

УДК 669.187.24.669.14.018.24

М.И. Гасик, А.И. Панченко, А.С. Сальников, А.В. Жаданос

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕЖАНИЯ КИСЛОРОДА
В ПОДШИПНИКОВОЙ СТАЛИ МАРКИ ШХ15СГ-В
ПО ХОДУ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ ЕЕ НА УСТАНОВКЕ
ЭЛЕКТРОПЕЧЬ-КОВШ ОКСИДНО-ФТОРИДНЫМИ ШЛАКАМИ**

Аннотация. Изложены основные положения разработанной авторами инновационной технологии производства подшипниковой электростали ШХ15СГ-В, и результаты вычисления активности компонентов оксидно-фторидных шлаковых расплавов по теории А.Г. Пономаренко при обработке металла в электропечи-ковше с двухкратной наводкой рафинирующих шлаков из извести и плавикового шпата.

Ключевые слова. Подшипниковая электросталь, электропечь-ковш, инновационная технология, неметаллические включения, оксидно-фторидные шлаки, активность компонентов шлаков, единая теория А.Г. Пономаренко, единая квантово-механическая система коллективизированных электронов, равновесное содержание растворенного кислорода.

Анотація. Викладені основні положення розробленої авторами інноваційної технології виробництва підшипникової электросталі ШХ15СГ-В, и результати обчислення активності компонентів оксидно-фторидних шлакових розчинів за теорією О.Г. Пономаренко при обробці металу в електропечи-ківші з двукратною наводкою шлаків, що рафінують, з вапна і плавикового шпату.

Ключові слова. Підшипникова электросталь, електропечи-ківш, іноваційна технологія, неметалеві включення, оксидно-фторидні шлаки, активність компонентів шлаків, єдина теорія О.Г. Пономаренко, єдина квантово-механічна система колективизованих електронів, рівноважний вміст розчиненого кисню.

Summary. The basic provisions of the authors developed an innovative technology of the bearing of electric ШХ15СГ-В, and the results of calculating the activity of the components of the oxide-fluoride slag melts on the theory of AG Ponomarenko when processing the metal in the ladle furnaces with double fire refining slag of lime and fluorspar.

Key words. Bearing electric steel, ladle-furnace, innovative technology, nonmetallic inclusions, oxide-fluoride slag, the activity of the components of slag, a unified theory of A.G Ponomarenko, a single quantum mechanical system of itinerant electrons, the equilibrium in the content of dissolved oxygen.

Постановка задачи

Подшипниковая сталь группы марок ШХ15СГ, ШХ15 и др. на ОАО «Днепроспецсталь» выплавляется в значительных объемах и поставляется по крупнотоннажным заказам зарубежных фирм, а последние годы в значительном количестве Харьковскому подшипниковому заводу (АО «ХАРП»), занявшему одну из лидирующих позиций в сегменте отечественного и международных рынков подшипников [1]. Приведенное

выше подтверждает высокое качество и экономическую эффективность производства подшипниковой электростали на данном этапе. И, вместе с тем, с учетом возрастающих требований к качеству подшипников обуславливает необходимость продолжения научно-исследовательских поисков дальнейшего повышения качества подшипниковой стали ШХ15СГ-В при снижении расхода применяемых материалов, прежде всего плавикового шпата, и удельного расхода электроэнергии.

Основные положения разработанной новой технологии выплавки электростали ШХ15СГ с использованием ферросиликомарганца

Электросталь марок ШХ15СГ-В и ШХ15 (табл. 1) на ОАО «Днепропецсталь» выплавляется по разработанной и внедренной в производство технологии с использованием ферросиликомарганца взамен ферросилиция с нерегламентированным стандартом содержания кальция и углеродистого ферромарганца, что обеспечивает высокий выход годных партий сортового проката при оценке его качества по неметаллическим включениям по ГОСТ 801-78, ASTM E-45 (метод А) и нормам зарубежных фирм-заказчиков.

Таблица 1.
Химический состав сталей ШХ15 и ШХ15СГ-В (% мас) в соответствии с ГОСТ 801-78, ТУ ДСС 002

| Марка стали | С | Si | Mn | Cr | S | P | Ni | Cu | Ni+Cu |
|-------------|-----------|-----------|---------|-----------|----------|-------|------|------|-------|
| | | | | | не более | | | | |
| ШХ15 | 0,95-1,05 | 0,17-0,37 | 0,2-0,4 | 1,30-1,65 | 0,02 | 0,027 | 0,30 | 0,25 | 0,50 |
| ШХ15СГ-В | 0,95-1,05 | 0,40-0,65 | 0,9-1,2 | 1,30-1,65 | 0,02 | 0,027 | 0,30 | 0,25 | 0,50 |

Производство подшипниковой стали ведется по сквозной технологической схеме: «дуговая сталеплавильная печь (ДСП) (получение металла-полупродукта), электропечь-ковш (УПК) (десульфурация, раскисление, легирование) и вакуумная установка (раскисление, дегазация, корректирующее легирование)» (рис. 1) [2].

Металл-полупродукт в дуговой печи ДСП-60 раскисляется и легируется ферросиликомарганцем, а затем высокоуглеродистым феррохромом. Обработка металла на УПК производится оксидно-фторидными шлаками, формирующихся в ковше из смеси твердых шлакообразующих материалов - извести и плавикового шпата. Печной шлак при сливе металла-полупродукта отсекается, хотя частично он может поступить с металлом в электропечь-ковш. При обработке стали в электропечи-ковше производится дважды обновление оксидно-фторидного шлака с раскислением металла и шлака алюминием, а также корректировка содержания марганца (ферромарганцем) и кремния

(ферросилицием) [3]. Широкое внедрение разработанной инновационной сквозной технологической схемы и процессов на каждой стадии выплавки, внепечной обработки и разлива стали позволило существенно снизить количество выпадов партий сортового проката по всем видам неметаллических включений, что подтверждается данными оценки качества металла по ГОСТ 801-78 (табл. 2).

Таблица 2.
Динамика выпадов по неметаллическим включениям
стали ШХ15СГ-В по ГОСТ 801-78

| Годы | Баллы по неметаллическим включениям, % | | | |
|------|--|---------|----------|--------|
| | оксиды | глобули | сульфиды | O+S+ГЛ |
| 2007 | 9,7 | 4,3 | 0,8 | 14,8 |
| 2008 | 3,9 | 3,1 | 0,0 | 7,0 |
| 2009 | 1,1 | 1,3 | 0,0 | 2,4 |
| 2010 | 0,3 | 0,0 | 0,1 | 0,9 |

Достигнуто также снижение брака партий сортового проката стали марок ШХ15 и ШХ15СГ-В при оценке загрязненности металла как по ГОСТ 801-78, так и ASTM E-45 (метод А) (табл. 3).

Таблица 3.
Снижение брака стали марок ШХ15СГ-В и ШХ15 по неметаллическим
включениям при оценке по ГОСТ 801-78 и ASTM E-45 (метод А)

| Годы | Марки стали | Количество брака стали, % | |
|------|-------------|---------------------------|---------------------|
| | | по ГОСТ 801-78 | ASTM E-45 (метод А) |
| 2009 | ШХ15СГ-В | 0,55 | 0,97 |
| | ШХ15 | - | 0,52 |
| 2010 | ШХ15СГ-В | 0,03 | 0,01 |
| | ШХ15 | 0,004 | 0,001 |

Управление процессами внепечного рафинирования подшипниковой стали на стадии обработки на УПК и вакуумирования с продувкой аргоном в значительной мере основано на данных динамически изменяющегося в определенных пределах марочного химсостава и, что следует особенно отметить, нерегламентированных стандартом примесных элементов и прежде всего кальция.

Как отмечено в наших работах [1, 3] кальций в металле может поступать с ферросилицием ФС65 (ФС75), содержащим от 0,3 до 0,6% (стандартом не регламентировано), так и при обработке металла на электропечи-ковше оксидно-фторидными шлаками в результате восстановления оксида кальция кремнием и алюминием.

Учитывая ограниченные данные о термодинамических свойствах многокомпонентных оксидно-фторидных шлаков, применяемых в электросталеплавильной технологии, в настоящей работе обобщены данные исследования термодинамических свойств шлаковых расплавов, результаты

которых могут быть полезными для дальнейшего усовершенствования режимов раскисления, легирования и внепечной обработки подшипниковой стали и поиска путей снижения удельного расхода твердых шлакообразующих материалов и электроэнергии.

При обработке металла-полупродукта на УПК применяют известь и плавиковый шпат. Вместе с тем, при выпуске металла из дуговой печи, несмотря на отсечение печного шлака, он частично поступает с металлом в электропечь-ковш. Поэтому на первой стадии обработки металла шлак, сформированный на основе извести и плавикового шпата, содержит также оксиды, поступившие с печного шлака (табл. 4). Поэтому химсостав первого ковшевого шлака изменяется в определенных пределах от плавки к плавке.

Таблица 4.
Химический состав печных шлаков перед выпуском
металла-полупродукта из дуговой печи ДСП-60

| Марка стали | Содержание оксидов, % мас | | | | | | | %CaO + %MnO + %SiO ₂ |
|-------------|---------------------------|------|------------------|--------------------------------|------|-----|-------|---------------------------------|
| | CaO | MgO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | S | |
| ШХ15СГ | 34,6 | 28,9 | 21,7 | 3,0 | 8,1 | 3,3 | 0,087 | 2,96 |
| ШХ15 | 34,7 | 18,1 | 17,8 | 2,6 | 22,7 | 3,5 | 0,070 | 2,92 |

В работе выполнено исследование микроструктуры печного шлака, определены минерально-фазовый состав и распределение элементов между фазами с применением электронной микроскопии РСМА. На рис. 1 представлена микроструктура шлака, распределение элементов между фазами в режиме картирования и непрерывного и непрерывного измерения содержания элементов O, Mg, Al, Si, P, S, Ca, Ti, Cr, Mn и Fe при линейном сканировании.

По данным сканирования трех участков аншлифа получен средний химсостав печного шлака одной из плавки стали ШХ15 (% мас):

| CaO | MgO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | MnO |
|-------|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|
| 42,30 | 8,87 | 17,52 | 2,15 | 3,96 | 4,12 |

По действующей технологии внепечной обработки стали в электропечи-ковше производится с применением смеси ТШМ, состоящей из извести и плавикового шпата. При выпуске металла-полупродукта в ковш присаживается ТШМ, а после расплавления, рафинирования металла под этим шлаком, его скачивают и присадками навески ТШМ формируют новый шлак. Химические составы шлаков, отобранных по ходу обработки металла-полупродукта (стали) приведены в табл. 5

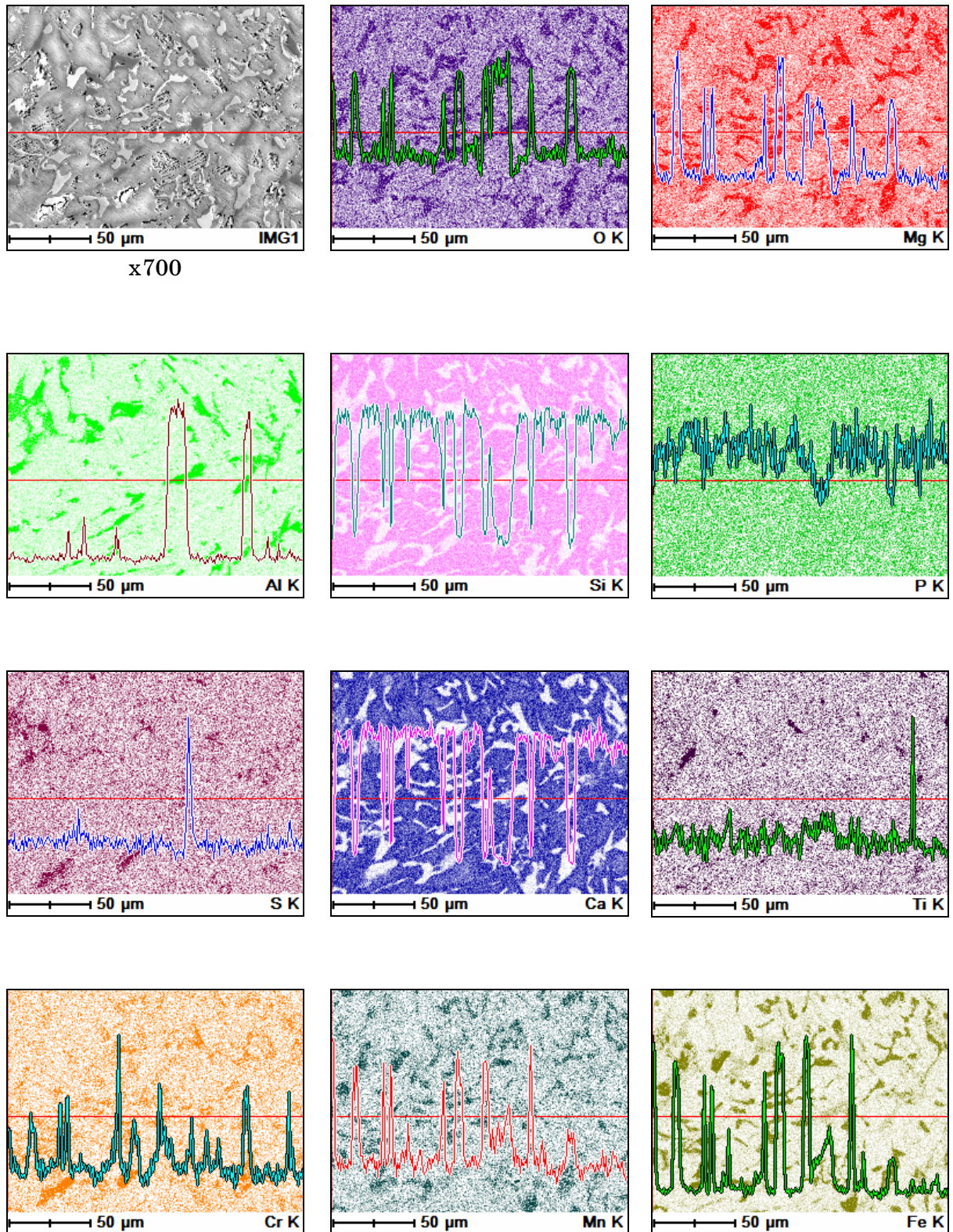


Рис. 1. Результати РСМА представленної структури печного шлака в режимі картоювання з наложеним спектрограмм участка стали ШХ15СГ-В

Таблица 5.

Химические составы оксидно-фторидных шлаков на каждой стадии обработки стали ШХ15СГ-В на УПК

| Номер плавки | Номер шлака | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | FeO | CaF ₂ | CaS |
|--------------|-------------|-------|------|--------------------------------|------------------|------|------------------|------|
| B21960 | 1 | 54,64 | 3,49 | 6,68 | 9,23 | 1,25 | 23,48 | 1,24 |
| | 2 | 48,27 | 7,19 | 13,50 | 11,32 | 0,42 | 15,82 | 3,46 |
| | 3 | 54,14 | 4,59 | 11,03 | 10,07 | 0,27 | 18,28 | 1,63 |
| B21928 | 1 | 50,85 | 6,00 | 9,02 | 8,60 | 2,38 | 21,77 | 1,38 |
| | 2 | 49,88 | 7,10 | 11,42 | 11,26 | 1,13 | 17,88 | 1,32 |
| | 3 | 47,77 | 5,59 | 17,93 | 10,13 | 0,23 | 16,05 | 2,30 |
| B21445 | 1 | 60,47 | 3,40 | 8,14 | 7,27 | 1,80 | 17,99 | 0,94 |
| | 2 | 42,60 | 7,80 | 16,57 | 11,01 | 0,65 | 16,57 | 4,80 |
| | 3 | 44,93 | 5,06 | 12,28 | 5,88 | 0,23 | 29,86 | 1,76 |
| | 4 | 51,90 | 3,84 | 18,39 | 8,57 | 0,24 | 14,86 | 2,20 |

Примечание: 1 – после обработки металла-полупродукта первым оксидно-фторидным шлаком в электропечи-ковше, 2 – на установке электропечь-ковш после обновления шлака, 3 – в конце обработки на установке ковш-печь, 4 – после вакуумирования.

Из таблицы следует, что состав компонентов шлака по ходу обработки меняется в достаточно широких пределах: CaO = 42,6%-60,47%, MgO = 3,49-7,8%, Al₂O₃ = 6,68%-18,39%, SiO₂ = 5,88-11,32%, FeO = 2,38%-0,23%, CaF₂ = 14,86% - 29,86%, CaS = 0,94% - 4,8%

Определение активности компонентов оксидно-фторидных шлаков и содержания кислорода в подшипниковой стали

В соответствии с теорией, развитой А.Г. Пономаренко [4] металлургические шлаковые расплавы представляют коллективную электронную структуру, а компонентами шлаковой фазы как и металла являются химические элементы. Электроны всех атомов, образующих расплавленный шлак, составляют единую квантово-механическую систему, которую термодинамически можно характеризовать химическим потенциалом электронов [4]. Выражение для химического потенциала элемента *i* в шлаке имеет вид:

$$\mu_i = \mu_{(i)}^0 + RT \ln x_{(i)} \psi_i + \mu \nu_i, \quad (1)$$

где x_i – концентрация элемента *i* в шлаке в атомных долях, μ – химический потенциал электронов в шлаковой фазе, μ_i – химический потенциал *i* – го элемента, $\mu_{(i)}^0$ – стандартный химический потенциал *i*–го элемента, ν_i – валентность (степень окисления) элемента *i* в шлаке. Коэффициент активности ψ_i – является частью “обычного” коэффициента активности γ_i :

$$\gamma_i = \psi_i \cdot \exp\left(\frac{\mu V_i}{RT}\right) \quad (2)$$

Коэффициент активности ψ_i вычисляется по формуле

$$\psi_i = \left[\sum_{j=1}^k x_j \exp\left(\frac{-\xi_{ij}}{RT}\right) \right]^{-1}, \quad (3)$$

где ξ_{ij} – энергия обмена местами атомов i и j , которая оценивается по формуле

$$\xi_{ij} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\chi_i} - \sqrt{\chi_j} \right)^2, \quad (4)$$

где χ_i, χ_j – энергетические параметры элементов i и j , значения которых для ряда химических элементов представлены ниже [5].

| Элемент | Ca | Mg | Al | Si | Fe | O | F | S |
|--------------|-------|-------|-----|-------|-------|------|------|-----|
| χ , кДж | 104,6 | 146,4 | 125 | 171,5 | 334,7 | 1255 | 1542 | 791 |

Моделирование расчетов активности компонентов и их анализ

Основными стадиями расчетов активности компонентов по теории шлаковых расплавов А.Г. Пономаренко являются:

1. определение числа молей каждого компонента;
2. вычисление сумму чисел молей всех компонентов и атомных долей компонентов каждого шлака.

Результаты расчетов для шлаков (табл. 5) приведены в табл. 6.

Таблица 6.

Число молей каждого соединения шлака

| Номер плавки | Номер шлака | n_{CaO} | n_{MgO} | $n_{Al_2O_3}$ | n_{SiO_2} | n_{FeO} | n_{CaF_2} | n_{CaS} |
|--------------|-------------|-----------|-----------|---------------|-------------|-----------|-------------|-----------|
| B21960 | 1 | 0,971 | 0,087 | 0,066 | 0,153 | 0,017 | 0,299 | 0,017 |
| | 2 | 0,868 | 0,181 | 0,136 | 0,190 | 0,006 | 0,204 | 0,048 |
| | 3 | 0,964 | 0,114 | 0,110 | 0,167 | 0,004 | 0,234 | 0,023 |
| B21928 | 1 | 0,908 | 0,150 | 0,090 | 0,143 | 0,033 | 0,279 | 0,019 |
| | 2 | 0,891 | 0,178 | 0,114 | 0,188 | 0,016 | 0,229 | 0,018 |
| | 3 | 0,853 | 0,140 | 0,179 | 0,169 | 0,003 | 0,206 | 0,032 |
| B21445 | 1 | 1,080 | 0,085 | 0,081 | 0,121 | 0,025 | 0,231 | 0,013 |
| | 2 | 0,761 | 0,195 | 0,166 | 0,184 | 0,009 | 0,212 | 0,067 |
| | 3 | 0,802 | 0,126 | 0,123 | 0,098 | 0,003 | 0,383 | 0,024 |
| | 4 | 0,927 | 0,096 | 0,184 | 0,143 | 0,003 | 0,190 | 0,031 |

Численные значения числа молей каждого компонента шлаков (табл. 7) рассчитаны исходя из значений числа молей оксидов, сульфидов CaS и фторида CaF₂:

$$n_{Ca} = n_{CaO} + n_{CaF_2} + n_{CaS}; \quad n_{Mg} = n_{MgO}; \quad n_{Al} = 2n_{Al_2O_3}; \quad n_{Si} = n_{SiO_2}; \quad n_{Fe} = n_{FeO};$$

$$n_F = 2n_{CaF_2}; \quad n_S = n_{CaS}; \quad n_O = n_{CaO} + n_{MgO} + 3n_{Al_2O_3} + 2n_{SiO_2} + n_{FeO}.$$

Таблица 7.
Число молей компонентов в 100 г шлака

| Номер плавки | Номер шлака | n _{Ca} | n _{Mg} | n _{Al} | n _{Si} | n _{Fe} | n _O | n _F | n _S |
|--------------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| B21960 | 1 | 1,287 | 0,087 | 0,133 | 0,153 | 0,017 | 1,580 | 0,599 | 0,017 |
| | 2 | 1,121 | 0,181 | 0,272 | 0,190 | 0,006 | 1,844 | 0,409 | 0,048 |
| | 3 | 1,220 | 0,114 | 0,220 | 0,167 | 0,004 | 1,746 | 0,467 | 0,023 |
| B21928 | 1 | 1,206 | 0,150 | 0,180 | 0,143 | 0,033 | 1,648 | 0,558 | 0,019 |
| | 2 | 1,138 | 0,178 | 0,228 | 0,188 | 0,016 | 1,802 | 0,459 | 0,018 |
| | 3 | 1,091 | 0,140 | 0,359 | 0,169 | 0,003 | 1,872 | 0,412 | 0,032 |
| B21445 | 1 | 1,324 | 0,085 | 0,163 | 0,121 | 0,025 | 1,676 | 0,461 | 0,013 |
| | 2 | 1,040 | 0,195 | 0,331 | 0,184 | 0,009 | 1,829 | 0,425 | 0,067 |
| | 3 | 1,210 | 0,126 | 0,246 | 0,098 | 0,003 | 1,497 | 0,766 | 0,024 |
| | 4 | 1,148 | 0,096 | 0,368 | 0,143 | 0,003 | 1,864 | 0,381 | 0,031 |

Вычисленные значения мольных долей компонентов приведены в табл. 8. В соответствии с методикой определения активности компонентов, вычисленные значения энергии обмена местами атомов компонентов шлака приведены в табл. 9, а значения экспоненциального множителя $A_{ij} = \exp(-\xi_{ij}/(RT))$ – в табл. 10.

Таблица 8.
Мольные доли компонентов (элементов) в шлаках

| Номер плавки | Номер замера | x _{Ca} | x _{Mg} | x _{Al} | x _{Si} | x _{Fe} | x _O | x _F | x _S |
|--------------|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| B21960 | 1 | 0,332 | 0,022 | 0,034 | 0,039 | 0,004 | 0,408 | 0,155 | 0,004 |
| | 2 | 0,275 | 0,044 | 0,067 | 0,047 | 0,001 | 0,453 | 0,100 | 0,012 |
| | 3 | 0,308 | 0,029 | 0,055 | 0,042 | 0,001 | 0,441 | 0,118 | 0,006 |
| B21928 | 1 | 0,306 | 0,038 | 0,046 | 0,036 | 0,008 | 0,419 | 0,142 | 0,005 |
| | 2 | 0,283 | 0,044 | 0,057 | 0,047 | 0,004 | 0,448 | 0,114 | 0,005 |
| | 3 | 0,268 | 0,034 | 0,088 | 0,041 | 0,001 | 0,459 | 0,101 | 0,008 |
| B21445 | 1 | 0,342 | 0,022 | 0,042 | 0,031 | 0,006 | 0,433 | 0,119 | 0,003 |
| | 2 | 0,255 | 0,048 | 0,081 | 0,045 | 0,002 | 0,448 | 0,104 | 0,016 |
| | 3 | 0,305 | 0,032 | 0,062 | 0,025 | 0,001 | 0,377 | 0,193 | 0,006 |
| | 4 | 0,285 | 0,024 | 0,091 | 0,035 | 0,001 | 0,462 | 0,094 | 0,008 |

Таблица 9.
Энергия обмена ξ_{ij} местами атомов компонентов шлака

| | Ca | Mg | Al | Si | Fe | O | F | S |
|----|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Ca | 0 | 1,753 | 0,454 | 4,114 | 32,541 | 317,484 | 421,687 | 160,157 |
| Mg | 1,753 | 0 | 0,423 | 0,496 | 19,190 | 272,060 | 369,070 | 128,402 |
| Al | 0,454 | 0,423 | 0 | 1,834 | 25,308 | 293,926 | 394,467 | 143,556 |
| Si | 4,114 | 0,496 | 1,834 | 0 | 13,515 | 249,318 | 342,500 | 112,934 |
| Fe | 32,541 | 19,190 | 25,308 | 13,515 | 0 | 146,739 | 219,944 | 48,314 |
| O | 317,484 | 272,060 | 293,926 | 249,318 | 146,739 | 0 | 7,382 | 26,654 |
| F | 421,687 | 369,070 | 394,467 | 342,500 | 219,944 | 7,382 | 0 | 62,090 |
| S | 160,157 | 128,402 | 143,556 | 112,934 | 48,314 | 26,654 | 62,090 | 0 |

Таблица 10.

Вычисленные значения экспоненциального множителя $\exp(-\xi_{ij}/(RT))$

| | Ca | Mg | Al | Si | Fe | O | F | S |
|----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| Ca | 1 | 0,894 | 0,971 | 0,768 | 0,124 | $1,38 \cdot 10^{-9}$ | $1,71 \cdot 10^{-12}$ | $3,4 \cdot 10^{-5}$ |
| Mg | 0,894 | 1 | 0,973 | 0,969 | 0,291 | $2,56 \cdot 10^{-8}$ | $5,03 \cdot 10^{-11}$ | $3 \cdot 10^{-4}$ |
| Al | 0,971 | 0,973 | 1 | 0,889 | 0,197 | $6,29 \cdot 10^{-9}$ | $9,85 \cdot 10^{-12}$ | $9,87 \cdot 10^{-5}$ |
| Si | 0,768 | 0,969 | 0,889 | 1 | 0,420 | $1,1 \cdot 10^{-7}$ | $2,78 \cdot 10^{-10}$ | $7 \cdot 10^{-4}$ |
| Fe | 0,124 | 0,291 | 0,197 | 0,420 | 1 | $8,05 \cdot 10^{-5}$ | $7,29 \cdot 10^{-7}$ | 0,045 |
| O | $1,38 \cdot 10^{-9}$ | $2,56 \cdot 10^{-8}$ | $6,29 \cdot 10^{-9}$ | $1,1 \cdot 10^{-7}$ | $8,05 \cdot 10^{-5}$ | 1 | 0,622 | 0,180 |
| F | $1,71 \cdot 10^{-12}$ | $5,03 \cdot 10^{-11}$ | $9,85 \cdot 10^{-12}$ | $2,78 \cdot 10^{-10}$ | $7,29 \cdot 10^{-7}$ | 0,622 | 1 | 0,019 |
| S | $3,4 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-4}$ | $9,87 \cdot 10^{-5}$ | $7 \cdot 10^{-4}$ | 0,045 | 0,180 | 0,019 | 1 |

С учетом того, что $A_{ij} = \exp(-\xi_{ij}/(RT))$, формула (3) для расчета коэффициента компонентов шлакового расплава принимает вид

$$\psi_i = \left[\sum_{j=1}^k x_j \cdot A_{ij} \right]^{-1}, \quad (5)$$

Вычисленные по выражению (5) коэффициенты активности компонентов шлаков опытных плавов приведены в табл. 11.

Таблица 11.

Значения коэффициентов активности ψ_i компонентов шлака

| Номер плавки | Номер замера | ψ_{Ca} | ψ_{Mg} | ψ_{Al} | ψ_{Si} | ψ_{Fe} | ψ_O | ψ_F | ψ_S |
|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|----------|----------|----------|
| B21960 | 1 | 2,401 | 2,549 | 2,410 | 2,868 | 13,224 | 1,980 | 2,447 | 12,326 |
| | 2 | 2,403 | 2,492 | 2,385 | 2,768 | 12,230 | 1,932 | 2,615 | 10,462 |
| | 3 | 2,380 | 2,505 | 2,378 | 2,806 | 13,097 | 1,941 | 2,548 | 11,427 |
| B21928 | 1 | 2,417 | 2,538 | 2,414 | 2,836 | 12,212 | 1,970 | 2,486 | 11,987 |
| | 2 | 2,419 | 2,511 | 2,401 | 2,790 | 12,099 | 1,926 | 2,548 | 11,411 |
| | 3 | 2,406 | 2,504 | 2,391 | 2,789 | 12,670 | 1,911 | 2,585 | 10,796 |
| B21445 | 1 | 2,339 | 2,494 | 2,353 | 2,814 | 13,028 | 1,968 | 2,571 | 11,891 |
| | 2 | 2,431 | 2,507 | 2,405 | 2,777 | 12,006 | 1,937 | 2,608 | 10,069 |
| | 3 | 2,425 | 2,574 | 2,433 | 2,900 | 14,166 | 2,007 | 2,339 | 12,849 |
| | 4 | 2,371 | 2,491 | 2,367 | 2,790 | 13,137 | 1,915 | 2,617 | 10,778 |

Активности компонентов шлакового покрова находится из выражения (6) (табл. 12)

$$a_{(i)} = \psi_i \cdot x_i \quad (6)$$

Таблица 12.

Вычисление значения активности компонентов шлаков

| Номер плавки | Номер замера | a_{Ca} | a_{Mg} | a_{Al} | a_{Si} | a_{Fe} | a_O | a_F | a_S |
|--------------|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|-------|-------|
| B21960 | 1 | 0,798 | 0,057 | 0,083 | 0,113 | 0,059 | 0,808 | 0,378 | 0,054 |
| | 2 | 0,662 | 0,111 | 0,159 | 0,129 | 0,018 | 0,875 | 0,263 | 0,124 |
| | 3 | 0,733 | 0,072 | 0,132 | 0,119 | 0,012 | 0,856 | 0,301 | 0,065 |
| B21928 | 1 | 0,740 | 0,097 | 0,111 | 0,103 | 0,103 | 0,825 | 0,352 | 0,058 |
| | 2 | 0,684 | 0,111 | 0,136 | 0,130 | 0,047 | 0,862 | 0,290 | 0,052 |
| | 3 | 0,644 | 0,086 | 0,210 | 0,116 | 0,010 | 0,877 | 0,261 | 0,085 |
| B21445 | 1 | 0,800 | 0,055 | 0,099 | 0,088 | 0,084 | 0,853 | 0,307 | 0,040 |
| | 2 | 0,620 | 0,120 | 0,195 | 0,125 | 0,027 | 0,869 | 0,272 | 0,164 |
| | 3 | 0,739 | 0,082 | 0,151 | 0,072 | 0,011 | 0,757 | 0,451 | 0,079 |
| | 4 | 0,675 | 0,059 | 0,216 | 0,099 | 0,011 | 0,885 | 0,247 | 0,082 |

Вычисленные по формуле (7) значения содержания кислорода в металле опытных плавок обобщены в табл. 13.

$$[O] = \frac{a_{(O)} \cdot a_{(Fe)}}{K_o}, \quad (7)$$

где K_o - константа равновесия реакции $[Fe] + [O] = (Fe) + (O)$. По данным [4], при температуре 1873 К, $K_o = 4,349$.

Таблица 13.

Содержание кислорода в стали ШХ15СГ-В по ходу обработки экспериментальных плавок на УПК

| Номер шлака | Массовая доля кислорода в стали (% масс) | | |
|-------------|--|--------|--------|
| | Номер плавки | | |
| | B21960 | B21928 | B21445 |
| 1 | 0,011 | 0,020 | 0,017 |
| 2 | 0,004 | 0,009 | 0,005 |
| 3 | 0,002 | 0,002 | 0,002 |
| 4 | - | - | 0,002 |

Рассчитанные значения содержания кислорода в подшипниковой стали ШХ15 по ходу обработки металла-полупродукта на УПК по данным активности FeO в конкретном шлаке каждой из трех стадий следует интерпретировать как соответствующим остаточным концентрациям в металле активных элементов – алюминия и кальция [6].

Таким образом, содержание кислорода в металле по ходу внепечной обработки меняется в диапазоне от 0,011-0,02% до 0,002%.

Выводы

1. Изложены основные положения разработанной инновационной технологии выплавки в дуговой электропечи металла-полупродукта подшипниковых сталей ШХ15, ШХ15СГ-В, раскисления и легирования их феррохромом и ферросиликомарганцем в печи с последующим

рафинированием (десульфурацией и раскислением) в электропечи ковше и вакуумированием в ковшевом вакууматоре.

2. Приведены статистические данные 2007-2010 гг. о снижении загрязненности подшипниковой электростали ШХ15СГ-В оксидами, глобулярными и сульфидными включениями и повышения выхода годного сортового проката при отбраковке его по неметаллическим включениям.

3. Исследованы химический и минеральный составы шлака, сформировавшегося в дуговой печи перед выпуском металла-полупродукта, установлено наличие в микроструктуре шлака различных по химическому составу фазово-минеральных образований.

4. Кратко изложены основные положения метода определения активности компонентов шлаков по теории А.Г. Пономаренко и отмечены особенности вычисления при наличии трех видов анионов (O^{2-} , F^{1-} , S^{2-}) оксидно-фторидных содержащих фаз рафинировочных шлаков. Для стали ШХ15СГ-В выполнен расчет активности компонентов динамически изменяющегося шлака по ходу внепечной обработки.

5. Расчитано содержание кислорода в металле по ходу обработки экспериментальных плавок на У КП, что позволит в дальнейшем прогнозировать динамику серы в расплаве.

6. Проведенные расчеты позволят оценить эффективность технологии рафинирования стали ШХ15СГ-В и разработать рекомендации по ее усовершенствованию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Панченко А.И. Разработка инновационной технологии выплавки подшипниковой электростали ШХ15СГ-В, соответствующей по неметаллическим включениям стандарту ASTM E-45 / А.И. Панченко, А.С. Сальников, М.И. Гасик // Современная электрометаллургия. – 2010. - №.4 – С. 30-36.
2. Панченко А.И. Математическая модель управления корректировкой химического состава подшипниковой электростали на У КП / А.И. Панченко, А.В. Жаданос, М.И. Гасик // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2010. - № 6. – С.48-54.
3. Теоретические предпосылки процессов формирования оксидных и глобулярных включений при различных остаточных содержаниях кальция и алюминия / М.И. Гасик, А.П. Горобец, А.И. Панченко и др. // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2008. - № 1. – С.48-54.
4. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов / В.А. Григорян, А.Я. Стомахин, Ю.И. Уточкин, А.Г. Пономаренко [и др.] // М.: МИСиС, 2007. – 318 с.
5. Григорян В.А. Теоретические основы электросталеплавильных процессов / В.А. Григорян, Л.Н. Белянчиков, А.Я. Стомахин // М.: Металлургия, 1987. – 270 с.
6. Неметаллические включения в сортовом прокате электростали ШХ15СГ-В / М.И. Гасик, К.В. Григорович, А.И. Панченко, А.С. Сальников, С.С. Шибаев, А.К. Гербер, А.Ю. Долматов // Электрометаллургия. – 2010. - №.5 – С. 2-14.

