

62.78
Д 797

Р С Ф С Р

Министерство высшего и среднего специального
образования

ЧЕЛЯБИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ

Инженер А. С. Дубровин

ТЕПЛОВЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ
МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Автореферат
диссертации на соискание
ученой степени кандидата
технических наук

Челябинск, 1965 г.

ЧПИ

Работа выполнена в Челябинском научно-исследовательском институте металлургии, на Ключевском заводе ферросплавов и Челябинском электрометаллургическом комбинате.

В В Е Д Е Н И Е

Металлотермическими методами производится значительная часть специальных ферросплавов, лигатур и технически чистых металлов. Ряд производственных процессов основан на их самопроизвольном протекании после возбуждения реакции в смеси из порошкообразных окислов и металлов - восстановителей и осуществляется методами внепечной металлургии. Получает распространение легирование стали в ковше экзотермическими составами из смесей окислов с восстановителями или более сложных смесей с измельченными ферросплавами. Металлотермические методы нашли применение в терmitной сварке, изготовлении экзотермических прибылей в литейном деле и других областях техники.

Механизм и тепловые условия протекания металлотермических процессов изучены недостаточно. Несмотря на благоприятные термодинамические условия степень восстановления элементов из окислов в ряде случаев низка.

Неизученность тепловых и кинетических свойств металлотермических составов ограничивает их применение в технике, затрудняет внедрение производства новых видов ферросплавов и лигатур. Недостаточное знание факторов, определяющих скорость и полноту реакций, затрудняет регулирование процессов и получение стабильных результатов.

Рассмотрение металлотермических процессов без одновременного учета как тепловых, так и кинетических условий протекания реакций неоднократно приводило к выводам, опровергаемым практикой.

Целью настоящей работы было выявление условий наиболее полного восстановления различных окислов металлами. Изучали влияние на скорость и полноту реакций добавки флюсов, крупности реагентов, плотности составов и давления газов. Поскольку результаты металлотермических процессов зависят от тепловых условий их протекания, значительное внимание уделено уточнению производственных методов температурно-тепловых расчетов.

Объектом изучения были внепечные процессы получения хрома, феррониобия и ферромолибдена, а также легирование стали экзотермическими составами. Исследование различных процессов позволило выявить наряду с их индивидуальными особенностями ряд общих закономерностей металлотермического восстановления.

I. ТЕПЛОВЫЕ УСЛОВИЯ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.

I. Уточнение тепловых расчетов

В.А.Боголюбовым представлена эмпирическая зависимость температуры (t_{pr}) от удельной теплоты процесса - δH ккал/кг. Однако, величина средней теплоемкости I кг продуктов реакции, входящая в тепловой коэффициент, связывающий температуру с удельной теплотой, непостоянна.

Учитывая близость атомных теплоемкостей, нами предложено в тепловой коэффициент ввести теплоемкость, отнесенную к грамматому элементов шихты.

$$\text{Тогда, } t_{pr} = K' \frac{Q}{n} = K' \cdot \delta H' \quad (I)$$

где $\delta H'$ - грамматомная теплота процесса,
кал/граммом.

K' - тепловой коэффициент, учитывающий среднюю теплоемкость, теплоту плавления продуктов реакции и тепловые потери в окружающее пространство.

Q - сумма тепла, выделяющегося при восстановлении окислов и физического тепла при подогреве шихты.

n - число грамматомов элементов шихты.

Для экспериментальных данных В.А.Боголюбова нами получено уравнение при выражении $\delta H'$ в килокалориях:

$$t_{np} = 1150 + 450 \cdot \delta H' \quad ^\circ\text{C} \quad (2)$$

или при выражении $\delta H'$ в килоджоулях:

$$t_{np} = 1150 + 10,74 \cdot \delta H' \quad ^\circ\text{C} \quad (2a)$$

позволяющее достаточно точно рассчитывать температуру различных процессов.

Характеристикой теплового режима внепечной плавки является ее средняя температура, рассчитываемая как среднее арифметическое температуры в момент окончания плавки (T_k) и максимальной (калориметрической) температуры (T_m). Последнюю предложено рассчитывать из уравнения теплового баланса процесса при условии отсутствия тепловых потерь, испарения продуктов реакции и допущении, что теплоемкость жидких расплавов не изменяется с ростом температуры.

