

На правах рукописи

ЭОХ

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ СССР

ЧЕЛЯБИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ
ЛЕНИНСКОГО КОМСОМОЛА

Кузнецов Валерий Леонидович

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОГО ХРОМА

Специальность 05.16.02 -

"Металлургия черных металлов"

Автореферат диссертации на
соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск, 1973

ЧЕЛЯБИНСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
БИБЛИОТЕКА

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

Научный руководитель -

кандидат технических наук, старш. научн. сотр. ДУБРОВИН А.С.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор СУЧИЛЬНИКОВ С.И.;

кандидат технических наук, доцент ГУДИМ Ю.А.

Ведущее предприятие -

Ключевский завод ферросплавов.

Автореферат разослан "___" _____ 1973 г.

Защита диссертации состоится "___" _____ 1973 г. в 15 часов, аудитория _____, на заседании Совета по присуждению ученых степеней металлургического факультета Челябинского политехнического института им. Ленинского комсомола (г. Челябинск, 454044, проспект В.И. Ленина, 76, главный корпус).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Совета или прислать отзыв (отзыв присылается в двух экземплярах, заверенных печатью).

Ученый секретарь Совета,
доцент, канд. техн. наук

Гончар

ГОНЧАР В.Н.

Металлический хром является одним из важнейших легирующих при производстве жаропрочных сплавов на основе никеля, кобальта и железа. Благодаря высокой температуре плавления, хорошему сопротивлению окислению, сравнительно низкой плотности хром привлекает внимание и как основа новых композиций, превосходящих по жаропрочности и жаростойкости известные до сих пор.

Большую часть хрома получают алюминотермическим восстановлением его окиси. В меньшем количестве производят электролитический и, эпизодически, силикотермический хром.

Наиболее чистый электролитический рафинированный хром дорог и это сдерживает его применение. Такой хром применяют только в производстве высокохромистых сплавов специального назначения. Недостатком электролитического хрома является также то, что он поставляется в виде тонких пластинок, что приводит к насыщению газами при плавке.

Хром, получаемый металлотермическими способами, поставляется в виде плотных кусков и значительно дешевле электролитического. Работы Г.Ф.Игнатенко, С.И.Лаппо, С.И.Сучильникова, Ю.Л.Плинера, Г.В.Карсанова и других исследователей позволили усовершенствовать технологию производства хрома из его окислов и наметить ряд направлений снижения его себестоимости. Однако металлотермический хром не удовлетворял многих потребителей из-за чрезмерного загрязнения цветными металлами, газами, углеродом и др.

Требования к качеству хрома сформулированы на ряде Всесоюзных совещаний, посвященных производству жаропрочных сплавов, и заключаются в необходимости ограничения содержания цветных металлов (до, %: Zn - 0,005; Pb - 0,0008; Sn - 0,004; As - 0,01; Bi - 0,0005; Sb - 0,008; Cd - 0,001), азота (до 0,05%, а для части продукции до 0,01%), углерода (до 0,010-0,015%), кислорода и неметаллических включений.

Основными задачами настоящей работы явились:

- а) изучение источников поступления вредных примесей в хром, получаемый алюмино- и силикотермическими способами;
- б) сравнение качества различных видов технического хрома;

в) разработка металлургических способов получения хрома с минимальным количеством примесей цветных металлов, газов и углерода.

I. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ХРОМА

I. Снижение содержания цветных металлов

Ограничение примесей цветных металлов в металлургической окиси хрома позволило при разработке ГОСТ 5905-67 "Хром металлический" регламентировать в основных марках — Х00 и Х0 (выпуск которых в настоящее время составляет 90-95% всего объема товарного металла) содержания цинка, свинца, висмута, мышьяка, сурьмы, кадмия и олова.

В результате освоения выплавки хрома из материалов повышенной чистоты основная масса выпускаемого алюминотермического хрома содержит: 0,0003-0,0008% свинца; 0,003-0,006% цинка; менее 0,004% олова и мышьяка; висмут, сурьма и кадмий обычно не обнаруживаются.

Проведенными в герметичном реакторе балансовыми опытами установлено, что источником загрязнения алюминотермического хрома цинком и свинцом является первичный алюминий марок А5-А85. Найдены технологические приемы, позволяющие снижать содержание цинка и свинца путем регулирования температурного режима плавки и внешнего давления. Так, по мере увеличения удельной теплоты процесса с 88 до 96 кдж/г-атом количество цинка в металле снижается с 0,0070 - 0,0075 до 0,0010 - 0,0020%, свинца - с 0,0008 - 0,0009 до 0,0003%. Уменьшение количества цинка в 1,5 - 2,0 раза и свинца в 1,2 - 1,5 раза за счет их испарения происходит также при проведении плавки в герметичном реакторе под разрежением менее $0,1 \cdot 10^5$ н/м².

