

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

---

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»**

На правах рукописи

**ТУРСУНОВ НОДИРЖОН КАЮМЖОНОВИЧ**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАФИНИРОВАНИЯ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ  
МЕТАЛЛА С ЦЕЛЬЮ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ СТАЛИ  
20ГЛ В ИНДУКЦИОННОЙ ТИГЕЛЬНОЙ ПЕЧИ И ПОВЫШЕНИЯ ЕЕ КАЧЕСТВА**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук,  
профессор Семин А. Е.

Москва 2017

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	10
1.1 Обоснования требований к сталям ответственного назначения, используемым в железнодорожном транспорте.....	10
1.2 Влияние химического состава на свойства стали.....	15
1.3 Современное состояние и перспективы процессов рафинирования металла от фосфора и серы .....	22
1.4 Проблема рафинирования металла и технические решения по формированию активного шлака в ИТП.....	26
1.5 Теоретический анализ процесса рафинирования и модифицирования стали с использованием РЗМ .....	34
1.5.1 Повышение качества стали за счет применения РЗМ.....	34
1.5.2 Взаимодействие РЗМ с примесями в жидкой стали.....	35
1.5.3 Термодинамические зависимости, определяющие поведение РЗМ в металлическом расплаве.....	39
1.5.4 Включения в сталях, обработанных РЗМ.....	40
1.5.5 Оптимальные присадки РЗМ и влияние их на свойства стали.....	43
Выводы по главе 1, цели и задачи работы .....	45
2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАФИНИРОВАНИЯ СТАЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЗМ .....	47
2.1 Физико-химическая оценка взаимодействия РЗМ с компонентами металлического расплава и футеровки .....	47
2.2 Лабораторные исследования по рафинированию стали 20ГЛ при совмещении операций шлаковой обработки и введения РЗМ .....	56
2.2.1 Методика проведения лабораторных экспериментов по рафинированию стали ТШС и РЗМ.....	56
2.2.2 Анализ результатов лабораторных экспериментов .....	64
Выводы по главе 2.....	67
3. ИССЛЕДОВАНИЕ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ РЕЖИМОВ РАФИНИРОВАНИЯ СТАЛИ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ИТП С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ИЗДЕЛИЙ .....	69
3.1 Методика проведения экспериментов по дефосфорации стали в ИТП .....	70
3.2 Методика проведения экспериментов по десульфурации стали в ИТП .....	77
3.3 Кинетические особенности процесса десульфурации при выплавке стали в ИТП .....	81
Выводы по главе 3.....	87

4.РАЗРАБОТКА ПРЕДЛОЖЕНИЙ ПО УЛУЧШЕНИЮ КАЧЕСТВА И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СТАЛИ ЗА СЧЕТ ПОВЫШЕНИЯ СТЕПЕНИ ЕЕ РАФИНИРОВАНИЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЗМ.....	88
4.1 Методика проведения экспериментов в ковше с использованием РЗМ .....	88
4.2 Обработка результатов экспериментальных плавов.....	88
4.3 Рекомендации по усовершенствованию технологии внепечного рафинирования стали 20ГЛ .....	91
ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ .....	93
Список литературы .....	95
Приложение А – Параметры взаимодействия первого порядка в расплавах на основе железа.	101
Приложение Б – Результаты экспериментов .....	102
Приложение В – Акты .....	109
Приложение Г – Сертификаты соответствия .....	113

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Важнейшая задача, формулируемая машиностроителями перед металлургической отраслью, – существенное повышение качества выплавляемой стали. Прежде всего, это относится к конструкционному металлу, который на данный момент не всегда удовлетворяет требованиям потребителей по эксплуатационным характеристикам. Традиционные приемы выпечной обработки металла при выплавке исходного полупродукта, как в дуговых, так и в индукционных печах имеют ряд ограничений по степени рафинирования от таких примесей как фосфор, сера, кислород, неметаллические включения и других, во многом определяющих качество готовой металлопродукции.