Для реакции $Me' O + Me'' = Me'' O + Me'$ (3)

$$T_m = \frac{Q - Q' + C_{Me'} \cdot T_{пл, Me'} + C_{Me''} \cdot T_{пл, Me''}}{C_{Me'} + C_{Me''}}, \% \quad (4)$$

где Q' - сумма изменений теплосодержания продуктов реакции от 298% до температуры их плавления ($T_{пл}$), и теплот плавления и превращения;

$C_{\text{рмс'}}$ и $C_{\text{рмс''}}$ теплоемкости расплавленных металлов и шлака. Тепловые потери для плавки с теплотворностью $\delta H'$ приблизительно можно расчитать по соотношению:

$$\Delta Q_{\text{пот}} = \frac{(T_m - T_k) \cdot \bar{C}_m}{\delta H' \cdot 10} \% \quad (5)$$

где \bar{C}_m - средняя теплоемкость I г.атома элементов продуктов плавки в интервале температур $T_m - T_k$.

2. Измерение теплот производственных процессов.

Для измерений использован водяной изотермический калориметр, аналогичный описанному В.А.Боголюбовым, отличающийся лишь большей емкостью (100 литров воды). Термическое значение калориметра - 107,4 ± 0,3 ккал/градус (449,70 ± 1,26 кдж/градус).

а) Выплавка ферромолибдена. Проведено раздельное и совместное восстановление чистых окислов железа и молибдена кремнием и алюминием при количестве восстановителей 85-100% от теоретически необходимого. При различном количестве и соотношении алюминия и кремния в шихте содержание Al_2O_3 в шлаках изменялось от 10,6 до 16,8%, FeO - от 11,95 до 36,1%, SiO_2 - от 43,23 до 68,5%. В зависимости от состава шихты суммарное тепловыделение составляло 270-380 ккал (1130-1590 кдж). Величину теплоты образования SiO_2 (стекло) принимали равной 215,94 ккал/моль (904,097 кдж/моль) (по данным Уайса и др.).

Поскольку шлаки от силикотермической выплавки ферромолибдена полностью стекловидны, теплоту образования кристаллических соединений в шлаке не учитывали. Незначительное (менее 1%) отличие опытных данных от расчетных при разном содержании в шлаках FeO , Al_2O_3 , и SiO_2 , свидетельствова-

ло о правильности метода расчета. Если допустить образование в шлаках кристаллических соединений, то измеренная в различных опытах теплота должна на 8-15% превышать расчетную.

Близкие значения рассчитанных и измеренных теплот получены также в опытах на шихте, применяемой при промышленной выплавке ферромолибдена.

б) Выплавка хрома. Для исследования выбрана шихта, близкая по составу к промышленной. При содержании в металле менее 1% алюминия расчетное количество тепла отличается от измеренного не более, чем на 0,5%, если учесть образование в сплаве C_2N и принять, что в шлаке не образуется низших окислов хрома и весь активный кислород нитриевой селитры взаимодействует с алюминием. Грамматомная теплота алюминотермической выплавки хрома по калориметрическим данным равна 20,7-20,9 ккал/г.атом (86,7-87,5 кДж/г.атом). Однако, расчеты теплоты процесса по результатам калориметрических опытов имеют некоторую погрешность, связанную с образованием в жидким шлаке низших окислов хрома, предотвратить распад которых не удается. В шлаках от выплавки металлического хрома обнаружены металлические включения булавочной или дендритовидной формы, закономерное распределение которых вдоль кристаллографических направлений вмещающих минералов (корунда и щелочного β -глиноzemа) и ряд других признаков, свидетельствуют об их возникновении при остывании и кристаллизации шлаков.

Пробы шлаков опытных и промышленных плавок обрабатывали в 10% растворе соляной кислоты и определяли в растворимой части хром, в нерастворимой — C_2O_3 . В центральных участках шлаков с небольшим количеством запутавшихся корольков соотношение

$Cr: Cr_2O_3$ соответствует распаду CrO . При допущении, что окислы хрома присутствуют в жидким шлаке в виде CrO , использование алюминия при выплавке хрома близко к 100%.

в) Выплавка феррониобия. Изучалось тепловыделение в шихте подобной промышленной. При составе металла близком к стандартному измеренная теплота оказалась выше расчетной по принятым методикам на 7-8%. Грамматомная теплота процесса близка к 22 ккал/г.атом (92,II кдж/г.атом).

3. Температура промышленных процессов.

Измерения вели вольфрам-молибденовой термопарой, применивая наконечники из алунда, двуокиси циркония или молибдена.

а) Выплавка ферромолибдена. Проведено измерение температуры ряда промышленных плавок, отличающихся одновременно величинами грамматомной теплоты (от 18,0 до 19,25 ккал/г.атом т.е. от 75,36 до 80,59 кдж/г.атом) и продолжительностью (от 5 до 50 минут). При обработке результатов измерений получено эмпирическое уравнение, связывающее температуру в момент окончания плавки с теплотой и временем процесса. В зависимости от времени и грамматомной теплоты температура окончания промышленных плавок колеблется в пределах $1700-2000^{\circ}C$ при скорости остывания шлака 5-10 град/мин.