Силикотермический хром, полученный из окиси хрома с применением кристаллического кремния или безжелезистого силикохрома, вследствие чистоты кремнистых восстановителей содержит значительно меньше свинца (0,0001-0,0003%) и цинка (0,0008-0,0014%).

2. Снижение содержания азота

Содержание азота в основной массе получаемого внепечным

алюминотермическим способом хрома составляет 0,1-0,2%, достигающая иногда 0,3-0,4%. Здесь очевидным источником загрязнения металла азотом является вводимая в шихту натриевая селитра.

Замена натриевой селитры безазотистыми окислителями (бертолетовой солью, калиевым хромпиком и др.) при выплавке хрома "на блок" позволила получить металл с содержанием азота 0,02-0,03%, что удовлетворяет требованиям основных потребителей. Однако при выплавке по современной технологии, предусматривающей слив металла через шлак, происходит прирост содержания азота до 0,05-0,09%. При получении хрома по способу предварительного расплавления части окислов селитры не применяется, но и в этом случае в металле обнаружено до 0,1-0,2% азота.

С целью удовлетворения запросов потребителей и разработки экономичной технологии получения низкоазотистого хрома изучали влияние различных технологических параметров на насыщение металла азотом: количества извести в шихте, температуры процесса, вида восстановителей, окускования шихты, солевых добавок и др.

Для внепечного процесса со сливом металла и шлака и электропечного процесса с предварительным расплавлением части окислов обнаружена возможность существенного регулирования количества азота в металле изменением основности шлака. Так, при плавке хрома в электропечи по мере увеличения количества проплавляемой с окислами извести, приводящего к повышению содержания CaO в шлаках с 10 до 20%, происходит снижение концентрации азота в металле с 0,09-0,11 до 0,04-0,05%; практически вдвое снижается содержание азота в металле внепечных плавов при повышении содержания CaO в шлаках с 5 до 15%. Снижение содержания азота наблюдали также при увеличении навески проплавляемых в электропечи окислов, что сопровождалось повышением температуры процесса. Вместе с тем, замечено, что при содержании CaO в шлаках более 20% количество азота в металле начинает возрастать.

Экспериментальные данные позволяют сделать предположение о распределении азота между шлаковой и металлической фазами.

Это согласуется с литературными данными об увеличении растворимости азота в известково-глиноземистых шлаках с повышением их основности и температуры. Увеличение содержания азота в металле при повышении концентрации CaO в шлаке более 20%, по-видимому, связано с нарастанием поступления азота воздуха в продукты реакции в связи с увеличением азотопроницаемости жидкоподвижных шлаков.

Установлено увеличение перехода азота воздуха в металл при добавках в шихту плавикового шпата и, напротив, уменьшение при добавках хлористого натрия. Действие шпата, по нашему мнению, связано с увеличением абсорбции азота алюминием и продуктами реакции, а противоположное влияние NaCl - с испарением соли, загрудняющим поступление азота воздуха в алюминий и продукты реакции.

Ряд полученных в работе экспериментальных данных подтверждает, что азот попадает в металл из воздуха за счет абсорбции жидкими восстановителями или их промежуточными сплавами с восстанавливаемыми элементами:

а) высокое содержание азота в металле электропечных плавов (до 0,2%) в случае применения в качестве восстановителей алюминия или кремния, обладающих меньшей плотностью, чем расплавы и шлаки, и поэтому некоторое время находящихся в контакте с воздухом;

б) низкое содержание азота в металле (0,05% и менее) в случае применения окискованной шихты, чем уменьшено количество воздуха в зоне реакции;

в) низкое содержание азота в металле при использовании в качестве восстановителей сплавов, обладающих повышенной плотностью (хромосилициевая лигатура, силикохром).

Отсюда следует, что для получения хрома с низким содержанием азота должны быть предусмотрены мероприятия, обеспечивающие минимальный переход азота воздуха во время восстановительного периода плавов и слива металла и одновременно наведенны шлаки, содержащие 15-20% CaO .

Для внепечного получения низкоазотистого хрома рекомендован в качестве окислителя хромат кальция (CaCr_2O_4). Это поз-

волило снизить уровень загрязнения азотом металла, слизаемого через шлак, до 0,04–0,06%. Однако присутствие гидратной влаги в хромате кальция вызвало водородную пористость слитков хрома, что не допускается действующим стандартом на металлический хром. Для устранения пористости при промышленном внедрении производства низкоазотистого хрома в состав шихты введены добавки хлористого натрия (0,5–2,0% от массы шихты), способствующие удалению водорода из шихты и продуктов реакции и, кроме того, позволяющие стабильно получать металл с содержанием 0,03–0,05% азота.

Для удешевления производства низкоазотистого хрома рекомендован опробованный в полупромышленном масштабе электропечной процесс с применением брикетированной или гранулированной шихты.