УДК 669.162.262.4:681.3

Д.Н. Тогобицкая, А.И. Белькова,
А.Ф. Хамхотько, Д.А. Степаненко, А.Ю. Гринько

СИСТЕМНЫЙ ПОДХОД К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧИ ВЫБОРА ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА ДОМЕННОЙ ШИХТЫ

Аннотация. Изложен нетрадиционный подход к решению задачи выбора рационального состава доменной шихты, основанный на прогнозировании состава и свойств продуктов плавки и стабилизации свойств конечного шлака в пределах, обеспечивающих получение чугуна требуемого состава. Показана возможность обоснованного выбора состава шихты в современных нестабильных условиях доменной плавки с использованием отходов металлургического производства или вторичного сырья.

Ключевые слова: доменная шихта, свойства, чугун, шлак, коэффициенты распределения, автоматизированная система

Современное состояние вопроса

В современных условиях доменного производства, связанных с необходимостью экономии энергетических и сырьевых ресурсов и вовлечением отходов и вторичных ресурсов, актуальными являются вопросы разработки и внедрения в производство новых подходов к формированию рационального состава шихты, обеспечивающего оптимальные свойства шлаковых расплавов и выплавку чугуна требуемого состава

Учет всех взаимосвязей в таком многофакторном процессе как доменный, получение решений и рекомендаций, отвечающих современным требованиям, можно осуществить лишь при системном подходе к рассмотрению влияния различных факторов и широком применении адекватных математических моделей.

Целью данного исследования является разработка и программная реализация нового подхода к выбору оптимального состава доменной шихты в современных нестабильных сырьевых и технологических условиях доменной плавки.

Постановка задачи

Многокомпонентность доменной шихты, неоднородность шихтовых материалов по химическому и гранулометрическому составам, металлургическим свойствам вызывают существенную колеблемость химических составов чугуна и шлака. Обеспечение заданного качества чугуна требует не только соответствующего состава шихты, но и определенного шлакового режима, зависящего в значительной степени от применяемого уровня технологии. Одним из приемов оптимизации шлакового режима является определение диапазонов изменения показателей шлака, в пределах которых его физико-химические и

технологические свойства удовлетворяют предъявляемым требованиям и отличаются термодинамической устойчивостью.

В Институте черной металлургии НАНУ решение таких задач осуществляется на основе методики физико-химического моделирования железоуглеродистых и шлаковых расплавов [1], а также методологии создания и внедрения информационно-аналитических систем прогнозирования и управления. Для выбора рационального состава шихты в нестабильных сырьевых условиях с целью получения кондиционного чугуна создана и развивается автоматизированная система контроля и управления шлаковым режимом доменной плавки «Шлак» [2] (рис.1).



Рисунок 1 – Структурная схема автоматизированной системы «Шлак»

В системе реализован нетрадиционный подход к решению задач управления качеством чугуна, основанный на прогнозировании состава и свойств продуктов плавки и стабилизации свойств конечного шлака в пределах, обеспечивающих получение чугуна требуемого состава. Необходимость вовлечения отходов, вторичных ресурсов и промывочных материалов в состав шихты в настоящее время обуславливает развитие физико-химических основ системы в части выявления закономерностей влияния различных шихтовых добавок, содержащих вредные примеси, на свойства формируемых расплавов и процессы взаимодействия между ними

с целью повышения адекватности прогнозных моделей, реализующие взаимосвязь энергетических и сырьевых факторов и используемые для решения задач оптимизации шихты и качества чугуна.

Изложение основных материалов исследования

Эффективность автоматизированной системы, предназначенной для совершенствования существующих способов ведения плавки, в значительной степени определяется физичностью моделей описания состояния шихтовых материалов в печи, формирования жидких фаз, а также процессов их взаимодействия.

В ИЧМ НАНУ ведутся системные работы по организации и накоплению сведений о свойствах шихтовых материалов и доменных шлаков, определенных разными исследователями и опубликованных в печати. Они сконцентрированы в базах фундаментальных физико-химических и технологических данных банка данных “Металлургия” о свойствах шлаковых и металлических расплавов, железорудного сырья, а также результатах их взаимодействия (базы данных «Шлак», «Железорудные материалы», «Шлак-Металл») [3], которые являются информационной основой для разработки прогнозных моделей свойств железорудного сырья и металлургических расплавов.

Такой подход к моделированию свойств расплавов на основе интегральных физико-химических параметров «свертки» информации о полном химическом составе шихтовых материалов, чугуна и шлака позволяет решать в системе «Шлак» задачи оперативного прогноза состава и свойств продуктов плавки по составу подачи и оптимизации шихтовых и технологических условий, обеспечивающих выплавку чугуна заданного качества за счет поддержания оптимальных значений свойств шлака.

На основе экспериментальных данных о свойствах натуральных доменных шлаков, близких по составу к шлакам заводов Украины, получены прогнозные модели для расчета вязкости (η , Па·с), поверхностного натяжения (σ , мН/м) для заданной температуры, энтальпии (ΔH , кДж/кг) при температуре хорошей текучести шлака, температур начала (T_L , °С) и конца кристаллизации (T_C , °С). Зависимости вязкости конечного шлака при температуре 1500 °С, серопоглотительной способности и энтальпии от физико-химических параметров структуры и состава шлаковых расплавов Δe и ρ ($\eta_{1500} = f(\rho)$, $C_S = f(\rho)$ и $\Delta H = f(\Delta e)$) имеют экстремальный характер, что позволяет их использовать в качестве критериев стабилизации шлакового режима при решении практических задач оптимизации состава загружаемой шихты.

Оптимальный состав шлака определяется численными значениями Δe и ρ , обеспечивающими вязкость в пределах 0.3 Па·с и температуру затвердевания 1300°С. При этом величина серопоглотительной способности стремится к максимуму, а величина энтальпии и поверхностного

натяжения - к минимуму, что обеспечивает хорошую десульфурацию чугуна и снижение расхода кокса.

В случае выхода рассчитанных показателей Δe и ρ за пределы «интервалов качества» на графиках C_S , вязкости и энтальпии система позволяет выполнить корректировку состава шихты и параметров дутьевого режима для получения оптимальных свойств шлака, обеспечивающих его высокую серопоглотительную способность и требуемое качество чугуна.

Для расчета химического состава чугуна и шлака по загружаемой шихте с учетом технологических приемов ведения плавки в системе реализована методика моделирования коэффициентов межфазного распределения элементов (L_{Σ}), отправным постулатом которой является их зависимость от конкретных шихтовых и технологических условий [4]. В качестве критериев, характеризующих свойства шихтовых материалов, используются параметры ρ и Δe , определяющие активность и направленность переходных процессов перераспределения элементов, а в качестве технологических показателей - основные параметры работы печи.

При построении прогнозных моделей для снижения их параметричности используются методы многомерного сравнительного анализа, в частности, методы прикладной статистики и факторный анализ, что позволяет понизить размерность и повысить точность моделей, описывающих закономерности формирования состава и свойств этих систем в различных технологических процессах, а также "унифицировать" набор физико-химических критериев, минимальное число которых наиболее полно характеризует структуру и свойства веществ, независимо от числа компонентов и комплекса свойств.

Прогнозные модели коэффициентов распределения серы, кремния, марганца, железа зависят от показателей состава шихты ($F_{Ш}$) и технологии (F_T): $L_{\Sigma} = f(F_{Ш}; F_T)$, на основе которых осуществляется прогноз состава первичных и конечных расплавов, а также свойств шлаков. В качестве параметров технологии в модель включены интегральные показатели дутьевого режима, такие как теоретическая температура горения T_T и длина фурменной зоны $L_{фз}$, использование которых позволяет более точно учесть тепловое состояние горна печи, количественно конкретизировать и оценить степень влияния различных факторов плавки на ее качественные показатели.

С помощью системы «Шлак» можно в режиме реального времени прогнозировать состав и свойства чугуна и шлака на этапе формирования подачи, осуществить ее корректировку с учетом показателей дутьевого режима на основе критериев стабилизации технологических свойств шлака в установленных «интервалах качества». Так, например, в результате проведенных с помощью системы расчетно-аналитических исследований влияния отходов металлургического производства на свойства получаемых расплавов выполнена оценка возможности применения отходов ферросплавного производства (материала офлюсованного

железосодержащего - МОЖ) в проплавленной шихте для промывки горна в ДЦ №1 ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог». Пример расчета продуктов плавки по шихте с промывкой МОЖ и железной рудой для одного из характерных выпусков представлен на рис. 2, 3.

| Остаток шихтовых материалов | | Параметры технологии | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|------|----------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | N | Наименование компо | Вес [т] | SiO2 | Al2O3 | CaO | MgO | MnO | S | Fe | FeO | Cr2O3 | Влага | Выход |
| ВЕС ПРОМ. МАТЕРИАЛА | 21.4 | 1 К | КОКС | 14.25 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.050 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 3.00 | 1.40 |
| | | 2 | Z КОКСА, % | 11.70 | 43.55 | 25.00 | 3.93 | 1.48 | 0.75 | 0.000 | 13.40 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 16.9 | 3 | АГЛОМЕРАТ МП | 34.92 | 8.80 | 1.50 | 10.10 | 1.70 | 0.60 | 0.027 | 55.30 | 16.70 | 0.00 | 0.00 |
| | 11.2 | 4 | АГЛОМЕРАТ ГОК I | 23.28 | 9.10 | 1.35 | 11.25 | 1.50 | 0.30 | 0.027 | 55.00 | 12.93 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 5 | АНТРАЦИТ | 2.00 | 4.20 | 1.87 | 0.25 | 0.14 | 0.10 | 1.280 | 0.41 | 0.00 | 0.00 | 4.80 |
| | 0.8 | 6 | ИЗВЕСТНЯК | 0.80 | 0.42 | 0.60 | 55.16 | 0.82 | 0.05 | 0.030 | 2.00 | 0.00 | 0.00 | 2.40 |
| | 15 | 7 | РУДА ЖЕЛЕЗНАЯ | 0.00 | 26.88 | 0.53 | 0.30 | 0.51 | 0.05 | 0.031 | 46.60 | 10.00 | 0.00 | 3.20 |
| | 15 | 8 | МОЖ | 0.00 | 15.50 | 0.91 | 24.90 | 2.90 | 0.01 | 0.000 | 48.10 | 35.13 | 9.81 | 1.00 |

| | | | |
|----------------------|-----------------------|----------------------------|----|
| РАСЧЕТ ВЕСА ПРОМЫВОК | ПРОБЫ КОКСА: | РАСЧЕТ НА КОЛ-ВО ПОДАЧ: | 11 |
| | M25: 87.7 M10: 8.3 | ИЗ НИХ КОЛ-ВО ПРОМЫВОЧНЫХ: | 1 |

Рисунок 2 - Формирование загружаемой подачи с промывочными материалами в системе «Шлак»

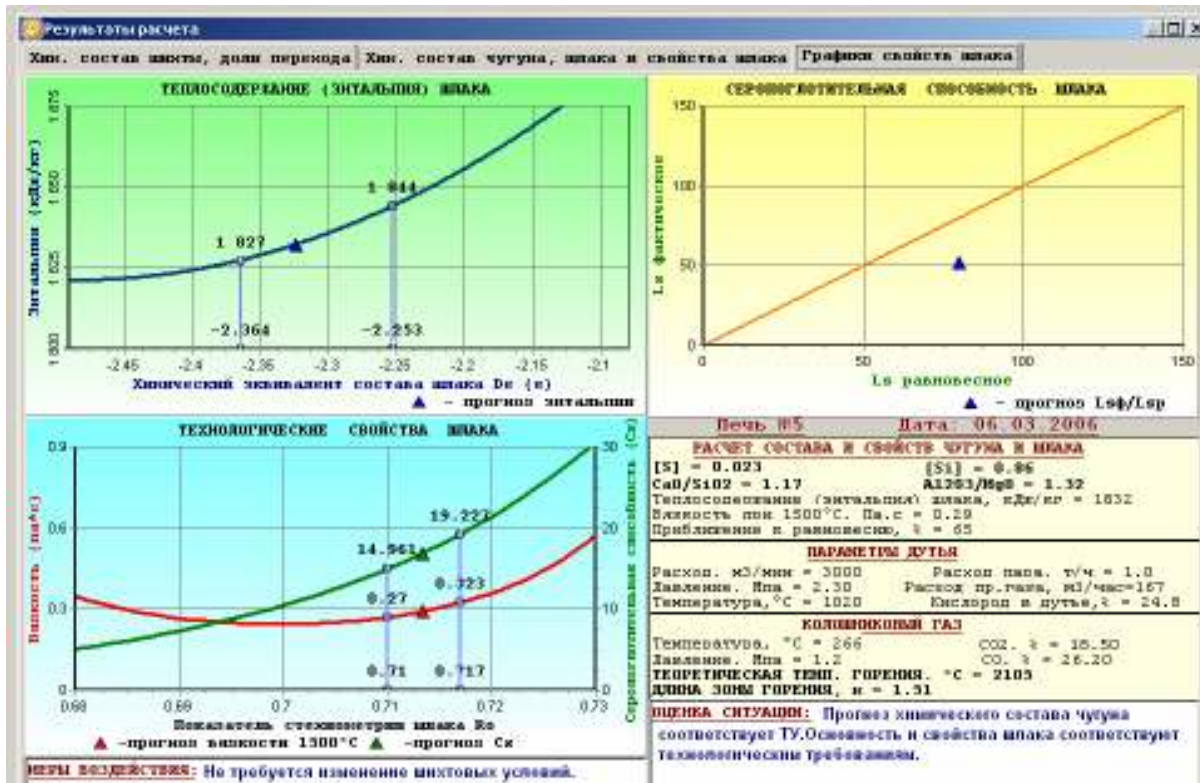


Рисунок 3 - Прогноз состава чугуна и свойств шлака по загружаемой шихте с промывкой МОЖ и показателям дутьевого режима в системе «Шлак»

Выполненная оценка влияния МОЖ на свойства шлаков в совокупности с исследованиями, проведенными на ДП№5 по их использованию в промывочной шихте, показала, что технологические параметры доменной плавки ДП№ 5 в исследуемый период остались на требуемом уровне. Удельный расход кокса был снижен на 1,7 кг/т чугуна, шлаки при этом имели пониженную энтальпию. Поверхностное натяжение шлаков уменьшилось, в результате чего эффективнее прошли процессы десульфурации при том же уровне значения вязкости. Сход шихты стал более ровным, снизился общий перепад давления газа по высоте доменной печи. Применение МОЖ позволило частично устранить загромождение горна и, как следствие, в опытный период не было заменено ни одной воздушной фурмы.

В автоматическом режиме корректировка загружаемой шихты осуществляется путем задания ограничений на ресурсы управления и показатели плавки на основе оптимизационных расчетов с выдачей конкретных рекомендаций по изменению параметров загружаемой шихты или дутьевого режима.

Выводы

Для решения задачи выбора рационального состава доменной шихты, разработан новый подход к оптимизации состава доменной шихты и шлакового режима, основанный на прогнозировании состава и свойств продуктов доменной плавки и процессов взаимодействия между ними с использованием интегральных критериев, характеризующих структуру и химический состав железоуглеродистых и шлаковых расплавов, свойства шихтовых материалов и температурные условия процесса, который реализован в автоматизированной системе «Шлак». Система «Шлак» позволяет корректировать базовые и текущие показатели загрузки шихты и технологии для получения кондиционного по сере и кремнию чугуна благодаря стабилизации технологических свойств шлака в указанных «интервалах качества».

Показана возможность обоснованного выбора рационального состава шихты при разработке нетрадиционных подходов к ее формированию с использованием отходов металлургического производства или вторичного сырья на примере использования в шихте отходов ферросплавного производства (МОЖ), который может быть применен как промывочный материал горна печи в ряде мер по стабилизации хода доменной печи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Приходько Э.В. Металлохимия многокомпонентных систем / Э.В. Приходько. – М. : Металлургия, 1995. – 320с.
2. Тогобицкая Д.Н. Опыт создания и внедрения системы контроля и управления шлаковым режимом доменной плавки в шихтовых и технологических условиях заводов Украины / Д.Н. Тогобицкая, А.И. Белькова, А.Ф. Хамхотько, Д.А. Степаненко // Сб. научных трудов ИЧМ «Фундаментальные и прикладные

проблемы черной металлургии». – Днепропетровск – 2009. – Вып. 19. – С. 100-112.

3. Приходько Э.В. Базы теоретических и технологических данных для информационных технологий в металлургии. Черная металлургия России и СНГ в XXI веке / Э. В. Приходько, Д. Н. Тогобицкая // Сб. трудов международной конференции. Изд. Металлургия. – 1994. – С. 178-180.

4. Тогобицкая Д. Н. Влияние шихтовых и технологических условий на межфазное распределение элементов при выплавке чугуна в условиях КГГМК «Криворожсталь» / Д. Н. Тогобицкая, А. И. Белькова, А. Ю. Гринько и др. // Тр. МНТК «Теория и практика производства чугуна», посвященной 70-летию КГГМК «Криворожсталь». – Кривой Рог. 24-27 мая 2004г. – С. 320-324.

УДК 621.396.969

А.Г. Величко, М.А. Рыбальченко,
В.И. Головки, О.Н. Кукушкин, А.А.Верховская

ВЕЙВЛЕТ-АНАЛИЗ В ЗАДАЧАХ КОНТРОЛЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Для решения задачи оперативного контроля уровня материала в металлургическом производстве традиционный метод быстрого преобразования Фурье оказывается не эффективным. Предложен новый метод вычисления расстояния до цели, основанный на непрерывном вейвлет-преобразовании, позволяющий проводить эффективный спектральный анализ радиолокационного сигнала короткими волнообразными функциями.

Ключевые слова: *уровень, радиолокационный датчик уровня, доменная печь, многокомпонентные порции, вейвлет-анализ, частота, расстояние до материала.*

Для вирішення задачі оперативного контролю рівня матеріалу в металургійному виробництві традиційний метод швидкого перетворення Фур'є виявляється не ефективним. Запропонований новий метод обчислення відстані до мети, оснований на безперервному вейвлет-перетворенні, що дозволяє проводити ефективний спектральний аналіз сигналу радіолокатору короткими хвилеподібними функціями.

Ключові слова: *рівень, радіолокаційний датчик рівня, домена піч, багатоконпонентні порції, вейвлет-аналіз, частота, відстань до матеріалу.*

For the decision of task of operative control of level of material in a metallurgical production the traditional method of fast Fourier transformation appears not effective. The new method of calculation of distance is offered to the purpose, based on continuous wavelet-transformation, allowing to conduct the effective spectrology of radio-location signal short undulating functions.

Keywords: *level, radio-location sensor of level, high furnace, multicomponent portions, wavelet-analysis, frequency, distance to material.*

Введение

Уровень (в некоторых случаях расстояние) до контролируемой поверхности остается одним из наиболее распространенных информативных параметров в металлургии. Системы измерения уровня составляют в доменном, агломерационном, коксохимическом производстве около 90 % всех средств контроля.

Задача измерения уровня представляется, на первый взгляд, довольно простой. Однако точное определение этого параметра связано с различного рода трудностями. В первую очередь, это определяется разнообразными технологическими и эксплуатационными условиями производственной деятельности по переработке, хранению, определению вида контролируемых веществ (материалов) и неоднородности их физико-химических свойств. Другое обстоятельство – многообразие технологического оборудования по конструктивному исполнению и

принципам действия, что затрудняет как выбор способа контроля, так и создание измерительной аппаратуры широкого применения.

Технологическая обработка материалов, перерабатываемых в черной металлургии, осуществляется при температурах от -40 до 1700 °С и выше, влажности до 100% и сопутствующей запыленности окружающей среды до 350 г/м³.

Из-за отсутствия надежных средств измерения уровня (расстояния) и соответствующего информационного обеспечения для быстропротекающих технологических процессов остаются до конца не решенными задачи оптимизации работы металлургических агрегатов. Одной из таких задач является формирование на конвейерных подъемниках доменных печей многокомпонентных порций материалов.

Постановка задачи исследования

Особенностью технологии загрузки доменных печей с конвейерной подачей шихты на колошник является возможность управления смешиванием компонентов шихты по длине порции, формируемых на конвейере с целью повышения эффективности распределения в доменной печи.

Формирование многокомпонентных порций шихты невозможно без системы автоматического управления, которая, в зависимости от расположения соответствующих весовых воронок и заданного порядка набора порции, задает необходимые выдержки времени между началом последующих и окончанием выгрузки предыдущих доз данной порции.

Смешивание компонентов шихты путем наложения при постоянном расходе их из весовых воронок приводит к удлинению порции, что ведет к неполному использованию производительности конвейера, а следовательно увеличивает цикловые простои системы шихтоподачи. В противном случае имеем перегруз конвейера с последующим сходом материала на ведомом барабане конвейера (до доменной печи) и аварийными остановками всей шихтоподачи.

Проведенные исследования процесса истечения шихтовых материалов из весовых воронок и формирования порций показали, что изменение их геометрических размеров порции носит случайный характер и зависит в основном от колебаний расхода материалов при их истечении на конвейер. Значительные величины дисперсии (например, $0,07$ т/с и $0,06$ т/с соответственно по агломерату и окатышам) свидетельствует прежде всего о невозможности поддерживать заданную массу головной части и требуемые расходы материалов в ее смешанной части порции[1].

Для получения требуемых геометрических параметров порций необходим регулируемый выпуск шихтовых материалов из весовых воронок с одновременным контролем геометрических параметров шихты на конвейере.

Анализ технических средств контроля уровня материала в доменном производстве позволил установить, что наиболее целесообразным для

решения задач управления смешиванием компонентов является применение микроволновых радарных дальномеров, которые имеют универсальное применение как с точки зрения видов контролируемых веществ, так и условий внутри контролируемых емкостей.

В настоящее время для анализа сигнала радара применяется спектральный анализ с использованием быстрого преобразования Фурье (БПФ). Для оценки характеристик сигнала применяется построение амплитудно-частотных спектров, определение их центра тяжести в заданном частотном окне, определение отношения сигнал/шум, вычисление среднеквадратического отклонения параметров спектра и других статистик [2]. Время обработки сигнала в каждой точке измерения достигает 2,5-3 с. За это время порция на конвейере переместится на 5-6 м (расстояние между воронками 18 м, скорость перемещения конвейера около 2 м/с), что ограничивает запас времени на задание программы и самого формирования последующей дозы. Поэтому был предложен новый метод вычисления расстояния до цели, основанный на непрерывном вейвлет-преобразовании (дискретизированный вариант непрерывного преобразования), позволяющий проводить эффективный спектральный анализ радиолокационного сигнала короткими волнообразными функциями.

Анализ опубликованных научных исследований

Первая попытка формирования смешанной железорудной порции была реализована совмещением концевых частей отдельных доз за время выдачи их на конвейер [1]. Совмещение цикла разгрузки каналов при транспортировании одной дозы увеличенного объема достигалось наложением в определенный момент на концевую часть первой дозы концевой части другой.

В работе [3] показана возможность формирования на конвейере многокомпонентной порции путем дополнительного определения времени опережения на транспортере начала дозы ведущего компонента шихты по отношению к началу дозы каждого ведомого компонента по заданной массе опережения и скорости высыпания этого компонента из весового бункера, и определяют время на включение механизмов разгрузки каждого весового бункера.

Исследование попыток также проведено на компонентах шихты с применением угля [4].

В отношении вейвлет-преобразования, можно полагать, что оно является наиболее благоприятным механизмом исследования радарного зондирования объектов черной металлургии благодаря хорошей приспособленности к анализу нестационарных сигналов.

Основные преимущества вейвлет-анализа заключаются в том, что он позволяет заметить хорошо локализованные изменения сигнала, тогда как анализ Фурье этого не дает – в коэффициентах Фурье отражается поведение сигнала за все время его существования [5]. Также вейвлеты являются гораздо более простыми функциями, они легче вычисляются

численными методами, реализуемыми при помощи компьютерной техники, а затраты времени на вейвлет-преобразование заметно ниже, чем на преобразование Фурье, которое отличается вычислением множества тригонометрических функций.

Очевидные достоинства позволяют использовать математический аппарат вейвлетного преобразования для обработки радиолокационного сигнала в задачах оперативного определения уровня материалов металлургического производства.

Основной материал исследований

В первую очередь необходимо отметить ряд недостатков разложения сигналов в ряды Фурье. Это ограниченная информативность анализа нестационарных сигналов и отсутствие возможностей анализа их особенностей, так как в частотной области происходит «размазывание» особенностей сигналов (разрывов, ступенек, пиков и т.п.) по всему частотному диапазону спектра.

Во-вторых, гармонические базисные функции разложения не способны отображать перепады сигналов с бесконечной крутизной типа прямоугольных импульсов, так как для этого требуется бесконечно большое число членов ряда. При ограничении числа членов ряда Фурье в окрестностях скачков и разрывов при восстановлении сигнала возникают осцилляции (явление Гиббса).

В-третьих, преобразование Фурье отображает глобальные сведения о частотах исследуемого сигнала, но не дает представления о локальных свойствах сигнала при быстрых временных изменениях его спектрального состава. Преобразование Фурье в принципе не имеет возможности анализировать частотные характеристики сигнала в произвольные моменты времени.

Одним из ограничивающих факторов применения быстрого преобразования Фурье является то, что в каждом пакете сигнала РДУ содержится только 128 дискретов, а передаваемый спектр состоит из 64 гармоник. Поэтому, повышение точности расчетов (построение более дробного спектра) возможно только при увеличении длины реализации сигнала.

Частичным выходом из этой ситуации является оконное преобразование Фурье с движущейся по сигналу оконной функцией, имеющей компактный носитель. Временной интервал сигнала разделяется на подинтервалы и преобразование выполняется последовательно для каждого подинтервала в отдельности. Результатом преобразования является семейство спектров, которым отображается изменение спектра сигнала по интервалам сдвига окна преобразования. Оконное преобразование выполняется в соответствии с выражением:

$$S(\omega, b_k) = \int_{-\infty}^{+\infty} s(t) w \cdot (t-b_k) \exp(-j\omega t) dt \quad (1)$$

Функция $w(t-b)$ представляет собой функцию окна сдвига преобразования по координате t , где параметром b задаются фиксированные значения сдвига. При сдвиге окон с равномерным шагом значения b_k принимаются равными $k\Delta b$. В качестве окна преобразования может использоваться как простейшее прямоугольное окно, так и специальные весовые окна (Бартлетта, Гаусса, и пр.), обеспечивающие малые искажения спектра при вырезке оконных отрезков сигналов (нейтрализация явления Гиббса).

Оконное преобразование позволяет выделить информативные особенности сигнала и по времени, и по частоте. Разрешающая способность локализации определяется принципом неопределенности Гейзенберга, который гласит, что невозможно получить произвольно точное частотно-временное представление сигнала. Чем уже окно, тем лучше временное разрешение, но хуже частотное, и наоборот.

Таким образом, выделение локальной области амплитудно-частотного спектра определяет возможность более точного вычисления расстояния до цели, исследования возможных помех сигнала, а также оперативного их подавления.

Вейвлет преобразование было создано как инструмент, который позволяет решить проблему неопределенности Гейзенберга для построения частотно-временных характеристик сигнала [5].

Наиболее важными преимуществами вейвлет преобразования перед преобразованием Фурье с точки зрения оперативного контроля геометрических параметров порции на конвейере являются:

- некоторые вейвлеты являются намного более простыми функциями, чем синусоидальная функция, и в этом случае затраты времени на вейвлет-преобразование заметно ниже, чем на преобразование Фурье, где вычисление множества трансцендентальных тригонометрических функций требуют значительных затрат времени;

- большинство вейвлетов представлено вещественными функциями, поэтому нет необходимости привлекать для их вычисления аппарат комплексных чисел, затрудняющих вычисления;

- для ряда вейвлетов имеются быстрые алгоритмы вейвлет-преобразования.

Вейвлет-анализ реализован с применением непрерывного вейвлет-преобразования (дискретизированный вариант непрерывного преобразования) [7].

Непрерывное вейвлет-преобразование осуществляется путем свертки:

$$C(a,b) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{a,b}(t) f(t) dt, \quad (2)$$

где $f(t)$ – анализируемый сигнал, $\psi_{a,b}(t)$ - двухпараметрический вейвлет, который строится из порождающего вейвлета $\psi_0(t)$ путем масштабирования и сдвига:

$$\psi_{a,b}(t) = \frac{1}{\sqrt{a}} \psi_0\left(\frac{t-b}{a}\right), \quad (3)$$

где параметр a является масштабом вейвлет-преобразования и отвечает за ширину вейвлета, а параметр b – параметр сдвига, определяющий положение вейвлета на оси t . Порождающий вейвлет может быть выбран произвольно, однако при этом он должен удовлетворять ряду условий [5,6].

В качестве базисного предполагается использовать вейвлет Морле:

$$\psi(t) = \exp[(-t^2 / 2) \cdot \cos(5t)]. \quad (4)$$

Вейвлет-преобразование сигнала выполняется по аналогии с преобразованием Фурье, и представляет собой скалярное произведение сигнала на вейвлет-функцию заданного типа.

Чем точнее локальная особенность сигнала совпадает с соответствующей функцией вейвлета, тем эффективнее выделение этой особенности на соответствующей масштабной строке вейвлетного спектра.

Если считать, что каждый вейвлет имеет определенную “ширину” своего временного окна, которому соответствует определенная “средняя” частота Фурье-образа вейвлета, обратная его масштабному коэффициенту a , то семейства масштабных коэффициентов вейвлет-преобразования можно считать аналогичными семействам частотных спектров оконного преобразования Фурье, но с одним принципиальным отличием. Масштабные коэффициенты действуют во времени, изменяя “ширину” вейвлетов и, соответственно, “среднюю” частоту их фурье-образов, а, следовательно, каждой частоте соответствует своя длительность временного окна анализа, и наоборот. Многомерное временное окно вейвлет-преобразования позволяет одинаково хорошо выявлять и низкочастотные, и высокочастотные характеристики сигналов.

Результатом вейвлет-преобразования одномерного числового ряда (сигнала) является двумерный массив амплитуд – значений коэффициентов $C(a,b)$. Распределение этих значений в пространстве (a,b) = (временной масштаб, временная локализация) дает информацию об изменении относительного вклада вейвлетных компонент разного масштаба во времени и называется спектром коэффициентов вейвлет-преобразования, масштабно-временным (частотно-временным) спектром или просто вейвлет-спектром (wavelet spectrum).

Спектр $C(a,b)$ одномерного сигнала представляет собой поверхность в трехмерном пространстве. Способы визуализации спектра могут быть самыми различными. Наиболее распространенный способ – проекция на плоскость ab с изолиниями (изоуровнями), что позволяет проследить изменения амплитуд на разных масштабах во времени, а также выявить картину локальных экстремумов этих поверхностей (“холмов” и “впадин”), так называемый “скелет” (skeleton) структуры анализируемого процесса.

По смыслу преобразования, как скалярного произведения сигнала с вейвлетом, ясно, что значения коэффициентов в каждой текущей временной точке по масштабным сечениям тем больше, чем сильнее корреляция между вейвлетом данного масштаба и поведением сигнала в окрестностях этой точки. Соответственно, масштабные сечения демонстрируют изменения в сигнале компонент данного масштаба со временем.

Получение определенной объективной информации об анализируемом сигнале базируется на свойствах вейвлет-преобразования, общих для вейвлетов всех типов [5,6]. Одним из важнейших средств анализа Фурье является теорема Парсевала. Она позволяет экспериментатору оценить распределение энергии по частотам. Разработка алгоритмов быстрого преобразования Фурье сделала спектр мощности одним из наглядных средств анализа во время сбора данных и мощной альтернативой графикам распределения энергии. В теории вейвлет-преобразования доказывается аналогичная теорема. Отсюда следует, что энергия сигнала может вычисляться через коэффициенты вейвлет-преобразования.

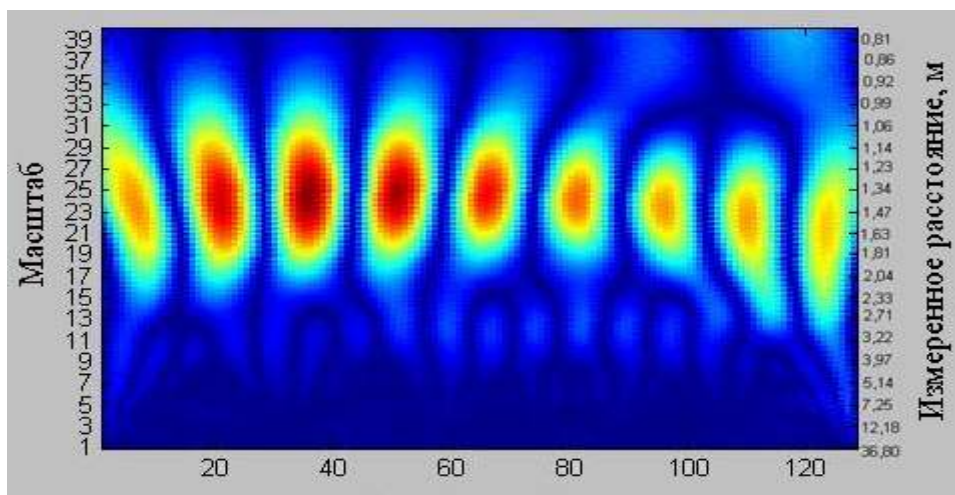
Для построения вейвлет-спектра значений коэффициента в точке на плоскости параметров (a,b) используется окраска данной точки. Интенсивность окраски зависит от величины коэффициентов $C(a,b)$. В нашем случае синий цвет соответствует минимальному значению вейвлет-коэффициентов, а красный – максимальному. Оттенки обозначают промежуточные значения коэффициентов.

В нашем случае для проведения непрерывного вейвлет преобразования мы располагаем временным рядом величины $\{x\}$ (в каждом пакете РДУ содержится 128 дискретов сигнала), где для каждого значения x_n задано с одинаковым временным интервалом Δt , $n=0, \dots, 127$ – число отсчетов в исследуемом ряду.

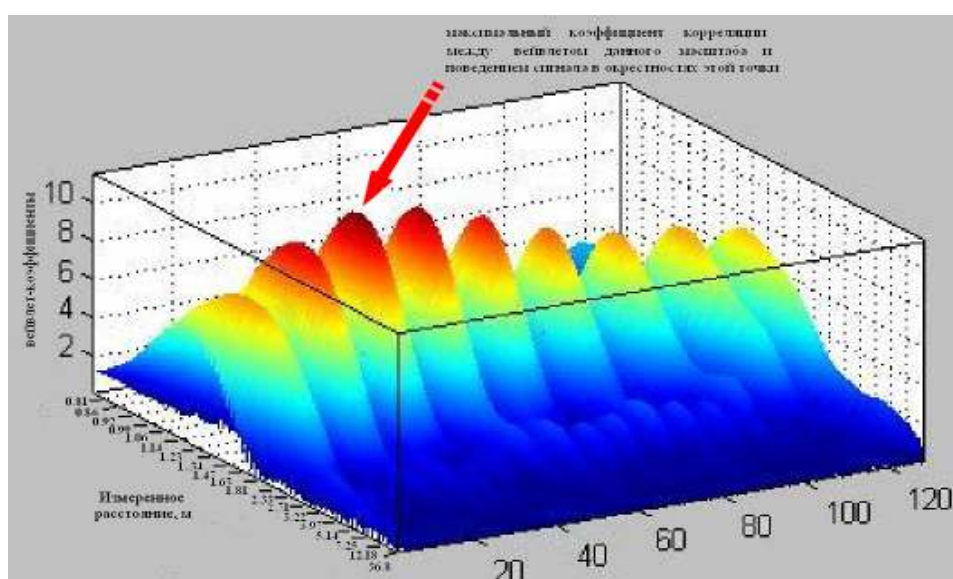
Непрерывное вейвлетное преобразование данной дискретной последовательности определяется как свертка этой последовательности $\{x\}$ и базисной вейвлетной функции $\Delta(n)$:

$$W(n, a) = \sum_{n'=0}^{N-1} x_{n'} \cdot \psi \left(\frac{(n' - n)\Delta t}{a} \right), \quad (5)$$

Тогда, изменяя масштабный коэффициент a и величину сдвига во времени вейвлетной функции $n\Delta t$, можно восстановить и локализовать динамику любых особенностей процесса $\{x\}$ в пространстве масштабов a , т.е. определить как мгновенную амплитуду колебаний на данном временном масштабе, так и особенности динамики каждого из масштабов с течением времени [7].



