комплексного и оперативного определения поверхностных и межфазных свойств расплавов, повысившие точность определения за счет стабилизации условий проведения экспериментов и управления процессом формирования площади контакта двух расплавов. С помощью устройства получены новые данные о характере взаимодействия расплавов чистого железа и синтетического шлака, а также низколегированной мышьяксодержащей стали и металлургического шлака. Показано, что мышьяк при содержании его в стали в реальных количествах, вносимых керченскими рудами, практически не переходит в шлак или переходит в незначительных количествах, не оказывающих влияние на физико-химические свойства системы сталь-шлак.

8. Разработана конструкция устройства, повысившая точность измерений геометрических размеров капли расплава в вакууме по сравнению с известными устройствами аналогичного назначения. Предложена усовершенствованная методика, позволяющая определить основные термодинамические характеристики расплавов системы $Fe-As$ при температурах металлургических процессов и их температурную и концентрационную зависимости.

Установлено постоянство величин $\Delta \bar{H}_{As}$ и $\Delta \bar{S}_{As}$ для расплавов исследованных составов и определен эндотермический характер растворения мышьяка в железе.

Сравнение термодинамических характеристик A_S и P в расплавах железа показало, что мышьяк легче и полнее улетучивается при вакуумировании чугуна и стали.

9. На основе анализа физико-химических условий удаления мышьяка из расплавов и сопоставления металлохимических свойств мышьяка и других химических элементов установлено, что наиболее эффективными дезарсенирующими присадками являются кальций и кальцийсодержащие реагенты.

Показано, что в процессе дезарсенации с кальцийсодержащими реагентами образуются интерметаллические соединения типа $Ca_m As_n$, легко удаляющие из расплавов.

В результате исследований выявлено, что механические свойства и структура мышьяксодержащих сталей практически не зависят от степени дезарсенации.

10. Получены новые экспериментальные данные по кинетике испарения мышьяка в вакууме из ферромышьяковистых расплавов при использовании разработанного устройства для отбора проб жидкого металла и конденсата по ходу опыта.

Разработаны метод и устройство для определения диффузионных характеристик расплавов, повысившие точность и оперативность измерений, и определен коэффициент диффузии мышьяка и величина его внешнедиффузионного потока.

В опытных условиях исследован процесс вакуумного рафинирования мышьяксодержащего чугуна от примесей (S , P и As) и определен оптимальный режим вакуумирования. Рекомендована к промышленному применению разработанная установка для вакуумирования чугуна.

11. На основе термодинамического анализа и экспериментальных данных предложен механизм окисления мышьяка при обдувке и продувке кислородом синтетических железосульфидных расплавов и чугуна, выплавленного на базе керченских руд. Получены данные о количественном распределении мышьяка между расплавами металла и шлака и газовой фазой.

Разработаны технологические варианты кислородно-конвертерного передела чугуна из керченских руд, учитывающих термодинамические и кинетические закономерности глубокой дефосфорации, а так же получены экспериментальные данные в промышленных условиях. Указаны рациональные шлаковые режимы процесса при содержании в чугуне до 0,8% P и выше.

12. По разработанным вариантам технологии проведены серии опытных и промышленных плавов

- низкоуглеродистой стали СтЗсп, исследования качества которой показали, что как по результатам макроконтроля, так и по механическим свойствам сталь, выплавленная из мышьяксодержащего керченского чугуна, не уступает, а по показателю

δ_7 превосходит сталь, выплавленную из криворожского чугуна, не содержащего мышьяка. Кроме того, наличие в металле 0,15–0,20 % As вызывает снижение скорости глубинной коррозии в 2–3 раза;

- низколегированной мышьяксодержащей стали с получением механических свойств, превышающих требования ГОСТа. Отмечено уменьшение скорости коррозии металла в 1,5–1,8 раза при концентрации 0,15 мас. % As ;

- судовой стали, характеризующейся повышенной ударной вязкостью. Показано, что увеличение в ней концентрации мышьяка до 0,23 мас. % не приводит к повышению температуры хрупко-вязкого перехода листового проката толщиной 12–40 мм. Комплекс свойств судовой стали (механических, технологических, коррозионных) по всем параметрам удовлетворял требованиям морского Регистра;

- мышьяксодержащей рельсовой стали из керченских чугунов с различным содержанием фосфора, соответствующей требованиям ГОСТа на рельсы Р-65 II группы, I сорта.