Разработана и опробована в полупромышленном масштабе технология внепечного получения хрома с содержанием азота менее 0,015%, заключающаяся в проплавлении окускованной шихты, состоящей из окиси хрома, хромата кальция, алюминия (в соотношении 10:2,7:4,5), с использованием в качестве связующего раствора хромового ангидрида (3–4% Cr_2O_3 от массы шихты) и добавками в шихту 0,5–1,0% хлористого натрия.

3. Снижение содержания углерода

В алюминотермическом хrome содержание углерода колеблется в пределах 0,015–0,030% и определяется его концентрацией в шихте.

Содержание углерода в хrome, производимом внепечным способом с использованием в качестве окислителя хромата кальция, удалось снизить до 0,01% прокалкой окускованной с добавкой хромового ангидрида шихты перед плавкой при 450–550°C в течение 2–3 часов. Значительное снижение содержания углерода в металле (с 0,03 до 0,015%) происходит при алюминотермической выплавке под разрежением $\sim 0,1 \cdot 10^5$ н/м².

Внепечная выплавка хрома в вакууме из окускованной и предварительно прокаленной шихты позволяет получать хром, содержащий 0,006–0,009% углерода.

В электротермическом процессе с предварительным расплавлением части окислов возможно получение хрома с содержанием углерода 0,01-0,02%. При этом необходимо избежать чрезмерного снижения окисленности расплава, которое возможно при наличии в нем значительного количества металла, оставшегося в результате неполного слива предыдущей плавки или полученного от запальной части шихты. Так, обнаружено повышение содержания углерода в металле до 0,06-0,10% в том случае, если количество хрома превышает необходимое для восстановления окиси хрома расплава до закиси по реакции: $Cr_2O_3 + Cr = 3CrO$. Как правило, в этих случаях в хrome повышается также содержание азота до 0,15-0,20%. Микроскопическим анализом в остывших рудно-известковых расплавах обнаружены включения карбидов и нитридов хрома, что позволило считать возможной причиной загрязнения металла углеродом и азотом увеличение растворимости этих элементов в окисных расплавах по мере уменьшения их окисленности.

При силикотермическом процессе содержание углерода определяется чистой восстановителем - кремния или безжелезистого силикохрома. При осечержании углерода в силикохроме 0,03% возможно получение хрома, содержащего 0,01-0,02% С.

4. Кислород и неметаллические включения в хrome

Изучен уровень загрязнения металлического хрома промышленного производства кислородом, неметаллическими включениями, а также состав и морфология оксидных включений.

Найдены экспериментальные зависимости количества и состава включений, а также связанного в эндотермные включения кислорода от содержания алюминия и кремния. Содержание неметаллических включений в алюминотермическом хrome по мере увеличения концентрации алюминия от 0,02 до 0,08 снижается с 1,0 до 0,1%; в силикотермическом - по мере увеличения концентрации кремния от 0,07 до 2,5% - с 3,0 до 0,25%.

Обнаружены следующие оксидные включения: в алюминотермическом хrome - окись хрома, корунд с переменным содержанием Cr_2O_3 и глобулы шпинели, близкие по оптическим признакам к

Al_2O_3 ; в силикотермическом — окись хрома, кварц, хромосиликаты и шпинель, подобная Cr_3O_4 . Тип включений определяется раскисленностью металла.

Получены совпадающие результаты определений кислорода химическим методом и вакуумплавлением, что свидетельствует об отсутствии заметной растворимости кислорода в твердом хrome.

Для алюминотермического хрома снижение содержания кислорода по мере увеличения концентрации раскислителей описывается уравнением:

$$\lg[\%O] = -1,475 - 0,685 \lg[\%Al],$$

для силикотермического:

$$\lg[\%O] = -0,454 - 0,510 \lg[\%Si].$$

На основании опытных данных приближенно оценены константы равновесия и изменения изобарно-изотермических потенциалов реакций раскисления при $2170^\circ K$:

для алюминотермического хрома —

$$2[Al] + 3[O] = (Al_2O_3), \quad K'_c \approx \frac{1}{[\%Al]^2 [\%O]^3} = (2,75 \pm 0,65) \cdot 10^4,$$

$$\Delta G_{2170^\circ K}^\circ = -183800 \pm 4200 \text{ Дж};$$

для силикотермического хрома —

$$[Si] + 2[O] = (SiO_2), \quad K'_c \approx \frac{1}{[\%Si] [\%O]^2} = 8,15 \pm 1,25,$$

$$\Delta G_{2170^\circ K}^\circ = -37500 \pm 2700 \text{ Дж}.$$

Эти данные свидетельствуют о слабом раскислительном действии кремния. Для снижения содержания кислорода при низких содержаниях в сплавах алюминия и кремния нужны сильные раскислители, такие как кальций, барий, церий и др.

5. Пути дальнейшего повышения качества и удешевления алюминотермического хрома

Повышение содержания хрома в металле до 99,3–99,7% и уменьшение содержания кремния и железа может быть достигнуто путем применения алюминия высших сортов. Требуемое некоторыми потребителями низкое содержание алюминия (менее 0,1%) достигается уменьшением количества алюминия в шихте, однако при этом увеличивается потеря хрома в шлаках и происходит удорожание получаемого металла.