б) Выплавка хрома. Температура промышленных плавок с закрытым колошником при изменении продолжительности плавок от 15 до 30 мин снижается с 2200 до $2150^{\circ}C$. частичное раскрытие колошника и перерывы в ведении плавок вызывают снижение температуры на $50-100^{\circ}$. Из отношения тепла, необходимого для подогрева металла и шлака от T_k до T_m , к теплу, выделившему-

ся в течении плавки, потери тепла составляют 8-15% от всего его количества, возрастаая с продолжительностью процесса.

в) Выплавка феррониобия. Через 10-12 минут после окончания внепечного промышленного процесса температура равна 2000°C . Экстраполяцией температуры шлака во время его остывания и непосредственными измерениями определена температура окончания плавок, продолжающихся 6-8 минут - $2200-2250^{\circ}\text{C}$. Тепловые потери за время плавки достигают 10-12% от всего тепла.

4. Использование полученных данных

Измерения температуры показали необходимость учета времени и масштаба плавок. Обычно температура промышленных процессов несколько превышает полученную по формуле 2, поскольку последняя выведена для плавок значительно меньшего масштаба и соответствует повышенным потерям тепла. Тем не менее, расчеты по формуле 2, основанной на данных о реальном процессе, оказываются необходимыми в опытных условиях при разработке технологии новых ферросплавов и лигатур и в настоящее время используются в практике. Учет времени процесса позволяет анализировать результаты плавок. Так, остаточное содержание молибдена в шлаках от выплавки ферромолибдена существенно определяется средней температурой процесса. Низкое содержание молибдена в шлаках (менее 0,2%) обеспечивается при постоянных тепловых условиях плавок и средней температуре $1850-1950^{\circ}\text{C}$.

Анализ тепловых условий алюминотермических процессов позволил установить, что оптимальная температура обычно на $150-200^{\circ}$ выше температуры плавления наиболее тугоплавкого из продуктов реакции металла или шлака.

Для получения высоких стабильных результатов металлотермических процессов необходимо обеспечить оптимальные кинетические условия реакции. В главе II рассмотрены некоторые факторы, определяющие скорость и полноту реакций.

II. СКОРОСТЬ И ПЛНОТА МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

I. Распространение металлотермической реакции

по шихте.

Из рассмотрения уравнений теплообмена в реагирующем слое вытекает, что на скорость распространения реакции в шихте кроме тепловыделения влияют теплопроводность шихты, теплоемкость материалов и температура начала реакции. Последние, в свою очередь, влияют на скорость химических реакций, поскольку при их изменении средняя температура в зоне горения, а также количество веществ, прореагировавших в определенном интервале температур, будут меняться.

2. Исследование механизма реакций

Температура начала реакции (наименьшая температура нагрева состава для его возгорания) соответствует определенному уровню скорости реакций и в значительной мере зависит от условий опытов. Ее определение позволяет сравнить свойства составов и выяснить некоторые стороны механизма реакций. Для определения температуры начала реакции в пространство с заданной температурой помещали брикет шихты диаметром 10 мм и высотой 15 мм. Если брикет не загорался в течение 10 минут, температуру опыта повышали и испытанию подвергали новые брикеты. Часть опытов проведена в атмосфере азота. Температура возго-

рания брикетов с магнием и окислами снижается с уменьшением прочности окислов и составляет в случае Cr_2O_3 - 540° , Fe_2O_3 - 510° , BaO_2 - 395° , $NaNO_3$ - 425° , $KClO_3$ - 330° С. Температура возгорания стехиометрических смесей полидисперсного алюминиевого порошка крупностью менее 1,0 мм с окислами оказалось равной: для Fe_2O_3 - $1050-1070^\circ$, Cr_2O_3 - $1030-1060^\circ$, BaO_2 - 610° , $NaNO_3$ - $810-850^\circ$, $KClO_3$ - 790° С.

На воздухе смесь окси хрома с алюминием не удается зажечь при 1100° . Добавка 50% CaF_2 (от веса восстановителя) снижает температуру возгорания до 820° , MgF_2 - до 750° , NaF до $600-650^\circ$, $NaCe$ до $800-850^\circ$, CaO - до 930° С.

Температура возгорания смесей алюминия с окислами снижается по мере измельчения алюминия, но повышается при увеличении его окисленности.

Температуры начала реакции не превышают температур плавления флюсов, что свидетельствует о взаимодействии твердых добавок с окисной пленкой на алюминии, приводящем к ее разрушению и создающем условия для контакта реагентов.