Увеличение грузоперевозок в мире предъявляет повышенные требования к стали, используемой для изготовления железнодорожных деталей, ставит новые задачи в области металлургии, при этом надежность и долговечность являются важнейшими из них. Выполнение этих требований определяет конкурентоспособность изделий на соответствующем сегменте рынка железнодорожного транспорта. В настоящее время на территории СНГ в качестве тележки грузового вагона используют тележку модели 18-100 и ее модификации. Одним из основных компонентов этой конструкции является «рама боковая», т.к. она объединяет в единую систему надрессорную балку, рессорное подвешивание, колесные пары с буксовыми узлами и навесное тормозное оборудование. «Боковую раму» отливают из стали 20ГЛ согласно ГОСТу 32400-2013 [1].

Одна из проблем боковых рам - излом. По статистическим данным на железнодорожном транспорте с ростом грузоперевозок резко увеличились проблемы литых деталей тележек модели 18-100 и за последнее 15 лет увеличились изломы боковых рам в 3...5 раз. Излом приводит к выводу ее из эксплуатации, соответственно к экономическим потерям, а главное, при запоздалом обнаружении дефекта - может привести и к человеческим жертвам. Последнее время излом боковой рамы возрос, и производители стараются его остановить или хотя бы снизить риск. Несмотря на изменения конструкции и технологии изготовления боковой рамы с целью снизить риск аварии на железных дорогах, количество проблем, связанных с этим дефектом, не уменьшаются, а в ряде случаев увеличиваются. Согласно статистике, в России с 2001 по 2016 г произошло 170 случаев излома боковой рамы из них 20 крушений и 2 аварии [2]. Статистика 2017 года также неутешительна. Поэтому продолжает сохраняться актуальность работы по дальнейшему повышению надежности боковых рам.

Анализ статистики излома, изучение его характера и технологии производства боковых рам показали, что детали по механическим свойствам и по химическому составу основных элементов отвечают требованиям, а причины излома, возможно, связаны с вредным влиянием

кислорода, фосфора, серы и неметаллических включений, о чем свидетельствуют и результаты ряда исследований [3-10].

В 2016 году были внесены изменения ГОСТ 32400 – 2013 по химическому составу стали марки 20ГЛ по вредным примесям (массовые доли серы и фосфора не должны превышать 0,020 %) и механическим свойствам. Ряд предприятий сталкиваются с проблемой, заключающейся в низких значениях ударной вязкости и прочности, характеризующих механические свойства из-за повышенного содержания фосфора и серы.

Одним из таких предприятий, на котором рассматриваемый вопрос стоит особо остро, является производственное объединение литейно-механический завод (ЛМЗ) г. Ташкент. Основным видом деятельности ЛМЗ в настоящее время является строительство новых грузовых вагонов. В состав завода входят механический цех, сталеплавильный цех и вспомогательные цехи. Сталеплавильный цех оборудован двумя современными индукционными тигельными печами (ИТП) вместимостью 6 т. Сталь разливают с помощью сталеразливочного ковша вместимостью 6 т на полуавтоматической заливочной установке (ПЗУ). Первая очередь завода рассчитана на производство 12 тыс. т стали в год, из них 4 тыс. т на производство боковых рам. Технология производства стали на ЛМЗ предусматривает выплавку в ИТП с последующей разливкой на ПЗУ.

В период опытно-промышленной эксплуатации ИТП на ЛМЗ были выявлены проблемы, затрудняющие выход на расчетную производительность по производству боковых рам:

- шихтовые материалы с низкой плотностью и высоким содержанием вредных примесей;
- увеличенная длительность цикла плавки в ИТП;
- повышенное содержание фосфора, серы и неметаллических включений, характеризующих качество металла в готовой продукции;
- низкие значения по механическим свойствам, особенно по ударной вязкости;
- ускоренное охлаждение металла в сталеразливочном ковше.

Рост требований к свойствам стали, как правило, опережает развитие технологических приемов, направленных на повышение чистоты металла. Вследствие этого необходим дальнейший поиск эффективных способов рафинирования, легирования и модифицирования стали. В связи с этим, разработка новых технологических приемов выплавки и внепечной обработки, позволяющих эффективно рафинировать и модифицировать сталь, является актуальной задачей.

**Целью диссертационной работы** является исследование и совершенствование процессов рафинирования и модифицирования стали в ИТП с использованием твердых шлаковых смесей (ТШС) и редкоземельных металлов (РЗМ), разработка технологических рекомендаций, позволяющих производить металл для литых деталей железнодорожного

транспорта с минимальной, либо исключаящей отбраковку по такому дефекту, как излом. Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Теоретический и экспериментальный анализ процессов рафинирования при выплавке стали в ИТП и модифицирования в сталеразливочном ковше.