Разработана и находится на стадии внедрения технология

производства хрома с отделением шлака и последующим его довосстановлением алюминием в отдельной емкости. При этом извлечение хрома повышается на 2,5-3,0% и получаются два ценных продукта - безжелезистая хромоалюминиевая лигатура (60-75% Cr, 25-35% Al и менее 1% Fe) и шлаки, содержащие 70-80% Al_2O_3 , 15-25% CaO и менее 3% Cr_2O_3 . Лигатура может быть использована в качестве восстановителя для получения низкоазотистого хрома при электропечном процессе, а также как товарный продукт для легирования никельхромовых сплавов, содержащих алюминий.

Значительное снижение себестоимости хрома алюминотермического производства дает реализация глиноземсодержащего шлака в качестве клинкера дефицитного огнеупорного высокоглиноземистого цемента (с огнеупорностью до 1800°C) или полупродукта синтетических шлаков.

В поисковых опытах установлено существенное улучшение качества алюминотермического хрома при выплавке под разрежением. Наблюдается снижение содержаний цветных металлов, углерода, водорода. При использовании безазотистых окислителей в вакууме получен металл, содержащий менее 0,01% азота. Однако низкие показатели выплавки (в частности, снижение скорости проплавления в 1,5 - 3,0 раза и извлечения хрома на 10-40% в сравнении с достигаемыми на воздухе) не позволяли считать этот способ перспективным. Поэтому было необходимо изучить алюминотермические процессы при различных давлениях и определить возможность улучшения технико-экономических показателей выплавки под разрежением. С этой целью изучили влияние различных параметров на извлечение хрома в слиток и скорость процесса, являющуюся не только важной технологической характеристикой, но и дающую ценную информацию о механизме самопроизвольного процесса.

II. ВЫПЛАВКА ХРОМА В КОНТРОЛИРУЕМОЙ АТМОСФЕРЕ

I. Роль теплопередачи и газовой фазы в алюминотермических процессах

Исследования вели в лабораторном герметичном реакторе емкостью 0,12 м³, позволяющем проводить внешние процессы как в вакууме, так и при повышенных давлениях.

Установлена неприемлемость для выплавки хрома под разрежением использования таких окислителей, как бертолетова соль и калиевый хромпик, дающих газообразные продукты реакции ($KClO_3$, K_2O). При их использовании извлечение хрома в слиток при давлении $\sim 0,1 \cdot 10^5$ н/м² не превышает 40-50%. Снижение извлечения сопровождается замедлением процесса в 2-3 раза и потерями 30-40% от массы шихты в виде выплесков.

Лучшие показатели достигнуты при использовании в качестве окислителя хромата кальция, не дающего в обычных условиях газообразных продуктов реакции. Однако и в этом случае при давлениях меньших $0,25 \cdot 10^5$ н/м² обнаружены вспенивание расплава, выплески до 4-5% массы шихты, снижение скорости горения в 2-3 раза и извлечения хрома на 10-12%. Снижения степени восстановления окислов хрома по мере увеличения разрежения не происходит, и потери хрома связаны только с выплесками расплава, а, следовательно, с газификацией.

Для выяснения источников газообразования и причин замедления алюминотермических процессов в вакууме при использовании реагентов, не дающих в обычных условиях газообразных продуктов реакции, исследованы, кроме алюминотермического восстановления окислов хрома, железотермитная и ряд других реакций, отличающихся температурными условиями, свойствами реагентов и продуктов. Изучено влияние на скорость и показатели процессов температуры, внешнего давления, плотности шихты и других параметров, что позволило получить новую информацию о механизме алюминотермических процессов.

Зависимость скорости горения от различных параметров, в частности, от давления и плотности шихты чаще всего объясняют газификацией исходных веществ. Однако некоторые из обнаруженных нами закономерностей необъяснимы с этих позиций. Например, наличие максимумов на кривых "скорость-давление"; "скорость - температура процесса"; "скорость-плотность" и крупность реагентов для процессов, в которых практически исключена газификация реагентов и продуктов реакции. Совместное рассмотрение опытных данных и современных сведений о теплопередаче в дисперсных средах позволило прийти к такому выводу, что влияние многих пара-

метров на скорость процесса свидится к изменению условий теплопереноса.

В практических условиях параметры, определяющие теплопередачу в шихте (крупность реагентов, температура, давление и т.д.), а, следовательно, и теплопроводность в реагирующем слое, меняются в очень широких пределах. Значительно меняется также скорость тепловыделения в реагирующем слое, зависящая от температуры процесса, крупности и концентрации реагентов и других факторов. Скорость тепловыделения связана также и с условиями теплопередачи, поскольку они влияют на строение зоны реакции.