Технологии выплавки в 350-т конвертере качественных низкоуглеродистых, низколегированных, судовой и рельсовой сталей на базе традиционно относящихся к низкосортным керченских руд внедрены в производство. Годовой экономический эффект, исчисленный в ценах 1985 года, составил 1,25 млн. руб.

ПУБЛИКАЦИИ

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Харлашин П.С. Некоторые вопросы термодинамики и кинетики процессов системы "железо-мышьяк", - К.: Вища школа. Головное из-во, 1992. - 80 с.
2. Харлашин П.С. Дезарсенация металла и качество стали / УМ КВО. - Киев, 1992. - 275 с.

3. Харлашин П.С., Шумилов М.А., Якущечкин Е.И. Влияние мышьяка на свойства металлических систем и качество стали. - К.: Вища школа. Головное из-во, 1991. - 344 с.
4. Харлашин П.С. Влияние мышьяка на физико-химические свойства сплавов на основе железа, качество стали и некоторые закономерности его поведения в процессе выплавки // Тр. Первого конгресса сталеплавильщиков (Москва, 12-15 окт. 1992). - М., 1993. - С. 98-99.
5. Харлашин П.С. Установка для определения плотности и поверхностных свойств расплавов // Завод. лаборатория. - 1992. - № 1. - С. 60-63.
6. Харлашин П.С. Устройство для определения диффузионных характеристик веществ в расплавах // Завод. лаборатория. - 1992. - Т. 58. - № 3. - С. 21-25.
7. Харлашин П.С. Оценка степени влияния дезарсенации стали ИБТ на ее структуру и свойства // Изв. вузов. Черн.металлургия. - 1992. - № 10. - С. 10-14.
8. Харлашин П.С. Разработка высокоэффективных дезарсенирующих присадок для рафинирования металла / Российская АИ, Металлы. - 1992. - № 5. - С. 31-37.
9. Харлашин П.С. Устройство для комплексного определения поверхностных свойств расплавов // Завод. лаборатория. - 1992. - № 6. - С. 34-37.
10. Харлашин П.С. Исследования процесса рафинирования от мышьяка чугуна из керченского месторождения // Изв. вузов Черн. металлургия. - 1992. - № 11. - С. 17-18.
11. Харлашин П.С., Бакст В.Я., Романов О.И. и др. О поведении мышьяка в условиях окислительного рафинирования чугуна // Теория и практика решений экологических проблем в горнодобывающей и металлургической промышленности: Тез. докл. на Всеукраинской науч.-практ. конф. - Днепропетровск, 1993. - С. 71-72.
12. Харлашин П.С. Кинетические закономерности поведения мышьяка при вакуумной обработке сталей и сплавов // Теория и практика решений экологических проблем в горнодобывающей и металлургической промышленности: Тез. докл. Всеукр. науч.-техн. конфер. - Днепропетровск, 1993. - С. 79-80.
13. Харлашин П.С., Меджибожский М.Я. Некоторые вопросы кинетики диффузионных процессов при вакуумировании чугуна //

- Изв. вузов. Черн. металлургия. - 1991. - № 10. - С. 18-20.
14. Харлашин П.С. Влияние мышьяка на физико-химические свойства расплавов железа и некоторые закономерности его поведения в процессах выплавки стали // Вопросы теории и практики сталеплавильного производства. - М., 1991. - С. 180-188.
 15. Харлашин П.С. К вопросу определения "критической концентрации элементов" // Тез. докл. регион. науч.-техн. конф. - Мариуполь, 1992. - Т. I. - С. 18.
 16. Харлашин П.С. Некоторые закономерности испарения мышьяка в вакууме из *Fe-C-As-Si-Mn* расплавов // Изв. вузов. Черн. металлургия. - 1991. - № 3. - С. 1-3.
 17. Выплавка низколегированной стали из фосфористого мышьяк-содержащего чугуна / Харлашин П.С., Носоченко О.В., Иванов Е.А. и др. // Металлург. - 1991. - № 3. - С. 34-35.
 18. Переработка высокофосфористого чугуна в 350-т конвертере с использованием кусковой извести / Харлашин П.С., Носоченко О.В., Згурьев И.И. и др. // Сталь. - 1991. - № 4. - С. 19-20.
 19. Харлашин П.С. Зависимость поверхностного натяжения железомышьяковистых расплавов от температуры // Изв. вузов. Черн. металлургия. - 1991. - № 7. - С. 1-3.
 20. Молонов Г.Д., Харлашин П.С. Влияние мышьяка на поверхностные свойства железа // Тез. докл. VII Всес. конф. по поверхностным явлениям в расплавах. - Грозный, 1976. - С. 20-21.
 21. Харлашин П.С., Меджибожский М.Я. Кинетика диффузионных процессов при вакуумировании чугуна // Физ.-хим. основы металлург. процессов: Сб. докл. - М., 1991. - Ч. II. - С. 96-99.
 22. Харлашин П.С., Меджибожский М.Я. Термодинамический анализ реакций окисления мышьяка в сталеплавильной ванне // Тепло- и массообменные процессы в ваннах сталеплавильных агрегатов: Тез. докл. на V Всес. конф. - Мариуполь, 1991. - Ч. 2. - С. 55-56.
 23. Харлашин П.С., Романов О.И., Бакст В.Я. Исследование изменения плотности и поверхностных свойств металла в объеме слитка спокойной стали // Тепло- и массообменные процессы в ваннах сталеплавильных агрегатов: Тез. докл.