2. Лабораторные исследования процесса рафинирования стали от серы с помощью ТШС и РЗМ, включая уточнение термодинамических данных по взаимодействию РЗМ с элементами расплава. Исследование влияния основных технологических параметров на процессы рафинирования, легирования и модифицирования стали при использовании РЗМ.

3. Полупромышленные исследования процессов рафинирования, легирования и модифицирования стали марки 20ГЛ в ИТП.

4. Разработка предложений по улучшению качества и эксплуатационных характеристик стали за счет повышения степени ее рафинирования ТШС и модифицирования РЗМ.

**Теоретической основой** для данной работы послужили труды в области исследований сталеплавильных процессов. В частности, публикации таких авторов, как Григорян В.А., Роцин В.Е., Бигеев В.А., Уточкин Ю.И., Григорович К.В., Дуб В.С., Егоров А.В., Еланский Г.Н., Смирнов Н.А., Семин А.Е., Стомахин А.Я., Павлов А.В., Котельников Г.И., Падерин С.Н., Белов В.Д., Козлов Л.Я., Колокольцев В.М., Василевский П.Ф., Малиночка Я.Н., Ковальчук Г.З., Turkdogan E.T., Fruehan R.J. и др.

#### **Научная новизна:**

1. Предложена новая концепция технологии плавки в ИТП, которая позволяет обеспечить эффективное рафинирование металла от фосфора, серы и других вредных примесей за счет использования шлака, увеличения его количества, дополнительного перемешивания шлака и металла, увеличения времени их взаимного контакта. Показано, что обеспечить повышенную рафинирующую способность шлака при плавке стали в ИТП можно за счет подбора специальных шлаковых смесей с пониженной температурой плавления, определенного времени выдержки металлического расплава под шлаками при конкретной температуре ванны, получения плоского мениска металла (например: за счет повышения уровня металла за пределы индуктора, либо отключением верхних витков индуктора для снижения высоты мениска) с целью сохранения необходимого по времени контакта жидкоподвижного шлака с рафинируемой ванной за счет уменьшения “сползания” шлака к стенке тигля. Это позволило обеспечить степень дефосфорации до 65 % и степень десульфурации до 60 %. При этом показана роль ТШС в сочетании с алюминием и РЗМ.

2. Получены уточненные термодинамические данные по взаимодействию РЗМ с компонентами, находящимися в металлической ванне, футеровке агрегата и шлаке. Показано, что константы равновесия реакций взаимодействия РЗМ с серой и алюминием, полученные

методом комбинирования, отличаются от ранее известных на 1...5 порядков. Адекватность установленных термодинамических данных подтверждена расчетами и конкретными экспериментальными данными лабораторных и полупромышленных экспериментов. Уточненные термодинамические данные по взаимодействию РЗМ с компонентами расплава, элементами в составе футеровки и шлака следует рекомендовать для теоретической оценки процессов в многофазных системах.

3. Уточнены конкретные кинетические параметры процесса десульфурации металлического расплава применительно к ИТП. Установлено, что скорость процесса десульфурации лимитируется массопереносом серы в металле и шлаке и может быть описана уравнением первого порядка при эффективном коэффициенте массопереноса серы  $6,37 \cdot 10^{-4}$  м/с. Показано, что в ИТП при одинаковой температуре расплава, перемешивание шлака с металлом и продолжительность выдержки металла под шлаком являются основными факторами, определяющими кинетику процесса десульфурации.

4. Показано, что модифицирование стали РЗМ может быть применено к литейным сплавам с низким (менее 0,015 %) содержанием серы. При этом металл, обработанный РЗМ, отличается более высокой раскисленностью, степенью десульфурации, мелкодисперсной структурой и повышенными механическими свойствами. Конкретизирована зависимость степени усвоения РЗМ от доли алюминия в расплаве. Получены количественные зависимости степени десульфурации расплава от доли РЗМ в металлической ванне.