Скорость подъема температуры в смеси после начала реакции (по показаниям термопары в нагреваемой смеси) оказалась тем больше, чем выше величина обобщенных моментов (отношений заряда к радиусу) катионов или анионов примененных хлоридов и фторидов щелочных и щелочноземельных металлов; влияние добавок возрастает в следующем порядке:

KCe , $NaCe$, $BaCe_2$, $CaCe_2$, $MgCe_2$, CaF_2 , MgF_2 .

В других опытах (в вакууме или атмосфере азота) в печь вводили алундовую трубку с азпрессованным в окись хрома шариком алюминия весом около 0,045 г. При температуре от 800

до 1300° и разной продолжительности нагрева установлено, что начало реакции сопровождается миграцией алюминия из занимаемого им объема, а также растворением хрома в уменьшающемся алюминиевом шарике. Быстрое проникновение алюминия в порошок окислов обясняено смачиванием и капиллярным поднятием.

Скорость миграции алюминия возрастала с повышением температуры, а также при добавлении к окиси хрома CaF_2 или MgF_2 , улучшающих смачивание окислов. Улучшение смачивания возможно при изменении поверхностной энергии межфазовых границ в системе жидкий алюминий-окислы-газовая фаза.

Микроскопическим изучением брикетов различного состава, извлеченных из реагирующих смесей, установлено, что взаимодействие частиц порошков алюминия и кремния с окисью хрома и некоторыми другими окислами также сопровождается миграцией жидкого восстановителя и растворением восстановленных элементов.

В металлотермическом процессе взаимодействие жидкого восстановителя с твердыми окислами должно быть тем заметнее, чем больше разница в температурах плавления окислов и продуктов реакций с одной стороны и восстановителя с другой.

По расплавлении продуктов реакции и окислов образуются капли сплава и реагирующая поверхность сокращается. В зависимости от скорости реакции, продолжительности взаимодействия жидкого восстановителя с твердыми окислами, крупности компонентов и других факторов образуются металлические частицы различного размера и состава. Неправильное подобрание соотношения крупности зерен реагентов может явиться причиной недоиспользования и повышенного содержания восстановителя.

в слитке металла. Особенно велика зависимость показателей процесса от крупности реагентов для плавок с верхним запалом, когда условия рафинировки капель от восстановителя ухудшаются вследствие их быстрой коагуляции.

3. Факторы, определяющие скорость и полноту металлотермических реакций

Исследование вели в условиях, близких к способам либо верхнего, либо нижнего запала. В лабораторных опытах скорость процесса измерялась по времени распространения реакции между термопарами, установленными в отверстиях стальных цилиндров диаметром 50–60 мм. Для крупнолабораторных и промышленных плавок скорость процесса определялась по времени от зажигания запальной смеси до окончания процесса.

а) Влияние флюсов. Добавки в шихту MgF_2 и CaF_2 интенсифицируют многие металлотермические процессы. Менее эффективны NaF , CaO , $NaCl$. В отдельных случаях (особенно при повышенной окисленности восстановителя) введением 15–20% (от веса восстановителя) MgF_2 или CaF_2 достигается повышение скорости в 1,5–2,0 раза. Ускорению за счет добавки флюса – активатора противостоит снижение температуры процесса. Следствием этого являются максимумы на кривых "количество добавки – скорость распространения фронта реакции". С измельчением добавки максимальный эффект ускорения наблюдается при меньшем ее количестве. Флюсы интенсифицируют реакции, разрушая окисную пленку на алюминии и изменения межфазное натяжение на границе жидкий восстановитель – окислы. Для тугоплавких окислов влияние флюсов подобно измельчению восстановителя, поскольку при миграции алюминия или кремния возрастает поверхность контакта реагентов. Об увеличении полноты реакций сви-

дательствует пониженное содержание восстановителей в получаемом металле.

б) Роль внешнего давления. Известно ускорение металлотермических процессов с повышением давления нейтральных газов, обясняемое либо адсорбцией восстановителя на поверхности окислов, либо увеличением концентрации кислорода у поверхности реагентов.

В герметичном реакторе нами проведены опыты в вакууме или при избыточном давлении (до 5 бар), изучено влияние давления на скорость горения ряда шихт. Одна шихта состояла из 1 кг окиси хрома и 0,355 кг алюминия, во вторую и третью добавлялось соответственно 25 и 90% (от веса восстановителя) порошка плавикового шпата. Давление в реакторе создавалось наполнением его азотом. При повышении давления скорость возрастает, а затем начинает снижаться. При одинаковой крупности алюминий максимумы скорости для низкотемпературных составов наблюдаются при меньших давлениях. С укрупнением алюминия скорость падает, а максимумы скорости также сдвигаются в сторону низких давлений. С повышением плотности изученных составов с 1,6 до 2,0 г/см³ наблюдается возрастание скорости горения причем в вакууме ускорение больше. Полученные результаты можно обяснить при рассмотрении факторов, определяющих тепловыделение и теплопередачу в смесях.