Для конкретного состава, обладающего определенными кинетическими возможностями для развития реакции, теплопроводность может соответствовать оптимальному значению, быть выше или ниже его. Оптимальному соотношению между теплопроводностью и скоростью тепловыделения должен соответствовать максимум скорости. В других случаях можно считать, что процесс лимитируется теплопроводностью или скоростью тепловыделения. Чрезмерно низкая теплопроводность должна замедлять прогрев "холодных" слоев шихты и распространение реакций. Для этого случая теплопередача является лимитирующим звеном распространения горения и ускорение процесса возможно при любых изменениях, приводящих к повышению теплопроводности. Однако рост скорости с повышением теплопроводности шихты происходит до некоторого предела, после которого, вследствие повышения затрат тепла на подогрев зоны до температуры начала взаимодействия (протяженность которой пропорциональна теплопроводности) и уменьшения доли веществ реагирующей при высокой температуре, снизится скорость тепловыделения и начнется замедление горения. В случае повышенной теплопроводности лимитирующим звеном может быть скорость химического взаимодействия, и ускорение процесса следует ожидать при любом изменении, приводящем к снижению теплопроводности или ускорения тепловыделения.

Отсюда видна возможность регулирования скорости горения за счет подбора не только условий, обеспечивающих быстрое протекание химических реакций, но и оптимальной для данного состава теплопроводности.

Изменением условий теплопередачи, а, следовательно, протяженности зоны горения можно регулировать не только скорость процесса, но и характер взаимодействия реагентов, в частности, развитие процессов газификации. Так, для процессов с температурой горения, превышающей температуру кипения или разложения реагентов, при пониженной теплопроводности можно ожидать резкий подъем температур в зоне, прилегающей к реагирующей, до максимальной и, вследствие этого, газификацию веществ до их взаимодействия. Напротив, при повышенной теплопроводности расширяется зона реакции и следует ожидать большего развития реакций в жидких фазах.

Подобный подход позволяет объяснить обнаруженные зависимости скорости процесса от давления, плотности и температуры.

Для алюминиотермического восстановления окислов хрома при использовании рыхлых или слабо уплотненных составов с максимальными температурами процесса (T_m) 1800–2300°K, при которых практически исключена газификация реагентов и продуктов реакции, наблюдали по мере повышения давления вначале рост, а затем снижение скорости горения (интервал давлений (0,1–5,0) · 10⁵ н/м²). Максимумы сдвигаются в сторону меньших давлений по мере снижения температуры процесса и увеличения крупности реагентов, и их положение соответствует оптимальному соотношению между скоростью тепловыделения и теплопроводностью шихты.

При плавке хрома ($T_m \sim 2500^\circ\text{K}$) на предварительно уплотненной до 1,5 – 1,6 г/см³ шихте из окиси хрома, хромата кальция и алюминия (1:0,37:0,47) скорость процесса по мере уменьшения давления с (2,5–3,0) · 10⁵ н/м² до (0,7–0,8) · 10⁵ н/м² снижается в 1,2 – 1,5 раза, что объяснено уменьшением теплопроводности шихты. В области давлений (1,0–0,25) · 10⁵ н/м² скорость, а также извлечение хрома и количество выплесков остаются постоянными. Такое же явление наблюдали при восстановлении окислов железа и ванадия (составы имели плотность 1,8 – 2,0 г/см³) и объяснили это сравнительно слабым влиянием газа-заполнителя в теплопередаче, которая в основном для уплотненных составов определяется кондукцией.

Давление (для плавки хрома равное $\sim 0,25 \cdot 10^5$ н/м²), ниже которого происходит резкое ухудшение показателей плавки назвали "критическим" — $P_{кр}$. Оказалось, что $P_{кр}$ повышается с ростом температуры процесса и при равных расчетных температурах практически одинаково по величине для случая восстановления окислов хрома, железа и ванадия.

Исследования зависимости скорости и показателей процессов при различных давлениях показали, что для выплавки хрома и других металлов существует также "критическая" температура процесса ($T_{кр}$), выше которой происходит снижение извлечения восстанавливаемого элемента и скорости и увеличение количества выплесков. При выплавке хрома, железа, ванадия и молибдена на воздухе $T_{кр}$ близка к температуре кипения алюминия (2740°К). Меньшим значением "критической" температуры характеризовались процессы алюминиотермического получения легколетучих элементов или с избытком алюминия в шихте. Показатели процессов при давлениях меньше $P_{кр}$ и температуре больше $T_{кр}$ заметно ухудшаются с увеличением дисперсности используемого алюминиевого порошка.

Ухудшение показателей процессов при температурах выше и давлениях ниже "критических" имеют одну природу и связаны с газификацией веществ, конденсированных при обычных температурах и давлениях.