#### **Практическая значимость результатов работы:**

1. Выполнены теоретические и экспериментальные исследования по поведению серы и фосфора в сталеплавильной ванне, что позволило в опытно-промышленных условиях провести комплексные исследования по рафинированию стали в ИТП с применением ТШС. Определены термодинамические, кинетические и технологические параметры процесса рафинирования металла с использованием ТШС в ИТП.

2. Сформулированы рекомендации по рафинированию стали 20ГЛ в среднечастотной ИТП вместимостью 6 т с использованием ТШС и при ковшевой обработке с применением РЗМ. Применение предложенной технологии позволило увеличить степень дефосфорации с 10 до 60 % с достижением содержания фосфора менее 0,020...0,017 %, увеличить степень десульфурации с 50 до 90 % с достижением содержания серы менее 0,008...0,004 %, повысить качество готовой продукции и ее механические свойства, улучшить макро- и микроструктуру металла, заменить дорогой чистый лом (0,015 % P, 0,016 % S) на более дешевый (по сравнению с действующей технологией) и увеличить выход годных деталей железнодорожных тележек на 40 %.

3. На основании комплексных полупромышленных исследований разработана и освоена

рациональная технология производства стали 20ГЛ в ИТП и ковшевая обработка с применением РЗМ, обеспечившие уникальное сочетание служебных свойств деталей железнодорожных тележек. Работа выполнена по согласованию с литейно-механическим заводом (г. Ташкент, Узбекистан). Результаты исследования положены в основу измененной технологии производства стали 20ГЛ в ИТП, что позволило значительно повысить эксплуатационные свойства боковых рам (соответствующие Акты прилагаются).

**Апробация результатов работы.** Выступление на XIV Международном Конгрессе сталеплавильщиков и производителей металла на тему: «Исследование процессов дефосфорации и десульфурации при выплавке стали 20ГЛ в индукционной тигельной печи». Электросталь: 2016, 17-21 октября.

Выступление на техническом совещании Ташкентского литейно-механического завода. Тема доклада «Исследование процессов дефосфорации и десульфурации при выплавке стали 20ГЛ в индукционной тигельной печи». Август 2016, г. Ташкент.

Студенческая научная конференция 68-ые Дни науки студентов НИТУ «МИСиС» кафедры Металлургии стали и ферросплавов. Тема доклада – «Анализ эффективности работы индукционной печи при разной толщине футеровки тигля». Апрель 2013, г. Москва.

Студенческая научная конференция 69-ые Дни науки студентов НИТУ «МИСиС» кафедры Металлургии стали и ферросплавов. Тема доклада – «Оптимизация конструкции и работы индукционной печи при выплавке стали 20ГЛ в условиях Ташкентского литейно-механического завода». Апрель 2014, г. Москва.

#### **На защиту выносятся:**

1. Теоретический анализ процессов рафинирования металлического расплава с использованием ТШС и РЗМ с целью повышения служебных свойств изделий при выплавке стали в ИТП.

2. Результаты лабораторных исследований процессов рафинирования стали от серы с помощью ТШС и РЗМ. Результаты исследования влияния основных технологических параметров на процесс рафинирования, легирования и модифицирования стали при использовании РЗМ, включая уточнение термодинамических данных по взаимодействию РЗМ с элементами расплава и футеровки.

3. Результаты исследования и совершенствования в полупромышленных условиях режимов рафинирования металла от фосфора и серы при выплавке стали в ИТП вместимостью 6 т, в том числе технические решения по формированию активного шлака в ИТП. Результаты исследования кинетики процесса десульфурации стали 20ГЛ с использованием ТШС в ИТП.

4. Результаты исследования влияния микролегирования РЗМ стали 20ГЛ на ее эксплуатационные свойства.



5. Рекомендации по совершенствованию технологии выплавки стали 20ГЛ.

**Личный вклад автора:** непосредственное участие автора в получении исходных лабораторных и экспериментальных данных, теоретический анализ процессов рафинирования, раскисления и модифицирования расплава с помощью РЗМ и их взаимодействия с футеровкой тигля. Подготовка основных публикаций по работе.