Теплопроводность дисперсных смесей является промежуточной величиной между теплопроводностью основных материалов и воздуха, заполняющего пространство между частицами. Известно, что теплопередача в дисперсных средах затрудняется с увеличением общей пористости, уменьшением размера пор, при разреже-

нии и т.д. Шихта металлотермических процессов состоит из дисперсных компонентов и обычно обладает весьма высокой пористостью (50-70%) при малых размерах воздушных промежутков. Изменения в теплопроводности шихты должны сказываться на скорости распространения реакций. Низкая теплопроводность (при разрыхлении шихты, при ведении процесса в вакууме и т.д.) может привести к замедлению прогрева "холодных" слоев шихты и распространения реакции. С повышением теплопроводности скорость будет возрастать. Однако существует значение теплопроводности, выше которого - вследствие повышения затрат тепла на подогрев нереагирующих слоев - процесс замедляется; уменьшается доля смеси, взаимодействующая при высоких температурах, что в свою очередь, способствует замедлению процесса. Подтверждением роли теплопередачи в металлотермических процессах явилось различие в скоростях некоторых процессов при использовании газов, обладающих различной теплопроводностью. Для шихты из окиси хрома и тонкого порошка алюминия скорость горения в атмосфере гелия на 10-20% выше, чем в среде менее теплопроводящего газа-аргона. При плавках хрома и ферромолибдена в вакууме снижается скорость процесса, что может быть причиной ухудшения производственных показателей. С повышением давления сокращается испарение элементов, возрастает скорость процесса. Проведение плавок в вакууме или атмосфере аргона или гелия позволяет снизить в хроме содержание азота до 0,005-0,01%, против 0,05-0,08% при выплавке на воздухе.

в) Роль крупности компонентов шихты.

При размере зерен окислов, меньшем размера зерен восстановителя, скорость проплавления металлотермической шихты в

широком интервале крупности восстановителя пропорциональна его поверхности; с измельчением алюминия или кремния увеличивается полнота реакций и снижается содержание восстановителя в полученном металле.

Поскольку в этом случае процесс лимитируется размером зерен восстановителя, степень дальнейшего измельчения окислов мало влияет на скорость химических реакций. В то время, по мере измельчения реагентов, ^{же} ухудшаются условия теплопередачи (из-за уменьшения размера воздушных промежутков и увеличения общей пористости шихты), что способствует замедлению процесса и ухудшению его показателей.

Если размер зерен окислов велик в сравнении с зернами восстановителя, то скорость реакций лимитируется величиной зерен окислов и измельчение алюминия мало эффективно.

Для выбранной крупности зерен окислов максимальное извлечение элементов в слиток и высокая скорость процесса наблюдаются при величинах зерен окислов и восстановителей, соответствующих соотношению масс этих частиц, близкому к стехиометрическому по реакциям полного восстановления элементов из окислов. Извлечение элементов выше в случае тонкоизмельченных окислов при соответствующем измельчении восстановителей.

Соотношение крупностей компонентов шихты в производственных процессах часто далеки от оптимального, что обуславливает заниженные показатели. В ряде случаев доизмельчение компонентов шихты способствует ускорению процесса и улучшению тепловых условий выплавки. При способе верхнего запала доизмельчение концентратов, применяемых для выплавки ферро-

ниобия или ферромолибдена, приводит даже в лабораторных опытах к повышению извлечения элементов в слиток на 2-3% по сравнению с результатами промышленной выплавки на компонентах обычной крупности.

Улучшение показателей наблюдалось также при измельчении компонентов шихты для выплавки по способу нижнего запала. В практике часто используются окислы крупностью до 5-10 микрон. Однако при этом нет надобности в подобном измельчении восстановителей, поскольку возрастает вынос шихты отходящими газами. Целесообразность доизмельчения компонентов шихты для металлотермической плавки определяется сопоставлением стоимости дополнительно извлеченного металла, переработки и потерь при измельчении.

4. Влияние уплотнения шихты на скорость и показатели процессов.