а)



б)

Рисунок 1 – Вейвлетный спектр радиолокационного сигнала:

а) двумерный массив амплитуд; б) трехмерное пространство

Алгоритм определения расстояния до материала на конвейере сводится изначально к определению частоты сигнала радиолокатора. И в случае непрерывного вейвлет преобразования базируется на определении такого масштабного коэффициента a , которому соответствует максимальная корреляция между вейвлетом данного масштаба и поведением сигнала в окрестностях этой точки. Расстояние до объекта определяется исходя из полученной частоты сигнала радара.

По определению «частотой» (или центральной частотой) вейвлета называют частоту спектральной гармоники данного вейвлета, имеющей максимальное абсолютное значение. При непрерывном преобразовании частота вейвлета F_a , используемого на a -ом уровне декомпозиции, связана с частотой исходного базисного вейвлета F_c следующим соотношением:

$$F_a = \frac{F_c}{a} f_d, \quad (5)$$

где f_d частота дискретизации анализируемого сигнала.

Измеренное радаром расстояние до отражающего объекта определяется по формуле:

$$H = F_a \cdot AF + BF, \text{ м} \quad (6)$$

где AF и BF – соответственно наклон и смещение градуировки «расстояние-частота» радиолокационного датчика уровня.

Для построения спектра задается диапазон масштабов, шаг анализа и способ расчета масштабов. Эти параметры оказывают влияние на скорость вычислений. Определение наилучшего диапазона масштабов и шага анализа позволит значительно повысить точность измерения и ускорить получение спектра.

В нашем случае это представляется целесообразным, поскольку диапазон измерения дальности радиолокатором имеет ограничения, следовательно, область частот, которые могут содержать полезную информацию, тоже ограничена.

Следующим шагом для увеличения скорости расчета вейвлет-спектрограмм является распараллеливание разработанного алгоритма. Основная идея здесь заключается в том, что каждый канал обработки исследуемой последовательности соответствует конкретному уровню детализации анализируемых данных. Одновременность получения значений вейвлет-свертки по всем заданным уровням детализации сигнала позволяет анализировать в оперативном режиме вейвлет-спектрограмму оцифрованного измерительного сигнала и, тем самым, сокращает временные затраты. При этом скорость вычислений будет увеличиваться пропорционально количеству процессоров.

Выводы

Наиболее целесообразным для решения задач управления смешиванием компонентов является применение микроволновых радарных дальномеров, которые имеют универсальное применение как с точки зрения видов контролируемых веществ, так и условий внутри контролируемых емкостей.

В настоящее время для анализа сигнала радара применяется спектральный анализ с использованием быстрого преобразования Фурье (БПФ). Время обработки сигнала в каждой точке измерения достигает 2,5-3 с. В задачах формирования многокомпонентных порций шихты на конвейере доменной печи это ограничивает запас времени на задание программы и самого формирования последующей дозы. Поэтому был предложен новый метод вычисления расстояния до цели, основанный на непрерывном вейвлет-преобразовании, позволяющий проводить эффективный спектральный анализ радиолокационного сигнала короткими волнообразными функциями. Большинство вейвлетов представлено

вещественными функциями, поэтому нет необходимости привлекать для их вычисления аппарат комплексных чисел, затрудняющих вычисления. Также некоторые вейвлеты являются намного более простыми функциями, чем синусоидальная функция, и в этом случае затраты времени на вейвлет-преобразование заметно ниже, чем на преобразование Фурье, где вычисление множества тригонометрических функций требуют значительных затрат времени.

Для построения вейвлет-спектра задается диапазон масштабов, шаг анализа и способ расчета масштабов. Определение наилучшего диапазона масштабов и шага анализа позволит значительно повысить точность измерения и ускорить получение спектра.

Повышение быстродействия алгоритма вейвлет-анализа может также достигаться разработкой распараллеленной структуры алгоритма построения вейвлет-спектрограммы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Головки В.И. Анализ и синтез оборудования систем шихтоподачи доменных печей большого объема с целью повышения эксплуатационной надежности и производительности//диссертация. – Днепропетровск,1977.
2. Радиолокационный контроль металлургических процессов. Головки В.И., Кукушкин О.Н., Михайловский Н.В. и др. – Днепропетровск: Журфонд, 2010. – 428с.
3. А.С. № 1049549 СССР. Способ управления механизмами транспортной шихтоподачи доменных печей/Золотницкая Г.Д., Френкель М.М., Бургутин Ю.И. и др.//Зарегистрировано 22.06.1983.
4. Большаков В.И., Иванча Н.Г. Формирование смешанных порций шихтовых материалов на доменном конвейере//Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2002. - №6. – с.79 – 83.
5. Смоленцев Н.К. Основы теории вейвлетов. Вейвлеты в Matlab. – М.: ДМК Пресс,2005. – 304с.
6. Дьяконов В.П. Вейвлеты. От теории к практике. – М.: СОЛОН-Р, 2002. – 448 с.
7. Короновский А. А., Храмов А. Е. Непрерывный вейвлетный-анализ и его приложения. – М.: ФИЗ-МАТЛИТ, 2003. – 76 с.

УДК 621.74.002.6:669.131.7

Л.Х. Иванова, Л.А. Шапран, А.Ю. Хитько, В.И. Шляпин

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ В ВАЛКОВЫХ ЧУГУНАХ

Установлены индивидуальные закономерности влияния пяти редкоземельных элементов-самария, гадолиния, иттрия, церия и лантана на карбидообразующую способность белых и серых чугунов для прокатных валков. Это дает возможность обоснования типа основы комплексного модификатора с целью достижения необходимых свойств материала валков.

Ключевые слова: литье, чугун, модифицирование, редкоземельный металл, структура.

Встановлені індивідуальні закономірності впливу п'яти рідкісноземельних металів - самарію, гадолінію, ітрію, церію та лантану на карбидоутворювальну здібність білих та сірих чавунів для прокатних валків. Це дає можливість обґрунтування типу основи комплексного модифікатора з метою досягнення необхідних властивостей матеріалу валків.

Ключові слова: лиття, чавун, модифікування, рідкісноземельний метал, структура.

Individual conformities to the law of influencing of five rare-earth metals – samarium, gadolinium, yttrium, cerium and lanthanum on carbide formation of white and grey cast irons for forming rolls have been established. It enables ground of type of basis of complex modifier with the purpose of achievement of necessary of material of forming rolls.

Keywords: casting, cast-iron, modifying, rare-earth metal, structure.

Постановка и анализ проблемы. Улучшение качества продукции литейного производства, повышение ее надежности и долговечности является насущным требованием нашего времени. Подавляющая часть отливок изготавливается из чугуна, поэтому совершенствование его физико-механических свойств и эксплуатационных характеристик служит важным резервом в деле экономии энергетических и материальных ресурсов и интенсивного развития промышленности.

Модифицирование чугунов являются эффективными способами повышения механических и эксплуатационных свойств отливок. Ежегодно в Украине производится около 1 млн. т чугунных отливок, и только 5...6% от их выпуска из высокопрочных чугунов, что существенно меньше, чем в мировом выпуске таких отливок (30...60%). Особенно влиятельным это является для вальцелитейного производства как основного производителя чугунных отливок.

Основными причинами, которые сдерживают широкое применение высокопрочного чугуна (ВЧ) в практике отечественного литейного производства, является нестабильность модифицирующего эффекта, ухудшение санитарно-гигиенических условий в литейном цехе при обработке расплавов металлическим магнием, а также как показал анализ эксплуатационной стойкости валков, стойкость чугунных валков остается

низкой, в основном, из-за отсутствия современных эффективных технологий.

Чугунные прокатные валки являются сложными отливками, в которых поверхностный рабочий слой представлен белым (или половинчатым с шаровидным или пластинчатым графитом), а сердцевина – серым чугуном с графитом таких же форм [1]. Валки из ВЧ нашли широкое применение на многих листо- и сортопрокатных станах как в Украине, так и за рубежом. Общее количество типоразмеров валков из ВЧ в разных странах близкое, наибольшее количество их производится в Швеции (фирма AKERS) – 52,9% (34 типа), во Франции (фирма USINOR) – 47,6% (42 типа), ФРГ – 29,7% (27 типов), а в Украине 36,5% (19 типов).

Качество литых чугунных валков, их служебные свойства зависят от многих факторов, но, главным образом, от физико-химических свойств расплавов и процессов, протекающих в период затвердевания и последующего охлаждения их в литейной форме.

Анализ достижений. Вопросам формирования первичной структуры отливок из белых чугунов (БЧ) посвящено большое количество работ. Работами К.П.Бунина и его сотрудников раскрыт механизм и кинетика развития колоний ледебурита [2,3]. Показано, что в центре колоний образуется пакет плоскопараллельных пластинок цементита и аустенита. В зависимости от скорости роста пакета и наличия поверхностно-активных примесей на некотором этапе его развития наблюдается переход от пластинчатого ледебурита к сотовому. Пластинчатый ледебурит образуется в чистых сплавах, кристаллизующихся в условиях глубокого переохлаждения расплава. При наличии поверхностно-активных примесей или примесей, обладающих ограниченной растворимостью в твердой фазе и имеющих низкое значение коэффициента распределения, наблюдается быстрое вырождение пластинчатой структуры в сотовую [4].

Известно, что модифицирование (введение примесей) является значительным фактором управления структурой чугунных отливок. В реальных производственных условиях, когда заданы скорость охлаждения отливок, состав чугуна и температура расплава, этот фактор является единственным в руках технолога.

Эффект от ввода примесей зависит от многих факторов: величины присадки, наличия других примесей, технологических параметров и др. Это часто приводит к противоречивым результатам и свидетельствует о сложности механизма влияния примесей.

В работе [5] приведена классификация примесей с учетом механизма их влияния на зарождение и рост кристаллов. В соответствии с предлагаемой классификацией примеси делятся на растворимые и нерастворимые. В свою очередь, растворимые делят на поверхностно-активные и неактивные. Добавки растворимой примеси оказывают существенное влияние на процесс зарождения центров кристаллизации в результате воздействия на поверхностное натяжение и энергию активации

образования зародышей. Нерастворимые делятся на активирующиеся и изоморфные, обладающие кристаллографическим подобием с кристаллизующимся веществом. Однако, структурно–геометрический критерий является второстепенным. Процесс же графитизации при затвердевании чугунов определяется не кристаллографическим подобием, а условиями взаимодействия инородных и графитных частиц.

К РЗМ согласно промышленной классификации металлов [6] относятся химические элементы с номерами 57...71 Периодической системы Д.И. Менделеева, имеющие одинаковое количество электронов на внешней оболочке атомов и соответственно похожие физико–химические свойства. К редкоземельным также относят близкие к ним переходные металлы третьей группы – химические элементы с порядковым номером 39 и 21 – иттрий и скандий.

В работе [7] сказано, что хотя РЗМ, как говорится, братья – близнецы, необходимо обратить внимание на то, что иногда существуют значительные различия их физических свойств, сказывающихся на их применении. Например, температура плавления лютеция 1660°C , а церия – 800°C (соотношение 2:1); гадолиний – ферромагнетик, а лантан – сверхпроводник, плотность скандия – 3, а лютеция – 9 г/см^3 . Легкие лантаноиды легко окисляются при комнатной температуре, тогда как тяжелые (гадолиний и др.) устойчивы против окисления, так как имеют плотные оксидные пленки.

В природе РЗМ встречаются в виде минералов, общее содержание РЗМ в земной коре составляет 10^{-2} мас.%, что значительно больше, чем молибдена (10^{-3} мас.%), никеля ($1,8 \times 10^{-3}$ мас.%), вольфрама (7×10^{-3} мас.%) и др. Редкоземельные элементы делят на две подгруппы: цериевую (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) и иттриевую (Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu). Важным источником получения редкоземельной продукции цериевой группы является лопарит, представляющий собой титанотанталониобат натрия, кальция и РЗМ. Основное количество РЗМ в этом минерале относится к цериевой группе (~ 50%). Для получения иттрия различными экстракционными методами используется комплексное пиритно–фосфатное сырье. При этом сначала производят разделение смеси РЗМ на группы с получением концентрата цериевых земель, европиевого продукта, содержащего в основном самарий, европий и гадолиний, и концентрата иттриевых земель, включающего иттрий и тяжелые РЗМ. Затем из концентратов извлекают соответствующие элементы в чистом виде в форме различных соединений, металлов и сплавов.

Физические свойства РЗМ, а также данные об их кристаллической структуре впервые были обобщены Гшнейдером и доложены на симпозиуме по РЗМ в 1959 г. в Чикаго:

– самарий (лат. Samarium) Sm – атомный номер 62, атомная масса 150,36, атомный радиус 1,802А, плотность $7,536\text{ г/см}^3$, температура плавления 1345K ($1072 \pm 5^{\circ}\text{C}$), температура полиморфного превращения

1193К (920°С); температура кипения 1943К (1670°С). Самарий не сильно окисляется, однако имеет очень высокое давление пара. По кристаллической структуре самарий отличается от всех других элементов периодической системы, он имеет ромбоэдрическую структуру (структура типа самария). Самарий хорошо сваривается, коррозионностоек. Растворимость самария в железе не превышает 0,2...0,3% при комнатной температуре;

– гадолиний (лат. Gadolinium) Gd – атомный номер 64, атомная масса 157,25, атомный радиус 1,802А, плотность 7,886 г/см³, температура плавления 1585К (1312±15°С), температура кипения 3103К (2830°С); гадолиний и самарий имеют очень близкие значения радиусов атомов, но отличаются кристаллическими структурами, так как гадолиний имеет гексагональную структуру типа магния;

– церий (лат. Cerium) Ce – атомный номер 58, атомная масса 140,12, атомный радиус 1,71А, плотность 6,789 г/см³, температура плавления 1077К (804±5°С), температура кипения 3743К (3470°С);

– лантан (лат. Lanthanum) La – атомный номер 57, атомная масса 138,9055, атомный радиус 1,877А, плотность 6,162 г/см³, температура плавления 1193К (920±5°С), температура кипения 3743К (3470°С);

– иттрий (лат. Yttrium) Y – атомный номер 39, атомная масса 88,9059, атомный радиус 1,801А, плотность 4,472 г/см³, температура плавления 1825К (1552±±15°С), температура кипения 2903К (2630°С).

Впервые применил церий при производстве чугуна и стали Лунд (Lund A.L) [8]. В Украине чугун с шаровидным графитом (ЧШГ) впервые был получен в институте машиноведения и сельскохозяйственной механики АН УССР в 1948 году [9]. После этого в исследования ЧШГ включился целый ряд институтов (ЦНИИТмаш, ДМетИ и др.). В Украине в качестве основного модификатора для получения ЧШГ применяется чистый магний или лигатуры на его основе. При обработке валкового расплава магнием возникают трудности, связанные с интенсивным его испарением, что влечет за собой выбросы металла, пироэффекты, загазованность помещений. Поэтому в течение многих лет ведутся работы по замене магния другими модификаторами.

Итак, одним из наиболее доступных методов улучшения качества чугунов является модифицирование. Большая часть литературных сведений по влиянию РЗМ на свойства высокоуглеродистых сплавов железа сосредоточена на исследовании следующих вопросов: 1) нейтрализации вредных элементов, 2) сфероидизации графита и образовании зародышей и 3) образовании карбидов и характере кристаллизации чугуна. Однако сведений по влиянию таких РЗМ, как самарий и гадолиний на кристаллизацию белых, половинчатых и серых валковых чугунов нет.

Постановка задачи. Целью работы была разработка научных основ перспективных технологий производства валков из высокопрочных чугунов

путем модифицирования расплавов РЗМ, обеспечивающих улучшение их физико-механических и эксплуатационных свойств.

Для достижения этой цели была поставлена следующая задача – установить влияние самария и гадолиния, а также для сравнения иттрия, церия, лантана на микроструктуру белых и серых чугунов при разных скоростях их охлаждения 0,5...5,5 град/с, имеющих место в валковой форме [10,11], и обосновать выбор РЗМ для обработки валковых чугунов.

Основная часть. Для модифицирования чугуновых расплавов (табл. 1) использовали индивидуальные РЗМ с содержанием примесей, %: церий – 0,41, лантан – 0,39, иттрий – 0,24, гадолиний – 0,29, самарий – 0,46.

При постоянных условиях плавки, близких исходных и конечных содержаниях серы в металле целесообразно, как установлено в работе [4], оценивать усвоение РЗМ (коэффициент К) как отношение остаточного содержания РЗМ_{ост} к введенному РЗМ_в. Коэффициенты усвоения всех исследованных модификаторов при малых присадках (0,2 мас.%) в расплав чугуна были в диапазоне от 10 до 56,5%. Усвоение церия и лантана уменьшалось с ростом величины присадки их в расплав чугуна, а иттрия и гадолиния – увеличивалось. Наилучший коэффициент усвоения в исследуемом диапазоне присадок в белых и серых чугунах имели иттрий и гадолиний, а наихудший – лантан, что, по-видимому, связано с различиями в температурах плавления этих химических элементов.

Таблица 1

Химический состав базовых чугунов

| Тип чугуна | Содержание химических элементов, % | | | | | | Степень эвтектичности S_c | Скорость охлаждения, град/с |
|------------|------------------------------------|------|------|-------|------|------|--------------------------------|-----------------------------|
| | C | Si | Mn | P | S | Fe | | |
| 1 | 3,49 | 0,30 | 0,05 | 0,005 | 0,02 | ост. | 0,84 | 5,5...1,3 |
| 2 | 4,13 | 1,47 | 0,15 | 0,004 | 0,02 | ост. | 1,09 | 0,5...1,3 |
| 3 | 3,66 | 1,28 | 0,56 | 0,080 | 0,02 | ост. | 0,99 | 1,3...1,5 |

Примечание. Степень эвтектичности определяли по формуле

$$S_c = \% C_{\text{общ}} / (4,26 - 0,31\% \text{ Si} - 0,33\% \text{ P} - 0,4\% \text{ S} + 0,027\% \text{ Mn})$$

Как следует из данных количественного металлографического анализа (табл.2), при постоянной скорости охлаждения количество и тип структурных составляющих чугуна зависят от вида и остаточного содержания индивидуального РЗМ. Образец из чугуна типа 1 (см. табл. 1) после кристаллизации со скоростью охлаждения 5,5 град/с имел структуру доэвтектического БЧ: дендриты аустенита были окружены ледебуритной эвтектикой сотового типа с микротвердостью $H_{50}7512$ МПа. Эвтектоидное превращение аустенита проходило с образованием троостита, микротвердость которого была 3883 МПа, редко встречались участки пластинчатого перлита. Превращение ледебуритного аустенита чаще проходило с разделением фаз, цементит наслаивался на эвтектическом, феррит выделялся отдельно.

При модифицировании БЧ возрастающими количествами самария чугуна с его остаточным содержанием 0,094% имел структуру доэвтектического БЧ, в сравнении с базовым чугуном возросло количество аустенита (40,5%), а также снизилось количество ледебурита и повысилась его микротвердость до 7893 МПа. При эвтектоидном превращении образовывался троостит с более высокой микротвердостью $H_{50}3991$ МПа.

При повышении концентрации элемента-модификатора до 0,198% при кристаллизации большая часть жидкости превращалась в аустенит, количество которого достигало 56,2%. Оставшаяся часть жидкости претерпевала эвтектическое превращение с образованием тонкого ледебурита и участков с конгломератной структурой. После затвердевания при охлаждении от эвтектической до эвтектоидной температуры происходило выделение вторичного цементита, который рос в аустените в виде пластин. Эвтектоидное превращение проходило в основном с образованием тонкодифференцированного перлита (троостита). Значения микротвердости карбидной фазы и мартенсита в чугунах с остаточным содержанием самария 0,198% были в среднем на 10% выше по сравнению с чугуном, содержащим 0,094% модификатора.

Дальнейшее повышение концентрации самария в чугуне (до 0,423%) приводило к резкому уменьшению количества ледебурита, почти вся эвтектическая жидкость претерпевала распад с образованием конгломератной структуры, то есть наблюдался отдельный рост дендритов аустенита и цементитных пластин. Мелкие ледебуритные колонии встречались очень редко. После затвердевания вторичный цементит также выделялся в виде пластин. Кроме того, некоторые дендритные ветви аустенита переохлаждались до температур мартенситной области. При содержаниях самария 0,821% кристаллизация ледебурита полностью подавлялась, эвтектическое превращение проходило с разделением фаз. Количество мартенсита в структуре чугуна увеличивалось.

В первичной структуре чугуна с остаточным содержанием 0,020% гадолия дендриты аустенита занимали 34,5%, остальные 65,5% приходились на ледебурит и цементит, являвшийся продуктом отдельной кристаллизации эвтектических фаз.

В чугунах с остаточным содержанием гадолия 0,190; 0,900 и 1,446 % при эвтектической кристаллизации происходило полное разделение фаз, и первичная структура состояла из дендритов аустенита и цементита. Вторичный цементит при дальнейшем охлаждении после затвердевания выделялся из аустенита в виде тонких пластин. Эвтектоидное превращение аустенита при малом содержании гадолия приводило к образованию тонкого перлита с микротвердостью 3883 МПа. С увеличением содержания гадолия в чугуне микротвердость перлита

возрастала, в структуре образовывался троостит, микротвердость которого достигала 5120 МПа.

Таблица 2

Металлографический анализ белых модифицированных РЗМ чугунов

| Тип модификатора | Среднее содержание РЗМ _{ост} % | Количество структурных составляющих, % | | | | | | Микротвердость, МПа | | | | |
|------------------|---|--|--------|--------|--------|-------------------|-----------|---------------------|--------|--------|-----------|-----------|
| | | графит | феррит | перлит | карбид | карбид+ ледебурит | ледебурит | перлит | феррит | карбид | ледебурит | мартенсит |
| - | - | - | - | 24,0 | - | - | 76,0 | 3883 | - | - | 7512 | - |
| Sm | 0,094 | - | - | 40,5 | - | - | 59,5 | 3991 | - | - | 7893 | - |
| | 0,198 | - | - | 56,2 | - | 43,8 | - | 4384 | - | 7120 | 8090 | - |
| | 0,423 | - | - | 76,8 | 23,2 | - | - | 4770 | - | 7247 | - | 6757 |
| | 0,821 | - | - | 73,4 | 26,6 | - | - | 4720 | - | 7120 | - | 7247 |
| | 1,082 | - | - | 74,1 | 25,9 | - | - | 3991 | - | 7512 | - | 7796 |
| Gd | 0,020 | - | - | 34,5 | - | 65,5 | - | 3883 | - | 7796 | 7120 | - |
| | 0,190 | - | - | 86,1 | 13,9 | - | - | 4638 | - | 7757 | - | - |
| | 0,900 | - | - | 82,1 | 17,9 | - | - | 4992 | - | 7796 | - | - |
| | 1,446 | - | - | 83,3 | 16,7 | - | - | 5120 | - | 6874 | - | - |
| Ce | 0,113 | - | 3,0 | 66,4 | - | - | 30,6 | 3790 | 1657 | - | 6992 | - |
| | 0,208 | - | 2,3 | 66,7 | - | 31,0 | - | 3940 | 1481 | 7247 | 7796 | - |
| | 0,392 | - | 1,6 | 68,0 | - | 30,4 | - | 4280 | 1471 | 8404 | 8090 | - |
| | 0,651 | - | - | 70,8 | 29,2 | - | - | 3770 | - | 9463 | - | - |
| | 0,948 | - | - | 72,5 | 27,5 | - | - | 4373 | - | 9571 | - | - |
| La | 0,047 | 1,8 | 27,6 | 70,6 | - | - | - | 3940 | 1481 | - | - | - |
| | 0,092 | - | 0,8 | 69,9 | - | - | 29,3 | 4050 | - | - | 7723 | - |
| | 0,170 | - | - | 73,8 | - | - | 26,2 | 4930 | - | - | 8057 | - |
| | 0,314 | - | - | 72,2 | - | 27,8 | - | 5150 | - | 7247 | 8090 | - |
| | 0,427 | - | - | 73,7 | - | 26,3 | - | 4870 | - | 7120 | 7796 | - |
| Y | 0,023 | - | - | 30,5 | - | - | 69,5 | 3834 | - | - | 6992 | - |
| | 0,079 | - | - | 69,9 | - | 30,1 | - | 5217 | - | 6639 | 6841 | 6757 |
| | 0,250 | - | - | 44,2 | - | 55,8 | - | 4511 | - | 7247 | 7943 | 7247 |
| | 0,731 | - | - | 45,2 | 54,8 | - | - | 5040 | - | 7796 | - | 7247 |
| | 1,423 | - | - | 53,1 | 46,9 | - | - | 5727 | - | 9463 | - | 7796 |

При модифицировании базового чугуна 1 церием получены близкие результаты в отношении изменения структуры матрицы. В пределах исследованных концентраций (0,113...0,948%) были получены БЧ, в матрице которых количество перлита возрастало от 66,4 до 72,5%. В чугуне с содержанием церия 0,113% в сравнении с базовым чугуном возросло количество аустенита и снизилось количество ледебурита (30,6%), а также его микротвердость до 6992 МПа. При эвтектоидном превращении образовывался перлит с более низкой микротвердостью Н₅₀ 3790 МПа (см. табл. 2). При повышении церия до 0,208 и 0,392% при кристаллизации большая часть жидкости превращалась в аустенит,

количество которого достигало 68,0% (см. табл. 2). Оставшаяся часть жидкости претерпевала эвтектическое превращение с образованием тонкого ледебурита и участков с конгломератной структурой. Эвтектоидное превращение проходило в основном с образованием тонкодифференцированного перлита (троостита) с микротвердостью 4280 МПа. Следует отметить, что при концентрациях 0,113...0,392% в ледебуритных колониях встречался аномальный феррит. При содержаниях церия 0,651 и 0,948% кристаллизация ледебурита в чугунах полностью подавлялась, эвтектическое превращение проходило с разделением фаз. Микротвердость карбидов достигала максимальных значений – 9463 и 9571 МПа, соответственно. При эвтектоидном превращении образовывался троостит с микротвердостью 4373 МПа.

Чугун типа 1 с содержанием лантана 0,047% имел структуру СЧ, графит – междендритный балла ВГф4. В сравнении с базовым чугуном возросло количество пластинчатого перлита (70,6%), имеющего микротвердость 3940 МПа. Увеличение содержания лантана до 0,092 и 0,170% привело к резкому увеличению белой составляющей структуры, однако, по сравнению с базовым чугуном при кристаллизации модифицированных расплавов большая часть жидкости превращалась в аустенит – 69,9 и 73,8%, соответственно. Оставшаяся же часть жидкости претерпевала эвтектическое превращение с образованием тонкого ледебурита. Эвтектоидное превращение проходило в основном с образованием тонко дифференцированного перлита с микротвердостью 4050 МПа. Дальнейшее повышение концентрации модификатора в чугунах (0,314 и 0,427%) приводило к тому, что небольшая часть эвтектической жидкости претерпевала распад с образованием конгломератной структуры, наблюдался отдельный рост дендритов аустенита и цементитных пластин.

Влияние модифицирования итрием было аналогичным влиянию самария: оно выражалось в уменьшении количества ледебурита, кристаллизация которого полностью подавлялась при 0,731% итрия, увеличении микротвердости цементита и матрицы (троостита), в превращении части аустенита в мартенсит, доля которого с увеличением остаточного содержания итрия возрастала.

Итак, для скорости охлаждения 5,5 град/с существуют критические содержания индивидуальных РЗМ, обеспечивавшие максимальное количество карбидов в структуре БЧ. Так, максимальное количество карбидов (без учета карбидов в ледебурите сотового типа) было получено при 0,314% самария и 0,900% гадолия, а также при 0,731% итрия, 0,651% церия, 0,427% лантана. Дальнейшее повышение содержания индивидуальных РЗМ способствовало уменьшению количества избыточных карбидов в структуре чугунов.

Металлографический анализ модифицированных индивидуальными РЗМ чугунов и расчет средних относительных величин количества карбидной составляющей на единицу остаточного содержания РЗМ показали, что по карбидообразующей способности исследуемые РЗМ можно расположить в следующий убывающий ряд: гадолиний, иттрий, самарий, лантан, церий (рис.1).

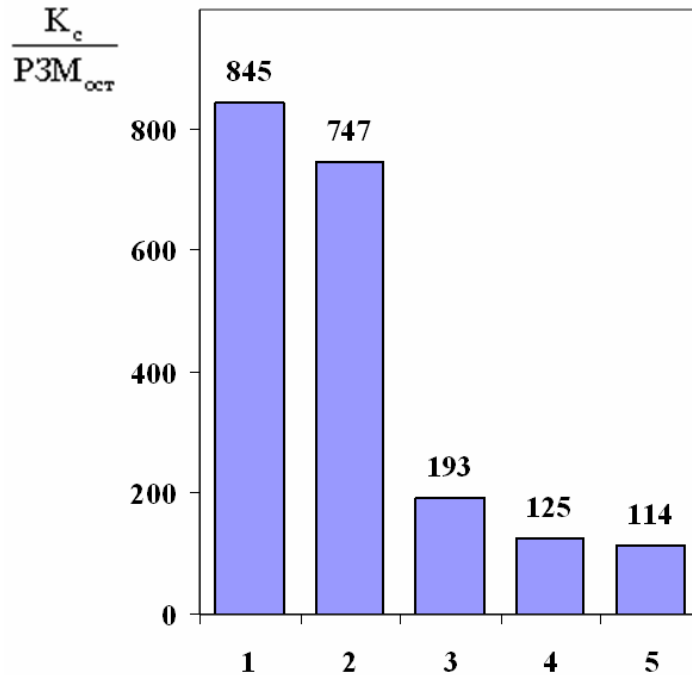


Рис. 1. Карбидообразующая способность РЗМ:
1 – Gd; 2 – Y; 3 – Sm; 4 – La; 5 – Ce

Таким образом, в интервале исследованных концентраций РЗМ и скоростей охлаждения влияние РЗМ на структурные изменения валкового БЧ аналогично. Модифицирование БЧ РЗМ обеспечивало изменение типа карбидной эвтектики и дисперсности перлита. Наибольшее изменение структуры модифицированного БЧ наблюдалось при остаточном содержании самария 0,423% или гадолиния 0,190%, иттрия 0,731%, лантана 0,314% и церия 0,651%. Изменение матрицы и пластинчатое строение карбидной эвтектики в структуре должны способствовать повышению свойств БЧ.

Были проведены также экспериментальные исследования влияния повышенного содержания индивидуальных РЗМ на микроструктуру и свойства нелегированного чугуна эвтектического состава типа 3 (см. табл.1) при охлаждении со скоростью 1,5 град/с.

В микроструктуре чугуна эвтектического состава в исходном состоянии не было графита (~0,07%), а количество ледебурита сотового типа достигало 35%. При обработке расплава иттрием количество графита практически не изменялось (~0,2%), а сотовое строение ледебурита

изменялось на пластиночное. Модифицирование гадолинием и самарием приводило к веерообразному разветвлению пластиночного ледебурита, причем при модифицировании самарием веерообразные колонии были более развитыми и характеризовались большей степенью изолированности карбидной фазы. Количество карбидной фазы цементитного типа при обработке иттрием уменьшалось на 15% по сравнению с исходным состоянием, а при обработке исходного расплава самарием и гадолинием – не более чем на 7%. Однако твердость чугуна, обработанного иттрием, несмотря на пониженное содержание карбидов типа Fe_3C , повышалась с 490 до 544 НВ. Очевидно, этот эффект объясняется образованием специальных карбидов, упрочняющих матрицу. Наибольшее разупрочнение вызывала обработка чугуна гадолинием, а при введении самария твердость изменялась незначительно.

Чугун заэвтектического состава типа 2 (см. табл.1) при охлаждении со скоростью 0,1 град/с кристаллизовался серым. Первичной фазой в исследованных заэвтектических сплавах кристаллизовался графит. Общая площадь его в исходном немодифицированном чугуне по данным количественного анализа составляла 5,3% площади шлифа (табл.3). Пластинчатый графит согласно ГОСТ 3443–87 характеризовался баллами ПГф1–ПГд180–ПГр5. По границам аустенито–графитных колоний располагались небольшие участки цементита, количество которого не превышало 2%.

Таблица 3
Металлографический анализ СЧ, модифицированных РЗМ

| Тип модификатора | Сред-нее содержание РЗМ _{ост} % | Количество структурных составляющих, % | | | | Микротвердость, МПа | | |
|------------------|--|--|--------|--------|--------|---------------------|--------|--------|
| | | графит | феррит | перлит | карбид | перлит | феррит | карбид |
| - | - | 5,3 | 28,6 | 64,1 | 2,0 | 2599 | 1481 | 8090 |
| Sm | 0,040 | 8,9 | 47,5 | 42,7 | 0,9 | 2314 | 1451 | 8904 |
| | 0,128 | 7,4 | 18,4 | 69,8 | 4,4 | 3109 | 1177 | 9071 |
| | 0,179 | 5,9 | 17,1 | 60,4 | 16,6 | 3369 | 1579 | 9484 |
| | 0,447 | 4,3 | 15,2 | 66,5 | 14,0 | 3740 | 1893 | 10071 |
| Gd | 0,021 | 9,0 | 81,0 | 9,2 | 0,8 | 2167 | 1471 | 9091 |
| | 0,152 | 8,1 | 34,8 | 55,8 | 1,3 | 2716 | 1746 | 9660 |
| | 0,356 | 7,8 | 18,6 | 67,9 | 5,7 | 2873 | 1657 | 10071 |
| | 0,650 | 4,8 | – | 58,8 | 36,4 | 2716 | – | 8247 |
| Y | 0,090 | 8,8 | 63,8 | 25,5 | 1,9 | 2226 | 1481 | 8738 |
| | 0,167 | 5,7 | 12,9 | 67,1 | 14,3 | 2314 | 1568 | 9060 |
| | 0,302 | 3,4 | 9,5 | 64,3 | 22,8 | 2658 | 1521 | 9384 |
| La | 0,041 | 8,1 | 67,7 | 24,2 | – | 2189 | 1451 | – |
| | 0,079 | 8,7 | 66,2 | 25,1 | – | 2203 | 1481 | – |
| | 0,154 | 6,6 | 26,0 | 58,1 | 9,3 | 2463 | 1657 | 8519 |
| Ce | 0,103 | 7,4 | 45,5 | 44,3 | 2,8 | 2608 | 1499 | 9035 |
| | 0,140 | 5,2 | 37,9 | 53,3 | 3,6 | 2775 | 1632 | 9281 |
| | 0,223 | 5,8 | 21,4 | 65,6 | 7,2 | 2914 | 1579 | 9660 |

Эвтектоидное превращение проходило двумя путями: $A \rightarrow \Gamma + \Phi$ и $A \rightarrow \Psi + \Phi$. Эвтектоидный графит наслаивался на эвтектическом, новых включений не было обнаружено. Феррит в количестве 28,6% окружал графит. Перлит имел строение, соответствующее баллу Пд1,4. Кристаллизация чугуна типа 2 с содержанием 0,040% самария (присадка 0,2% по массе) приводила к образованию доэвтектического СЧ. Графит в количестве 8,9% характеризовался баллами ВГф3–ВГр3–ВГ92. Матрица чугуна была перлитно–ферритной. Перлит имел строение, соответствовавшее баллу ПД1,0. Увеличение остаточного содержания самария в чугуне приводило к изменению формы графитных включений от вермикулярной (при содержании 0,040% самария) до компактной (при содержаниях 0,128 и 0,179%) и шаровидной – при остаточном содержании самария 0,445%. Графит характеризовался баллами ШГф4–ШГд90–ШГр1. С увеличением остаточного содержания самария в чугуне уменьшалось количество графита в структуре и увеличивалось количество карбидной фазы (см. табл.5). При остаточном содержании самария 0,447% в структуре чугуна выделялась пластинчатая эвтектика. Кроме того, изменение количества карбидной фазы в чугунах, модифицированных самарием, имело экстремальный характер: максимум был получен при остаточном содержании самария 0,179%. Микротвердость структурных составляющих с увеличением самария увеличивалась.