Наиболее вероятной причиной ухудшения показателей для плавки хрома является газификация алюминия. Это находит подтверждение в том, что "критические" давления и температуры для случаев восстановления окислов хрома, железа и ряда других близки, соответственно, величинам упругости пара алюминия и его температуры кипения. Газификация восстановленного металла играет меньшую роль, поскольку значения "критических" параметров практически не отличаются при восстановлении элементов с различными температурами кипения (хром, железо, ванадий, молибден). Меньшим испарением алюминия в связи с сокращением его поверхности объясняется полученное в ряде случаев уменьшение выплесков и увеличение извлечения металла в слиток при укрупнении зерен алюминия.

Дальнейшие технологические исследования плавки хрома под

разрежением свелись к созданию условий, препятствующих испарению алюминия и ослабляющих влияние газификации на показатели плавки.

2. Выбор оптимальных условий плавки хрома в вакууме

Снижение испарения алюминия достигали укрупнением его зерен или увеличением теплопроводности шихты. Последняя зависит, в частности, от степени уплотнения, поэтому исследовано влияние крупности зерен алюминия и плотности шихты на показатели выплавки хрома. Плавки проводили в вакууме по способу верхнего зажигания на шихте, состоящей из окиси хрома, хромата кальция и алюминия (10:3,75:4,65). Оказалось, что максимальное извлечение хрома (77-78%) достигается в случае использования порошка алюминия средней крупности ($d_c = 0,06-0,07$ мм) при плотности шихты равной 1,5 - 1,7 г/см³. Снижение извлечения хрома при укрупнении алюминиевого порошка более 0,07 мм происходит из-за замедления процесса, ухудшения тепловых условий плавки и увеличения толщины гарниссажа. При мелком порошке алюминия снижение извлечения в области уплотненных шихт происходит за счет выплесков, вызываемых интенсификацией испарения алюминия и ухудшением газопроницаемости шихты.

Влияние газовыделения и газопроницаемости шихты уменьшается при плавке по способу нижнего зажигания, поскольку в этом случае реакции протекают на поверхности расплава и создаются условия для лучшего отвода газов. Такой способ позволяет, кроме того, полнее использовать емкость плавильного горна и способствует более полному удалению из хрома цветных металлов, углерода, водорода. Для снижения выноса шихты отходящими газами её применяли в виде гранул (окатышей).

Выплавка по такому способу позволила снизить потери в выплесках и гарниссаже в 1,5 - 2,0 раза в сравнении с плавками на порошкообразной шихте с нижним зажиганием. Применение окатышей резко ускорило проплавление, улучшило коагуляцию капель получаемого металла и из-за увеличения контактной теплопроводности уменьшило испарение алюминия и влияние крупности его зерен.

Для повышения извлечения хрома предложена плавка под разрежением, не превышающим $P_{кр}$, с последующей разливкой продуктов реакции при большем разрежении. Опробование выплавки хрома из окискованной шихты при давлении аргона близком к $P_{кр}$ ($\sim 0,25 \cdot 10^5$ н/м²) с разливкой полученных продуктов плавки после создания разрежения менее $0,1 \cdot 10^5$ н/м² показало, что извлечение хрома в этом случае практически не отличается от достигаемого на воздухе (86–88%), а металл по качеству близок к полученному при выплавке под разрежением $\sim 0,01 \cdot 10^5$ н/м².

3. Полупромышленная вакуумная плавка рафинированного хрома

По проекту НИИМ на Ключевском заводе ферросплавов смонтирована опытная полупромышленная установка для внепечной выплавки хрома и других сплавов в вакууме или атмосфере нейтральных газов. Установка представляет собой водоохлаждаемую цилиндрическую камеру (диаметром 2000 мм и высотой 2400 мм), на крыше которой установлены бункеры для шихты, а внутри – плавленный тигель и изложницы. Вакуумная система включает насос ВН-6Г, холодильник и фильтр.

Основа выплавки хрома в этой установке по способу нижнего зажигания со сливом металла и шлака или "на блок" на окатанной, прокаленной при 450–550°C шихте, состоящей из окиси хрома, хромата кальция и алюминия в соотношении 10:2,7:4,43. В качестве связки использовали хромовый ангидрид в количестве 3,0–3,5% от массы шихты.

Плавки вели в вакууме с постоянной отрицательной выделяющихся газов. Давление в камере во время плавки повышалось с $(0,0013-0,013) \cdot 10^5$ до $(0,04-0,15) \cdot 10^5$ н/м². Проплавляли 500–1200 кг шихты с получением 180–430 кг металла. Извлечение хрома в слиток для разных серий плавки колебалось в пределах 78–83%, разность массы заданных материалов и полученных – металла, шлака и выплесков – 1,5 – 2,0%.

В течение 1971–1972гг в установке выплавлено около 20т хрома, содержащего, %: 99,1–99,3Cr; 0,1–0,4Al; 0,1–0,2Si; 0,3–0,4Fe; 0,007–0,015C; 0,01S; 0,001–0,008N; 0,002–0,003P; 0,002–0,004Zn; 0,0002–0,0004Pb и 0,002–0,003Cu.