При выплавке хрома по способу верхнего запала с увеличением плотности шихты (от 1,35 до 1,6 г/см³) скорость процесса замедляется с 73 до 27 г/см² мин, а затем несколько возрастает. Замедление, наблюдаемое с уплотнением и при выплавке других сплавов, об"ясняется, в частности, затруднением просачивания жидкого металла в нижние слои шихты через ее неплотности. Последующее ускорение обусловлено увеличением контакта реагентов и теплопроводности шихты. При чрезмерной плотности составов тепловые потери реакционной зоны возрастают настолько, что процесс снова замедляется. В сравнительных плавках при уплотнении шихты от 1,1 г/см³ до 2,5 г/см³ содержание алюминия снижается с 0,8-1,3% до 0,1-0,3%. Увеличе-

ние теплопроводности шихты и контакта реагентов способствуют возрастанию роли низкотемпературных стадий реакций, благодаря - ря, чему для уплотненной шихты низкое содержание алюминия в металле обеспечивается и при сравнительно крупных частицах восстановителя в шихте (до 3-5 мм).

При выплавке ферромолибдена уплотнение шихты способствует сокращению выплесков, снижению содержания молибдена в шлаках при низком содержании кремния в сплаве. Применение окускованной шихты при выплавке хрома и феррониобия позволяет увеличить извлечение хрома до 92-93% и ниobia до 93-95% против 88-91%, достигаемых при порошкообразных материалах. К преимуществам выплавки на окускованной шихте следует отнести высокую скорость процесса, обусловленную лучшим контактом реагентов и более высокой теплопроводностью брикетов или окатышей.

При подогреве окатышей и брикетов возможно сокращение либо полное изъятие из шихты термитных добавок. В случае плавки хрома на окатышах без натриевой селитры достигается повышение извлечения при низком содержании азота в сплаве (до 0,02-0,04%). Целесообразно окускование шихты с возможностью более тонкоизмельченными реагентами близкой крупности.

Результаты изучения тепловых и кинетических условий металлотермических процессов были использованы при разработке экзотермических составов для легирования стали в ковше.

III. МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ЛЕГИРОВАНИЯ СТАЛИ В КОВШЕ.

Изучены некоторые закономерности развития реакций в экзотермических легирующих составах. Проведены испытания раз-

личных составов при легировании стали в ковше. Для оптимальных составов усвоение хрома сталью из брикетов экзотермического феррохрома составляет 97-99%, марганца 95-97%. Для составов экзотермического феррохрома установлена зависимость температуры их горения от грамматомной теплоты:

при выражении $\delta H'$ в ккал/г. атом:

$$t_{np} = 680 + 72,5 \cdot \delta H' \text{ } ^\circ\text{C} \quad (6)$$

или при выражении $\delta H'$ в кДж/г.атом:

$$t_{np} = 680 + 17,31 \cdot \delta H' \text{ } ^\circ\text{C} \quad (6a)$$

Грамматомная теплота наиболее распространенных составов экзотермических ферросплавов не превышает 9 ккал/г.атом (37,6 кДж/г.атом).

Для высокого усвоения легирующих элементов необходимо создать оптимальные тепловые и кинетические условия протекания реакций в экзотермических составах. Важнейшим условием является образование в результате горения составов шлаков с температурой плавления ниже температуры легируемой стали. Установлено, что одним из источников потерь легирующих элементов является окисление ферросплавов кислородом окислителей, используемых в экзотермической добавке ($NaNO_3$, $KClO_3$). Так, феррохром в зависимости от крупности его зерен и состава, взаимодействует с селитрой при $500-550^\circ\text{C}$, ферромарганец - при $570-620^\circ\text{C}$. Окисление ферросплавов бертолетовой солью начинается при 300°C . В то же время температура начала реакции восстановителей (алюминия и кремния) с окислителями превышает $750-800^\circ\text{C}$. Развитие реакции окисления ферросплавов нежелательно, так как легирующие элементы теряются в шлаке в виде окислов. Сокращению потерь элементов способствует уменьшение раз-

ности между температурами начала окисления ферросплавов и взаимодействия заданного в шихту горючего с окислителем. Полезны добавки плавикового шпата, снижающие температуру начала реакции алюминия с селитрой до $650\text{--}660^{\circ}\text{C}$. Эффективны добавки активных восстановителей — алюмо-магния, силикоальция, взаимодействующие с окислителем при температуре $300\text{--}500^{\circ}\text{C}$.

Учет тепловых условий развития реакций помогает указать дополнительные возможности сокращения окисления ферросплавов

Высокое усвоение легирующих элементов наблюдается при крупных зернах ферросплавов (до 3 мм). Однако без значительного количества частиц размером менее 1,0–0,5 мм компоненты распределяются в смеси неравномерно, затрудняется окускование составов. При измельчении возрастает поверхность контакта зерен ферросплава с окислителями, что может явиться причиной потери легирующих. В то же время с измельчением зерен снижается теплопроводность смеси, а, следовательно, протяженность зоны горения, что способствует ускорению прогрева горючего до температуры его активации и постепенному уменьшению окисления ферросплавов. Худшее усвоение легирующих получено при промежуточном размере зерен (0,1–1,0 мм). Сократить окисление ферросплавов можно увеличив скорость химических реакций путем тонкого измельчения горючего.