Кристаллизация чугуна, содержащего 0,021% гадолиния (присадка 0,2% по массе), приводила к образованию доэвтектического СЧ (см. табл.4). Графит имел пластинчатую завихренную форму и характеризовался баллами ПГф2–ПГд45...ПГд180–ПГр3. Матрица чугуна была ферритной (81% площади шлифа) с небольшим количеством перлита (9,2%), располагавшегося по периферии графито-аустенитных колоний. Перлит имел строение, соответствовавшее баллу ПД1,0. В перлитных участках по границам эвтектических колоний располагались небольшие цементитные кристаллы. С увеличением концентрации гадолиния возрастало количество карбидной фазы, форма графитных включений изменялась от вермикулярной до шаровидной, уменьшалось количество феррита, кроме того, микротвердость матрицы и карбидов повышалась. При содержаниях гадолиния 0,152...0,650% (присадка 0,4...1,6% по массе) эвтектический распад проходил двумя путями: $\mathcal{J} \rightarrow \Gamma + A$, причем графит приобретал шаровидную форму (балл ШГф4), и $\mathcal{J} \rightarrow \Psi + A$. В результате второй реакции образовывались участки со структурой пластинчатой цементито–аустенитной эвтектики. Максимальное количество карбидной фазы 36,4% было получено при остаточном содержании гадолиния 0,650%. Однако, при сравнении модифицирующего эффекта гадолиния и иттрия получено, что при приблизительно одинаковых остаточных содержаниях РЗМ (0,3...0,35%) иттрий имел в 4 раза больший отбеливающий эффект. Превращение аустенита в модифицированном гадолинием чугуне после

затвердевания проходило с образованием тонкого перлита балла ПД0,5, в строении которого наблюдалась незначительная аномальность балла Па1.

Чугун 2 с минимальным содержанием иттрия 0,090% (присадка 0,2% по массе) кристаллизовался серым. Графит имел вермикулярную извилистую форму – балл ВГф5, размер – балл ВГраз90 и распределение – балл ВГр1. Количество графита в модифицированном иттрием чугуна по сравнению с исходным состоянием заметно возросло и составило 8,8% (см. табл.4). По границам графито–аустенитных колоний располагались небольшие участки цементита (1,9%). Эвтектоидный распад происходил двумя путями: $A \rightarrow \Gamma + \Phi$ и $A \rightarrow \Psi + \Phi$, причем первая реакция протекала интенсивнее, количество феррита возросло с 28,6 до 63,8% в модифицированном чугуна по сравнению с немодифицированным. Перлитные участки располагались на периферии графито–аустенитных колоний. Перлит имел пластинчатое строение и характеризовался баллом ПД1,0.

Увеличение остаточного содержания иттрия до 0,167% приводило к получению ПЧ. При этом модифицирование в структуре чугуна способствовало улучшению формы графитных включений, количество феррита в 4,9 раза уменьшалось и резко увеличивалось количество цементита. Увеличение содержания иттрия привело к уменьшению площади, занимаемой графитом. При остаточном содержании иттрия 0,302% (присадка 0,8% по массе) образец имел структуру ПЧ, состоящего из тонкопластинчатого перлита балла ПД0,5, компактных графитных включений в количестве 3,4% площади шлифа и цементитных пластин в количестве 22,8%.

Введение церия в количестве 0,103 и 0,140% в чугун исходного состава 2 приводило к образованию, в основном, компактного графита, количество которого составляло 7,4 и 5,2% соответственно (см. табл.4). Эвтектоидный распад происходил двумя путями: $A \rightarrow \Gamma + \Phi$ и $A \rightarrow \Psi + \Phi$, причем первая реакция протекала интенсивнее, количество феррита возросло с 28,6 (в исходном чугуна) до 45,5 и 37,9% – в модифицированных (см. табл.4). Кроме того, в микроструктуре появлялись эвтектические карбиды в количестве до 3%. При остаточном содержании церия 0,223% в микроструктуре чугуна количество феррита уменьшалось до 21,4%, а количество эвтектических карбидов увеличивалось ~ в 2 раза (см. табл.4). Перлит был пластинчатым, характеризовался баллом ПД0,5. Изменение количества графита в модифицированных церием чугунах имело такой же характер, как в модифицированных иттрием и лантаном. Однако проявлялась тенденция несколько более сильного, чем для лантана, влияния церия на подавление кристаллизации графита.

Модифицирование лантаном чугуна 2 при остаточном содержании лантана 0,041% приводило к значительной (в 2,4 раза) ферритизации матрицы по сравнению с исходным немодифицированным чугуном, что обусловлено рафинированием расплава. Структура матрицы оставалась

перлито–ферритной, а форма графитных включений от грубой пластинчатой изменялась до вермикулярной баллов ВГфЗ–ВГр2–ВГ92 с небольшим количеством компактной. Увеличение остаточного содержания лантана до 0,154% привело по данным количественного металлографического анализа к уменьшению количества феррита до 26% площади шлифа и появлению в структуре карбидной фазы в количестве 9,3%. По сравнению с иттрием приблизительно такое же количество лантана обеспечивало несколько меньшее количество карбидной фазы в структуре чугуна. Графит кристаллизовался в компактной форме.

Итак, при охлаждении со скоростью 0,1 град/с валкового чугуна заэвтектического состава в интервале исследованных концентраций индивидуальных РЗМ влияние их на структурные изменения чугуна было аналогичным. Первичной фазой в исследованных заэвтектических сплавах кристаллизовался графит. Малые присадки РЗМ способствовали увеличению в структуре количества феррита до 47,5...85% площади шлифа при остаточном содержании 0,021...0,090% РЗМ. Увеличение остаточного содержания РЗМ в составе чугуна приводило к уменьшению площади, занимаемой графитом. По достижении определенного максимума количество феррита при дальнейшем увеличении остаточного содержания РЗМ уменьшалось. Одновременно резко увеличивалось количество эвтектических карбидов и изменялась их структура. Максимальное количество карбидов в структуре исследуемых модифицированных чугунов было получено при остаточных содержаниях 0,302% иттрия (22,8%) и 0,650% гадолиния (36,4%).

Таким образом, графит в заэвтектических модифицированных чугунах приобретал вермикулярную форму уже при остаточном содержании РЗМ 0,04%, компактную – 0,1%. ШГ получали только в чугунах, модифицированных гадолинием в интервале остаточных содержаний 0,152...0,650% или самарием при остаточном его содержании 0,442%. Отсюда, для половинчатых валковых чугунов следует применять модифицирование гадолинием или самарием, а для серых – гадолинием или лантаном. Указанные индивидуальные особенности РЗМ необходимо учитывать при выборе высокоэффективных составов КМ, так замещение части церия (20...50%) на гадолиний в КМ при модифицировании, например, белых валковых чугунов, дает эффект в 1,5...3,7 раза больший, что свидетельствует об особенной ценности его как составляющей КМ.

Выводы

Выявлены закономерности влияния редкоземельных элементов цериевой группы - самария и иттриевой группы - гадолиния в интервале скоростей охлаждения 0,5...5,5 град/с, имеющих место в валковой литейной форме на процессы структурообразования и свойства белых чугунов, а также половинчатых и серых чугунов для прокатных валков. Это дает возможность обоснования типа основы комплексного

модификатора с целью достижения необходимых свойств материала отливок.

Модифицирование белых чугунов редкоземельными металлами обеспечивало изменение типа карбидной эвтектики и дисперсности перлита. Наибольшее изменение структуры модифицированного белого чугуна наблюдалось при остаточном содержании самария 0,423% или гадолиния 0,190% или иттрия 0,731% или лантана 0,314% или церия 0,651%. Изменение матрицы и пластинчатое строение карбидной эвтектики в структуре должны способствовать повышению свойств чугунов.

Для половинчатых валковых чугунов следует применять модифицирование гадолинием или самарием, а для серых – гадолинием или лантаном.

Указанные индивидуальные особенности редкоземельных металлов необходимо учитывать при выборе высокоэффективных составов комплексных модификаторов, так замещение части церия (20...50%) на гадолиний в комплексном модификаторе при модифицировании, например, белых валковых чугунов, дает эффект в 1,5...3,7 раза больший, что свидетельствует об особенной ценности его как составляющей комплексного модификатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кривошеев А.Е. Литые валки (теоретические и технологические основы производства). М.: Металлургиздат, 1957. 360 с.
2. Таран Ю.Н., Мазур В.И. Структура эвтектических сплавов М.: Металлургия, 1968. 312 с.
3. Бунин К.П., Таран Ю.Н. Строение чугуна. М.: Металлургия, 1972. 200 с.
4. Белай Г.Е. Исследование влияния модифицирования на кристаллизацию чугуна, структуру и свойства листопрокатных валков: Дис. ... канд. техн. наук: 05.323. Д., 1967. 298 с.
5. Данилов В.И. Строение и кристаллизация жидкостей. К.: Изд-во АН УССР, 1956. 260 с.
6. Уткин Н.И. Производство цветных металлов. М.: Интермет Инжиниринг, 2000. 442 с.
7. Савицкий Е.М. Перспективы исследования и применения редкоземельных металлов, сплавов и соединений // Редкоземельные металлы и сплавы. М.: Наука, 1971. С. 517.
8. Lund A.L. Process of Employing Cerium in the Production of Iron and Steel. British Patent, 1928, 302574.
9. Василенко А.А., Григорьев И.С. Инструктивные и методические указания по технологии получения чугуна с глобулярным графитом. К.: АН УССР, 1950. 38 с.
10. Колотило Е.В. Исследование и усовершенствование процессов производства листопрокатных валков из модифицированных чугунов: Дис. ... канд. техн. наук: 05.16.04. Д., 1977. 207 с.
11. Иванова Л.Х. Теоретические основы и практические методы получения литых прокатных валков из комплексномодифицированных чугунов: Дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.04. – Д., 2008. – 499 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СВАРНОГО РЕЗИНОМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ШАРНИРА. КОАКСИАЛЬНОЕ КРУЧЕНИЕ

В настоящей статье представляем некоторые результаты исследования коаксиального кручения резинометаллического шарнира из сжимаемого эластичного материала.

Ключевые слова: шарниры резинометаллические, деформации большие, кручение коаксиальное, характеристика деформационная.

У даній статті представлено деякі результати дослідження коаксіального кручення резинометалічного шарніра із стисливого еластичного матеріалу.

Ключові слова: шарніри резинометалічні, деформації великі, кручення коаксіальне, характеристика деформаційна.

In the real article we present some results of research of the coaxial twisting of rubber and metallic hinge from coercible elastic material.

Keywords: hinges rubber and metallic, large deformations, coaxial twisting, description deformation.

Конструкции резинометаллических цилиндрических шарниров могут быть разных типов в зависимости от применяемых способов соединения эластичного элемента с металлическими обоймами. Широко распространены сварные резинометаллические шарниры. В них эластичный цилиндр крепится к металлическому пальцу или втулке и наружной обойме в процессе вулканизации цилиндра (см. рис.1). Эластичные элементы шарниров обычно изготавливают из резины, малонаполненные

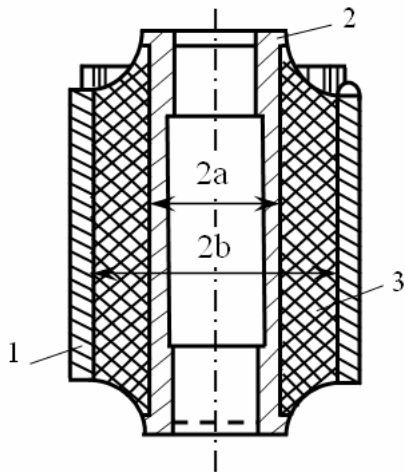


Рис. 1. Разрез цилиндрического резинометаллического шарнира с внешней втулкой: 1 – наружная втулка; внутренняя втулка; резина

сорта которой слабосжимаемы, а высоконаполненные обладают заметной сжимаемостью. Перспективным является изготовление эластичных элементов из полиуретанов – синтетических каучуков с программируемыми свойствами. Полиуретаны эффективно заменяют резины при работе деталей в агрессивных средах и в условиях больших знакопеременных нагрузок и температур. Прочность связи полиуретан-металл является более высокой, чем между резиной и металлом. Полиуретаны отличаются от резин и существенно большей сжимаемостью.

По сравнению с металлическими, резинометаллические шарниры имеют ряд преимуществ, в числе которых отметим:

1. Малый вес и простота конструкции.
2. Высокая энергоемкость, обусловленная малым удельным весом резины и ее большой упругой деформацией.
3. Снижение динамических нагрузок благодаря наличию резиновой прослойки.

Резинометаллические шарниры сварного типа нашли широкое применение в подвесках различных типов узлов современных транспортных средств (автомобилей, тракторов, электровозов и т.п.). Шарниры данного типа применяются во многих узлах грохотов, транспортеров и других механизмов и машин, работающих в условиях повышенных вибраций.

Резинометаллические шарниры используются в узлах конструкций как упругие элементы, которые работают главным образом на коаксиальное кручение и осевой сдвиг. Деформация закручивания полого цилиндра из однородного материала рассмотрена в монографии [1]. В частном случае несжимаемого «полулинейного» материала задача сведена к системе двух трансцендентных уравнений относительно эйлеровых радиальной и окружной координат в деформируемой конфигурации. В [2–4] приведено аналитическое решение задач коаксиального закручивания и осевого сдвига цилиндра из несжимаемого материала на основе использования однопараметрической формы упругого потенциала. Однако, изучение кручения цилиндра с учетом сжимаемости материала при больших деформациях другими авторами не производилась.

В работе [5] представлена методика численных расчетов деформаций коаксиального кручения и осевого сдвига эластичных цилиндров при больших деформациях в условиях учета сжимаемости материала. Методика может использоваться при произвольных формах упругих потенциалов, применяемых для описания сжимаемых материалов. На её основе были проведены исследования данных видов деформации эластичных элементов резинометаллических шарниров.

1. Постановка задачи. Достаточно длинное цилиндрическое тело с поперечным сечением круговой кольцевой формы находится в условиях коаксиального кручения. Деформация закручивания обуславливается поворотом наружной поверхности цилиндра $r = b$ относительно внутренней $r = a$ на некоторый угол $\hat{\phi}_b$. Также задается деформация растяжения или сжатия цилиндра кратностью \hat{L} его осевого удлинения.

Условия симметрии задачи приводят к линейной зависимости осевой компоненты $\hat{u}_{(1)}$ по осевой координате t и к зависимостям окружной $\hat{u}_{(2)}$ и радиальной $\hat{u}_{(3)}$ компонент перемещений цилиндра относительно системы

координат в отсчетной конфигурации как функциям радиальной координаты r :

$$\hat{u}_{(1)} = \hat{L}t - t, \quad \hat{u}_{(2)} = \hat{u}_{(2)}(r), \quad \hat{u}_{(3)} = \hat{u}_{(3)}(r).$$

На рис. 2 представлена схема компонент $\hat{u}_{(2)}$ и $\hat{u}_{(3)}$ вектора перемещения произвольной материальной точки r – координатной линии (радиального отрезка между внутренней и наружной поверхностями цилиндра) относительно системы координат в недеформированном цилиндре. Тонкие линии относятся к исходной конфигурации цилиндра, утолщенные – к деформированной конфигурации.

Уравнения математической модели коаксиального кручения цилиндра получали исходя из общих соотношений нелинейной механике упруго деформируемого тела [1]. В итоге построили разрешающую систему обыкновенных дифференциальных уравнений четвертого порядка относительно основных искомых величин. В качестве основных искомых величин принимали окружное и радиальное перемещения $\hat{u}_{(2)}$ и $\hat{u}_{(3)}$, окружное и радиальное напряжения \hat{p}_{32} и \hat{p}_{33} в r –координатных поверхностях цилиндра.

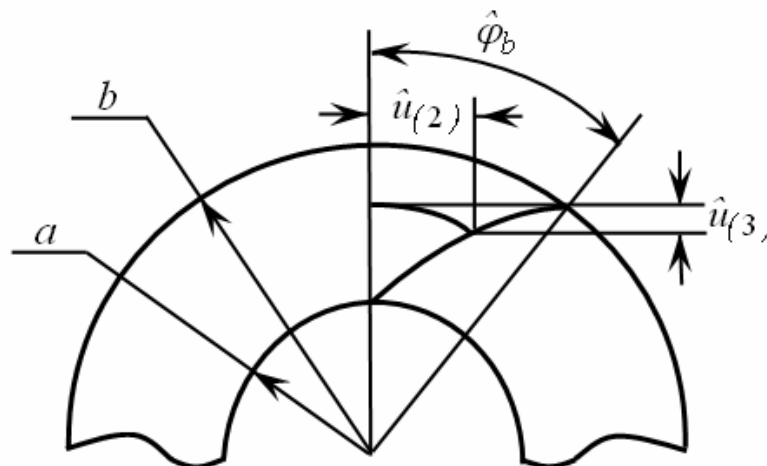


Рис. 2. Схема окружной $\hat{u}_{(2)}$ и радиальной $\hat{u}_{(3)}$ компонент вектора перемещения произвольной материальной точки r –координатной линии относительно системы координат в недеформированном цилиндре.

Достоверность модели подтверждается хорошим соответствием рассчитанных по ней деформационных характеристик резинометаллических шарниров – зависимостей момента T закручивания шарнира от угла ϕ – с ранее установленным из натуральных экспериментов [3] (различия в пределах погрешностей эксперимента и исходных данных расчета). Полученные по данной модели результаты также весьма близки с результатами по ранее построенным моделям в области применимости последних к расчетам резинометаллических шарниров [6] (отличаются между собой в пределах 0,3%).

2. Методы исследования. Производные первого порядка от основных величин в разрешающих уравнениях краевой задачи аппроксимировали с помощью конечно-разностных соотношений второго порядка точности. Вместе с привлечением соответствующих граничных условий в итоге формируется система нелинейных уравнений относительно значений основных искомых величин в узловых точках интервала краевой задачи $a \leq r \leq b$. Полученная система уравнений решается на основе процедуры дискретного метода Ньютона [7]. Решение производится на основе продолжения по углу закручивания $\hat{\phi}_b$.

3. Результаты исследования. Проведены исследования деформации закручивания резинового цилиндра, жестко связанного с недеформируемыми обоймами, при повороте одной обоймы относительно другой. Материал цилиндра описывали с помощью трехконстантного потенциала Левинсона–Буржеса [8]

$$W_m = \frac{E_m}{4(1+\nu_m)} \left[\beta_m(I_1 - 3) + (1 - \beta_m)(I_2 I_3^{-1} - 3) + 2(1 - 2\beta_m)(\sqrt{I_3} - 1) \right] + \left(2\beta_m + \frac{4\nu_m - 1}{1 - 2\nu_m} \right) (\sqrt{I_3} - 1)^2$$

с упругими параметрами $E_m = 4$ МПа, $\nu_m = 0,49$, $\beta_m = 1$. Исходная конфигурация цилиндра характеризуется радиусами внутренней $a = 100$ мм и наружной $b = 200$ мм поверхностей, находящихся в жестком контакте с соответствующими поверхностями обойм–туловок. Нагружение цилиндра задавали, изменяя величину угла поворота наружной поверхности цилиндра вокруг его осевой линии в диапазоне $0 \leq \hat{\phi}_b \leq 50^\circ$ (здесь и далее пользуемся градусной мерой). Внутреннюю поверхность цилиндра считали неподвижной. Полагали, что длина цилиндра при закручивании не изменяется.

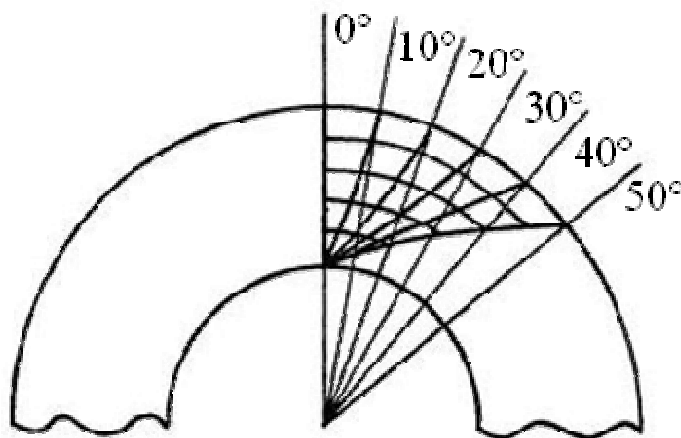


Рис. 3. Деформация меридиональных сечений цилиндра при углах закручивания $\hat{\phi}_b = 10^\circ, 20^\circ, \dots, 50^\circ$

На рис. 3 показана деформация меридиональных сечений цилиндра при углах закручивания $\hat{\phi}_b = 10^\circ, 20^\circ, \dots, 50^\circ$. Деформация меридиональных сечений имеет место как результат их перемещений $\hat{u}_{(2)}$ и $\hat{u}_{(3)}$ и представляется кривыми линиями в поперечных сечениях, в которые трансформируется прямолинейный отрезок с радиальной ориентацией в исходном состоянии ($\hat{\phi}_b = 0^\circ$). На рисунке показаны кривые, по которым перемещаются материальные точки $r = 120$ мм, 140 мм, ..., 200 мм при деформации цилиндра в интервале нагружения $0 \leq \hat{\phi}_b \leq 50^\circ$.

На рис. 4 и 5 представлены изменения параметров деформации и истинных напряжений цилиндра по толщине его стенки при угле закручивания $\hat{\phi}_b = 50^\circ$. На рис. 4 изображены зависимости для кратностей удлинений $\hat{\lambda}_2$ (кривые 1), $\hat{\lambda}_3$ (кривые 2) цилиндра в окружном и радиальном направлениях. Кратность удлинений ϕ -координатных линий (окружностей) на внутренней $r = a$ и наружной $r = b$ поверхностях цилиндра $\hat{\lambda}_2 \approx 1$ (минимальное $\hat{\lambda}_2 = 0,998$ при $r = 130$ мм.). Это свидетельствует о том, что изменения $\hat{u}_r = \hat{r} - r$ радиусов окружностей практически отсутствуют. Для внутренних точек цилиндра $a < r < b$ деформация $\hat{\lambda}_2 < 1$.

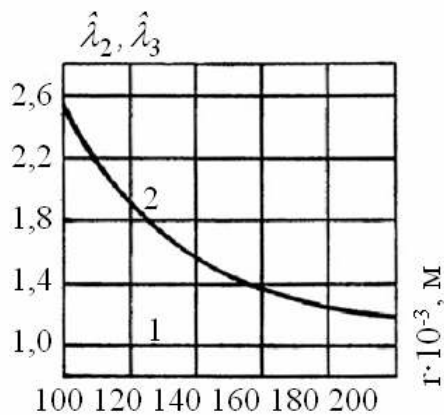


Рис. 4. Изменения по толщине стенки цилиндра окружной и радиальной кратностей удлинений $\hat{\lambda}_2$ (1), $\hat{\lambda}_3$ (2)

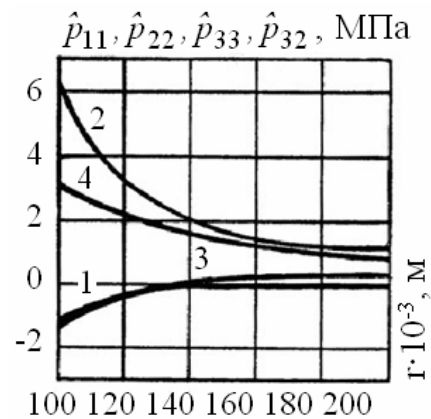


Рис. 5. Изменения по толщине стенки цилиндра нормальных \hat{p}_{11} (1), \hat{p}_{22} (2), \hat{p}_{33} (3) и касательного \hat{p}_{32} (4) напряжений

На рис. 5 показаны изменения по толщине стенки цилиндра нормальных напряжений \hat{p}_{11}^- (кривые 1) и \hat{p}_{22}^- (кривые 2) в поперечных и меридиональных сечениях, нормальных и касательных напряжений в цилиндрических сечениях \hat{p}_{33}^- (кривые 3) и \hat{p}_{32}^- (кривые 4)

деформированного цилиндра. Осевые \hat{p}_{11}^- и радиальные \hat{p}_{33}^- напряжения отличаются между собой незначительно, практически совпадая вблизи внутренней поверхности. Осевое напряжение \hat{p}_{11}^- является сжимающим вблизи поверхности $r = a$ и растягивающим вблизи поверхности $r = b$. Окружное напряжение \hat{p}_{22}^- убывает, а \hat{p}_{33}^- возрастает в направлении от внутренней поверхности к наружной. Значение касательного напряжения \hat{p}_{32}^- во внутренней поверхности в 4 раза превосходит значение этого же напряжения в наружной поверхности в соответствии с отношением радиусов поверхностей $b/a = 2$.

На рис. 6 (а) показано изменение результирующей осевой силы в поперечных сечениях цилиндра $\hat{F} = \int_a^b 2\pi r \hat{p}_{11}^- dr$ в зависимости от угла $\hat{\phi}_b$ поворота наружной поверхности цилиндра относительно внутренней. Осевая сила является растягивающей. При $\hat{\phi}_b = 50^\circ$ она близка к значению $\hat{F} = 200$ Н. Столь сравнительно малое значение осевой силы является следствием слабой сжимаемости эластомерного материала цилиндра ($\nu_m = 0,49$). При этом в интервале $0 \leq \hat{\phi}_b \leq 30^\circ$ осевая сила практически пропорциональна квадрату угла закручивания. Данное обстоятельство является обратным эффектом Пойнтинга, имеющим место при стесненном торцевом кручении круглых цилиндров из однородного материала, когда в поперечном сечении возникает осевая сила сжатия, пропорциональная квадрату угла закручивания [4].

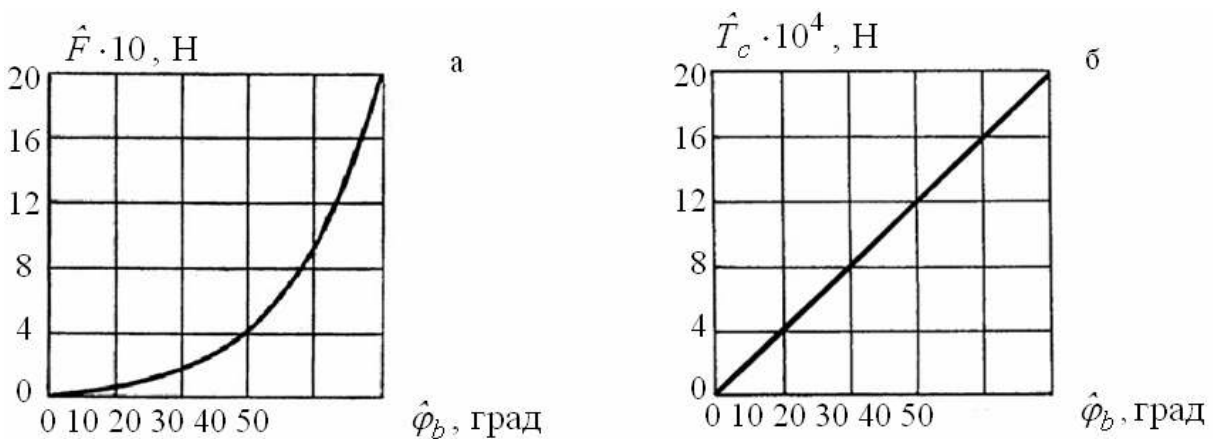


Рис. 6. Зависимости осевой силы \hat{F} (а) и удельного момента кручения \hat{T}_c (б) от угла закручивания $\hat{\phi}_b$

На рис. 6 (б) дана зависимость момента кручения $\hat{T}_c = 2\pi r^2 \hat{p}_{32}^-$, приходящегося на единицу длины цилиндра, от угла $\hat{\phi}_b$ поворота наружной поверхности $r = b$ относительно внутренней $r = a$. Зависимость построена

для интервала угла закручивания $0 \leq \hat{\phi}_b \leq 50^\circ$. При этом момент практически прямо пропорционален углу закручивания $\hat{\phi}_b$.

4. Выводы. Проведено исследование деформационного поведения жестко связанного с недеформируемыми обоймами цилиндра из эластомерного материала при больших деформациях коаксиального кручения. Установлено, что деформационная характеристика цилиндра, определяющая момент кручения в зависимости от угла взаимного поворота наружной и внутренней поверхностей, практически линейна на рассмотренном интервале значений угла закручивания. Другая деформационная характеристика, задающая осевую силу в поперечном сечении цилиндра в зависимости от угла закручивания, является нелинейной с возрастающим градиентом изменения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лурье А.И. Нелинейная теория упругости. – М.: Наука, 1980. – 512 с.
2. Лавендел Э. Э. Расчет резинотехнических изделий. – М.: Машиностроение, 1976. – 232 с.
3. Масленников В.Г., Сиротин М.И. Расчет предварительно-напряженных сварных резинометаллических шарниров // Каучук и резина. – 1977. – № 9. – С. 28 –31.
4. Потураев В.Н., Дырда В.И. Резиновые детали машин. – М.: Машиностроение, 1977. – 216 с.
5. Ахундов В.М., Скрипочка Т.А. Большие деформации осевого сдвига и коаксиального кручения однородных и армированных нитями цилиндров // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2007. – Т. 13, №1. – С. 42–56.
6. Скрипочка Т.А. Великі деформації однорідних і армованих нитками еластичних циліндрів: Автореферат дис. кандидата фіз.-мат. наук / ДНУ імені Олеся Гончара. – Дніпропетровськ, 2010. – 20 с.
7. Ортега Дж., Рейнболдт В. Итерационные методы решения нелинейных систем уравнений со многими неизвестными. – М.: Мир, 1975. – 558 с.
8. Levinson M., Burgess I.W. A comparison of some simple constitutive relations for slightly compressible rubber-like materials // Int. J. Mech. Sci. – 1971. – Vol. 13. – P. 563–572.

АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИКИ ПРОЦЕССОВ ДИССОЦИАЦИИ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРИФОСФАТА КАЛЬЦИЯ УГЛЕРОДОМ

Изложены данные краткого анализа развития научных подходов в ретроспективных и современных публикациях к изучению термодинамики процессов термической диссоциации и восстановления фосфата кальция окисью углерода и твердым углеродом при взаимодействии чистых фаз и природных фосфатов с участием кремнезема и глинозема. Отмечены различные интерпретации результатов термодинамических расчетов опытных данных и основной вклад П.В. Гельда и О.А. Есина в критический анализ литературных данных, опубликованных до 1957. Приведены отличительные особенности развивавшиеся в последующие годы представления о термодинамике и механизме восстановления трикальцийфосфата и промежуточных соединений применительно к температурно-временным условиям получения фосфора электротермическим способом. Результаты использованы для термодинамического моделирования процесса выплавки феррофосфора в дуговых электропечах с использованием фосфорита украинских месторождений.

Фосфат кальция, диссоциации, углерод, восстановление, ретроспективные исследования, флюсы, фосфор, феррофосфор, термодинамическое моделирование.

Викладено дані короткого аналізу розвитку наукових підходів у ретроспективних та сучасних публікацій до вивчення термохімії і термодинаміки процесів термічної дисоціації та відновлювання фосфату кальцію окисом вуглеця та твердим вуглецем при взаємодії чистих фаз і природних фосфатів з участю кремнезему та глинозему. Відмічені різноманітні інтерпретації результатів термодинамічних розрахунків дослідних даних і основний вклад П.В. Гелька та О.А. Єсіна в критичний аналіз літературних даних, що були опубліковані до 1957 року. Приведені відмітні особливості, що розвивались у послідовні роки, представлення про термодинаміку і механізм відновлювання трикальційфосфату і проміжних сполук стосовно до температурно-часових умовах отримання фосфору електротермічним способом. Результати використані для термодинамічного моделювання процесу виплавки ферофосфору у дугових електропечах з використанням фосфориту українських родовищ.

Фосфат кальцію, дисоціація, вуглець, відновлювання, ретроспективні дослідження, флюси, фосфор, ферофосфор, термодинамічне моделювання.

Data of brief analysis of the development of scientific approaches in retrospective and modern publications concerning thermochemistry and thermodynamics of calcium phosphate thermal dissociation and reduction with carbon oxide and solid carbon while pure phases and natural phosphate interact in the presence of silica and alumina are provided. Both various interpretations of thermodynamic assessments based on experimental data and significant contribution of Geld P.V. and Yesin O.A. into critical analysis of theoretical data which were published till 1957 have been presented. Distinct ways of further developing conceptions of thermodynamics and mechanism for three-calcium-phosphate and intermediate compounds reduction which can be applied to thermal-temporary conditions of obtaining phosphorus in electro-thermal way have been described. The data have been used for thermodynamic modeling of ferrophosphorus melting process in terms of electric-arc furnaces using phosphorite from Ukrainian deposits.

Calcium phosphate, dissociation, carbon, reduction, retrospective research, flux, phosphorus, ferrophosphorus, thermodynamic modeling.

1. Постановка задачи работы

В научно-технической литературе металлургического направления фосфор рассматривается, как правило, вредной примесью в сталях, чугунах и стальных отливках. Вместе с тем в группе ряда марок стали, (например, автоматных сталях) и чугунов стандартами предусмотрено

повышенное содержание фосфора. Для легирования металла применяют феррофосфор, производство которого в нашей стране отсутствует. Мировое производство электротермического фосфора в электропечах его возгонкой и попутным получением феррофосфора основано на использовании фосфоритов. Аналитический обзор опубликованных в литературе данных не выявил работы получения феррофосфора с использованием отечественных фосфоритов. Выполненные нами исследования, позволили установить, что фосфорит Малокамышеватского (участок «Перемога») Харьковской обл. [1] месторождения по химическому и минералогическому составам может рассматриваться как сырье для выплавки феррофосфора [2].

Изложенное выше подтверждает актуальность настоящей работы, результаты которой могут быть использованы для моделирования процесса получения феррофосфора с применением Малокамышеватского фосфорита углеродовосстановительной плавкой в ферросплавных печах.

2. Анализ данных о термической диссоциации фосфата кальция

Трикальций фосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ является основным фосфорсодержащим веществом рудной породы, называемой фосфоритом [3, 4]. Он сложен преимущественно природным минералом франколитом (карбонат-фторапатит) $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6$. Реже встречается бесфосфористый минерал даллит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4 \cdot \text{CO}_3)_3(\text{OH})$, в котором может содержаться до 6% мас. CO_2 [4].

При нагревании фосфорита происходят сложные процессы удаления влаги, потери CO_2 , а при высоких температурах могут происходить и более глубокие изменения в составе фосфатного вещества. Рассмотрению термодинамических данных о процессах восстановления фосфата кальция в работе предшествует анализ различных научных подходов и результатов термодинамических расчетов о термической диссоциации собственно $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Наиболее обстоятельный критический анализ ретроспективных исследований с учетом влияния различных факторов на процессы, происходящие при получении фосфора из фосфата кальция (фосфитов), выполнен в известной специалистам фундаментальной монографии П.В. Гельда и О.А. Есина [5]. Приведенные ниже материалы анализа термодинамических данных цитируются в основном по приведенной монографии, изданной в 1957 г. Анализ данных, изложенных в последующих разделах настоящей статьи, основаны на вышедших публикациях в последующие годы, вплоть до текущего времени.