- на У Всес. конф. - Мариуполь, 1991. - Ч.2. - С. 51-53.
24. Теплотехническое обеспечение производства рельсовой стали из высокофосфористого чугуна в кислородном конвертере в условиях комбината "Азовсталь" /Харлашин П.С., Носоченко О.В., Згурьев И.И., Харченко В.В. //Теплотехн. обеспечение технол. процессов в металлургии:Тез. докл. Всес. науч.-техн. конф. - Свердловск, 1990.- С. 53-55.
25. Харлашин П.С., Рассказова Е.Г., Шекин И.В. Влияние мышьяка на коррозионную стойкость ферромышьяковистых сплавов // Тез. докл. II рег. науч.-техн. конф. - Мариуполь, 1993. - С. 33.
26. Харлашин П.С., Рассказова Е.Г., Мельник С.Г. Исследование коррозионной стойкости зон сварных соединений мышьяксодержащих сталей методом ускоренных испытаний //Тез. докл. II рег. науч.-техн. конф. - Мариуполь, 1993.-С.32.
27. Харлашин П.С. Исследование межфазных взаимодействий на границе оксидных сплавов с жидким железом и расплавами $Fe-C-As-S-P$ // Современные проблемы электрометаллургии стали: Тез. докл. VII Всес. науч. конф. - Челябинск, 1990. - С. 24.
28. Промышленное опробование двухшлаковой технологии передела высокофосфористых чугунов на сталь марки СтЗсп в 350-т кислородных конвертерах комбината "Азовсталь"/Харлашин П.С., Носоченко О.В., Кирюшкин Ю.И. и др. // Проблемы повышения качества металлопродукции по основным переделам черн. металлургии: Тез. докл. Всес.науч.-техн. конф. - М., 1989. - С. 38-39.
29. Харлашин П.С. Исследование физико-химических свойств $Fe-As$, $Fe-As-C$, $Fe-As-C-S-P$ расплавов и поведение мышьяка в процессах производства стали // Современные технологии для производства и разлива стали. - Варна.-Болгария. - 1989. - С. 289-302.
30. Харлашин П.С. Физико-химические свойства железомышьяковистых расплавов и поведение мышьяка в процессах выплавки стали // Создание и совершенствование энергосберегающих технологий в пирометаллургии: Тез. докл. науч.-техн. конф. - Караганда. - 1988. - С. 80-81.
31. Харлашин П.С. Комплексное определение поверхностных и межфазных свойств расплавов // Тез. докл. регион. науч.-