**Достоверность результатов:** подтверждается убедительным массивом экспериментальных данных, позволяющим сделать обоснованные выводы, и применением современных методов химического и металлографического анализа. Для определения содержания элементов в шлаке использовали спектральный атомно-эмиссионный метод с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Состав металла определяли с использованием эмиссионного спектрометра “Poly Spek” фирмы “Agun Technology Ltd”. Газовый анализ проводили методом плавления в атмосфере инертного газа на эксхалографе фирмы “LECO”. Микроструктуру определяли на микроскопе “BXM 41 LED” (OLYMPUS). Температуру металла измеряли термопарой “Heraeus Electro-Nite International N.V.”, Бельгия. Текст диссертации и автореферат проверен на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>).

**Структура диссертационной работы** состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы из 96 наименований. Диссертация изложена на 116 страницах машинописного текста, содержит 32 таблиц, 45 рисунков и 4 приложений.

#### **Список публикаций автора по теме диссертации**

1. Турсунов Н. К., Санокулов Э. А., Семин А.Е. Исследование процесса десульфурации конструкционной стали с использованием твердых шлаковых смесей и РЗМ // Черные металлы. - 2016. №4.- с. 32-37.

2. Турсунов Н. К., Семин А.Е., Санокулов Э. А. Исследование процессов дефосфорации и десульфурации при выплавке стали 20ГЛ в индукционной тигельной печи с дальнейшим обработкой в ковше с использованием РЗМ // Черные металлы. - 2017. №1.- с. 33-40.

3. Турсунов Н. К., Семин А.Е., Санокулов Э. А. Исследование в лабораторных условиях и индукционной тигельной печи вместимостью 6 тонн режимов рафинирования стали 20ГЛ с целью повышения ее качества// Тяжелое машиностроение. - 2017. №1-2.- с. 47-54.

4. Турсунов Н. К., Семин А.Е., Котельников Г. И. Кинетические особенности процесса десульфурации при выплавке стали в индукционной тигельной печи // Черные металлы. - 2017. №5. – с. 23-28.

5. Турсунов Н. К., Семин А.Е., Санокулов Э. А. Исследование процессов дефосфорации и десульфурации при выплавке стали 20ГЛ в индукционной тигельной печи // Сборник трудов XIV международного конгресса сталеплавильщиков. Москва - Электросталь, 2016.- с. -272-276.

## 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Обоснования требований к сталям ответственного назначения, используемым в железнодорожном транспорте

Улучшение эксплуатационных и технологических свойств промышленных изделий, повышение технического уровня и качества выпускаемой продукции является одной из основных задач науки и техники. Непрерывное ужесточение требований к надежности работы элементов конструкций заставляет более подробно анализировать конкретные условия их работы. Большинство деталей в процессе эксплуатации подвергаются циклическим нагрузкам. Поэтому проблема выносливости материалов актуальна и для железнодорожной отрасли.

По данным “Федеральной службы государственной статистики” в 2016 году грузооборот транспорта в России вырос на 1,8 % по сравнению с показателем 2015 года и составил 5,182 трлн т/км. Грузооборот по железнодорожным линиям на территории России с 2000 по 2017 года вырос на 70 % и занимает второе место после трубопроводной перевозки (рисунок 1) [2].