Процесс термической диссоциации фосфата кальция П.В. Гельд и О.А. Есин [5] представили реакцией



По оценке авторов [5] этот процесс во многом схож с термической диссоциацией карбоната кальция



При условии, что фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и оксид кальция представляют самостоятельные фазы, рассматриваемая схема термической диссоциации фосфата кальция является моновариантной. Из этого следует, что упругость диссоциации (т.е. парциальное давление газообразного оксида фосфора (P_4O_{10})) является функцией только температуры

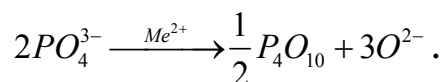
$$P_{\text{P}_4\text{O}_{10}}^{0,5} = K = \varphi(T).$$

Качественный анализ приведенного выше равновесия реакции термической диссоциации, выполненный авторами [5], показал, что константу равновесия следует представлять уравнением

$$\lg K = \lg P_{\text{P}_4\text{O}_{10}}^{0,5} = -\frac{\Delta H^\circ}{4,575T} + 0,875 \lg T + 0,5i_{\text{P}_4\text{O}_{10}}.$$

Из приведенного уравнения следует, что парциальное давление P_4O_{10} (т.е. упругость диссоциации фосфата кальция) зависит и от температуры и от энтальпии процесса. Важно отметить особенность поведения фосфатов щелочноземельных элементов, например, фосфатов* Mn , Fe , Al и некоторых других элементов. Установлено [5], что фосфаты Ba , Si и Ca при температурах металлургических процессов практически термически не диссоциируют, тогда как фосфаты переходных металлов Mn , Fe и других элементов могут термически диссоциировать.

Как известно, в фосфатах фосфор находится в виде аниона PO_4^{3-} . Собственно процесс диссоциации фосфата по П.В. Гельду и О.А. Есину [5] может быть представлен химической схемой



Тетраэдрический анион PO_4^{3-} в силовом поле катиона Me^{2+} может разлагаться при повышении температуры, способствующей «отрыв» иона кислорода O^{2-} от фосфор-катионной группировки. Причем отрыв иона O^{2-} от аниона PO_4^{3-} термодинамически тем вероятнее «...чем сильнее поляризующее поле, создаваемое катионом Me^{2+} , чем больше теплота образования соответствующего оксида и меньше энергия, затрачиваемая на диссоциацию фосфата». Приведенные данные подтверждаются табулированными величинами расчетов взаимосвязи термодинамической прочности оксидов и соответствующих фосфатов.

Цитируемые положения о термической диссоциации оксидов фосфатов основаны на литературных данных, относящихся не позже 1957г. В настоящей работе сравнительные исследования проведены с использованием термодинамических данных по О. Кубашевскому и С.Б. Олкокку [6] (1982г.) и представлены в табл. 1. В источнике данные приведены в кал/г-моль вещества.

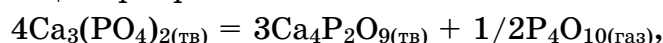
* Известны фосфатные минералы: фосфорферрит $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; фосформанган (триплит) $(\text{Mn}, \text{Fe}^{2+})_2[\text{F} | \text{PO}_4]$ и др. [3, 4]

Таблица 1.

Термодинамические свойства оксидов и фосфатов щелочноземельных и некоторых других элементов

| Катион Me ₂₊ | Ионный радиус r _{Me²⁺} | -ΔH _{MeO} ^o | | -ΔH _{Me₃(PO₄)₂} , кДж/моль [5] | $\frac{-\Delta H_{Me_3(PO_4)_2}}{-\Delta H_{MeO}}$ |
|----------------------------|---|---------------------------------|-----|---|--|
| | | [6] | [5] | | |
| Ba ²⁺ | 0,143 | 553,0 | 527 | 946,7 | 1,79 |
| Sr ²⁺ | 0,127 | 591,4 | 589 | 820,5 | 1,39 |
| Ca ²⁺ | 0,106 | 633,6 | 631 | 685,5 | 1,08 |
| Mg ²⁺ | 0,78 | 606,6 | 589 | 601,0 | 1,02 |
| Mn ²⁺ | 0,91 | 384,7 | 397 | 390,3 | 0,98 |
| Fe ²⁺ | 0,83 | 264,1 | 269 | 269,6 | 1,0 |

Расчеты [5] показали, что при температурах металлургических процессов непосредственная диссоциация чистого Ca₃(PO₄)₂ термодинамически маловероятна. Это положение распространяется и на процесс термической диссоциации Ca₃(PO₄)₂ с образованием чистого оксида фосфора и тетракальций фосфата



поскольку ΔH этой реакции (786,25 кДж/моль) не существенно отличается от реакции диссоциации Ca₃(PO₄)₂ с образованием CaO и P₄O₁₀ (764,5 кДж/моль).

Выводы из данных о термодинамическом анализе малой вероятности реакции термической диссоциации фосфата кальция подтверждаются результатами экспериментов многих исследователей. Так, нагреванием Ca₃(PO₄)₂ при 1400°C в вакууме (10⁻⁶ мм рт.ст.) Е.Е.Бабкин, К.И. Загвоздкин и Ю.М. Рабинович [7] не наблюдали потери исходного веса образцов фосфора.

Влияние SiO₂ на термическую диссоциацию Ca₃(PO₄)₂. В ретроспективе обстоятельно исследовали влияние SiO₂ на термическую стойкость фосфата кальция. Предполагалось, что поскольку взаимодействие CaO с SiO₂ сопровождается образованием термодинамически стойких силикатов (например, CaO_(тв) + SiO_{2(тв)} = CaSiO_{3(тв)} ΔH = -90,91 кДж/моль, что должно повысить термодинамическую вероятность выхода P₄O₁₀.

Исследована термодинамика реакции взаимодействия чистого фосфата с кремнеземом в широком температурном интервале от 298 до 3000°C:



Зависимость логарифма константы равновесия этой реакции от температуры представлена уравнением

$$\lg K = \frac{1}{2} \lg P_4O_{10} = -\frac{25716}{T} + 0,875 \lg T + 1,75.$$

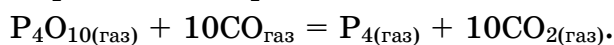
Расчеты по этому уравнению значения логарифма парциального давления P₄O₁₀ при температурах 1000, 1500 и 2000°C соответственно равны:

| | | | |
|----------------------------------|--------|--------|--------|
| температура, °С | 1000 | 1500 | 2000 |
| lgP ₄ O ₁₀ | -42,68 | -25,22 | -16,42 |

Анализ данных по приведенному уравнению позволил заключить, что хотя участие кремнезема в реакции повышает равновесное давление P₄O₁₀, но абсолютное значение его остается «...настолько малой величиной, что не позволяет говорить о реальном разложении фосфата кальция даже при очень высоких температурах» [5].

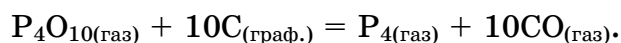
3. Анализ термодинамических данных о восстановлении P₄O₁₀ и фосфата кальция СО_{ГАЗ} и твердым углеродом

В ретроспективе значительное внимание исследователи уделяли вопросам теории восстановления пятиоксида фосфора и фосфата кальция окисью углерода и углеродом. Процесс восстановления P₄O₁₀ окисью углерода может быть представлено реакцией:



Приведенная реакция представляет балансовую схему процесса поскольку он развивается ступенчато с промежуточным образованием окислов фосфора низших степеней окисления. Сложность и ступенчатость процесса восстановления P₄O₁₀ и, следовательно, фосфата кальция окисью углерода подтверждается тем, что продуктами реакций является не только элементарный фосфор, но и его низшие оксиды. Важно отметить еще одну особенность восстановления P₄O₁₀ окисью углерода. В 1929 г. Э.В. Брицке и Н.Е. Пестов [8] основные полученные результаты экспериментов обосновали тем, что при изменении температурных условий возможен обратный процесс окисления фосфора до P₄O₁₀ двуокисью углерода. Вместе с тем, П.В. Гельд и О.А. Есин [5] отмечали, что эти объяснения вряд ли можно считать убедительными.

Восстановление P₄O_{10(газ)} твердым углеродом можно представить реакцией:



Равновесия этой реакции выполнены для температур выше 800°С, при которых концентрация СО₂ относительно невелика. Оценочные расчеты подтверждают термическую вероятность восстановления P₄O_{10(газ)} твердым углеродом до P_{4(газ)}.

Расчет равновесного состава газовой фазы авторы [5] производили, решая совместно систему уравнений

$$K_p = \frac{P_{P_4} \cdot P_{10}^{10}}{P_{P_4O_{10}}} - \phi_1(T) \text{ (для приведенной выше реакции),}$$

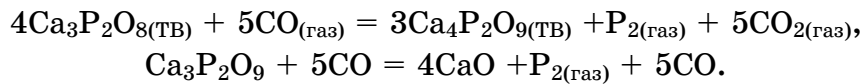
$$K_{C,CO,CO_2} = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = \phi_2(T) \text{ (для реакции } CO_2 + C = 2CO),$$

$$K_p = \frac{P_2^2}{P_{P_4}} = \phi_3(T) \text{ (для реакции } P_4 = 2P_2).$$

Решением системы уравнений были вычислены три парциальных давления из пяти переменных (P_{P_2} , P_{P_4} , $P_{P_4O_{10}}$, P_{CO} и P_{CO_2}).

Для выбора рациональных технологических параметров процесса выплавки феррофосфора с использованием фосфорита представляют интерес результаты термодинамического анализа восстановления $Ca_3P_2O_8$ окисью углерода и твердым углеродом.

Исходя из положения ступенчатого характера процесса восстановления фосфата реакции восстановления $Ca_3P_2O_8$ окисью углерода имеют вид

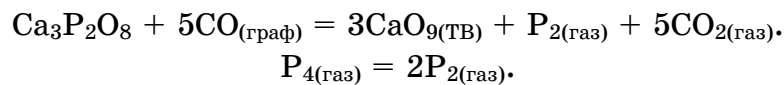


Суммарно процесс описывается реакцией



При этом авторы обращают внимание на необходимость учета реакции $P_4(газ) = 2P_2(газ)$.

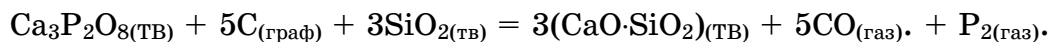
Основной вывод сводится к тому, что из-за относительно небольших концентраций CO_2 и P^2 в газовой фазе, восстановление фосфата с помощью CO не может быть реализовано с показателями, подходящими для промышленного получения фосфора. Как и при термодинамической анализе процесса восстановления фосфата CO , в случае анализа реакции с твердым углеродом, необходимо учитывать две реакции



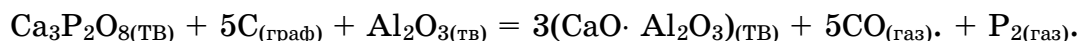
Вместе с тем термодинамическим анализом этих реакций установлено [5], что до 1700 К парциальным давлением P_{P_4} , можно пренебрегать из-за его малого значения.

Таким образом, рассмотренные данные показывают, что при моделировании процессов выплавки феррофосфора парциальное давление P_{P_4} как бы можно не учитывать. Но как будет показано ниже, при наличии в шихте SiO_2 и Al_2O_3 создаются условия для повышения парциального давления $P_{4(газ)}$.

При наличии SiO_2 в составе восстанавливаемой шихты взаимодействие фосфата кальция с углеродом может быть представлена следующей реакцией



В фосфатной породе наряду с SiO_2 присутствует Al_2O_3 (глина). Оксид Al_2O_3 как и SiO_2 также может взаимодействовать с CaO и тогда реакция восстановления фосфата кальция с участием Al_2O_3 примет вид



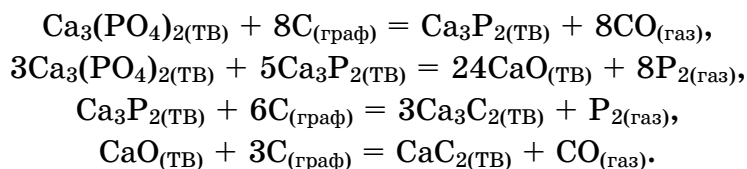
Проанализировав результаты термодинамических расчетов приведенных реакций восстановления фосфата кальция твердым углеродом с участием SiO_2 и Al_2O_3 , авторы [5] заключили, что наличие в реакционной смеси SiO_2 и Al_2O_3 повышает общее давление пара фосфора, хотя влияние

Al_2O_3 в сравнении с SiO_2 несколько менее эффективно. В опытах по получению фосфора и одновременно глиноземистого цемента было установлено, что при $1400^\circ C$ и прочих равных условиях замена SiO_2 на Al_2O_3 понижает количество полученного фосфата на 6-7%.

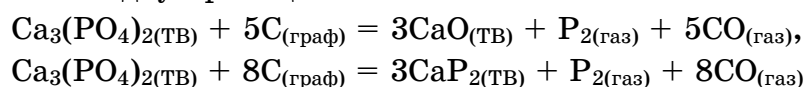
Следует отметить заключение о том, что если восстановление фосфата кальция твердым углеродом ведется с участием SiO_2 и Al_2O_3 , то парциальное давление P_{P_4} значительно повышается, и что отмеченные выше несущественные значения P_{P_4} для систем $Ca_3P_2O_8-CO-P_2-CaO-CO_2$, $Ca_3P_2O_8-C-P_4-P_2-CaO-CO$ становится существенным. Причиной повышения парциального давления P_{P_4} является тот факт, что SiO_2 и Al_2O_3 сдвигают равновесие реакций в сторону выхода фосфора и тем самым способствуют ассоциации его молекул.

Не менее важно обратить внимание на заключение авторов о том, что «...температура начала реакции является достаточно сложной функцией, зависящей не только от состава газа, но и от условий его удаления из реакционной зоны».

Сложность термодинамического анализа процесса восстановления фосфата CO и твердым углеродом, в том числе и в присутствии флюсов SiO_2 , Al_2O_3 и др. окислов, обусловлена образованием в этой сложной по исходным составам и продуктам плавки фосфорита еще и образованием промежуточных фаз (соединений) по реакциям:



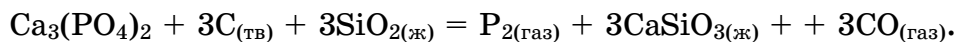
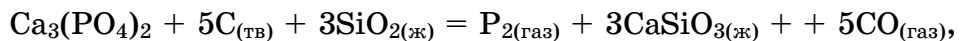
Важность той или иной из приведенных реакций в суммарном цикле восстановительного процесса образования $P_{2(газ)}$ исследователи оценивают по-разному. Так, по [9] важнейшими промежуточными реакциями при образовании фосфора являются первые две из приведенных выше четырех реакций. П.В. Гельд и О.А. Есин сравнили полученные ими значения констант равновесия двух реакций:



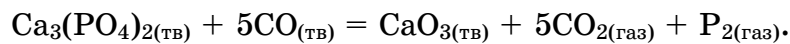
и заключили, что реакция восстановления фосфата кальция до фосфора термодинамически более предпочтительна, чем до фосфида Ca_3P_2 . Результаты экспериментов, полученные [9], критически проанализированы П.В. Гельдом и О.А. Есиным [5, стр. 582-585]. Одним из недостатков данных [9] заключается в том, что они основываются на предположении о двухатомности молекул фосфора. Допуская наличие в газовой фазе при высоких температурах молекул фосфора впервые должная критическая оценка работы немецких исследователей [9], которая повсеместно в течении двух десятков лет только характеризовалась положительно была дана Н.Н. Постниковым [10].

4. Анализ термодинамических и экспериментальных исследований по восстановлению трифосфата кальция углерода, выполненных В 60-90гг

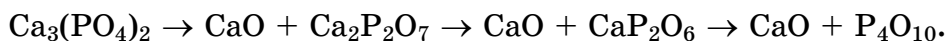
В сборнике научных трудов УНИХИМа «Элементарный фосфор и его переработки» обобщены результаты многоплановых промышленных опытов по получению фосфора возгонкой при восстановительной плавке фосфитов в дуговых электропечах. В рамках задачи настоящей работы представляет интерес статья Д.А. Патрушева [11], в которой проанализированы 15 балансовых и промежуточных реакций получения электротермического фосфора. Отмечено, что при нормальном ходе печи преимущественное восстановление фосфата кальция идет в жидкой фазе по реакциям:



Со ссылкой на работу Н.Н. Постникова [10] автор [11] заключил, что выводы о непосредственном участии в восстановлении фосфата кальция окисью углерода до элементарного фосфора по реакции



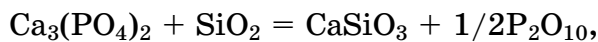
В исследованиях Р.Г. Азизова и С.И. Вольфовича доминирующую роль в сложном процессе восстановления трифосфата кальция выполняет P_4O_{10} , который образуется последовательно в процессах:



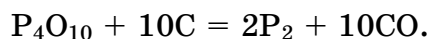
Роль кремнезема в балансовой реакции



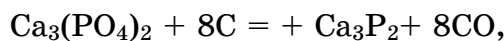
эти авторы связывают с тем, что он способствует образованию P_4O_{10} по реакции



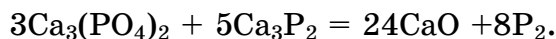
а фосфор (P_2) появляется вследствие твердофазного восстановления P_4O_{10} углеродом по реакции



По представлениям других авторов в этом сложном процессе важное значение имеет образование промежуточного соединения (Ca_3P_2) по реакции

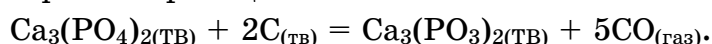


которое может взаимодействовать с $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ по реакции



Как было показано П.В. Гельдом и О.А. Есиным [5] этот процесс термодинамически не реализуется.

В.А. Ершов и др. [12] отстаивают многозвенную схему восстановления $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. На первой стадии происходит восстановление тетрафосфата кальция до трифосфата по реакции



На следующих стадиях трифосфат кальция взаимодействует с углеродом и SiO_2 , что приводит к получению фосфора и силиката кальция. При этом восстановление фосфора происходит через низшие его оксиды.

Заслуживают внимание данные анализа, выполненные Д.И. Крикливым [13]. По его оценке исследователями накоплено достаточно данных для вывода о том, что оксиды SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 и др. не могут вытеснять P_4O_{10} из $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ вплоть до 3000 К. Иными словами SiO_2 и др. оксиды не участвуют в первичных стадиях восстановления фосфата, т.е. вытесняют P_4O_{10} .

В работах Д.И. Крикливого роль SiO_2 и др. флюсующих оксидов сводится к понижению активности CaO , связывая этот оксид в соответствующие силикаты, и что оксид фосфора может взаимодействовать не только с CaO , но и с SiO_2 с образованием силикофосфатов.

Т.У. Tien, Ф.А. Hummel [14] установили, что в системе $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ не существует [15].

По Д.И. Крикливому наиболее вероятным механизмом на первой стадии взаимодействия $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с углеродом является образование $\text{Ca}_3(\text{PO}_3)_2$. На последующих стадиях значительная роль отводится образованию и участию в реакциях P_4O_6 , который в отличие от P_4O_{10} может появиться в процессе вследствие вытеснения его (P_4O_6) из $\text{Ca}_3(\text{PO}_3)_2$ кремнеземом. На заключительной стадии появление элементарного фосфора может быть следствием реакции восстановления ($\text{P}_4\text{O}_6 + 6\text{C} = 2\text{P}_2 + 6\text{CO}$) и диспропорционирования ($\text{P}_4\text{O}_6 = 0,8\text{P}_2 + 0,6\text{P}_4\text{O}_{10}$) [13].

В приведенных выше литературных источниках по восстановлению трифосфата кальция углеродом не обращается внимание на наличие в газовой фазе молекул P_4 кроме P_2 . В связи с этим остается неясным отношения авторов приведенных публикаций по восстановлению трифосфата кальция углеродом в присутствии SiO_2 (Al_2O_3) к выводам П.В. Гельда и О.А. Есина о том, что в этих условиях в газовой фазе должно повыситься парциальное давление молекул P_4 и что следует учитывать в соответствующих термодинамических расчетах.

5. Многокомпонентный термический анализ равновесия фаз в системе Si-Ca-P-O

Учитывая противоречивость результатов анализа термодинамических исследований и механизма процесса восстановления фосфата кальция В.И. Бердников, Ю.А. Гудим и М.И. Картелева [16] (2010г) выполнили многокомпонентный термодинамический анализ (МТА) равновесия фаз с участием фосфорсодержащих компонентов: P_2 , P_3 , P_4 ; оксидов PO , P_2O_3 , P_4O_6 , P_4O_8 , P_4O_{10} ; фосфатов: $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ и фосфида Ca_3P_2 .

По И.С. Куликову [17] термодинамический анализ может производиться на основании данных о диссоциации индивидуальных веществ (соединений) на атомы. По значениям констант термической диссоциации веществ на атомы рассчитывают для различных температура парциальные давления составляющих газовой фазы. При парциальном давлении газа компонента, превышающим давление насыщенного пара, газ конденсируется с устойчивым существованием конденсированной фазы в данных температурных условиях.

По данным авторов [16] расчетные значения константы атомизации фосфата

$$K_{Ca_3P_2O_8} = K_{Ca_3P_2O_8}^o K_{Ca}^3 K_P^2 K_O^4 = \frac{P_{Ca}^3 P_P^2 P_O^4}{a_{Ca_3P_2O_8}}$$

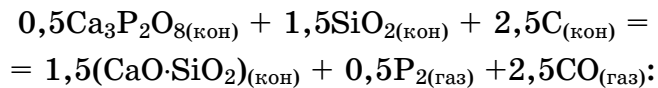
(a_i и P_i – соответственно активность и парциальное давление химического соединения i) и соответствующего изменения энергии Гиббса определяются формулами

$$\lg K_{Ca_3P_2O_8} = 66,46 - 404900 / T,$$

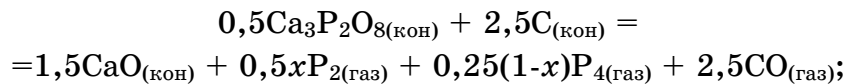
$$\Delta G_{298-1416K} = 7752000 - 1272,0T.$$

(здесь 1416 К – температура превращения β - $Ca_3P_2O_8$).

Полученные расчетные зависимости $\lg K_{Ca_3P_2O_8}$ и $\Delta G_{298-1416K}$ по оценке авторов [16] «... реальный химический процесс должен протекать в близком соответствии с балансовым уравнением

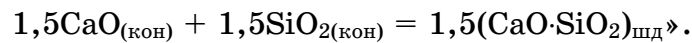


- при температуре до 1350 К – по реакции



($x = f(T)$ – стехиометрический коэффициент).

- при температуре 1813 К – по реакции

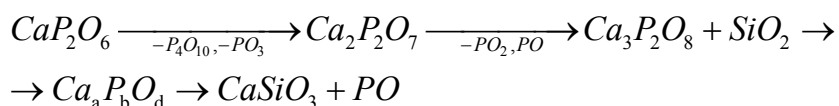


Таким образом, авторы [16] подтвердили выводы П.В. Гельда и О.А. Есина [5] о том, что при термодинамическом анализе процесса восстановления фосфата кальция в присутствии SiO_2 необходимо учитывать содержание в фосфорсодержащем газе компонентов P_2 и P_4 и что соотношение этих компонентов зависит от температуры.

В банке литературы, посвященной изучению восстановления фосфата кальция представляют интерес работа Л.А. Полуляха, В.Я. Дашевского и А.Я. Травяного [18], в которой обосновывается механизм восстановления «прямым» путем без участия реакций-посредников.

Несколько необычный механизм и последовательность процессов термической диссоциации $Ca_3(PO_4)_2$ в присутствии SiO_2 выдвинули Соколов М.Т., Шепелева В.В. и Гаркович Н.В. [19], сущность которого сводится к образованию стадии силикофосфатов кальция. На следующей стадии силикофосфаты диссоциируют до силикатов кальция с выделением в газовую фазу субоксидов фосфора.

Протеканию этих процессов способствует наличие углеродистого восстановителя. Поскольку в системе $Ca_{10}F_2(PO_4)_6 \cdot nSiO_2 \cdot 15C$ дискуссионным является в основном звено дальнейшей диссоциации CaP_2O_6 , авторы [19] предложили этот процесс описывать приведенной ниже последовательностью



Присутствие SiO_2 на первых двух стадиях не оказывает существенно влияния на механизм процесса.

Таким образом, краткий анализ различных подходов к термодинамическому анализу процессов, происходящих при восстановлении трифосфата кальция углеродом с участием кремнезема показывает, что несмотря почти вековой период изучения процессов термической диссоциации и восстановления фосфата кальция все еще продолжаются дискуссии о термодинамических параметрах и механизме получения чистого фосфора. Задача анализа термодинамики процесса получения ферромарганца усложняется из-за наличия в системе железа и образования железо-фосфористого расплава и ее решение требует развития моделирования и постановки новых экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пройдак А.Ю., Поляков О.И., Гасик М.И., Олейник Т.А., Харитонов В.Н. Петрографические исследования минерального состава фосфоритовой руды как сырья для выплавки феррофосфора // *Металлургическая и горнорудная промышленность*, 2009, №4 – С. 32-35.
2. Поляков О.И., Пройдак А.Ю., Гасик М.И. Исследования кристаллоструктурных превращений фосфорита Малокамышеватского месторождения методами термогравиметрического и рентгеноструктурного анализов // *Металлургическая и горнорудная промышленность*, 2009, №3 – С. 78-83.
3. *Минералогическая энциклопедия*: Под ред. К.Фрея: Пер. с англ. – Л.: Недра, 1985. – 512с.
4. Штрюбель Г., Циммер З.Х. *Минералогический словарь*: Пер. с нем. – М.: Недра, 1987. – 494с.
5. Гельд П.В., Есин О.А. *Процессы высокотемпературного восстановления*. – М.: *Металлургиздат (Свердловское отделение)*, 1957. – 646с.
6. Кубашевский О., Олкок С.Б. *Металлургическая термохимия*. – М.: *Металлургия*, 1982, - 392с.
7. Бабкин Е.Е., Загвоздкин К.И., Рабинович Ю.М. //В сб. «Труды научные института удобрений», 1938. 143, - С.134.
8. Брицке Э.В., Пестов Н.Е. Термическое получение фосфорной кислоты из высокопроцентных фосфатов. *Труды Научного института удобрений*, 1929, выпуск 29.
9. Frank H.H., Fyldner. // *Zeitschrift für anorg. und allgem. Chem.* 1932, 204, S.97.
10. 10. Постников Н.Н. В сб. «Исследование по прикладной химии. – М.: Изд-во «Наука», 1955, вып.67.
11. Патрушев Д.А. Некоторые вопросы электротермии фосфора. В сб. «Элементарный фосфор и продукты его переработки» УНИХИН. Изд-во «Химия», 1970. С.60-72.
12. Ершов В.А., Данцис Я.Б., Жилов Г.М. Теоретические основы химической электротермии. – Л.: «Химия», 1978. – 184с.
13. Гасик М.И., Лякишев Н.П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. – М.: «СП Имтермет Инжиниринг», 1999, - 764с.
14. Tien T.Y., Hummel F.A. // *Journ. Amer. Ceram. Soc.*, 1962, т.45, №9, С.422.

15. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы //М.: Наука (Ленинградское отделение) 1969, - 822с.
16. Бердников В.И., Гудим Ю.А., Катрелёва М.И. Термодинамический анализ углеродотермического процесса получения фосфора //ИВУЗ Черная металлургия. 2010, №4, С.3-7.
17. Куликов И.С. Термическая диссоциация соединений. – М.: Металлургия, 1969, - 576с.
18. Полулях Л.А., Дашевский В.Я., Травянова А.Я. Поведение фосфора в доменных печах при выплавке чугунов и доменного ферромарганца //ИВУЗ Черная металлургия, - 2009, №3, - С.3-5.
19. Соколов М.Т., Шепелева В.В., Гаркович Н.В. Термодиссоциация и восстановление фосфатов кальция в присутствии кремнезема //Журнал прикладной химии, 1992, вып. 3. С.481-486.

ДИНАМИКА НЕСТАЦИОНАРНЫХ ПРОЦЕССОВ В ПРИВОДАХ СТАНОВ ВИНТОВОЙ ПРОКАТКИ

Получила дальнейшее развитие динамика главного привода стана винтовой прокатки с учетом нестационарного поведения универсальных шпинделей. Установлены условия неустойчивого функционирования привода рабочих валков стана, состоящего из универсальных шпинделей со сдвоенными шарнирами.

Ключевые слова: привод, шпиндель, валок рабочий, шарнир, динамика, неравномерность, винтовая прокатка, труба, виброактивность.

Отримала подальший розвиток динаміка головного приводу стану гвинтової прокатки з урахуванням нестационарного поведінки універсальних шпинделів. Встановлено умови нестійкого функціонування приводу робочих валків стану, що складається з універсальних шпинделів з парними шарнірами.

Ключові слова: привід, шпиндель, валок робочий, шарнір, динаміка, нерівномірність, гвинтова прокатка, труба, віброактивність.

The dynamics of the main drive helical rolling mill with a view of time-dependent behavior of the universal spindles was further developed. Conditions for the unstable operation of the drive working rolls, consisting of universal spindle with dual hinges are established.

Keywords: drive, spindle, roller working hinge, dynamics, uneven, screw rolling, pipe vibration activity.

Темпы реализации технологических процессов обуславливают высокий уровень динамических нагрузок в приводах станом винтовой прокатки. Это определенно влияет как на надежность и долговечность элементов трансмиссии, так и на возможный рост производительности станом. Необходимо подчеркнуть, что большинство приводов станом винтовой прокатки функционирующих на базе универсальных шарниров морально и физически устарело. Технологические и скоростные режимы работы приводов, в лучшем случае соответствуют нижнему уровню технических характеристик станом винтовой прокатки. Они требуют если не полной замены, то нуждаются в коренной модернизации.

Среднестатистические простои, вызванные аварийным выходом из строя только деталей линии привода станом винтовой прокатки труб, выполненных на базе массивных шпинделей, составляют около 10 – 12% от общего времени их работы. Характер разрушения приводов прошивных станом показал, что причинами поломок деталей являются как значительные однократные пиковые перегрузки, так и знакопеременные динамические нагрузки. Известно, что одной из причин возникновения нестационарных динамических нагрузок в приводах станом

является наличие в цепи трансмиссии массивных шпинделей на базе шарниров Гука [1, 2].

Формирование сложной картины взаимодействия обрабатываемых изделий с механической системой привода, обусловлено не только пиковыми динамическими нагрузками, но и характером силовых воздействий со стороны очага деформации, соответствующих технологическим заданиям. В период переходных процессов пики циклических динамических нагрузок периодически повторяются. Следует отметить, что это является одной из причин преждевременного выхода из строя узлов станов.

Известные методики расчета приводов станов винтовой прокатки не учитывают влияние изменения рабочих углов массивных шпинделей на базе сдвоенных шарниров Гука и технологических нагрузок на особенности функционирования системы [1, 2]. В силу изложенного, проведение исследований, направленных на анализ и синтез динамических процессов линии привода станов винтовой прокатки представляются актуальными.

Исследование динамики элементов трансмиссий станов винтовой прокатки проведем на примере путем предварительного анализа источников виброактивности с учетом некоторых конструктивных особенностей шарниров шпинделей главного привода стана винтовой прокатки труб (рис. 1).

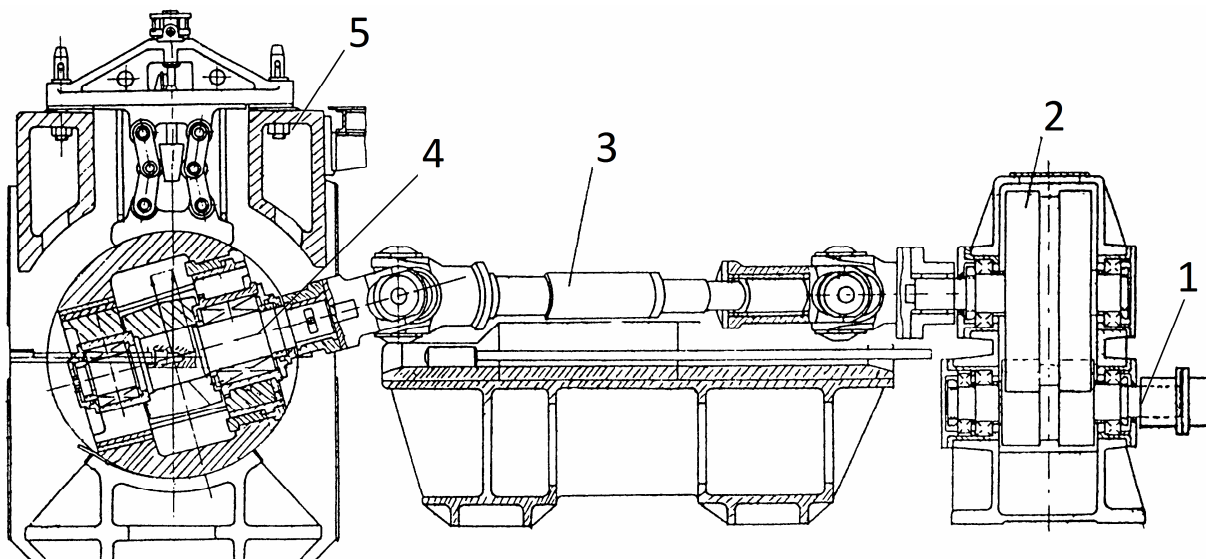


Рисунок 1 – Привод валков рабочей клетки стана винтовой прокатки труб:
1 – приводной вал; 2 – шестеренная клеть; 3 – универсальный шпindelь;
4 – рабочий валок; 5 – рабочая клеть с барабаном рабочего валка

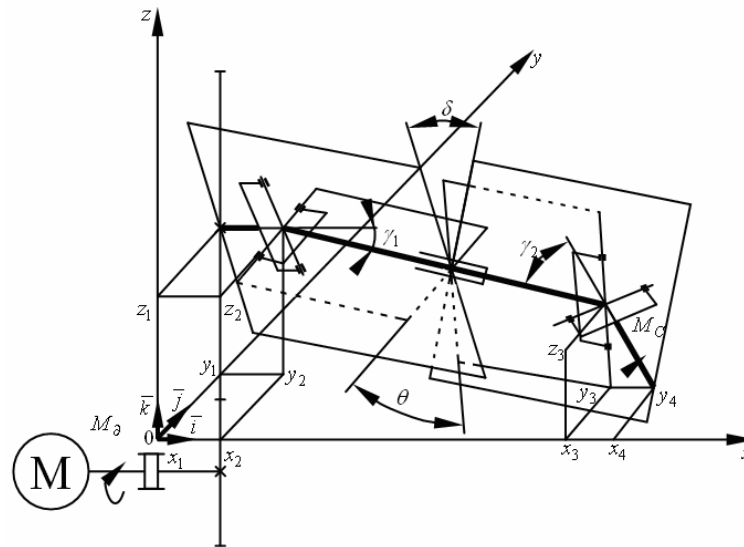
Повышенные динамические нагрузки обусловлены наличием в приводе станов винтовой прокатки универсальных шпинделей на основе карданной передачи, которые обладают определенной степенью неравномерности вращения. Отметим, что кинематика универсальных шпинделей аналогична кинематике распространенных карданных передач на базе шарниров Гука, характерной особенностью которого является то, что элементы привода при этом вращаются с периодически изменяющейся угловой скоростью [5, 6]. При этом, характер формирования динамических процессов привода рабочих валков станов винтовой прокатки преимущественно определяется влиянием неравномерности угловой скорости и углового ускорения универсальных шпинделей [3]. Заметим, что фиксация рабочих валков в пределах рабочих углов по существующей схеме их установки на станах винтовой прокатки не обеспечивается, что приводит к развитию существующей неравномерности хода системы.

Анализ динамических процессов в приводах ряда тяжелонагруженных станов винтовой прокатки показывает, что изменение кинематики шарниров влияет на изменение угловой скорости вращения рабочих валков. Следовательно, при реализации определенных технологических процессов, как правило, силы сопротивления в очаге деформации (момент прокатки) периодически изменяются, поочередно достигая максимальной и минимальной величины.