По содержанию азота, углерода, меди и свинца преобладающая часть хрома, выплавленного в вакууме, как со сливом метадла и шлака, так и "на Блок" не уступает рафинированному электролитическому хрому и в ряде случаев может заменить последний при выплавке высокохромистых сплавов.

Для удовлетворения заказов на алюминотермический рафинированный хром проектируется опытно-промышленная двухкамерная установка, в которой предусматривается организация процесса плавки в аргоне при давлениях, превышающих $P_{кр}$, с последующей разливной продуктов в более глубоком вакууме.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Определен уровень загрязненности металлического хрома цветными металлами, азотом, углеродом и кислородом; найдены пути существенного снижения концентрации вредных примесей.

2. Показано, что цинк и свинец переходят в металлы в основном из алюминия и их содержание может быть снижено за счет повышения температуры процесса, плавки под разрежением или применения более чистого алюминия.

3. Источником насыщения хрома азотом при плавке в электропечи или внепечным способом с использованием безазотистых окислителей является азот воздуха, абсорбируемый восстановителями (алюминием, кремнием) или продуктами плавки.

Снижению содержания азота способствуют:

а) выплавка в вакууме или атмосфере нейтральных газов;

б) повышение содержания CaO в шлаках до 15-20%;

в) использование шихты в кускованном виде;

г) введение в шихту хлористого натрия;

д) применение в электропечном процессе "утяжеленных" восстановителей — силикохрома или хромоалюминиевой лигатуры.

4. Установлена возможность снижения содержания углерода в металле внепечных плавов до 0,007-0,015% прокалкой шихты при 450-550°C в присутствии хромового ангидрида или проведением процесса под разрежением.

5. Количество неметаллических включений и кислорода снижается при увеличении концентрации в хrome металла-восстановителя; в силикотермическом хrome их в 3-5 раз больше, чем в алюминотермическом.

6. Разработана и внедрена технология внепечного производства хрома повышенной чистоты, содержащего 0,03-0,05% азота (марка Х00 по ГОСТ 5905-67). Для устранения пористости слитков металла, вызываемой наличием гидратной влаги в применяемом хромате кальция, рекомендованы добавки хлористого натрия (1-2% от массы шихты). Показана возможность производства хрома такого же качества в электропечи.

7. Найдена и опробована в полупромышленных условиях технология выплавки из окискованной шихты "на блок" хрома, содержащего менее 0,015% азота и углерода.

8. Разработан и принят к внедрению способ довосстановления жидких шлаков, позволяющий значительно улучшить технико-экономические показатели выплавки за счет доизвлечения хрома в хромо-алюминиевую лигатуру с одновременным получением клинкера огнеупорного высокоглиноземистого цемента или полупродукта для синтетических шлаков.

9. Показана возможность регулирования показателей внепечных алюминотермических процессов изменением факторов, определяющих как скорость химических реакций, так и теплопроводность шихты.

10. Выплавка хрома под разрежением позволяет получать качественно новый металл, содержащий весьма низкие содержания азота (0,001-0,008%), углерода (0,007-0,015%), цветных металлов и водорода.

11. Обнаружены "критические" разрежения ($P_{кр}$) и температуры ($T_{кр}$) алюминотермических процессов, выше которых из-за газификации реагентов или продуктов реакции происходит снижение скорости горения, разбрызгивание материалов и снижение извлечения металла в слиток.

12. В области давлений, меньших $P_{кр}$, определены возможности улучшения показателей за счет подбора условий, препятствующих испарению алюминия или увеличению газопроницаемости шихты; при остаточном давлении $(0,05-0,10) \cdot 10^5$ н/м² выплавка на скатанной шихте по способу нижнего зажигания позволяет достичь извлечения хрома 82-85%.

13. Наиболее эффективным способом получения хрома высокой чистоты является выплавка в атмосфере нейтральных газов при

давлениях равных или превышающих "критическое" с последующей разливкой расплава в более глубоком вакууме.

14. Спроектирована, смонтирована и освоена первая полупромышленная установка для внепечной алюминотермической выплавки хрома или других сплавов в контролируемой атмосфере. В вакууме выплавлена опытная партия хрома, по ряду показателей качества (содержаниям углерода, азота, фосфора, меди, свинца) не уступающего дорогостоящему рафинированному электролитическому хрому, использованного взамен последнего при выплавке некоторых высокохромистых сплавов.

Диссертация изложена на 117 стр., включающих 33 рисунка и 5 таблиц, в списке литературы приведено 106 наименований.

Содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. А.С.Дубровин, В.Л.Кузнецов, Исследование и освоение способов получения хрома новых марок Х00 и ХЗ. Сталь, № 9, 1969.

2. А.С.Дубровин, В.Л.Кузнецов, Г.Ф.Игнатенко, В.М.Киселев. Совершенствование производства и повышение качества алюминотермического хрома. В сб. "Металлотермические процессы в химии и металлургии", Из-во "Наука" СО, Новосибирск, 1971.