- техн. конф. - Мариуполь. 1992. - Т. I. - С. 21.
32. Харлашин П.С. Межфазные взаимодействия на границе оксидных сплавов с жидким железом и расплавами
// Создание и совершенствование энергосберегающих технологий в пирометаллургии: Тез. докл. науч.-техн. конф. - Караганда, 1988. - Ч. II. - С. 79-80.
 33. Разработка рациональной технологии раскисления конвертерной стали, полученной из высокофосфористого чугуна /Харлашин П.С., Сахно В.А., Згурьев И.И., Ганошенко В.А. // Эффективность производства и применения новых модификаторов, раскислителей и лигатур в металлургии и машиностроении: Тез. докл. Всес. науч.-техн. конф. - М., 1988. - С. 36-37.
 34. Харлашин П.С., Молонов Г.Д. Некоторые вопросы теоретического и экспериментального исследования взаимодействия мышьяка с элементами периодической таблицы Д.И. Менделеева/ Жданов. металлург. ин-т. - Жданов, 1985. - 55 с.-Деп. в ВИНТИ 18.09.1985, № 2230.
 35. Модифицирование низколегированной стали, полученной из высокофосфористых мышьяк содержащих чугунов, натрием и его соединениями /Харлашин П.С., Сахно В.А., Згурьев И.И., Гнедаш А.В. //Эффективность производства и применение новых модификаторов, раскислителей и лигатур в металлургии и машиностроении: Тез. докл. Всес. науч.-техн. конф.- М., 1988. - С. 52.
 36. Харлашин П.С., Торлов И.А., Бакланский В.М. Разработка рациональной технологии раскисления стали, содержащей мышьяк //Тез. докл. регион. науч.-техн. конф.- Мариуполь, 1992. - Т. I. - С. 22.
 37. *Harlashin P. Study the physical-chemical properties of Fe-As, Fe-As-C, Fe-As-C-S-P melts and arsenic behavior at steelmaking processes // Modern technologies for making and casting of steel: thourth national scientific-technical conference. - Varna. - Bulgaria, 1989. - P. 15-16.*
 38. Харлашин П.С., Плискановский А.С., Згурьев И.И. Передел фосфористого чугуна в кислородном конвертере комбината "Азовсталь" на низколегированную сталь //Теория и прак-

- тика кислородно-конвертерных процессов: Тез. докл. VII Всес. науч.-техн. конф. - Днепропетровск, 1987. - С. 159-160.
39. Выплавка рельсовой стали из фосфористого мышьяксо-держащего чугуна в 350-тонном конвертере / Харлашин П.С. и др. // Тез. докл. регион. науч.-техн. конф. - Мариуполь, 1992. - Т. I. - С. 29.
40. Харлашин П.С., Згурьев И.И., Носоченко О.В. Технология переработки высокофосфористых чугунов, полученных из керченских руд, в 350-т кислородных конвертерах с верхней продувкой и использованием кусковой извести // Теория и практика кислородно-конвертерных процессов: Тез. докл. VII Всес. науч.-техн. конф. - Днепропетровск, 1987. - С. 160-161.
41. Харлашин П.С. К вопросу межфазных взаимодействий на границе оксидных сплавов с жидким железом и расплавами $Fe-As-C-Mn-Si-S-P$ // Поверхностные свойства расплавов и твердых тел на различных границах раздела и применение в металловедении. - Киржач, 1986. - С. 58-59.
42. Харлашин П.С. Некоторые закономерности окисляемости элементов в сталеплавильной ванне // Тез. докл. регион. науч.-техн. конф. - Мариуполь, 1992. - Т. I. - С. 17.
43. Харлашин П.С., Згурьев И.И., Носоченко О.В. Кинетика дефосфорации кислородно-конвертерной ванны при переработке высокофосфористого чугуна с содержанием фосфора более 1 %, верхней продувке и использовании кусковой извести // Тез. докл. IV Всес. конф. по тепло- и массообменным процессам в ваннах сталеплавильных агрегатов. - Жданов, 1986. - С. 156.
44. Харлашин П.С. Адгезия $Fe-As$, $Fe-As-C$ и $Fe-As-C-P-S$ расплавов к оксидным соединениям бинарной системы $Al_2O_3-SiO_2$ // Тез. докл. IV Всес. конф. по тепло- и массообменным процессам в ваннах сталеплавильных агрегатов. - Жданов, 1986. - С. 153.
45. Харлашин П.С., Молонов Г.Д., Кирюшкин Ю.И. К вопросу определения лимитирующей стадии процесса испарения мышьяка при вакуумировании $Fe-As$ расплавов // Тез. докл. IV Всес. конф. по тепло- и массообменным процессам в ваннах сталеплавильных агрегатов. - Жданов, 1986. - С. 91.
46. Харлашин П.С., Молонов Г.Д., Кирюшкин Ю.И. Теоретические