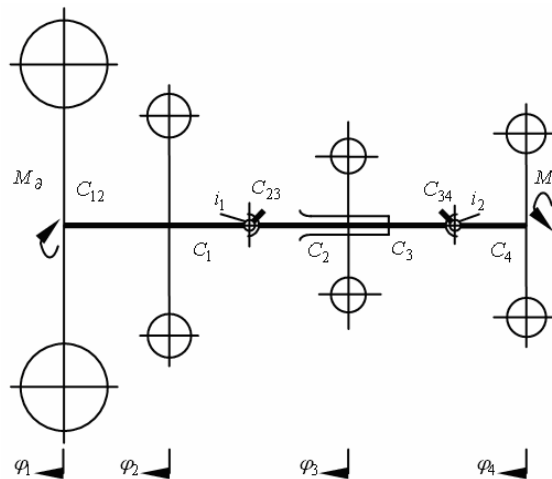
Кроме того, неравномерное вращение рабочего валка стана винтовой прокатки возбуждает в элементах линии привода значительные динамические нагрузки. Это заметно снижает долговечность узлов привода и отрицательно влияет на ход технологического процесса винтовой прокатки.

Целью синтеза динамики привода станов винтовой прокатки, содержащих универсальные шпиндели, является выбор рациональных параметров последних, обеспечивающих минимальную неравномерность вращения рабочего валка и устойчивую динамику всего привода.

Для решения задачи синтеза динамики привода стана винтовой прокатки принята четырехмассовая динамическая модель системы, представленная на рисунке 2. При составлении дифференциальных уравнений движения масс выбранной динамической модели воспользуемся методом эквивалентной жесткости [3, 4]. Принимаем во внимание следующие основные допущения: дискретные массы механической системы привода стана винтовой прокатки имеют постоянные моменты инерции; внешние моменты постоянны; положение привода в пространстве установлено; оси крестовин универсальных шарниров абсолютно жестки; трением в шарнирах пренебрегаем; диссипации энергии в элементах привод не происходит.



а)



б)

Рисунок 2 – Кинематическая схема а) и динамическая модель б) трансмиссии стана винтовой прокатки труб с универсальными шпинделями

С точностью до величин второго порядка малости, с учетом названных допущений и выражений для передаточных отношений шарниров универсального шпинделя линии привода стана, приведенных в работе [5, 6] система дифференциальных уравнений движения трансмиссии имеет вид

$$I_1 \ddot{\phi}_1 + k_{11} \phi_1 - k_{12} \phi_2 = M_1, \quad (1)$$

$$I_2 \ddot{\phi}_2 - k_{21} \phi_1 + k_{22} \phi_2 - k_{23} \phi_3 = M_2, \quad (2)$$

$$I_3 \ddot{\phi}_3 - k_{32} \phi_2 - k_{33} \phi_3 - k_{34} \phi_4 = M_3, \quad (3)$$

$$I_4 \ddot{\phi}_4 - k_{43} \phi_3 + k_{44} \phi_4 = M_4, \quad (4)$$

где I_1, I_2, I_3, I_4 – приведенные моменты инерции на ведущем валу привода, зубчатых колес редуктора, универсальных шпинделей и рабочего валка стана.

$$k_{11} = k_{12} = k_{21} = c_{12}; \quad k_{22} = c_{12} + c_{23} [1 + 0,5n\varepsilon(1 - \lambda_1) \cos 2\omega t];$$

$$k_{23} = c_{23} [1 + 0,5n\varepsilon(1 - \lambda_1) \cos \omega t]; \quad k_{32} = c_{23} (1 - 0,5n\varepsilon\lambda_1 \cos 2\omega t);$$

$$k_{33} = c_{23} (1 - 0,5n\varepsilon\lambda_1 \cos 2\omega t + c_{34} [1 + 0,5\varepsilon(1 - \lambda_2) \cos 2(\omega t + \nu)]);$$

$$k_{34} = c_{34} [1 + 0,5\varepsilon(1 - \lambda_2) \cos 2(\omega t + \nu)];$$

$k_{43} = k_{44} = c_{34} [1 - 0,5\varepsilon\lambda_2 \cos 2(\omega t + \nu)]$ – эквивалентные жесткости элементов линии привода;

$$M_1 = M_\partial; \quad M_2 = -0,25c_{23}n\varepsilon \sin 2\omega t;$$

$$M_3 = 0,25c_{23}n\varepsilon \sin 2\omega t - 0,25c_{34}\varepsilon [\sin 2\nu + \sin 2(\omega t + \nu)];$$

$M_4 = M_c + 0,25c_{34}\varepsilon [\sin 2\nu + \sin 2(\omega t + \nu)]$ – эквивалентные моменты линии привода.

Здесь ϕ_i – полные углы поворота масс системы; $n = \gamma_1^2 / \gamma_2^2$; $\varepsilon = \gamma_2^2$; γ_1, γ_2 – углы между осями валов шпиндельного устройства привода; $\nu = \theta - \delta$; θ – угол разворота полумуфт универсальных шарниров на валу шпинделя; δ – угол между плоскостями универсальных шарниров (рис. 2); ω – приведенная угловая скорость вращения ведущего вала (якоря электродвигателя) главного привода; M_∂ – движущий момент двигателя главного привода; M_c – момент сил сопротивления очага деформации.

Для решения системы (1) – (4), содержащей исключительно переменную составляющую, вводим новые переменные ψ_i , связанные с ϕ_i отношением $\phi_i = \psi_i + \psi_{i0}$, учитывая $\psi_{i0} = const$.

Постоянные интегрирования ψ_{i0} находим из системы алгебраических уравнений исходя из характерного условия, что $M_\partial = -M_c = M$. В первом приближении постоянные интегрирования задачи ψ_{i0} составят $\psi_{10} = 0$, $\psi_{20} = M / c_{12}$, $\psi_{30} = M(c_{12}^{-1} + c_{23}^{-1})$, $\psi_{40} = M(c_{12}^{-1} + c_{23}^{-1} + c_{34}^{-1}) + 0,25\varepsilon \sin 2\nu$.

После необходимых преобразований уравнений (1) – (4), получаем систему неоднородных линейных дифференциальных уравнений второго порядка с периодическими коэффициентами. Следовательно, линейные дифференциальные уравнения движения соответствующих масс системы путем несложных преобразований можно привести к канонической форме уравнения Матье. Отметим, что решение систем уравнений с периодическими коэффициентами сопровождается характерными зонами неустойчивости и связано с некоторыми математическими трудностями [1, 6].

Анализ результатов работ [1, 3] показывает, что при малом значении постоянных при периодическом коэффициенте и исследовании движения

вдали от зон неустойчивости, решение уравнения Матье всего на 1 – 2% отличается от известного решения задачи. Очевидно, в уравнениях (1) – (4) слагаемыми с периодическими коэффициентами можно пренебречь.

Следовательно, с учетом вышеизложенных допущений, систему дифференциальных уравнений (1) – (4) представим в следующем виде

$$I_1 \ddot{\psi}_1 + c_{12} \psi_1 - c_{12} \psi_2 = M_{1s} \sin 2\omega t + M_{1c} \cos 2\omega t; \quad (5)$$

$$I_2 \ddot{\psi}_2 - c_{12} \psi_1 + (c_{12} + c_{23}) \psi_2 - c_{23} \psi_3 = M_{2s} \sin 2\omega t + M_{2c} \cos 2\omega t; \quad (6)$$

$$I_3 \ddot{\psi}_3 - c_{23} \psi_2 + (c_{23} + c_{34}) \psi_3 - c_{34} \psi_4 = M_{3s} \sin 2\omega t + M_{3c} \cos 2\omega t; \quad (7)$$

$$I_4 \ddot{\psi}_4 - c_{34} \psi_3 + c_{34} \psi_4 = M_{4s} \sin 2\omega t + M_{4c} \cos 2\omega t, \quad (8)$$

где $M_{1s} = 0$; $M_{2s} = -0,25c_{23}n\varepsilon$;

$$M_{3s} = 0,25\varepsilon [c_{23}n - c_{34} \cos 2\nu - 2M(1 - \lambda_2) \sin 2\nu];$$

$$M_{4s} = 0,5(c_{34} \cos 2\nu + M\lambda_2 \sin 2\nu);$$

$$M_{1c} = 0; M_{2c} = 0,5nM(1 - \lambda_1); M_{3c} = 0,25\varepsilon \{2M[n\lambda_1 + (1 - \lambda_2) \cos 2\nu] - c_{34} \sin 2\nu\}$$

;

$$M_{4c} = 0,5\varepsilon(c_{34} \sin 2\nu - M\lambda_2 \cos 2\nu).$$

Непосредственное решение системы уравнений (5) – (8) приводит к громоздким зависимостям, что создает определенные неудобства для динамического синтеза линии привода стана винтовой прокатки. В связи с этим решение задачи представим разложением по формам собственных колебаний системы

$$\psi_i = \sum_{k=1}^n q_k a_{ik}, \quad (9)$$

где q_k – главные координаты системы; a_{ik} – смещение i -й массы динамической модели при соответствующей форме собственных колебаний механической системы.

Рассмотрим отдельно движение динамической модели под действием сил, пропорциональных $\sin(2\omega t)$ и $\cos(2\omega t)$. После необходимых преобразований получаем

$$\psi_{is} = \sum_{j=1}^n M_{js} h_{ji} \sin(2\omega t), \quad (10)$$

$$\psi_{ic} = \sum_{j=1}^n M_{jc} h_{ji} \cos(2\omega t). \quad (11)$$

В (10) и (11) h_{ji} известные для данной выбранной динамической модели привода числа, вычисляемые по формуле

$$h_{ji} = \sum_{k=1}^n a_{jk} a_{ik} / [m_k (p_k^2 - 4\omega^2)],$$

где $m_k = \sum_{i=1}^n J_i / a_{ik}^2$ – обобщенная масса принятой динамической модели линии привода стана винтовой прокатки, соответствующая k -ой форме собственных колебаний системы; p_k – частота собственных колебаний многомассовой системы стана.

Движения масс принятой динамической модели главного привода стана вследствие её линейности выражается суммой

$$\psi_i = \psi_{is} + \psi_{ic}, \quad (12)$$

или

$$\psi_i = A_i \cos(2\omega t - \theta_i), \quad (13)$$

где $A_i = \sqrt{A_{is}^2 + A_{ic}^2}$; $\theta = \text{arctg}(A_{is} / A_{ic})$; $A_{is} = \sum_{j=1}^{n0} M_{is} h_{ji}$; $A_{ic} = \sum_{j=1}^{n0} M_{ic} h_{ji}$.

Следовательно, угловая скорость массы I_4 , замещающей рабочий валок, стана есть

$$\omega_4 = 2\omega A_4 \cos(2\omega t - \theta_4), \quad (14)$$

где

$$A_4 = \sqrt{(M_{2s} h_{24} + M_{3s} h_{34} + M_{4s} h_{44})^2 + (M_{2c} h_{24} + M_{3c} h_{34} + M_{4c} h_{44})^2}. \quad (15)$$

Из полученной математической модели системы видно, что характер динамических процессов линии стана винтовой прокатки на базе сдвоенной карданной передачи преимущественно определяется кинематикой универсальных шпинделей привода. Следует принимать во внимание то, что определенные сложности представляет исследование особенностей кинематики универсальных шпинделей линии привода на базе сдвоенной пространственной карданной передачи. Для расчета асинхронной сдвоенной передачи линии привода стана винтовой прокатки с массивным промежуточным валом, силы инерции и момент сил инерции, которые нагружают элементы самих шарниров, воспользуемся кинематикой шарниров шпинделя на базе одинарной карданной передачи.

Зависимость между угловыми перемещениями двух смежных валов карданной передачи, соединенных универсальными шарнирами, в общем случае, когда $\psi_i \neq 0$ как видно из [1, 2, 6] выражается соотношением

$$\text{tg}(\phi_{i+1} + \psi_{i+1}) = \frac{1}{\cos \gamma_i} \text{tg}(\phi_i + \psi_i), \quad (16)$$

где ψ_i – угол между плоскостью ведущей вилки карданного вала и плоскостью, в которой расположены оси карданных валов, соединенных i -м шарниром (фазовый угол).

Следовательно, зависимость между угловыми перемещениями промежуточного и ведомого валов сдвоенного карданного механизма в частном случае определяется выражением

$$\operatorname{tg}(\varphi_3 + \psi_3) = \frac{1}{\cos \gamma_2} \operatorname{tg}(\varphi_2 + \psi_2) . \quad (17)$$

Угловая скорость рабочего вала ω_3 (для случая, когда $\psi_1 = 0$, приведена в работе [1, 6]), определена путем дифференцирования выражения (17), представлена соотношением

$$\omega_3 = \omega_2 + 2c_{21}\omega_2 \cos 2\psi_2 \cos 2\varphi_2 - 2c_{21}\omega_2 \sin 2\psi_2 \sin 2\varphi_2 + e_{21} \cos 2\psi_2 \sin 2\varphi_2 \dot{\gamma}_2 + e_{21} \sin 2\psi_2 \sin 2\varphi_2 \dot{\gamma}_2 , \quad (18)$$

где $\omega_2 = \omega_1 + 2c_{11}\omega_1 \cos 2\varphi_1 + e_{11} \frac{d\gamma_1}{dt} \sin 2\varphi_1$,

$$c_{11} = \frac{1}{\cos \gamma_1} \left(\frac{\operatorname{tg}^2 \gamma_1}{4} - \frac{\operatorname{tg}^4 \gamma_1}{4} + \dots \right); c_{21} = \frac{1}{\cos \gamma_2} \left(\frac{\operatorname{tg}^2 \gamma_2}{4} - \frac{\operatorname{tg}^4 \gamma_2}{4} + \dots \right),$$

$$e_{11} = \frac{\operatorname{tg} \gamma_1}{2 \cos \gamma_1} - \frac{\operatorname{tg}^3 \gamma_1}{4 \cos \gamma_1} + \dots; e_{21} = \frac{\operatorname{tg} \gamma_2}{2 \cos \gamma_2} - \frac{\operatorname{tg}^3 \gamma_2}{4 \cos \gamma_2} + \dots .$$

Как следует из работы [6] и выражения (18) значения $\sin 2\varphi_2, \cos 2\varphi_2$ представим следующими приближенными выражениями $\sin 2\varphi_2 = \sin 2\varphi_1 + c_{11} \sin 4\varphi_2 + \dots; \cos 2\varphi_2 = \cos 2\varphi_1 - c_{11} \cos 2\varphi_1 + \dots$.

Опыт эксплуатации большинства станков винтовой прокатки показывает, что в линиях главных приводов преимущественно используются универсальные шпиндели с рабочими углами $\gamma_i \leq 20^\circ$. Следовательно, коэффициенты $c_{11}, c_{21}, e_{11}, e_{21}$ уравнения можно считать малыми величинами. Исходя из этого, в дальнейших преобразованиях слагаемыми с коэффициентами $c_{11}^2, c_{11}, c_{11}e_{11}, \dots$ пренебрегаем. Подставив в соотношение (18) значения $\omega_2, \sin 2\varphi_2, \cos 2\varphi_2$ из [1, 6], проведя необходимые преобразования и отбрасывая величины второго порядка малости (слагаемые с коэффициентами $c_{11}^2, c_{11}, c_{11}e_{11}, \dots$ и т.д.), запишем приближенную формулу для угловой скорости рабочего вала в виде

$$\omega_3 = \omega_1 + 2c_{11}\omega_1 \cos 2\varphi_1 + e_{11} \sin 2\varphi_1 \dot{\gamma}_1 + 2c_{21}\omega_1 \cos 2(\varphi_1 + \psi_2) + e_{21} \sin 2(\varphi_1 + \psi_2) \dot{\gamma}_2 \quad (19)$$

Продифференцировав по времени уравнение (19) по трем переменным $\varphi_1, \gamma_1, \gamma_2$, которые являются функциями времени,

$$\varepsilon_3 = \frac{\partial \omega_3}{\partial \varphi_1} \frac{d\varphi_1}{dt} + \frac{\partial \omega_3}{\partial \gamma_1} \frac{d\gamma_1}{dt} + \frac{\partial \omega_3}{\partial \gamma_2} \frac{d\gamma_2}{dt} ,$$

получаем угловое ускорение ε_3 рабочего валка стана в виде

$$\begin{aligned} \varepsilon_3 = & \varepsilon_1 + 2c_{11}\varepsilon_1\cos 2\varphi_1 - 4c_{11}\omega_1^2 \sin 2\varphi_1 + 2e_{11}\omega_1\cos 2\varphi_1\dot{\gamma}_1 - \\ & - 4c_{21}\omega_1^2 \sin 2(\varphi_1 + \psi_2) + 2e_{21}\omega_1\cos(2\varphi_1 + \psi_2)\gamma_2 + \\ & + 2\frac{\partial c_{11}}{\partial \gamma_1}\omega_1\cos 2\varphi_1\dot{\gamma}_1 + \frac{\partial e_{11}}{\partial \gamma_1}\sin 2\varphi_1(\dot{\gamma}_1)^2 + e_{11}\sin 2\varphi_1\ddot{\gamma}_1 + \\ & + 2\frac{c_{21}}{\partial \gamma_2}\omega_1\cos 2(\varphi_1 + \psi_2)\dot{\gamma}_2 + \frac{\partial e_{21}}{\partial \gamma_2}\sin 2(\varphi_1 + \psi_2)(\dot{\gamma}_2)^2 + \\ & + e_{21}\sin 2(\varphi_1 + \psi_2)\ddot{\gamma}_2, \end{aligned} \quad (20)$$

где

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{11}}{\partial \gamma_1} &= \frac{\operatorname{tg} \gamma_1}{2 \cos^3 \gamma_1} - \frac{\operatorname{tg}^3 \gamma_1}{2 \cos^3 \gamma_1} - \frac{\operatorname{tg}^5 \gamma_1}{2 \cos \gamma_1} + \dots; \\ \frac{\partial c_{21}}{\partial \gamma_2} &= \frac{\operatorname{tg} \gamma_2}{2 \cos^3 \gamma_2} - \frac{\operatorname{tg}^3 \gamma_2}{2 \cos^3 \gamma_2} - \frac{\operatorname{tg}^5 \gamma_2}{2 \cos \gamma_2} + \dots; \\ \frac{\partial e_{11}}{\partial \gamma_1} &= \frac{1}{2 \cos^3 \gamma_1} \left(1 - \frac{\operatorname{tg}^2 \gamma_1}{2} - \frac{13 \operatorname{tg}^4 \gamma_1}{8} + \dots \right); \\ \frac{\partial e_{21}}{\partial \gamma_2} &= \frac{1}{2 \cos^3 \gamma_2} \left(1 - \frac{\operatorname{tg}^2 \gamma_2}{2} - \frac{13 \operatorname{tg}^4 \gamma_2}{8} + \dots \right). \end{aligned}$$

Анализ результатов работы привода стана винтовой прокатки труб (прошивного стана) показывает, что при малых значениях угла $\gamma_i \leq 20^\circ$ и малых скоростях изменения этого угла $\dot{\gamma}_1 > \omega_1$ в кинематическом анализе карданной передачи можно ограничиться расчетами со средними значениями γ_1 , а при малых величинах $\dot{\gamma}_1 \leq (0,05 \dots 0,1) \omega_1$ влиянием переменности угла γ_1 можно пренебречь. Только при больших скоростях изменения $\dot{\gamma}_1 \gg \omega_1$, особенно в скоростных карданных передачах привода, следует проводить расчет по формулам (19) и (20). При больших углах $\gamma_1 \geq 20^\circ$ целесообразно пользоваться более точным соотношением для переменных составляющих угловой скорости и углового ускорения рабочего валка прошивного стана.

Следовательно, полученные зависимости (19) и (20) универсальны и с достаточной точностью могут быть использованы при анализе и синтезе динамики трансмиссии со сдвоенными универсальными шарнирами.

Необходимо подчеркнуть то, что в приводах различных станков могут быть применены рабочие углы $\gamma_1 \geq 20^\circ$. В этой связи в формулах для угловых скоростей и ускорений появляются дополнительные слагаемые, число которых зависит от числа переменных углов γ_i в элементах привода валков рабочей клетки прошивного стана. Уравнение движения

многомассовой динамической модели привода рабочего валка (13), в данном случае, определенно отличается от известного уравнения Матье, поскольку периодические коэффициенты не малы. Исследование уравнений (13) и (14) позволяет установить некоторые основные причины возникновения сложных колебаний оси рабочего валка, которые в свою очередь существенно влияют на динамику всей машины.

Анализ полученных результатов показывает, что основной причиной несоответствия результатов экспериментальных и известных теоретических исследований линии привода прошивного стана трубопрокатного агрегата является неравномерность хода системы со сдвоенными универсальными шарнирами. Необходимо подчеркнуть, что дифференциальным уравнениям (5) – (8), в силу имеющих периодических коэффициентов, присущи определенные чередующиеся области устойчивого и неустойчивого решений [1, 6]. Из (13) и (14) видно, что на величину A_4 оказывают влияние углы разворота шарниров шпинделя главного привода прошивного стана (параметры n и ν). Выбрав последнее из условий $A_4 = 0$, можно в первом приближении добиться устойчивого вращения рабочего валка.

Уточненный анализ и синтез динамики приводов станов винтовой прокатки труб следует производить на основе исследования обобщенной динамической модели привода. При этом, устойчивость функционирования элементов приводной линии и рабочих валков прошивного стана трубопрокатного агрегата определяется на основе известных предпосылок математической теории устойчивости и асимптотических методов исследования дифференциальных уравнений согласно [5, 7].

Следовательно, в зависимости от режимов эксплуатации станов, пространственного расположения элементов шпиндельного устройства трансмиссии прошивного стана, из уравнения (15) можно определить характерные области параметрической устойчивости функционирования системы.

Реализация рекомендуемых углов наклона рабочих валков β , например, для прошивного стана трубопрокатного агрегата ТПА 350 в пределах $10^{\circ}30'$ ч $11^{\circ}30'$ при прокатке труб из углеродистых сталей, и соответствующей частоты вращения элементов главного привода ($n = 80$ об / мин), достигается снижение уровня динамических нагрузок (моментов сил упругости) на линии привода рабочих валков в 1,7 раза.

Однако дальнейшее увеличение углов рабочих валков, шпинделей и повышения частоты вращения главного привода прошивного стана ТПА 350 вызывает неконтролируемое возрастание динамических нагрузок, что требует введения дополнительных мер по стабилизации уровня виброактивности в системе " привод – рабочий валок".

Выводы

1. Показано, что известные методики расчета динамики привода станов винтовой прокатки не учитывают некоторые особенности поведения

рабочего валка стана и изменение во времени угла отклонения осей шарниров к оси прокатки.

2. Составлены уточненные дифференциальные уравнения движения элементов главного привода стана с учетом изменения во времени величины угла наклона рабочего валка и обусловленной неравномерности кинематических параметров шарниров шпинделя.

3. Выявлено, что основной причиной параметрических колебаний в рассматриваемой динамической системе является периодическое изменение рабочих углов шарниров шпинделя привода.

4. Определены уточненные кинематические параметры универсального шпинделя стана винтовой прокатки со сдвоенными шарнирами с учетом изменения во времени величин рабочих углов шарниров $\gamma_i \leq 20^\circ$.

5. Путем минимизации амплитуды рабочего валка и выбором рациональных параметров шарниров шпинделей линии достигнута стабилизация хода привода, например главного привода прошивного стана ТПА 350.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кожевников С.Н. Карданные передачи /С.Н Кожевников, П.Д Перфильев.– Киев. Техніка, 1978. – 263 с.
2. Беркер Ф.Х., Вагнер И.Р., Вебстер Н.В. Проектирование универсальных шарниров и ведущих валов/. Ф.Х. Беркер, И.Р. Вагнер, Н.В.Вебстер, перевод с англ. Ю.В. Попова// – Л.: Машиностроение, 1984. – 463 с.
3. Кожевников С.Н. Динамика нестационарных процессов в машинах. Киев: Наукова думка, 1983. – 288 с.
4. Кожевников С.Н., Перфильев П.Д. Применение тригонометрических рядов к анализу карданных механизмов. Теория механизмов и машин, вып. 15 – Харьков, 1974. С. 71-78.

АДАПТИВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ УСРЕДНЯЮЩИМ БУНКЕРОМ, РАБОТАЮЩИМ В УСЛОВИЯХ УГОЛЬНЫХ ШАХТ

Поставлена и решена задача адаптивного управления усредняющим бункером, работающим в режиме поддержания защитного слоя груза в бункере. Получен алгоритм адаптивного управления усредняющим бункером, работающим в условиях горных предприятий.

Ключевые слова: бункер, адаптивное управление, ленточный конвейер угольной шахты.

Поставлено та розв'язано задачу адаптивного управління усереднюючим бункером, що працює в режимі підтримки захисного шару вантажу в бункері. Одержано алгоритм адаптивного управління усереднюючим бункером, що працює в умовах гірничих підприємств.

Ключові слова: бункер, адаптивне управління, стрічковий конвеєр вугільної шахти.

The task of adaptive control by an usrednyayushim bunker working in the mode of maintenance of protective layer of load in a bunker is put and decided. The algorithm of adaptive control by an usrednyayushim bunker working in the conditions of mountain enterprises is got.

Keywords: bunker, adaptive control, conveyor coal mine.

В работе подземного конвейерного транспорта угольных шахт важную роль играют усредняющие бункеры. Усредняющие бункеры применяются для сглаживания неравномерности грузопотоков, поступающих на конвейерные линии.

Для этого, а так же для предотвращения разрушения транспортного оборудования в усредняющем бункере необходимо поддерживать защитный слой груза.

Для поддержания минимального объема V_1 (м^3) защитного слоя груза в бункере необходимо уменьшить производительность грузопотока из бункера с помощью изменения скорости питателя или высоты выпускного отверстия.

На угольных шахтах широкое распространение получил способ разгрузки бункеров с помощью питателя (рис. 1), в этом случае производительность разгрузки может регулироваться путем изменения скорости питателя v_n или высоты выпускного отверстия h .

Однако в условиях угольных шахт из-за существенной неравномерности поступающего в бункер грузопотока и низкой надежности управляющего оборудования непрерывное поддержание минимального объема защитного слоя груза в бункере с помощью изменения скорости питателя или высоты выпускного отверстия невозможно.

Поэтому на практике для поддержания защитного слоя груза в усредняющем бункере при достижении минимального объема защитного слоя груза V_1 питатель отключается и разгрузка из бункера прекращается.

При этом поступающий в бункер грузопоток не выключается, а при достижении объема защитного слоя груза в бункере некоторого значения V_2 (m^3) питатель включается.

Для предотвращения переполнения бункера производительность разгружаемого грузопотока Q_n (т/мин) принимается большей, чем максимальная средняя величина поступающего грузопотока m_Q (т/мин.), т.е. $m_Q \geq Q_n$.

Поэтому для нормальной работы питателя, с одной стороны, необходимо, чтобы количество выключений питателя было минимально. С другой стороны, среднее количество груза в бункере V_c (m^3) должно быть также минимально. Для этого необходимо знать, при каком минимальном значении Q_n средний объем груза в бункере V_c будет минимальным.

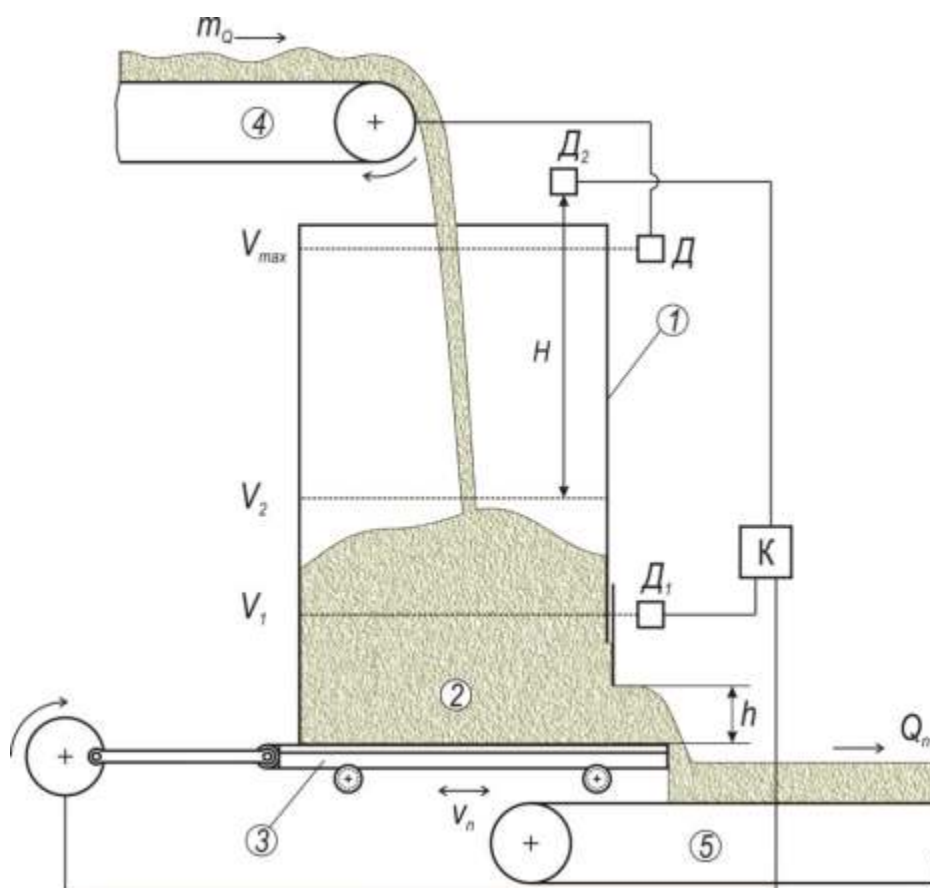


Рис. 1. Схема адаптивного управления усредняющим бункером:

- 1 – усредняющий бункер; 2 – защитный слой груза, 3 – качающийся питатель; 4 – надбункерный конвейер; 5 подбункерный конвейер;
- К – контроллер; Д – датчик максимального количества груза в бункере;
- Д1 – датчик контроля минимального уровня защитного слоя груза в бункере; Д2 – датчик контроля максимального уровня защитного слоя груза в бункере

В работе [1] на основании теории непрерывных марковских процессов получена математическая модель функционирования усредняющего бункера, работающего в режиме поддержания защитного слоя груза.

При этом предполагалось, что поступающий в бункер грузопоток является непрерывным марковским нормальным случайным процессом с математическим ожиданием m_Q (т/мин), средним квадратическим отклонением σ_Q (т/мин) и корреляционной функцией, равной [2]

$$R_Q(\tau - t) = \sigma_Q^2 e^{-\alpha(\tau - t)},$$

где t, τ – начальный и конечный моменты времени соответственно, мин; α – параметр корреляционной функции, 1/мин.

Анализ решения этой задачи показал, что минимальный средний объем груза в бункере $V_{c \min}$ приблизительно равняется полусумме максимального и минимального объемов защитного слоя груза в бункере, т.е.

$$V_{c \min} = \frac{V_1 + V_2}{2}. \quad (1)$$

При этом минимальная производительность разгружаемого грузопотока $Q_{n \min}$ определялась из уравнения

$$\frac{V_1 t_s + V_2 t_p}{t_c} + \frac{m_Q t_s^2 - (Q_{n \min} - m_Q) t_p^2}{2\gamma t_c} = \frac{V_2 + V_1}{2}, \quad (2)$$

где $t_c = t_s + t_p$.

Здесь t_s – среднее время загрузки бункера от V_1 до V_2 при неработающей разгрузке ($Q_n = 0$), мин; t_p – среднее время разгрузки бункера от V_2 до V_1 при работающей разгрузке ($Q_n > 0$), мин; t_c – среднее время цикла работы бункера, мин; γ – объемный вес материала, т/м³.

В формуле (1) t_s, t_p являются функциями от параметров $m_Q, Q_{n \min}, V_1, V_2, \alpha, \sigma_Q$ и γ [1].

На практике производительность разгрузки устанавливается равной максимальной производительности подбункерного конвейера. Поэтому $Q_{n \min}$ должна быть заданной величиной, которая не изменяется даже, если изменяется максимальная средняя величина загружаемого в бункер грузопотока m_Q , т.е.

$$Q_{n \min} = Q_k = \text{const}, \quad (3)$$

где Q_k – максимальная производительность подбункерного конвейера, т/мин.

Кроме этого, минимальное значение объема защитного слоя груза V_1 задается.

Подставляя (3) в (2), получим уравнение, из которого по заданным значениям $m_Q, \sigma_Q, \alpha, V_1, Q_k$ можно определить V_2 , при котором средний объем груза в бункере V_c и производительность разгрузки Q_n принимают минимальные значения, при $Q_{n \min} = Q_k$. Величина m_Q в процессе

функционирования бункера может существенно изменяться, в то же время параметры σ_Q , α , V_1 , Q_k не изменяются.

Следовательно, задачу оптимального управления усредняющим бункером можно сформулировать в следующем виде: при изменении среднего значения поступающего грузопотока m_Q и заданных значениях σ_Q , α , V_1 , Q_k определить V_2 , при котором среднее значение объема груза в бункере V_c будет минимальным, а Q_n принимает минимальное значение, равное Q_k , т.е. $V_c \rightarrow V_{c \min}$, $Q_n \min = Q_k$.

При этом возмущающим параметром оптимального управления является средняя производительность загружаемого в бункер грузопотока m_Q , управляющим параметром является максимальный объем защитного слоя груза в бункере V_2 , а выходным параметром является средний объем груза в бункере V_c , который совпадает с критерием эффективности управления.

Решением поставленной задачи является значение параметра V_2 , которое определяется из трансцендентного уравнения (2) с учетом (3).

Реализовать на практике поставленную задачу оптимального управления очень сложно, это связано, с одной стороны, с математическими трудностями решения уравнения (2), с другой стороны, с невозможностью определения в шахтных условиях среднего значения поступающего в бункер грузопотока m_Q .

В этом случае мы приходим к задаче оптимального управления усредняющим бункером в режиме поддержания защитного слоя груза при неизвестном параметре поступающего грузопотока m_Q (σ_Q , α , V_1 , Q_k – нам известны), которая, согласно [3,4], является задачей адаптивного автоматического управления.

В нашем случае недостающую априорную информацию о среднем значении поступающего в бункер грузопотока m_Q можно получить, если в процессе работы бункера определять время загрузки бункера T_z в период работающей разгрузки, т.е. когда питатель не работает ($Q_n = 0$), и время разгрузки бункера T_p при неработающем питателе ($Q_n > 0$). Затем по полученным значениям T_z , T_p оценивается текущее значение параметра m_Q . Согласно [3-5], эта система автоматического управления называется самонастраивающейся системой адаптивного управления с идентификатором.

При этом текущее значение параметра m_{Qi} на каждом i -м шаге цикла загрузки и разгрузки бункера оценивается по формуле

$$\bar{m}_{Qi} = \frac{\gamma(V_2 - V_1)}{T_i} + Q_n, \quad (4)$$

где

$$T_i = \begin{cases} T_{zi} \text{ при } V_1 \rightarrow V_2 & (\text{загрузка бункера}) \\ T_{pi} \text{ при } V_2 \rightarrow V_1 & (\text{разгрузка бункера}) \end{cases};$$

$$Q_n = \begin{cases} 0, & \text{если } V_1 \rightarrow V_2 \\ Q_k, & \text{если } V_2 \rightarrow V_1 \end{cases}.$$

Здесь \bar{m}_{Qi} – оценка параметра m_Q на i -м шаге цикла загрузки или разгрузки бункера, т/мин; T_{zi} – интервал времени загрузки бункера на i -м шаге, мин; T_{pi} – интервал времени разгрузки бункера на i -м шаге, мин;

Целью адаптивного управления усредняющим бункером является минимальное значение среднего объема груза в бункере $V_{c \min}$ при минимальном значении разгружаемого грузопотока $Q_{n \min}$, равного заданной минутной производительности подбункерного конвейера Q_k т.е.

$$V_c \rightarrow V_{c \min} \text{ при } Q_{n \min} = Q_k.$$

Для определения управляющего параметра V_2 необходимо в уравнении (2) подставить вместо t_z , t_p , и m_Q текущие значения T_{zi} , T_{pi} , а так же оценку \bar{m}_{Qi} , определенную по формулам (4).