3. А.С.Дубровин, В.Л.Кузнецов, Г.Ф.Игнатенко, В.М.Киселев, В.В.Ирин. Производство металлического хрома с низким содержанием цветных металлов и азота. В сб. "Производство ферросплавов", вып. I, Южно-Уральское книжное из-во, 1972.

4. А.С.Дубровин, Г.Ф.Игнатенко, Н.И.Субботин, В.Л.Кузнецов, Е.А.Рубинштейн, Л.Н.Русанов. Изучение путей снижения содержания азота в алюминотермическом хроме. В сб. трудов КЗФ "Металлотермия", вып. 2, 1965.

5. А.С.Дубровин, Г.Ф.Игнатенко, В.Л.Кузнецов, В.М.Киселев, Л.Н.Русанов. Азот в металлическом хроме и феррохроме. Известия АН СССР, Металлы, № 3, 1972.

6. А.С.Дубровин, Г.И.Залдат, Г.Ф.Игнатенко, Н.И.Субботин, С.М.Кукуй, А.А.Кондрашенков, В.Л.Кузнецов, Л.Т.Овчерук, А.Ф.Конов, Л.С.Костинев, А.П.Бушуев, В.В.Ирин. Получение клинкера высокоглиноземистого цемента из шлаков от выплавки хрома и феррогигана. В сб. "Производство ферросплавов", вып. I, Южно-Уральское книжное из-во, 1972.

7. А.С.Дубровин, В.Л.Кузнецов, Г.Ф.Игнатенко, Н.И.Субботин. Исследование факторов, определяющих концентрацию соединений шестивалентного хрома в возгонах металлургической плавки. В сб. грудов КЭФ "Металлотермия", вып.2, 1965.

8. А.С.Дубровин, В.Л.Кузнецов, В.М.Киселев, Г.Ф.Игнатенко, Л.Н.Русаков, Е.А.Рубинштейн. Применение плавикового шпата при алюминотермической выплавке хрома. В сб.грудов КЭФ "Металлотермия", вып.4, 1969.

9. А.С.Дубровин, В.Л.Кузнецов. Роль давления и теплопередачи в металлургических процессах. Известия АН СССР, Металлы, № 4, 1965.

10. А.С.Дубровин, В.Л.Кузнецов, В.И.Казиков, Н.А.Чирков, Л.Н.Русаков. Влияние солевых добавок на скорость металлургических процессов. Известия АН СССР, Металлы, № 5, 1968.

11. А.С.Дубровин, Л.В.Слепова, В.Л.Кузнецов. Влияние плотности алюминотермических составов на их горение. Физика горения, и взрыва, том.6, № 1, 1970.

12. А.С.Дубровин, В.Л.Кузнецов, Ю.Я.Демидов. Исследование зависимости скорости и показателей алюминотермических процессов от температуры и давления. В сб."Металлотермические процессы в химии и металлургии", Из-во "Наука" СО, Новосибирск, 1971.

13. В.Л.Кузнецов, А.С.Дубровин. Получение алюминотермического хрома в вакууме и нейтральной атмосфере. В сб.грудов ЧЭМК, вып.2, Южно-Уральское книжное из-во, 1970.

14. В.Л.Кузнецов, А.С.Дубровин, Г.Ф.Игнатенко. Внепечная металлотермия в вакууме. В сб."Производство ферросплавов", вып.1, Южно-Уральское книжное издательство, 1972.

15. М.И.Кричевец, А.С.Дубровин, В.Л.Кузнецов. Снижение газонасыщенности сплавов Х20Н80 и ЭИ-435. В сб.грудов НИИМ "Теория и практика металлургии", вып.9, 1967.

Комитетом по делам открытий и изобретений при Совете Министров СССР признана новизна и полезность:

а) способа получения хрома с содержанием углерода $\leq 0,01\%$ (положительное решение от 7 апреля 1972 г. на заявку №1619417/22-1 от 9 февраля 1971г "Способ производства хрома);

б) способа получения хрома в вакууме с пониженным содержанием азота, углерода и цветных металлов и высокими технико-экономическими показателями (положительное решение от 4 ноября 1971г. на заявку № 1340746/22-I от 24 июня 1969г. "Способ получения хрома");

в) способа довосстановления жидких шлаков, повышающего технико-экономические показатели алюминотермических процессов (положительное решение от 19 апреля 1972г. на заявку № 1688623/22-I от 11 августа 1971г "Способ извлечения трудно-восстановимых окислов").

Материалы диссертации докладывались на Всесоюзном отраслевом научно-техническом совещании по технологии и аппаратуре производства хромовых соединений, г.Свердловск, 1964г; Юбилейной Всесоюзной конференции по теории восстановительных процессов, г.Днепропетровск, 1967, Всесоюзном научно-техническом совещании "Пути совершенствования технологии и повышения качества ферросплавов", г.Никополь, 1969; третьем Всесоюзном совещании "Получение чистого хрома и его сплавов и применение их в современной технике", г.Киев, 1969г.