Важной характеристикой экзотермических легирующих составов является скорость их горения. Принимая, что после соприкосновения брикета с жидкой сталью горение начинается по всей его поверхности, время горения брикетов находили из соотношения:

$$\tau = \frac{h \cdot \rho}{2 v_m} \quad (7)$$

где: h - наименьший линейный размер брикета, см;
 ρ - плотность состава, г/см³;
 V_m - массовая скорость горения, г/см²,мин;

Время горения брикетов не должно превышать время разливки стали. Скорость горения можно регулировать крупностью горючего и ферросплавов; значительному ускорению способствуют добавки плавикового шпата, извести и других активирующих веществ.

Результаты данной работы использованы при разработке технологии производства экзотермических феррохрома, ферромарганца, и составов для легирования вольфрамом, обеспечивающих высокое (95-99%) усвоение легирующих элементов при хорошем качестве стали.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ:

1. При анализе металлотермических процессов и выявлении факторов, определяющих их полноту и скорость, необходимо учитывать температуры процесса и начала взаимодействия реагентов, кинетические условия развития реакций и теплофизические свойства шихты в их связи между собой.

2. Показана целесообразность практического применения понятия грамматомной теплоты для расчета температуры различных процессов.

3. В результате калориметрических исследований уточнены методики тепловых расчетов внепечных процессов выплавки ферромолибдена, хрома и феррониобия.

4. Измерены температуры промышленных внепечных процессов выплавки ферромолибдена, хрома и феррониобия; установлена их зависимость от продолжительности плавок.

5. Установлена зависимость температуры начала реакции металла-восстановителя с окислами (по вспышке смесей) от природы реагентов, крупности их зерен, свойств продуктов реакции и окисной пленки на поверхности восстановителя. Снижение температуры начала алюминотермической реакции способствуют добавки солей щелочных и щелочноземельных металлов.

6. Выявлены реальные возможности регулирования скорости и полноты металлотермического восстановления: подбором крупности реагентов, применением флюсов, давлением нейтральных газов и другими мерами.

7. Установлена роль капиллярного проникновения и смачивания жидким восстановителем твердых частиц окислов в металлотермических процессах. Добавки фторидов щелочных и щелочноземельных металлов ускоряют миграцию алюминия (кремния) к зернам окислов.

8. Добавки флюсов — активаторов (MgF_2 , CaF_2 , CaO и др.) способствуют ускорению металлотермических процессов и их полноте.

9. Показана возможность улучшения показателей металлотермических процессов подбором оптимальной крупности реагентов.

10. Скорость распространения реакции по металлотермической шихте для дисперсных реагентов меняется с внешним давлением газов (азота, гелия, аргона), что об'ясняется, в частности, изменением эффективной теплопроводности шихты.

II. При повышенном давлении газов внепечные процессы ускоряются и сокращается испарение и вынос элементов; применение

вакуума или атмосферы инертных газов позволяет получить металл с пониженной газонасыщенностью, в частности, хром, содержащий менее 0,01% азота.

12. Лучшие показатели внепечных процессов достигаются при уплотнении или окусковании шихты из тонкоизмельченных, тщательно усредненных реагентов. На окускованной шихте повышается извлечение хрома с 89 до 93%, ниобия с 90 до 93-95%; при выплавке ферромолибдена на уплотненной шихте снижаются потери молибдена со шлаками и стабилизируются результаты.

13. Показана возможность регулирования скорости и полноты горения экзотермических ферросплавов и легирующих составов изменением их теплотворности, крупностью реагентов, добавками флюсов и другими мерами.

14. Установлено, что при легировании стали экзотермическими ферросплавами одним из источников потерь легирующих элементов является их окисление кислородом непрочных окислителей ($NaNO_3$, $KCeO_3$). Потери могут быть снижены при введении в состав экзотермических ферросплавов флюсов - активаторов или активных восстановителей (силикокальция, алюмомагния и других), способствующих полноте реакции окислителей с заданным горючим.

15. Наиболее высокое усвоение сталью легирующих элементов из экзотермических ферросплавов обеспечивается при крупных, не содержащих пылевидных фракций зернах ферросплавов (сокращение поверхности взаимодействия с окислителем) или, напротив, при достаточно мелких зернах (ускорение взаимодействия горючего с окислителем при пониженной теплопроводности смеси).