В результате получим равенство

$$\frac{V_1 T_{zi} + V_2 T_{pi}}{T_{ci}} + \frac{\bar{m}_{Qi} T_{zi}^2 - (Q_{n \min} - \bar{m}_{Qi}) T_{pi}^2}{2\gamma T_{ci}} = \frac{V_2 + V_1}{2}, \quad (5)$$

где $T_{ci} = T_{zi} + T_{pi}$.

Из последнего равенства после преобразования получим

$$Q_{n \min} = \bar{m}_{Qi} \left(1 + \frac{T_{zi}^2}{T_{pi}^2} \right) + \frac{\gamma (V_2 - V_1) (T_{pi} - T_{zi})}{T_{pi}^2}. \quad (6)$$

Полагая в равенстве (6) $Q_{n \min} = Q_k$ и разрешая последнее уравнение относительно V_2 , получим

$$V_2 = V_1 + \frac{\bar{m}_{Qi} (T_{pi}^2 + T_{zi}^2) + Q_k T_{pi}^2}{\gamma (T_{pi} - T_{zi})}. \quad (7)$$

Следовательно, определяя на каждом i -м шаге цикла загрузки и разгрузки бункера текущие значения времени T_{zi} , T_{pi} , по формуле (4) вычисляется текущая оценка значения \bar{m}_{Qi} , а по формуле (7) определяется максимальное значение уровня защитного слоя груза в бункере V_2 , при котором средний объем груза в бункере V_c и производительность разгрузки бункера Q_n принимают минимальные значения, при этом $Q_{n \min} = Q_k$.

На практике в процессе функционирования усредняющего бункера средняя величина поступающего в бункер грузопотока m_Q в зависимости от количества одновременно работающих очистных забоев изменяется ступенчато. Поэтому, если m_Q принимает больше одного значения, то, согласно формуле (7), управляющий параметр V_2 будет принимать несколько значений.

На рис. 1 показана схема адаптивного управления усредняющим бункером в режиме поддержания защитного слоя груза.

На схеме датчик D_1 контролирует минимальный уровень объема V_1 защитного слоя груза в бункере. Датчик D_2 по высоте H контролирует максимальный уровень объема V_2 защитного слоя груза в бункере, который может изменяться в зависимости от средней величины поступающего в бункер грузопотока m_Q . Датчик D контролирует аварийный уровень объема груза V_{max} в бункере и в случае переполнения бункера выключает надбункерный конвейер.

Промышленный компьютер (контроллер) K перерабатывает поступающую информацию от датчиков уровня и выдает сигнал на включение или выключение питателя, а в случае аварийного переполнения бункера отключение надбункерного конвейера.

Если уровень груза в бункере достигает минимального значения объема защитного слоя груза в бункере V_1 , то сигнал от датчика D_1 поступает на контроллер K , который дает команду на отключение питателя. Если уровень груза в бункере достигает максимального значения объема защитного слоя груза в бункере V_2 , то сигнал от датчика D_2 поступает на контроллер K , который дает команду на включение питателя.

В случае изменения средней производительности поступающего в бункер грузопотока m_Q контроллер будет давать команду на отключение питателя при другом максимальном уровне объема защитного слоя груза V_2 .

В результате выше изложенного алгоритм адаптивного управления усредняющим бункером можно представить следующим образом.

Исходными данными для адаптивного управления усредняющим бункером являются: Q_k, V_1, γ .

1) С помощью датчиков на i -ом шаге работы программы определяется время заполнения бункера T_{zi} от V_1 до V_2 при закрытом выпускном отверстии ($Q_n = 0$) и время разгрузки бункера T_{pi} от V_2 до V_1 при открытом выпускном отверстии ($Q_n > 0$).

2) По значениям времени заполнения T_{zi} и времени разгрузки T_{pi} бункера на i -ом шаге оценивается величина поступающего в бункер грузопотока \bar{m}_{Qi} по формуле (4).

3) По значению \bar{m}_{Qi} , согласно (7), определяем новое максимальное значение защитного слоя груза в бункере V_2 .

Выводы

Следовательно, на основании анализа математической модели процесса функционирования усредняющего бункера, работающего в режиме поддержания защитного слоя груза в условиях угольных шахт, поставлена и решена задача его адаптивного управления.

Разработан алгоритм адаптивного управления усредняющим бункером, позволяющий минимизировать среднее количество груза в бункере и количество включений и выключений питателя.

Предложена схема адаптивного управления усредняющим бункером в условиях угольных шахт, основанная на применении контроллера.

ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Кирия Р.В. Определение оптимальной производительности разгрузки усредняющего бункера для поддержания в нем защитного слоя груза / Р.В. Кирия, Г.И. Ларионов, Д.Д. Брагинец // Геотехническая механика: Межвед. сб. научн. тр. / ИГТМ НАНУ. - Днепропетровск, 2010 – Вып. - С. 55-62.
2. Шахмейстер Л.Г. Подземные конвейерные установки / Л.Г. Шахмейстер, Г.И. Солод. - М.: Недра, 1976. - 432 с.
3. Ким Д.П. Теория автоматического управления. Т.2 Многомерные, нелинейные оптимальные и адаптивные системы: учеб. пособие. / Д.П. Ким. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. - 464 с.
4. Справочник по теории автоматического управления / Под ред. А.А. Красовского. - М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. - 712 с.
5. Борцов Ю.А. Электромеханические системы с адаптивным и модальным управлением / Ю.А. Борцов, Н.Д. Поляхов, В.В. Путов. - Л.: Энергия, 1984. - 216 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕРАВНОВЕСНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ФАЗ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОМАРГАНЦА

Аннотация. При обработке массивов данных по выплавке углеродистого ферромарганца функция $\exp \Delta G/RT$ связана с содержанием ведущего элемента в металле - Mn. При стационарном течении процесса величина неравновесности системы металл-шлак по элементам сохраняется. На этой основе рассчитаны фактические (неравновесные) коэффициенты распределения элементов между шлаком и металлом. С их использованием составлены балансовые уравнения и использованы для построения статической математической модели. Проведено моделирование и установлено ряд факторов, влияющих на извлечение марганца.

Ключевые слова: ферромарганец, равновесие, металл, шлак, распределение, моделирование, основность.

Анотація. При обробці масивів даних при виплавці вуглецевого ферромарганця функція $\exp \Delta G/RT$ пов'язана з вмістом провідного елементу в металі - Mn. При стаціонарному перебігу процесу величина нерівноважності системи метал-шлак по елементах зберігається. На цій основі розраховані фактичні (нерівноважні) коефіцієнти розподілу елементів між шлаком і металом. Складені балансові рівняння і використані для побудови статичної математичної моделі. Проведено моделювання і встановлено ряд чинників, що впливають на видобуток марганцю.

Ключові слова: ферромарганець, рівновага, метал, шлак, розподіл, моделювання, основність.

Annotation. At treatment of arrays given is there a function of $\exp \Delta G/RT$ related to maintenance of leading element in a metal - Mn. At stationary motion of process size of the non-equilibrium system a metal-slag on elements is saved. On this basis the actual (non-equilibrium) coefficients of distributing of elements are expected between a slag and metal. With their use worked out balance equations and used for the construction of static mathematical model. A design is conducted and set row of factors which influence on the booty of manganese.

Keywords: ferromanganese, balance, metal, slag, distribution, the modeling, the basicity

Введение

Основным производителем сырьевых и конструкционных материалов для других отраслей промышленности и основным потребителем топлива, металлов и других ресурсов является горнометаллургический комплекс Украины. В структуре добычи и переработки рудного сырья марганец занимает второе место после железа и является важнейшим компонентом при выплавке многих марок сталей [1-2]. Задача рационального

использования марганца в настоящее время приобрела большое значение [3].

Постановка задачи. При промышленном производстве высокоуглеродистого ферромарганца оптимизируют процесс, как правило, по экономическому показателю – себестоимости ферромарганца. Однако решение экономических задач производства сплава в значительной мере основывается на термодинамических факторах. В первую очередь это относится к температуре процесса, основности шлака, составу сплава и др. Практический интерес в этой связи представляет анализ равновесия в системе высокоуглеродистый расплав-шлак.

Расчёты коэффициентов активности компонентов металла и шлака.

Для оценки величины реальных неравновесных коэффициентов распределения элементов между шлаком и металлом использовали базу данных промышленных массовых плавов этого сплава, которая включает содержание в металле Mn, Si, C, Fe, P и S и содержание компонентов в соответствующих им шлаках Mn, SiO₂, CaO, Al₂O₃, MgO, P, S.

Экономичность процесса получения высокоуглеродистого ферромарганца оценивается в первую очередь по величине полезного извлечения марганца в сплав и контролю концентрации кремния в сплаве. Для определения коэффициента активности кремния использованы данные [4], полученные интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема для сплава Mn-Si-C, насыщенного углеродом. Необходимые сведения о зависимостях коэффициента активности C от состава сплава и температуры имеются в соответствующей литературе, например [4] и [5].

Результаты расчётов значений γ_{Mn} , приведенных в [6,7] для системы Mn - Fe - C в виде графических зависимостей обработаны и представлены в виде уравнений. Концентрационная зависимость коэффициентов активности γ_P и γ_{Mn} для температуры 1573 К приводятся в [5].

Высокоуглеродистый ферромарганец выплавляют в основном процессе экономичным бесфлюсовым процессом [1,8]. При этом получают высокомарганцевый передельный шлак с содержанием марганца до 38% и используют его как исходную шихту для выплавки силикомарганца с низким содержанием фосфора. При флюсовом способе плавку ведут с использованием марганцевых концентратов, коксика и извести.

Методика оценки неравновесности в системе металл-шлак

Как показано [1], теоретическая температура начала восстановления марганца до карбида марганца составляет 1597К. С учетом содержания углерода в металле ~7%, сплав можно представить состоящим из карбидов Mn₇C₃ (Mn,Fe)₇C₃. Близкие температуры плавления ферромарганца и температуры начала восстановления до карбида марганца обеспечивают нахождение в жидком состоянии капель ферромарганца. Эти капли проходят через слой шлака, где происходит термодинамически разрешенные реакции на границе раздела шлак-металл.

В целом, показатели взаимодействия между шлаком и металлом в ванне ферросплавной печи определяет развитие ряда реакций, формирующих металл заданного состава, основными из которых являются углеродотермическое восстановление MnO и восстановление SiO₂ карбидом марганца. Однако, как показали исследования [9] на границе раздела шлак-металл реакция восстановления кремнезема карбидом в прямом направлении не протекает, а в прямом направлении протекает обратная реакция восстановления MnO шлака кремнием металлического расплава. Ход процесса выплавки ферромарганца определяется величинами отклонения реакций от равновесия [10]. При установившемся состоянии эти отклонения для данного состава металла являются величинами постоянными и определяются технологическими режимами ведения процесс.

Отклонение реакций от равновесия определялось из уравнения изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G = RT (\ln \Pi \cdot C_i^{v_i} - \ln K_i) , \quad (1)$$

где K - константа равновесия реакции; $\Pi C_i^{v_i}$ - произведение фактических концентраций реагирующих веществ в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам.

При этом степень отклонения от равновесия описана выражением:

$$\Delta G/RT = \ln(\Pi \cdot C_i^{v_i} / K_i) \quad (2)$$

Для дальнейших расчётов уравнение (2) записано в следующем виде

$$\exp(\Delta G_i/RT) = \frac{\Pi \cdot C_i^{v_i}}{K_i} . \quad (3)$$

Как показал анализ массивов данных при выплавке высокоуглеродистого ферромарганца непрерывным процессом, функция $\exp \Delta G_i/RT$ в первую очередь связана с содержанием ведущего элемента в металле - Mn. Последующей статистической обработкой установлена тесная функциональная зависимость величины степени отклонения реакций от равновесия с содержанием марганца в ферромарганце $\exp(\Delta G_i/RT) = f(X_{Mn})$, ($r = 0,58...0,76$). Полученные выражения использованы для расчёта реальных коэффициентов распределения Mn, Si и Fe между металлом и шлаком и расчета равновесных составов металла и шлака [9].

Расчетом равновесных составов металла и шлака установлено, что фактическое содержание MnO для бесфлюсовой плавки значительно выше, чем его равновесная концентрация, а при флюсовой выплавке ферромарганца содержание MnO в шлаке выше равновесного в 1,1-1,8 раза. По содержанию SiO₂ для обеих технологий шлак равновесный с металлом характеризуется меньшим по сравнению с равновесным фактическим содержанием SiO₂. Равновесное содержание FeO в шлаке для флюсовой и бесфлюсовой технологии выплавки высокоуглеродистого ферромарганца примерно в 150-450 раз меньше фактических концентраций. Следовательно, при достижении равновесия практически весь оксид железа

восстанавливается до металлического железа и полностью переходит в металл, что было учтено при построении модели физико-химических взаимодействий при выплавке углеродистого ферромарганца [11].

Расчёты показали, что фактическое содержание марганца в металле ниже его равновесных значений и не зависит от способа плавки, а отклонение фактических концентраций от равновесных уменьшается с ростом мольной доли марганца. Фактическое содержание кремния в сплаве выше его равновесных значений в 3-10 раз и имеет тенденцию к приближению их к равновесной концентрации с ростом мольной доли марганца. При этом сохраняется превышение над равновесными концентрациями примерно в 3 раза для обоих типов плавки высокоуглеродистого ферромарганца. Фактическое содержание углерода в металле выше равновесных концентраций, но ниже углерода насыщения.

Моделирование некоторых показателей получения ферромарганца

На основании полученной информации о равновесных концентрациях компонентов в металле и шлаке при выплавке углеродистого ферромарганца рассчитаны реальные неравновесные коэффициенты распределения элементов между фазами, что положено в основу уравнений детерминированной статической модели выплавки углеродистого ферромарганца [12].

В показатели процесса включены составы получаемых продуктов, выход получаемых продуктов, расходы сырых материалов, общие материальный и тепловой балансы, балансы основных элементов, участвующих в процессе. Настройка программы производилась по промышленным данным выплавки углеродистого ферромарганца путем уточнения величин коэффициентов распределения элементов между шлаком и металлом и газовой фазой. При этом были установлены предельные значения задаваемых факторов, обеспечивающие нормальный ход расчета. При выходе за предельные значения факторов на экран дисплея выводятся об этом сообщения и даются рекомендации по корректировке исходных данных.

С целью поиска путей оптимизации выплавки высокоуглеродистого ферромарганца было произведено моделирование влияния некоторых факторов на основные параметры процесса [12]. В качестве таких факторов выбраны: основность шлака, как величина определяющая распределение Mn между шлаком и металлом, и содержание марганца в шихте, которое определяет количеством пустой породы, а, следовательно, и кратность шлака.

Анализ полученных данных моделирования по флюсовой технологии выплавки ферромарганца показал следующее. Расход марганцевой шихты в первую очередь определяется содержанием в ней марганца. При повышении основности расход марганцевой шихты снижается незначительно. Соответственно с этим кратность шлака возрастает как с понижением содержания марганца в шихте, что связано с увеличением

массы пустой породы, так и с повышением основности в связи с увеличением расхода основного флюса. Содержание MnO в конечном шлаке связано, главным образом, с основностью шлака, определяющей активности MnO и SiO₂ в нём. При постоянном заданном содержании марганца в сплаве (78%) состав марганцевой шихты практически не влияет на (% MnO) в шлаке.

Извлечение марганца из шихты в первую очередь определяется составом марганцевой шихты и в несколько меньшей степени основностью шлака. При повышении основности $(\% \text{CaO} + \% \text{MgO}) / (\% \text{SiO}_2)$ выше 1,8 прирост извлечения марганца практически прекращается, что связано с потерями марганца со шлаком, которые зависят от массы шлака и содержания MnO в конечном шлаке. Содержание кремния в сплаве связано главным образом с основностью шлака: снижение активности SiO₂ с ростом основности шлака приводит к уменьшению содержания кремния в сплаве. В меньшей степени влияет на содержание кремния количество марганца в шихте. Подобные закономерности установлены ранее [13].

Расход кокса возрастает как с ростом основности, так и с уменьшением содержания марганца в шихте. Такая зависимость объясняется повышением расхода углерода главным образом на реакцию газификации CO₂. Произведенный анализ показал, что масса CO₂, образовавшегося при реакциях косвенного восстановления колеблется незначительно (31-35 кг/100 кг сплава). В тоже время масса CO₂, вносимого основным флюсом (известняк, сырой доломит и др.), может колебаться в пределах 0,2-67 кг/100 кг сплава. Расход основного флюса возрастает с повышением основности шлака и уменьшением % Mn в шихте. Этим и объясняется влияние указанных факторов на расход кокса. Одним из показателей, по которым предъявляются требования к ферромарганцу, является содержание в нем кремния. Произведенное моделирование показало, что наиболее существенное влияние на содержание кремния в сплаве оказывает основность шлака.

Бесфлюсовая технология получения ферромарганца направлена, в первую очередь, на переработку марганцевой шихты с высоким содержанием в ней марганца при минимальной кратности шлака, которая при высоких содержаниях Mn в шихте близка или несколько ниже, чем при флюсовой плавке. Извлечение марганца из шихты (рис. 1) возрастает с увеличением % Mn в шихте и заданного содержания марганца в сплаве. Извлечение марганца из шихты при бесфлюсовой технологии существенно ниже, чем при флюсовой. Это связано с меньшей активностью MnO при низких основностях. Расход кокса при бесфлюсовой плавке в среднем ниже, чем при флюсовой, что связано с меньшим поступлением карбонатов с исходной шихтой.

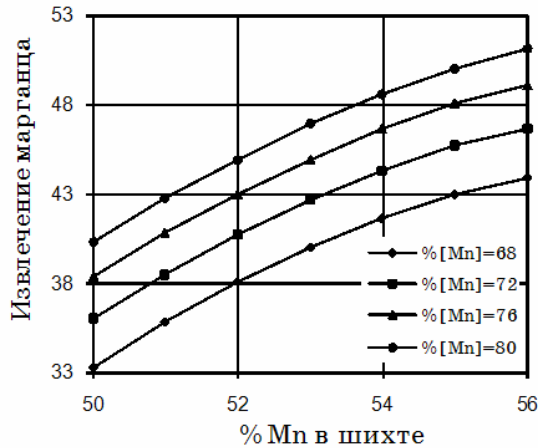


Рис. 1. Влияние состава шихты и сплава на извлечение марганца в сплав при бесфлюсовой плавке углеродистого ферромарганца

Кратность шихты при бесфлюсовой плавки в 1,5 - 2 раза выше, чем при флюсовой и определяется содержанием марганца в исходной шихте (рис. 2). Шлак бесфлюсовой технологии в связи высоким содержанием MnO (рис. 3) используется для получения других ферросплавов. Как видно из рисунка содержание MnO в шлаке определяется главным образом содержанием марганца в шихте.

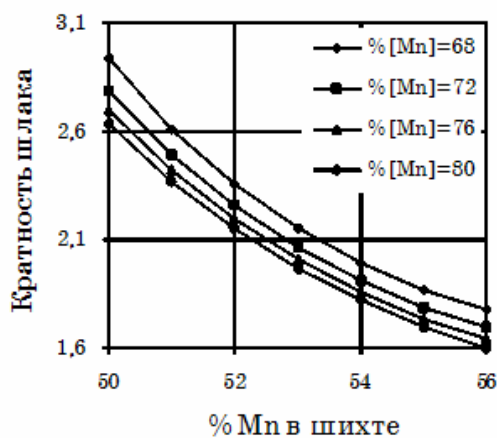


Рис. 2. Изменение кратности шлага от содержания марганца в шихте и в сплаве для бесфлюсовой плавки углеродистого ферромарганца

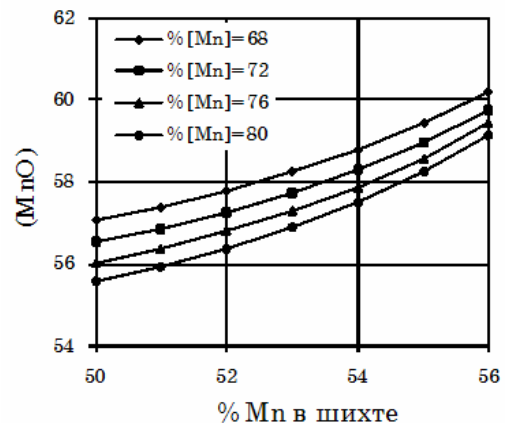


Рис. 3. Зависимость содержания оксида марганца в шлаке от состава марганцевой шихты и сплава при бесфлюсовой плавке

Общее содержание (MnO) в шлаке по данным моделирования близко к литературным данным [14]. Полученные при моделировании данные показывают, что разработанная программа расчета плавки углеродистого ферромарганца может быть использована для анализа, исследования и оптимизации процесса получения этого сплава.

Выводы. На основе анализа обработки массивов данных при выплавке углеродистого ферромарганца определена величина отклонения

от равновесия основных реакций, протекание которых возможно на границе раздела металл-шлак в ванне ферросплавной печи. Функция $\exp\Delta G/RT$, которая характеризует величину неравновесности, в первую очередь связана с содержанием ведущего элемента в металле - Mn.

При стационарном течении процесса величина неравновесности системы металл-шлак по элементам будет сохраняться. Это даёт возможность использовать фактические (неравновесные) коэффициенты распределения элементов между шлаком и металлом для составления балансовых уравнения, являющихся основными при построении математической модели.

Моделированием установлено влияние некоторых технологических факторов на извлечение марганца.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физико-химия и технология электроферросплавов: Учебник для вузов / Гасик М.И., Лякишев Н.П. – Днепропетровск: ГНПП «Системные технологии», 2005г. – 448 с.
2. Рысс М. А. Производство ферросплавов [Текст] / Рысс М. А. - М.: Металлургия, 1985. - 344 с.
3. Гасик М.И. Электрометаллургическое производство ферросплавов и электростали на пути расширения внедрения инновационных технологий [Текст] / М.И.Гасик // Металлургическая и горнодобывающая промышленность. – 2010. - №2. – С.78-81.
4. Ашин А. К. Анализ условий фазовых равновесий в системах Fe-Si-O-C и Mn-Si-O-C [Текст] / А. К. Ашин // Структуры фаз и процессы восстановления элементов в твёрдых и жидких системах : сб. науч. трудов. - М.: Наука, 1979. - С. 59-78.
5. Гасик М. И. Электрометаллургия ферросплавов [Текст] / М.И. Гасик, Б.И. Емлин. - Киев - Донецк, 1983. - 375 с.
6. Tanaka Akiniko Activities of manganese in Mn-Fe-C, Mn-Si-C and Mn-Fe-Si-C systems at 1673 K [Текст] / Akiniko Tanaka // Trans Jap. Inst. Metals. - 1980. - V. 21. - №1. - P. 27-33.
7. Толстогузов Н. В. Теоретические основы и технология плавки кремнистых и марганцевых сплавов [Текст] / Толстогузов Н. В. - М.: Металлургия, 1992. - 238 с.
8. Влияние основных технологических факторов на показатели процесса выплавки ферромарганца в электропечах РПЗ-48М2 [Текст] / О.Г. Ганцеровский, Ю.В. Чепеленко, А. Н. Овчарук [и др.] // Сталь. - 1978. - №5. - С. 434-436.
9. Стомба Я.В. Неравновесное состояние системы металл-шлак и реальные коэффициенты распределения элементов между ними в ванне печи при выплавке углеродистого ферромарганца/ Стомба Я.В., Камкина Л.В., Яковлев Ю.Н.//Теория и практика металлургии. – Днепропетровск: НМетАУ. – 1998. - №2. – С.7-9.
10. Яковлев Ю. Н. Исследование и анализ металлургических процессов методами неравновесной термодинамики. [Текст] / Ю.Н. Яковлев, Л.В. Камкина, Я.В. Стомба / Теория и практика металлургии. - 1997. - №1. - С. 6-9.
11. Стомба Я.В. Качественная физико-химическая модель формирования расплава Mn-Fe-C / Я. В. Стомба, Л. В. Камкина // Материалы четвёртой международной научно-практической конференции «Научные исследования – теория и эксперимент’2008». – Полтава: ИнтерГрафика, 2008. – Т. 8. – С. 64-69.
12. Стомба Я. В. Моделирование извлечения марганца в сплав при получении высокоуглеродистого ферромарганца с использованием статистической модели

[Текст] / Я.В. Стомба, Л.В. Камкина, В.П. Камкин // Тезисы докладов межгосударственной научно-методической конференции «Проблемы математического моделирования». 28-30 мая 2008. – Днепро-дзержинск. – С. 150-151.

13. Гладких В. А. Термодинамические и кинетические особенности восстановления марганца и кремния из шлаков, насыщенных кремнезёмом [Текст] / В.А. Гладких // Восстановительные процессы в производстве ферросплавов : сб. науч. трудов. - М., 1977. - С. 66-71.

14. Куцин В.С. Оценка эффективности работы печей для выплавки марганцевых ферросплавов [Текст] / Кучер И.Г., Ольшанский В.И., Филиппов И.Ю., Дедов Ю.Б. / Сталь. - 2006. - №6. - С.74-77.

**ПРОБЛЕМНЫЕ ВОПРОСЫ ФИЗИКО-ХИМИИ
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ
ШИХТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В
ШЛАКАХ ВЫПЛАВКИ ФЕРРОСИЛИЦИЯ**

Обобщены результаты определения эффективной удельной активности радионуклидов Ra-226, Th-232 и K-40 исходных шихтовых материалах и продуктов плавки ферросилиция марки ФС65; приведена радиационно-гигиеническая оценка шламов ферросилиция по нормам радиационной безопасности (НРБ-96, Россия; НРБУ-97, Украина), как вероятного техногенно-усиленного источника излучения естественного происхождения; изложен метод определения кратности шлака и управления некоторыми технологическими параметрами плавки ферросилиция по данным эффективной активности радионуклидов.

Ключевые слова: естественный радионуклид, Ra-226, Th-232, K-40; эффективная удельная радиоактивность, шихтовые компоненты, ферросилиций, отвальный шлак, радиационно-гигиенический регламент, нормы радиационной безопасности, НРБУ-97 (Украина), НРБ-96 (Россия).

Було узагальнено результати визначення ефективної питомої активності радіонуклідів Ra-226, Th-232 та K-40 первинних шихтових матеріалів та продуктів плавки ферросилицію марки ФС65; було наведено радіаційно-гігієнічну оцінку шламів ферросилицію за нормами радіаційної безпеки (НРБ-96, Росія; НРБУ-97, Україна), як можливого техногенно-посиленого джерела випромінювання природного походження; було викладено метод визначення кратності шлаку та керування певними технологічними параметрами плавки ферросилицію за даними ефективної активності радіонуклідів.

The effective specific activity of Ra-226, Th-232 and K-40 radionuclides in charging materials and casting products of FS65 ferrosilicon was defined, the results were summarized; radiation and health safety estimation of ferrosilicon slimes (as a potential natural source of radiation subject to anthropogenic amplification) was presented in accordance with radiation safety standards (Radiation Safety Standards-96 in Russia and Radiation Safety Standards of Ukraine-97); the method of defining slag multiplicity as well as managing certain technological parameters of ferrosilicon casting using the data on radionuclides' effective activity were presented.

Опубликованные в последние годы работы радиологической направленности касаются вопросов радиологической обстановки на предприятиях черной металлургии [1], а также контроля и рекультивации радиоактивно загрязненного металлолома. Актуальность этой проблемы возрастает из-за накопления металлоотходов ядерной энергетики и в связи с предстоящим демонтажом ядерно-энергетических установок, вырабатывающих свой ресурс [2]. Наряду с этими весьма актуальными задачами является накопление экспериментальных данных о естественной

радиоактивности исходных шихтовых материалов и продуктов плавки ферросплавов [3], чугуна [4] и др. и оценки шлаков как возможных техногенно-усиленных источников излучения естественного происхождения.

Нормативными документами «Нормы радиационной безопасности» (НРБ-96, Россия) и «Норми радіаційної безпеки України» (НРБУ-97, Украина), регламентированы терминология, области ее использования и допустимые значения величины эффективной удельной радиоактивности природных материалов, изделий из них и условия безопасного использования их в индустрии.

Критерием оценки радиационной безопасности использования различных видов природного минерального сырья, ископаемых углей является интегральная величина – *эффективная удельная активность* ($A_{эф}$), которая рассчитывается по формуле (в Беккерелях на кг):

$$A_{эф} = A_{Ra} + 1,31 A_{Th} + 0,085 A_{K}, \text{ Бк/кг},$$

где 1,31 и 0,085 – коэффициенты для тория и калия по отношению к радию.

Характеристика индивидуальных радионуклидов

К естественным радиоактивным элементам, все изотопы которых неустойчивы, относятся металлы от Po до U. Часть изотопов радиоактивна у элементов Ti, Pb, Bi и некоторых элементов средней части Периодической системы Д.И.Менделеева. Изотопы тяжелых элементов ${}_{92}^{238}U$, ${}_{92}^{235}U$ и ${}_{90}^{232}Th$ испытывают сложные превращения, образуя урановый, ториевый и актиноурановый радиоактивные ряды [5]. Естественные радиоактивные элементы средней части таблицы Периодической системы, например ${}_{19}^{40}K$ и др., радиоактивных семейств не образуют; распадаясь они сразу дают устойчивые атомы.

На рис.1 представлен радиоактивный ряд тория ${}_{90}^{232}Th$ с указанием периода полураспада каждого изотопа и энергии излучаемых частиц в Мэв. Крайним членом ториевого ряда является свинец ${}_{82}^{208}Pb$. В ториевом ряду выделяют три подсемейства ${}_{90}^{232}Th$, ${}_{88}^{228}Ra$, ${}_{89}^{228}Ac$ и ${}_{90}^{228}Th$ со своими продуктами распада. Их вклад в мощность дозы составляет 10⁻³%, 38,3% и 61,7% соответственно.

Из 25 природных радиоактивных элементов только два – торий (атомный номер $Z = 90$) и уран ($Z = 92$) имеют изотопы, периоды полураспада которых ($T_{1/2}$) сравнимы с возрастом Земли: ${}_{90}^{121}Th$ ($T_{1/2} = 1,41 \cdot 10^{10}$ лет), ${}_{92}^{235}U$ ($T_{1/2} = 7,13 \cdot 10^8$ лет) и ${}_{92}^{238}U$ ($T_{1/2} = 4,51 \cdot 10^9$ лет). Изотопы ${}_{90}^{232}Th$, ${}_{92}^{235}U$ и ${}_{92}^{238}U$, как отмечено выше дают начало естественным

радиоактивным рядам, в состав которых входят в качестве промежуточных членов вторичные радиоактивные элементы с атомными номерами Z от 84 до 89 и $Z = 91$. Природный уран состоит из смеси трех изотопов [6]:

| | | | |
|---------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| Изотоп | ${}_{92}^{234}U$ | ${}_{92}^{235}U$ | ${}_{92}^{238}U$ |
| Относительное содержание, % | 0,06 | 0,71 | 99,28 |
| Период полураспада ($T_{1/2}$), лет | $27 \cdot 10^6$ | $0,71 \cdot 10^9$ | $4,51 \cdot 10^9$ |

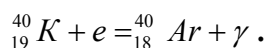
Радий является продуктом распада более долгоживущего урана. Отношение содержаний обоих элементов отвечает величине, вычисленной по закону радиоактивного равновесия с учетом изотопного состава, а равно: $3,4 \cdot 10^{-7}$. Радий представлен в природе 4 изотопами:

| | | | | |
|---------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Родоначальник | ${}_{92}^{238}U$ | ${}_{92}^{235}U$ | ${}_{92}^{232}U$ | ${}_{92}^{23}U$ |
| Изотоп радия | ${}_{88}^{226}Ra$ | ${}_{88}^{223}Ra$ | ${}_{88}^{228}Ra$ | ${}_{89}^{224}Ra$ |

При оценке эквивалентной радиоактивности горных пород, исходных рудных концентратов, органического твердого топлива и продуктов металлургического производства учитывают также радиоактивность изотопа калия ${}_{19}^{40}K$ ($T_{1/2} = 1,32 \cdot 10^9$ лет), содержание в природе которого составляет 0,01%.

Обсуждая вопросы естественной радиоактивности шихтовых материалов и продуктов плавки ферросилиция, можно полагать, что вряд ли встретится технолог-металлург, который не располагал хотя бы минимальными сведениями о природной радиоактивности радия, урана, тория.

Вместе с тем, все меньше специалистов-металлургов знакомы с природой радионуклида калия ${}_{19}^{40}K$, несмотря на то, что этот щелочный металл содержится в виде оксидов в рудных и флюсующих материалах, в золе ископаемых углей и продуктах их коксования – коксике. В связи с этим ниже приведены несколько общих сведений о природе радиоактивного изотопа калия ${}_{19}^{40}K$. Калий содержится в земной коре в количестве 2,41% по массе. Природный калий состоит из двух стабильных изотопов ${}_{19}^{39}K$ (93,259%), ${}_{19}^{41}K$ (6,729%) и одного радиоактивного изотопа ${}_{19}^{40}K$ (0,012%) с периодом полураспада $T_{1/2} = 1,32 \cdot 10^9$ лет. Радиоактивный распад ядер калия ${}_{19}^{40}K$ происходит одновременно двумя путями. По одному из них 88% ядра радиоактивного калия подвергается β -распаду с превращением в стабильный изотоп калия ${}_{19}K$, а 12% ядра радионуклида ${}_{19}^{40}K$ не излучает, а захватывает по одному электрону с ближайшей к ряду K - орбиты (так называемый « K -захват»)



Захваченный электрон соединяется в протоном, образуя новый нейтрон в ядре с излучением нейтрино.

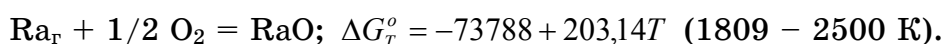
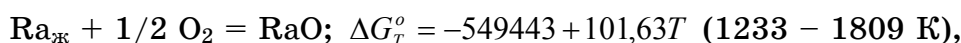
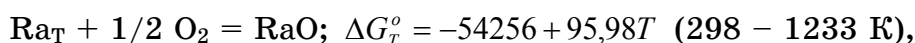
Распад радионуклида ${}_{19}^{40}K$ происходит с образованием кальция и изотопа ${}_{18}^{40}Ar$. Поэтому из-за высокого содержания этого изотопа (96,2% среди других изотопов аргона атомная масса аргона (39,948), больше атомной массы кальция (39,083), идущего в Периодической системе элементов вслед за аргоном.

Термодинамическая устойчивость оксидов радионуклидов

Радиоактивные элементы Ra, Th (как и уран) имеют химическое сродство к кислороду существенно выше, чем у кремния, что следует из приведенных ниже данных ΔH_{298}° и ΔG_{298}° образования соответствующих оксидов (в кДж) [8]:

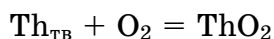
| Оксиды | RaO | ThO | ThO ₂ | SiO ₂ | K ₂ O |
|--------------------------|-----|-------|------------------|------------------|------------------|
| ΔH_{298}° | 544 | 607 | 1227,0 | 876,5 | 361,7 |
| ΔG_{298}° | 515 | 539,9 | 1169,2 | 822,6 | 322,4 |

Реакции взаимодействия радия в различном агрегатном состоянии с молекулярным кислородом характеризуется следующими зависимостями изменения энергии Гиббса от температуры (Дж/на S O₂):



Условия равновесия этих реакций (т.е. $\Delta G_T^{\circ} = 0$) соблюдается при высоких температурах: 5651 К; 5406 К и 3612 К соответственно, что подтверждает высокую термодинамическую прочность оксида RaO.