- и экспериментальные исследования испарения мышьяка при вакуумировании из *Fe-As* и *Fe-As-C* расплавов // Тез. докл. IV Всес. конф. по тепло- и массообменным процессам в ваннах сталеплавильных агрегатов. - Жданов, 1986. - С. 92.
47. Некоторые особенности поведения мышьяка при рафинировании железоуглеродистых расплавов / Молонов Г.Д., Харлашин П.С., Кириленко А.И., Шевелев П.Т. // Физ.-хим. основы производства стали. - М., 1979. - Ч. I. - 61 с.
 48. Молонов Г.Д., Харлашин П.С. Некоторые особенности дезарсенации металлических расплавов на основе железа // Физ. хим. основы производства стали. - М., 1979. - Ч. II. - С. 153-154.
 49. Харлашин П.С., Молонов Г.Д. О некоторых кинетических особенностях испарения мышьяка из железомышьяковистых расплавов при вакуумировании // Тепло- и массообмен в ваннах сталеплавильных агрегатов: Сб. науч. тр. - М., 1979. - № 120. - С. 118-120.
 50. Харлашин П.С., Кирюшкин Ю.И. Кинетика испарения мышьяка при вакуумировании ферромышьяковистых расплавов // Изв. АН СССР, Металлы. - 1987. - № 4. - С. 31-35.
 51. Харлашин П.С., Дорожкин Г.К., Хаджинов А.С. Влияние мышьяка на механические свойства низколегированных сталей высокой степени прочности // Теория и технология производства толстого листа: Сб. науч. тр. - М.: Металлургия, 1986. - С. 118-120.
 52. Харлашин П.С., Рассказова Е.Г. Исследование коррозионной стойкости низколегированной мышьяксодержащей стали в условиях промышленной атмосферы // Тез. докл. регион. науч.-техн. конф. - Мариуполь, 1992. - Т. I. - С. 26.
 53. Харлашин П.С., Молонов Г.Д., Кирюшкин Ю.И. Термодинамические характеристики мышьяка в железомышьяковистых расплавах // Журнал физ. химии. - 1983. - Т. 57, № 8. - С. 1901-1905.
 54. Харлашин П.С., Молонов Г.Д. Влияние мышьяка на поверхностные свойства железа // Физика поверхностных явлений в расплавах. - Ч. 2. - Грозный, 1978. - С. 60-65.
 55. Молонов Г.Д., Харлашин П.С. Физико-химические основы удаления мышьяка из расплавов на основе железа // Журнал

- физ. химии. - 1978. - Т. 51, № 2. - С. 486-487.
56. Молонов Г.Д., Харлашин П.С. Измерение парциальных давлений пара компонентов двойной системы железо-мышьяк // Журнал физ. химии. - 1978. - Т. 52, № 3. - С. 477.
57. Молонов Г.Д., Харлашин П.С. Влияние мышьяка на плотность и поверхностные свойства железа. Сообщ. I. Методика // Журнал физ. химии. - 1978. - Т. 52, № 3. - С. 802.
58. Молонов Г.Д., Харлашин П.С. Влияние мышьяка на плотность и поверхностные свойства железа. Сообщ. II. // Журнал физ. химии. - 1978. - Т. 52, № 3. - С. 803.
59. Молонов Г.Д., Харлашин П.С. Поверхностная активность мышьяка в железо-мышьяковистых расплавах // Изв. вузов. Черн. металлургия. - 1977. - № 3. - С. 14-18.
60. Харлашин П.С., Молонов Г.Д. Плотность и свободная поверхностная энергия расплавов $Fe-As$ // Изв. АН СССР. Металлы. - 1977. - № 3. - С. 83-88.
61. А.с. 587358 СССР, МКИ ОI I/10. Устройство для отбора проб жидкого металла / Молонов Г.Д., Харлашин П.С. - 2337662 /25-26; Заявлено 24.03.76; Оpubл. 17.01.78; Бюл. № 1.
62. А.с. 608839 СССР, МКИ С2 IC5/56. Устройство для вакуумирования жидкого металла / Молонов Г.Д., Шокул А.А., Харлашин П.С. и др. - 2443483/22-02; Заявлено 17.01.77; Оpubл. 30.05.78; Бюл. № 20.
63. А.с. 1002909 СССР, МКИ ОI I3/02. Способ измерения межфазного натяжения на границе металл - шлак - газ / Харлашин П.С., Молонов Г.Д., Хаджинов А.С. и др. - 3363623/18-25; Заявлено 17.09.81; Оpubл. 07.03.83; Бюл. № 9.
64. А.с. 783627 СССР, МКИ ОI I/10. Устройство для отбора проб жидкого металла / Кузнецов А.Ф., Балакин В.В., Олесеюк И.Б., Харлашин П.С., Кравченко В.В. - 2634264/25-26; Заявлено 26.06.78; Оpubл. 30.11.80; Бюл. № 44.
65. А.с. 1744594 СССР, МКИ ОI I3/02. Установка для определения плотности, поверхностного натяжения и краевого угла смачивания расплавленного материала / Харлашин П.С. - 4754055/25; Заявлено 31.10.89; Оpubл. 30.06.92; Бюл. № 24.
66. А.с. 1749295 СССР, МКИ С22С38/14. Сталь / Харлашин П.С., Сахно В.А., Носоченко О.В. - 4870305/02; Заявлено 13.08.90; Оpubл. 23.07.92; Бюл. № 27.