16. Оптимальные экзотермические составы для легирования стали в ковше обеспечивают высокое усвоение легирующих

сталью (хрома и марганца соответственно до 99 и 97%, вольфрама - до 95-99%) при равномерном распределении элементов и хорошем качестве получаемой стали.

Диссертация изложена на 134 страницах машинописного текста, содержит 55 рисунков, 28 таблиц, в списке литературы 116 наименований.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО МАТЕРИАЛАМ
ДИССЕРТАЦИИ

1. А.С.Дубровин. О температуре металлотермических процессов, Сб. "Теория и практика металлургии", вып. II, Челябинск, 1960, с.85-91.
2. А.С.Дубровин, Ю.Л.Плинер. Разработка рациональных методов тепловых расчетов для металлотермических процессов. Сталь 1962, № 10, с.918.
3. А.С.Дубровин, Ю.Л.Плинер. Температура внепечного алюминотермического процесса. Известия Сибирского отделения АН СССР, 1962, № 12, с.9-15.
4. Ю.Л.Плинер. А.С.Дубровин. Тепловой расчет алюминотермических шихт, Инф. ЦНИИ ЧМ, сер. 4, № 4, 1965.
5. Ю.Л.Плинер. Е.А.Рубинштейн, А.С.Дубровин. Влияние крупности компонентов на алюминотермический процесс, сб. "Теория и практика металлургии", вып. У, Челябинск, 1963, с.88-94.
6. А.С.Дубровин, Л.Н.Русаков. Низшие окислы в шлаках внепечного алюминотермического процесса. Известия АН СССР, ОТН, Металлургия и горное дело, 1963, № I, с.53-59.

7. Л.Н.Русаков, А.С.Дубровин. О структурных признаках распада низших окислов в шлаках. Доклады АН СССР, 1963, том. I49, № I, с. I07-I10.
8. Л.Н.Русаков, А.С.Дубровин, Ю.Л.Плинер. Особенности распределения хрома в шлаках внепечного алюминотермического процесса. Сб. "Теория и практика металлургии", Челябинск, 1963, вып. VI, 97-105.
9. А.С.Дубровин, Л.Н.Русаков, Ю.Л.Плинер, Г.Ф.Игнатенко. Распределение хрома в шлаках алюминотермической плавки. Сб. Металлотермия, изд-во "Металлургия", № I, 1964.
10. А.С.Дубровин, Л.Н.Русаков, Ю.Л.Плинер. Миграция алюминия и смачивание в процессе алюминотермического восстановления, Известия АН СССР, Металлургия и горное дело, 1964, № 2, с. 51-57.
- II. Ю.Л.Плинер, А.С.Дубровин. О скорости процесса внепечного алюминотермического восстановления. Журнал прикладной химии. 1964, том. XXXVII, вып. 8, с. 1708 -1713.
12. А.С.Дубровин, Э.А.Кнышев, Ю.Л.Плинер. Выплавка феррониобия на брикетированной шихте, сб. "Теория и практика металлургии", Челябинск, 1963, вып. VI, 93-97,
13. А.С.Дубровин, Э.А.Кнышев, Е.К.Федоров, Н.И.Субботин. Выплавка хрома и феррониобия на уплотненной шихте. Сб. Металлотермия, изд-во "Металлургия" № I, 1964.
14. Е.К.Федоров, А.С.Дубровин и др. Окискование шихты для выплавки феррониобия, ЦИН, ЧМ, Сер. 4, инф. 5, 1964, 4 стр.
15. А.С.Дубровин, Е.А.Рубинштейн, Л.Н.Русаков. Кислород и азот в алюминотермическом хроме, Сб. Металлотермия, изд-во "Металлургия" № I, 1964.

- I6. К.Н.Риспель, А.С.Дубровин. Экзотермические составы с хромом и марганцем для легирования сталей в ковше. Сталь, 1963, № 4, с.315-320.
- I7. К.Н.Риспель, А.С.Дубровин. Н.А.Чирков. Легирование стали в ковше экзотермическими ферросплавами, ЦИН ЧМ, сер.5, инф. № 3, М, 1963, 12 с.
- I8. Н.А.Чирков, К.Н.Риспель, А.С.Дубровин. Новые составы для легирования стали вольфрамом в ковше. В кн. "Из опыта легирования стали в ковше". М, 1964, с.3-7, ЦИН ЧМ, сер. 5, инф. 6.

Материалы диссертации докладывались на Всесоюзном отраслевом научно-техническом совещании по технологии и аппаратуре производства хромовых соединений г. Первоуральск, 1964 и на Седьмом Всесоюзном совещании по экспериментальной и технической петрографии, г. Львов, 1964.