Торий ($t_{\text{пл}} = 1750^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип}} = (3600...4100^{\circ}\text{C})$) образует один конденсированный оксид ThO₂ (3320°C) – наиболее тугоплавкий оксид из всех известных оксидов. Взаимодействия тория с молекулярным кислородом по реакции



характеризуется следующей зависимостью изменения энергии Гиббса от температуры (в кал/моль)

$$\Delta G_T^{\circ} = -293400 - 1,6T \lg T + 47,7 \quad (298 - 1800 \text{ K}).$$

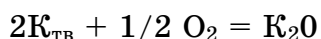
Оксид ThO₂ при всех температурах испаряется конгруэнтно. Зависимость давления пара ThO₂ от температуры описывается следующим выражением

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{ат}) = - 35500/T + 8,26.$$

Расчеты показывают, что давление пара ThO_2 в газовой фазе при температурах 2000-2600 К низкое, что подтверждается следующими данными:

| | | | |
|------------------------------------|------|-------|-------|
| T, К | 2180 | 2374 | 2660 |
| $-\lg P_{\text{общ}} (\text{атм})$ | 7,96 | 5,731 | 5,138 |

Оксид калия K_2O плавится при 740°C . Теплота образования K_2O $\Delta H_{298}^\circ = 725648 \text{ кДж/моль O}_2$. Зависимость $\Delta G_T^\circ(T)$



описываем выражением

$$\Delta G_T^\circ = -8600 - 4,6T \lg T + 44,6T \text{ (кал/1/2 O}_2\text{)}.$$

В системе К – О известны и другие кислородные соединения K_2O , K_2O_2 , KO_3 . Наиболее устойчивым является оксид K_2O . Испарение K_2O происходит при практически полной диссоциации его на элементы, а сложные кислородсодержащие молекулы не вносят заметного вклада в суммарное давление пара над K_2O .

Приведенные выше данные характеризуют оксиды Ra, Th и К в чистом виде. Оксиды RaO, K_2O , имеющие явно выраженный основной характер, активно взаимодействуют с кислотными оксидами шлаковых расплавов. вследствие чего понижается их активность, затрудняется восстановление и переход в газовую фазу. Оксид ThO_2 образует с SiO_2 соединение $\text{ThO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ (торит $\text{Th}[\text{SiO}_4]$) с температурой перитектического превращения 1975°C .

Приведенные термодинамические характеристики оксидов Ra, Th и К позволяют предположить, что трудновосстановимые оксиды ThO_2 , RaO, K_2O , должны концентрироваться в шлаковой фазе. Обладающий высокой упругостью пара в чистом виде оксид K_2O может существенно испаряться с переходом в печную газовую фазу в основном в условиях восстановительной атмосферы со шлаков высокой основности. Поскольку шлак ферросилиция характеризуется как кислый, испарения K_2O и удаление его с колошниковым газом должно быть ограничено.

Радиоактивность минеральных видов сырья и ископаемых углей

Радиоактивность минеральных видов сырья, ископаемого топлива (углей) определяется содержанием в них в основном радиоактивных элементов – членов радиоактивного ряда ${}_{92}^{238}\text{U}$, ${}_{92}^{235}\text{U}$ и ${}_{90}^{232}\text{Th}$ и радиоактивного изотопа калия ${}_{19}^{40}\text{K}$ [9]. Среди изверженного горно-металлургического сырья (руды) наибольшей радиоактивностью обладают его кислые виды, содержащие $\text{U} = 3,5 \cdot 10^{-4}\%$, $\text{Th} = 1,8 \cdot 10^{-3}\%$,

наименьшей – ультраосновные ($U = 3,0 \cdot 10^{-7}\%$, $Th = 5 \cdot 10^{-7}\%$). В кристаллических горных породах (рудах) радиоактивные элементы часто входят в акцессорные минералы (циркон $Zr [SiO_4]$; монацит $(Ce, La, Nd, Th) [PO_4]$; сфен; бранерит $(U, Ca, Th, Y) (Ti, Fe)_2O_6$; апатит $Ca_5[(F, OH)|(PO_4)_3]$ и др.), а также присутствуют в форме оксидов, химически не связанных с определенными минералами [10]. Содержание радиоактивных элементов в оксидных горных породах (рудах) $U = 3,2 \cdot 10^{-4}\%$, $Th = 1,1 \cdot 10^{-3}\%$ определяется их происхождением.

Максимальная концентрация радионуклидов в ископаемых углях находится в органических осадках, что обусловлено присутствием углерода органического происхождения, фосфатов и др. веществ, являющихся важными осадителями урана.

Подавляющая часть U и Th земной коры находится в рассеянном состоянии. В изверженных породах содержание U и Th и K уменьшается с повышением основности [6, 9]. Наибольшее содержание этих элементов наблюдается в кислых и щелочных образованиях. Промышленные месторождения угля отличаются невысоким содержанием урана, хотя в горючих сланках их количество может достигать 0,005-0,01%. Содержание U и Th и K в кварцитах относительно невысокое (табл. 1).

Таблица 1
Содержание радиоактивных элементов U и Th и K в различных геологических объектах

| Геологические объекты | U, 10^{-4} , % | Th, 10^{-4} , % | K, % | Th/U |
|-----------------------------------|-----------------------|-------------------|------|-------|
| Руды урановых месторождений | 300-3·10 ⁴ | 10-100 | 1-5 | < 0,1 |
| Интрузивные ультраосновные породы | 0,03 | 0,08 | 0,10 | 2,7 |
| Интрузивные кислые гранаты | 4,5 | 18,0 | 4,0 | 4,0 |
| Каменный уголь | 3,4 | 4,8 | - | 1,4 |
| Метаморфические породы, кварциты | 1,0 | 4,0 | - | 3,2 |

Формула для расчета массового содержания радионуклида от его активности по данным (НРБУ-97) имеет вид [11]

$$m = \frac{A \cdot T_{1/2}}{0,693} \cdot \frac{A_0}{N_A}$$

где A – активность, Бк; m – масса, г; A_0 – атомная масса;

N_A – $6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро; $T_{1/2}$ – период полураспада, с.

Контроль радиоактивности материалов металлургического производства

На меткомбинатах Украины и России функционируют службы входного контроля радиоактивности поступающих сырьевых материалов, а

также образующихся продуктов плавки, с целью обеспечения безопасности условий труда обслуживающего персонала. По данным Н.П.Валуева и др. [1] на металлургических предприятиях России отмечалось появление отдельных проб кокса с активностью $^{226}_{88}Ra$ - 140 Бк/кг, $^{232}_{90}Th$ - 80 Бк/кг и $^{40}_{19}K$ - 1200 Бк/кг, огнеупорных глин соответственно 160, 200 и 1000 Бк/кг, шамота – 60, 200 и 1000 Бк/кг, рудной части шихты – 70, 60 и 1000 Бк/кг (в том числе железорудного агломерата – 210 Бк/кг $^{226}_{88}Ra$, 110 Бк/кг $^{232}_{90}Th$). Проявление радиоактивных изотопов техногенного происхождения (образцы материалов исследовались на активность $^{137}_{55}Cs$, $^{60}_{27}Co$, $^{232}_{38}Sr$) авторы [4] связывают присутствие этих радионуклидов только с аварийными ситуациями по радиоизотопным источникам приборов контроля и измерения; при этом по их данным активность $^{137}_{55}Cs$ и $^{137}_{55}Cs$ характеризуется существенной неравномерностью и составляет 0,2-5 Ки/км².

Контроль радиоактивности минерального сырья, коксов, углей и продуктов металлургического производства ведется за рубежом. Так, в работе словацких исследователей P.Ballock и др.[4] обобщены результаты определения радиоактивности железорудных материалов (руды, агломерата, окатышей) из Кривого рога, а также железной руды, известняка, кокса других поставщиков, поставлявших сырьевые материалы на Кошицкий меткомбинат.

Контролю радиоактивности подвергались продукты доменной плавки – чугуна, шлак, уловленная пыль.

Результаты измерений радиоактивности $^{40}_{19}K$, $^{226}_{88}Ra$, $^{232}_{90}Th$ приведены в виде удельной радиоактивности для каждого изотопа, а также эквивалентной активности излучения соответствующего материала, которая представляет собой сумму радиоактивности трех изотопов и рассчитывается по выражению [4]

$$\alpha_{\text{экв}} = 0,086^{40}_{19}K + \alpha^{226}_{88}Ra + 1,25^{232}_{90}Th .$$

По нормам зарубежных стран для оценки пригодности (безопасности) материалов в технической практике приняты следующие оценочные критерии: радиоактивность изотопа $^{226}_{88}Ra$ должна быть ниже 120 Бк/кг. Эквивалентная активность радионуклидов не должна превышать 370 Бк/кг.

Результаты определения радиоактивности исходных шихтовых материалов и продуктов плавки чугуна на Кошицком меткомбинате с использованием Криворожских рудных материалов, кокса и известняка других поставщиков представлены в табл.2 и на рис. 2.

Таблица 2

Удельная естественная радиоактивность исходных шихтовых материалов и продуктов плавки доменного чугуна в условиях Кошицкого меткомбината (VSz, Словакия)

| Наименование материала | Радиоактивность, Бк/кг | | |
|------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|
| | $^{40}_{19}K$ | $^{226}_{88}Ra$ | $^{232}_{90}Th$ |
| Агломерационная шихта | 27,7 | 19,5 | < 5,0 |
| Кокс | 118,9 | 50,9 | < 5,0 |
| Известняк | < 15,0 | < 5,0 | < 5,0 |
| Агломерат I | < 20,8 | < 23,0 | < 5,0 |
| Агломерат II | 36,4 | < 5,0 | < 5,0 |
| Возврат агломерата | 24,0 | 21,5 | < 5,0 |
| Чугун | 15,0 | 5,0 | < 5,0 |
| Доменный шлак | 303,4 | 87,9 | < 5,0 |
| Колошниковая пыль | 60,9 | < 5,0 | < 5,0 |

Из данных табл. 2 следует, что наиболее высокие значения радиоактивности изотопа $^{40}_{19}K$ имеют доменный шлак (303,4 Бк/кг) и кокс (118,9 Бк/кг). Кокс и доменный шлак имеют наиболее высокую радиоактивность изотопа $^{226}_{88}Ra$ соответственно 50,9 Бк/кг и 87,9 Бк/кг. Анализ данных рис.2,а показывает, что радиоактивный изотоп $^{226}_{88}Ra$, поступающий в доменную печь в основном с коксом и железорудным агломератом, концентрируется в основном в доменном шлаке; уровень радиоактивности радия в чугуне весьма незначителен. Допустимый уровень радиоактивности изотопа $^{226}_{88}Ra$ составляет 120 Бк/кг (рис. 2,а) следовательно, все исходные компоненты шихты и продукты плавки доменного чугуна удовлетворяют требованиям $\alpha_{88}^{226}Ra < 120 \text{ Бк/кг}$.

На рис. 2,б представлены данные эквивалентной радиоактивности исходных материалов и продуктов плавки доменного чугуна с использованием криворожского кокса и агломерата. Следует отметить, что железорудные агломераты Криворожья и Кошицкого меткомбината имеют примерно равную и низкую эквивалентную радиоактивность. Большое значение $\alpha_{\text{эКВ}}$ доменного шлака объясняется концентрированием в нем трудновосстановимых оксидов радия и тория, а также повышенным переходом калия в этот шлак относительно невысокой основности.

Экспериментальное определение эффективной удельной активности радионуклидов шихтовых компонентов и продуктов плавки ферросилиция

Как известно [12, 13] в 50-60-е годы в металлургии были широко развернуты экспериментальные исследования с применением искусственных радиоактивных изотопов с целью равновесия в системах металл-шлак, кинетики взаимодействия компонентов стальной ванны со шлаком, закономерностей формирования неметаллических включений и др. вопросов теории и технологии металлургических процессов. Всеобщее

увлечение в тот период времени использования искусственных изотопов радиоактивных элементов оставило вне поля зрения исследователей возможность получения эффективной научной информации о протекающих в рудовосстановительных печах металлургических процессах взаимодействия компонентов и распределения радионуклидов между металлической фазой, шлаком и печной атмосферой.

Методика экспериментов

Измерения активности компонентов шихты и продуктов плавки при выплавке ферросилиция проводили прибором 92X Spectrum Master, детектор GEM-3085, с программным обеспечением А 34-B1 v.0350 (MINIGAM 11). В качестве измерительной кюветы использовали сосуд Маринелли, объемом 1 л и внешними габаритами: $d = 140$ мм, $h = 110$ мм.

Обработка спектра, идентификация пиков, определение относительных погрешностей скорректированных площадей пиков в спектре пробы и фоновом спектре, а также расчет удельной активности радионуклидов проводились в автоматическом режиме с последующим анализом отчета о промежуточных этапах расчета.

Экспериментальное определение удельной активности каждого из трех радионуклидов Ra – 226, Th – 232 и K – 40 проводили с целью установления перераспределения их между продуктами плавки 65%-ного ферросилиция, а также установления возможности использования этих данных для расчета кратности окисной части шлака и влияния технологическими факторами на содержание алюминия в сплаве.

Чтобы проследить за равномерностью выхода шлака из ванны печи РКЗ-27, выплавлявший сплав ФС65 в закрытом режиме, в течение пяти суток отбирали раз в сутки пробы ферросилиция и шлака для определения удельной радиоактивности. В опытный период работы печи использовали Овручский кварцит следующего химсостава (мас. %):

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | FeO | MnO | P | S | C |
|------------------|--------------------------------|-----|-----|-----|------|------|------|-----|
| 96,1 | 1,1 | 0,8 | 0,2 | 0,7 | 0,07 | 0,01 | 0,03 | 0,2 |

В качестве восстановителя использовали смесь коксика-орешка и донецкого антрацита марки АМО следующей технической характеристики (мас. %):

| | зола | летучие | сера |
|---------------|------|---------|------|
| коксик-орешек | 13,1 | 2,6 | 1,6 |
| антрацит | 8,4 | 5,0 | 2,2 |

Ниже приведены химсоставы золы коксика и антрацита (мас. %):

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | FeO | MnO | P | S |
|----------|------------------|--------------------------------|-----|-----|------|-----|------|-----|
| коксик | 46,1 | 20,3 | 2,9 | 1,2 | 17,3 | 2,0 | 0,14 | 0,1 |
| антрацит | 37,8 | 12,4 | 4,9 | 2,4 | 28,4 | 4,5 | 0,07 | 2,3 |

Химический состав ферросилиция опытных плавок, по результатам сдаточного контроля приведен в табл. 3.

Результаты химанализов шлаков одних и тех же плавов, проведенных в ЦЗЛ двух заводов А и Б приведены в табл.4 и табл.5.

Таблица 3

Химический состав ферросилиция марки ФС65 опытных плавов

| №№ плавки | Содержание элементов, % | | | | | | | |
|-----------|-------------------------|-----|------|-----|-----|------|------|------|
| | Si | Al | Fe | Cr | Mn | C | S | P |
| 345032 | 65 | 1,5 | 31,4 | 0,1 | 0,6 | 0,04 | 0,01 | 0,02 |
| 345055 | 65,7 | 1,4 | 32,0 | 0,1 | 0,4 | 0,04 | 0,01 | 0,02 |
| 345066 | 64,5 | 0,9 | 34,0 | 0,2 | 0,5 | 0,09 | 0,01 | 0,02 |
| 345074 | 66,5 | 0,9 | 31,5 | 0,2 | 0,4 | 0,04 | 0,01 | 0,02 |
| 345085 | 63,4 | 1,6 | 32,8 | 0,2 | 0,4 | 0,04 | 0,01 | 0,03 |

Таблица 4

Химсостав шлаков ферросилиция по данным ЦЗЛ завода А (химический «мокрый» метод анализа)

| №№ плавки | Содержание компонентов, % мас. | | | | | | | | |
|-----------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-----|-----|------|------|-----------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | CaO | MgO | C | P | S | корольки сплава |
| 345032 | 57,2 | 28,6 | 10,4 | 16,5 | 0,7 | 4,2 | 0,01 | 0,05 | 15,0 |
| 345055 | 56,5 | 24,8 | 5,2 | 17,5 | 0,4 | 6,3 | 0,01 | 0,20 | 11,4 |
| 345066 | 58,4 | 25,8 | 6,5 | 19,9 | 0,6 | 5,3 | 0,01 | 0,07 | 12,8 |
| 345074 | 48,6 | 28,9 | 9,3 | 20,4 | 0,6 | 4,2 | 0,01 | 0,08 | 11,2 |
| 345085 | 61,4 | 23,0 | 12,5 | 15,1 | 0,5 | 5,8 | 0,01 | 0,12 | 17,2 |

Таблица 5

Химсостав шлаков ферросилиция по данным ЦЗЛ завода Б (химический «мокрый» метод анализа)

| №№ плавки | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | CaO | MgO | K ₂ O+Na ₂ O | Fe _{ме} | S | C _{св.} | C _{кар.} | SiC |
|-----------|------------------|--------------------------------|-----|------|-----|------------------------------------|------------------|------|------------------|-------------------|-----|
| 345032 | 56,5 | 12,0 | 7,5 | 15,7 | 1,5 | 0,2 | 0,24 | 0,08 | 1,5 | 2,0 | 6,7 |
| 345055 | 56,0 | 11,8 | 4,4 | 19,2 | 1,9 | 1,1 | 0,21 | 0,18 | 4,0 | 2,2 | 7,3 |
| 345066 | 58,9 | 11,1 | 4,6 | 21,8 | 1,0 | 0,3 | 0,24 | 0,16 | 3,4 | 2,5 | 8,3 |
| 345074 | 49,2 | 12,0 | 4,7 | 20,9 | 1,2 | 0,2 | 0,56 | 0,05 | 1,4 | 2,3 | 7,7 |
| 345085 | 63,6 | 11,1 | 9,2 | 14,7 | 1,2 | 0,7 | 0,38 | 0,15 | 3,4 | 2,8 | 9,3 |

Сравнение данных табл. 4 и 5 свидетельствует, что составы шлаков одних и тех же плавов и проб по одному из главных показателей технологичности шлаков – содержанию Al₂O₃ существенно различаются. При выполнении химанализа шлаков нав ЦЗЛ завода А методика не предусматривает определение количества SiC. Переведенный в раствор сплавлением с плавнем SiC, пересчитывался на содержание кремнезема. В пробах шлака ЦЗЛ завода Б наряду с SiC определял содержание свободного углерода, который попадает в шлак из коксовой засыпки – утеплителя, подаваемой на поверхность шлака в разливочном ковше после выпуска ферросилиция и шлака из ванны печи. Подтверждением этого положения является корреляция содержания серы и углерода в шлаке.

Определение активности радионуклидов и эффективной активности исходных материалов и продуктов плавки

Результаты определения удельной и эффективной радиоактивности шлаков и ферросилиция представлены в табл.6.

Таблица 6

Активность радионуклидов и эффективная активность исходных компонентов шихты, ферросилиция и шлака

| Материал, номер плавки | Активность радионуклида, Бк/кг | | | $A_{эф} = A_{Ra} + 1,31A_{Th} + 0,085A_A$, Бк/кг |
|------------------------|--------------------------------|--------|------|---|
| | Ra-226 | Th-232 | K-40 | |
| Шлак ФС65 345032 | 825 | 144 | 130 | 1025 |
| Шлак ФС65 345055 | 741 | 103 | 120 | 866 |
| Шлак ФС65 345066 | 745 | 128 | 290 | 937 |
| Шлак ФС65 345074 | 730 | 136 | 117 | 918 |
| Шлак ФС65 345085 | 580 | 106 | 221 | 737 |
| Сплав ФС65 345032 | 12 | 41 | 3 | 66 |
| Сплав ФС65 345055 | 9,5 | 40 | 3 | 63 |
| Сплав ФС65 345066 | 4 | 15 | 3 | 24 |
| Сплав ФС65 345074 | 2,8 | 18 | 3 | 26 |
| Сплав ФС65 345085 | 11 | 29 | 3 | 50 |

По результатам прежних определений эффективная активность кварцита $A_{эф}^{кв} = 22,5 \text{ Бк/кг}$, коксика $A_{эф}^к = 55 \text{ Бк/кг}$, стальной стружки $A_{эф}^{ст} = 4,0 \text{ Бк/кг}$.

Из данных табл. 6 следует, что отношения $A_{Ra}:A_{Th}$ практически для всех шлаков находится в пределах 5,36...5,82. Выявлена тесная взаимосвязь между A_{Ra}^u / A_{Th}^u в шлаке $A_{Ra}^{\Phi C} / A_{Th}^{\Phi C}$ в ферросилиции шихтовых компонентов и продуктов плавки. Для расчета эффективной активности каждого компонента шихты приняли практические данные удельных расходов: их на 1 т ферросилиция марки ФС65 : кварцита 1568 кг; коксика 720 кг и стальной стружки 343 кг. Тогда суммарная эффективность поступающих в ванну ферросилициевой печи радионуклидов с шихтовыми компонентами равна:

$$\text{для кварцита: } A_{эф}^{кв} \cdot Q_{кв} = 26 \cdot 1655 = 43030 \text{ Бк}$$

$$\text{для коксика: } A_{эф}^к \cdot G_k = 55 \cdot 822,7 = 45248 \text{ Бк}$$

$$\text{для стружки: } A_{эф}^{ст} \cdot Q_{ст} = 4,0 \cdot 369,8 = 1479 \text{ Бк}$$

Сумма 89757 Бк на 1т ФС

Таким образом, из суммарной величины эффективной активности, вносимой шихтовыми материалами, потребных для выплавки 1 т сплава ФС, на долю кварцита приходится 47,94%, коксика 50,42% и стружки 1,64%.

Количество кремнеземистой пыли, с которой теряется часть радионуклидов, обычно составляет 6-8%. Без особой погрешности вклад ее

в общий баланс радионуклидов можно не учитывать. Расчет количества (кратности шлака) производили по выражению

$$\sum (A_{эф}^{III} \cdot Q_{III} + A_{эф}^{FC} \cdot Q_{FC}) = 89757.$$

Для плавки № 345032 количество шлака Q_{III} равно

$$1025 \cdot Q_{III} + 66 \cdot 1000 = 89759$$

$$Q_{III} = \frac{89759 - 66000}{1025} = 23,17 \text{ кг}.$$

Количество шлака, рассчитанное по приведенному выше примеру, для остальных плавов, приведено в табл.7.

Таблица 7

Количество (кратность, %) шлака опытных плавов ферросилиция марки ФС65 (А – гетерогенного состава, кг; Б – оксидной его части)

| Номер плавки | Количество шлака на 1 т сплава, кг | | Кратность шлака. % | |
|--------------|------------------------------------|-------|--------------------|------|
| | А | Б | А | Б |
| 345032 | 23,1 | 18,6 | 2,31 | 1,8 |
| 345055 | 30,89 | 24,3 | 3,09 | 2,43 |
| 345066 | 70,17 | 55,2 | 7,02 | 5,52 |
| 345074 | 69,45 | 54,65 | 6,95 | 5,46 |
| 345085 | 53,94 | 42,45 | 5,39 | 4,25 |

Следует особо отметить, что полученные величины количества (кратности) шлака, относятся к так называемому гетерогенному шлаку, в котором наряду с оксидной частью, содержатся также SiC и корольки (включения) ферросилиция, которые практически не содержат радионуклидов, а является своего рода разубоживателями присущей оксидной части начала активности.

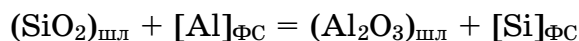
По данным химанализов ЦЗЛ завода А пробы шлаков содержали в среднем 13,5% корольков сплава. а по данным ЦЗЛ завода Б и 7,8% SiC, т.е. сумма «инертных» компонентов каждого шлака составляла 21,3%*. Поэтому для получения количества оксидной части шлака, приведенные выше значения количества (кратности) шлака должны быть уменьшены на 21,3% (табл. 7).

Из данных табл. 3 и 7 следует, что содержание алюминия в ферросилиции коррелирует с количеством (кратностью) шлака; с увеличением кратности шлака снижается концентрация алюминия в сплаве:

| | | | | |
|-----------------------------------|-----|------|------|------|
| Кратность оксидной части шлака, % | 1,8 | 2,43 | 5,46 | 5,52 |
| [Al] _{FC} , мас.% | 1,5 | 1,4 | 0,9 | 0,9 |

* Следует особо отметить, что в исследовании использовали шлаки относительно чистые по количеству включений ферросилиция и SiC, содержание которых в среднем составляет 30-40%. Поэтому фактическая эффективная активность радионуклидов в шлаке должна быть уменьшена на соответствующие величины.

Это объясняется тем, что при примерно равном количестве примесных оксидов CaO и Al₂O₃, поступающих в ванну печи с шихтовыми компонентами. кратность шлака может увеличиваться в основном за счет большего содержания в нем SiO₂. При этом активность Al₂O₃ в шлаке снижается, что затрудняет восстановление алюминия с переходом его в ферросилиций. В случае высокого содержания алюминия в сплаве, навеску коксика в колоше целесообразно уменьшить, что повысит SiO₂ в шлаке и находящийся в ванне печи ферросилиций с повышенным содержанием алюминия будет подвергнут рафинированию кремнеземом по реакции



до установления нового динамического равновесия в системе ферросилиций-шлак-печная газовая фаза (CO + SiO_{газ}).

Следует особо отметить, что выявленная взаимосвязь содержания Al в сплаве и кратности шлака не следует из данных химического («мокрого») анализа шлаков, т.к. отсутствует сколько-нибудь связь между концентрацией алюминия в ферросилиции и глинозема в шлаке. Это еще одно подтверждение от меченного выше факта, что применяемые в ЦЗЛ ферросплавных заводов методики химических анализов шлаков требуют существенного совершенствования.

ВЫВОДЫ

1. Исходя из требований Норм радиационной безопасности НРБУ-97 (Украины) и НРБ-96 (России), радиационно-гигиенического регламента четвертой группы, произведена оценка исходных шихтовых материалов и продуктов плавки ферросилиция марок ФС65 и прежде всего шлака как техногенно-усиленного источника излучения естественного происхождения.

2. Проанализированы радиоактивные ряды природных радионуклидов, физико-химические свойства элементов-радионуклидов $^{226}_{88}\text{Ra}$, $^{232}_{90}\text{Th}$, $^{40}_{19}\text{K}$, и обоснована вероятность их концентрирования как трудновосстановимых оксидов в кислых шлаках плавки ферросилиция.

3. Экспериментально на гамма-спектрометре 92X SPECTRUM MASTER детектор GEM-3085 определены удельная активность кварцита, коксика, стальной стружки, а также ферросилиция ФС65 и отвальных шалков.

4. Установлено, что удельная эффективная активность исходных шихтовых материалов и ферросилиция существенно ниже предельных значений, регламентируемых НРБУ-97 по регламенту четвертой группы (пункт 8.5.1, позиция «б» ($A_{\text{эф}} \leq 370$ Бк/кг).

5. Величина $A_{\text{эф}}$ оксидной части отвальных шлаков ферросилиция, рассчитанная по формуле

$$A_{\text{эф}} = A_{\text{Ra}} + 1,31 A_{\text{Th}} + 0,085 A_{\text{K}}$$

превышает 370 Бк/кг. Однако с учетом наличия в отвальных шлаках до 30-40% включений неактивного ферросилиция и карбида кремния, эффективная активность отвальных шлаков может находиться в пределах нормы по регламенту четвертой группы 8.5.1 позиция «б».

6. Обоснованы факторы, приводящие к концентрированию радионуклидов $^{226}_{88}Ra$, $^{232}_{90}Th$ и $^{40}_{19}K$ в шлаковой фазе в процессе выплавки ферросилиция. Отдельные превышения величин $A_{эф}$ шлаков против средних значений обусловлены некоторыми особенностями восстановительных процессов в ванне печи, приводящих к изменению количества шлака, выходящего из печи от плавки к плавке.

7. Разработан радионуклидный способ определения кратности шлака при выплавке ферросилиция и показана возможность изменения содержания в нем алюминия в зависимости от кратности оксидной части шлака.

ЛИТЕРАТУРА

1. Валуев Н.П. Радиологическая обстановка на предприятиях черной металлургии. //Сталь. 1995. No 11. С.70-72.
2. Исаков М.Г., Валуев Н.П., Мойш Ю.В., Никоненков. Контроль и рекультивация радиоактивно загрязненного металлолома //Электрометаллургия. – 2000. - № 3.- С.31-33.
3. Гасик М.И., Зубов В.Л., Овчарук А.Н., Билаш В.В. Исследование концентрирования естественных радионуклидов шихтовых материалов в шлаках выплавки ферросилиция //Металлургическая и горнорудная промышленность. 2001, № 1. – С.28-29.
4. Ballok P., Legenw I. Mayercak S. The radiodivuy of the input materials and products of sinking and blast-furnace process. International conference @Metallurgy EAST – WEST 93. High Tatras, Stara Lesna. October 11-14, 1993, Slovakia. С. 192-204.
5. Торий. Труды конф. по торию, г. Кливленд, 11.10.1956г. Перевод с англ. М.: Металлургиздат, 1962. 302с.
6. Харингтон Ч., Р.эле А. Технология производства урана. Перевод с англ. М.: Госиздат литературы в области атомной науки и техники. 1961. 586с.
7. Большая советская энциклопедия. М.: «Советская энциклопедия». т.2. – С.181.
8. Кубашевский О., Олкокк С.Б. Металлургическая термехимия. Пер. с англ. М.: Металлургия. 1982. – 392с.
9. Новиков Г.Ф. Радиометрическая разведка: Учебник для вузов. – Л. Недра, 1989. – 407с.
10. Штрюбель Г., Циммер З.Х., Минералогический словарь. Перевод с нем. М.: Недра. 1987. 494с.
11. Норми радіаційної безпеки України (НРБУ-97) (Державні гігієнічні нормативи. ДГН 6.6.1 – 6.5.001-98. //Київ МОЗ України. 1997. – 125с.
12. Шихов В.Н., Есин О.А. Методика применения радиоактивных изотопов для исследования кинетики взаимодействия металла со шлаком. //В кн.: «Экспериментальная техника и методы исследований при высоких температурах». (Тр. совещания по экспериментальной технике и методам высокотемпературных исследований, 26-30 июня 1956г. Москва), М.: Изд-во АН СССР, 1959. С.126-131.
13. Брук Б.И. Радиоактивные изотопы в металлургии и металловедении сварки. Ленинград: Госсудпромиздат, 1959. 231с.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| <i>Гасик М.И., Панченко А.И., Сальников А.С., Жаданос А.В.</i> Исследование изменения содержания кислорода в подшипниковой стали марки ШХ15СГ-В по ходу внепечной обработки ее на установке электропечь-ковш оксидно-фторидными шлаками | 3 |
| <i>Тогобицкая Д.Н., Белькова А.И., Хамхотько А.Ф., Степаненко Д.А., Гринько А.Ю.</i> Системный подход к решению задачи выбора оптимального состава доменной шихты | 14 |
| <i>Величко А.Г., Рыбальченко М.А., Головки В.И., Кукушкин О.Н., Верховская А.А.</i> Вейвлет-анализ в задачах контроля металлургического производства ... | 21 |
| <i>Иванова Л.Х., Шапран Л.А., Хитько А.Ю., Шляпин В.И.</i> Редкоземельные металлы в валковых чугунах | 31 |
| <i>Ахундов В.М., Скрипочка Т.А.</i> Моделирование сварного резинометаллического шарнира. Коаксиальное кручение..... | 45 |
| <i>Пройдак А.Ю.</i> Анализ термодинамики процессов диссоциации и восстановления трифосфата кальция углеродом..... | 52 |
| <i>Рахманов С.Р., Тополов В.Л.</i> Динамика нестационарных процессов в приводах станков винтовой прокатки..... | 64 |
| <i>Кирия Р.В., Брагинец Д.Д.</i> Адаптивное управление усредняющим бункером, работающим в условиях угольных шахт..... | 75 |
| <i>Камкина Л.В., Стомба Я.В.</i> Физико-химический анализ неравновесных взаимодействий фаз при получении высокоуглеродистого ферромарганца | 82 |
| <i>Гасик М.И., Зубов В.Л.</i> Проблемные вопросы физико-химии концентрирования радионуклидов шихтовых материалов в шлаках выплавки ферросилиция | 90 |

АВТОРЫ ВЫПУСКА

Ахундов Владимир Максимович – д.ф.-м. наук, профессор, зав. кафедрой строительной механики, Национальная металлургическая академия Украины.

Брагинец Дмитрий Дмитриевич – мл. научн. сотрудник, Институт геотехнической механики им. Н.С. Полякова НАН Украины.

Величко Александр Григорьевич – член-кор. НАН Украины, д.т.н., проф., ректор Национальной металлургической академии Украины.

Белькова Алла Ивановна – кандидат технических наук, Институт черной металлургии НАН Украины, ст. научн. сотр.

Верховская Алина Александровна – к.т.н., доц. кафедры Автоматизации технологических процессов, Национальной металлургической академии Украины.

Гасик Михаил Иванович – академик Национальной академии наук Украины, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой электрометаллургии, Национальной металлургической академии Украины.

Головко Вячеслав Ильич – д.т.н., профессор кафедры Автоматизации технологических процессов, Национальной металлургической академии Украины.

Гринько Анастасия Юрьевна – кандидат технических наук, Институт черной металлургии НАН Украины, научн. сотр.

Жаданос Александр Владимирович – кандидат технических наук, доцент кафедры электрометаллургии Национальной металлургической академии Украины.

Зубов Вячеслав Леонидович – доктор технических наук, профессор кафедры электрометаллургии Национальной металлургической академии Украины.

Иванова Людмила Харитоновна – д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры литейного производства, Национальная металлургическая академия Украины.

Камкина Людмила Владимировна – д.т.н., проф., зав. кафедрой теории металлургических процессов и физической химии, Национальная металлургическая академия Украины..

Кирия Руслан Виссарионович – к.т.н., ст. научн. сотрудник, Институт геотехнической механики им. Н.С. Полякова НАН Украины.

Кукушкин Олег Николаевич – д.т.н., профессор кафедры Автоматизации технологических процессов, Национальная металлургическая академия Украины.

Панченко Александр Иванович – заместитель Председателя Правления, технический директор ОАО «Днепроспецсталь».

Пройдак Андрей Юрьевич – ассистент кафедры электрометаллургии, Национальная металлургическая академия Украины.

Рахманов Сулейман Рахманович – к.т.н., доц., доцент кафедры теоретической механики, Национальная металлургическая академия Украины.

Рыбальченко Мария Александровна – аспирант кафедры Автоматизации технологических процессов, Национальной металлургической академии Украины.

Сальников Анатолий Семенович – кандидат технических наук, начальник ЦЗЛ ОАО «Днепроспецсталь».

Скрипочка Татьяна Анатольевна – к.ф.-м. наук, ассистент, доцент, Национальная металлургическая академия Украины.

Степаненко Дмитрий Александрович – Институт черной металлургии НАН Украины, аспирант.

Стовба Яна Валериевна – к.т.н., доцент каф. инженерной экологии и охраны труда, Национальная металлургическая академия Украины.

Тогобицкая Дарья Николаевна – доктор технических наук, профессор, Институт черной металлургии НАН Украины, вед. научн. сотр.

Тополов Василий Леонидович – преподаватель, Никопольский техникум Национальной металлургической академии Украины.

Хамхотько Анатолий Федорович – кандидат технических наук, Институт черной металлургии НАН Украины, ст. научн. сотр.

Хитько Александр Юрьевич – канд.техн.наук, доцент кафедры литейного производства, Национальная металлургическая академия Украины.

Шапран Людмила Александровна – канд.техн.наук, доцент кафедры литейного производства, Национальная металлургическая академия Украины.

Шляпин Иван Владимирович – студент кафедры литейного производства, Национальная металлургическая академия Украины.