67. А.с. I77269I СССР, МКИ ОI I3/02. Способ определения поверхностных свойств расплавов и устройство для его осуществления / Харлашин П.С. - 4857334/25; Заявлено I3.08.90; Опубл. 30.I0.92; Бюл. № 40.
68. А.с. I778629 СССР, МКИ ОI I3/00. Способ определения коэффициентов диффузии в расплавах и устройство для его осуществления / Харлашин П.С. - 4884962/25; Заявлено 09.I0.90; Опубл. 30.II.92; Бюл. № 44.
69. Заявка № 4934944 СНГ, МКИ ОI I/I0. Способ отбора проб расплава и устройство для отбора проб из расплава /Харлашин П.С., Козмириди К.Х., Романов О.И. и др. - Заявлено I2.05.9I (Положит. решение от 28.I0.93 о выдаче патента Российской Федерации).

Материалы диссертации доложены и обсуждены на VII Всесоюзной конференции по поверхностным явлениям в расплавах (Грозный, 1976); II, III, IV, Всесоюзных конференциях по тепло- и массообменным процессам в ваннах сталеплавильных агрегатов (Мариуполь, 1976, 1982, 1986, 1991); VIII Всесоюзной конференции по физико-химическим основам производства стали (Москва, 1977); X Всесоюзной конференции по поверхностным свойствам расплавов и твердых тел на различных границах раздела и применение в металловедении (Киржач, 1986); VII Всесоюзной конференции по теории и практике кислородно-конвертерных процессов (Днепропетровск, 1987); Всесоюзной научно-технической конференции "Эффективность производства и применение новых модификаторов, раскислителей и лигатур в металлургии и машиностроении (Челябинск, 1988); Научно-технической конференции "Создание и совершенствование энергосберегающих технологий в пирометаллургии (Караганда, 1988); Четвертой национальной научно-технической конференции с международным участием по проблемам сталеплавильного производства на тему: "Современные технологии для производства и разлива стали" (Варна - Болгария, 1989); Всесоюзной научно-технической конференции "Проблемы повышения качества металлопродукции по основным переделам черной металлургии" (Днепропетровск, 1989); Всесоюзной научно-технической конференции, посвященной 60-летию ВНИИМТ "Теплотехническое обеспечение технологических процессов металлургии" (Свердловск, 1990); VII Всесоюзной науч-

ной конференции "Современные проблемы электрометаллургии стали" (Челябинск, 1990); X Всесоюзной конференции по физико-химическим основам металлургических процессов (Москва, 1991); I Конгресс сталеплавильщиков (Москва, 12-15 октября 1992); I, II региональной научно-технической конференции (Мариуполь, 1992, 1993); Всеукраинской научно-практической конференции "Теория и практика решений экологических проблем в горнодобывающей и металлургической промышленности (Днепропетровск, 1993).



Подп. в печать 5.07.94. Формат 60x84^I/₁₆. Бумага оберточная.
Офсетная печать. Усл. печ. л. 1,86. Усл. кр.-отт. 2,09.
Уч.-изд. л. 2,07. Тираж 100 экз. Зак.
Бесплатно.

Донецкий государственный технический университет,
340000, Донецк, ул. Артема, 58.

ДМПШ, 340050, Донецк, ул. Артема, 96.

US 8649

AB 30.810

AB 30.810