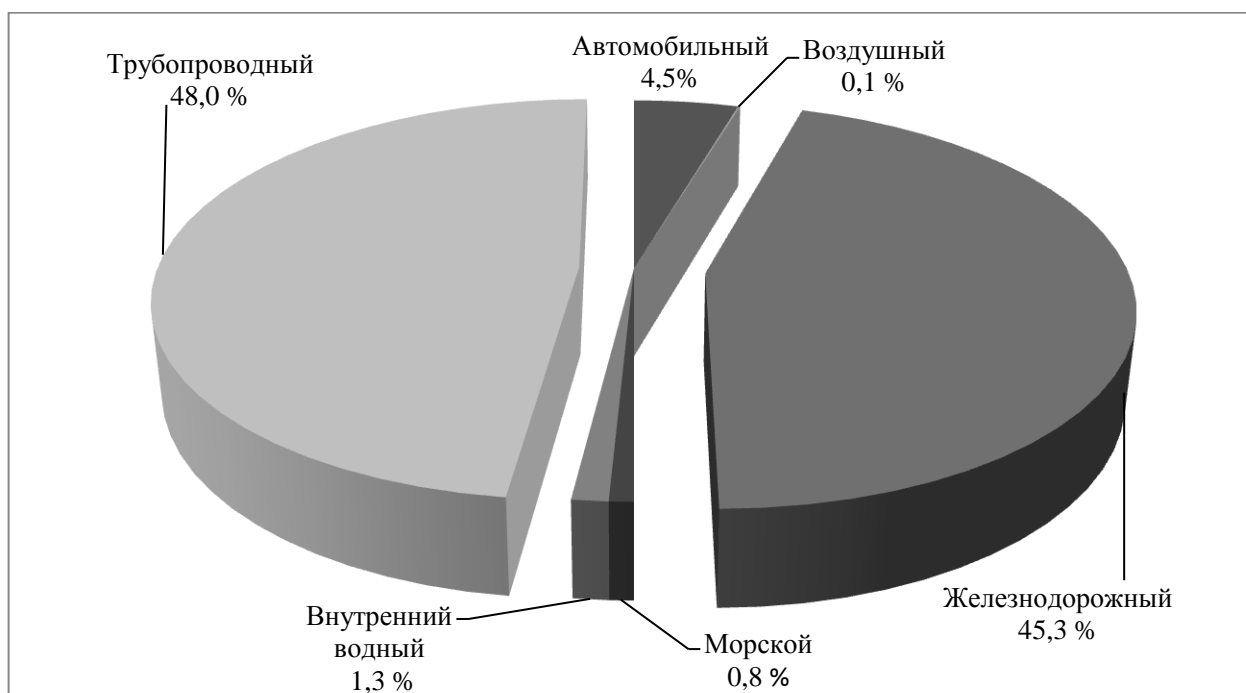


Рисунок 1- Доля грузооборотов по видам транспорта 2016 году

Проблема повышения конкурентоспособности техники сегодня во многом определяется качеством изготовления крупногабаритных литых заготовок для их несущих систем. В процессе формирования служебных свойств отливки участвует множество факторов. Каждый фактор важен по-своему и влияет на качество получаемой отливки.

Основными деталями грузовых вагонов, получаемых методами стального литья, являются боковая рама и надрессорная балка тележки, элементы тягового устройства. Наибольшим нагрузкам в процессе эксплуатации подвержена боковая рама тележки (рисунок 2) - один из основных конструктивных элементов каркаса тележки 18-100 и служит для передачи нагрузки на оси тележки через буксовый узел.

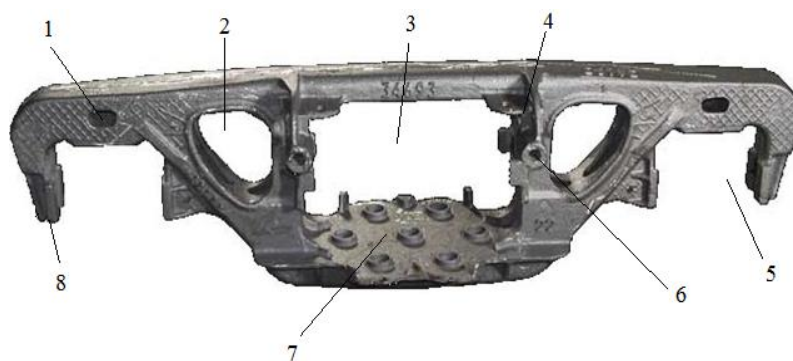


Рисунок 2 – Общий вид детали боковая рама тележки модели 18-100:

1 - технологическое отверстие, 2 - технологический проем, 3 - средний проем (рессорный), 4 - фрикционные планки, 5 - буксовый проем, 6 - прилив для тормозной поверхности, 7 - опорная поверхность для тормозного комплекта, 8 - буксовые направляющие («челюсти»)

При эксплуатации изделий, в том числе рамы, наблюдаются в основном два вида излома - хрупкий и усталостный. Основные факторы, способствующие этим изломам: пониженные механические свойств стали; недостатки технологии выплавки и раскисления стали и несовершенство литейной технологии и разливки стали, приводящие к образованию объемных структурных несовершенств и повышенному количеству неметаллических включений в стали [12].

Наблюдения за работоспособностью боковых рам в эксплуатации показали, что до 85 % всех повреждений приходится на буксовые проемы (зоны 1...3, рисунок 3).

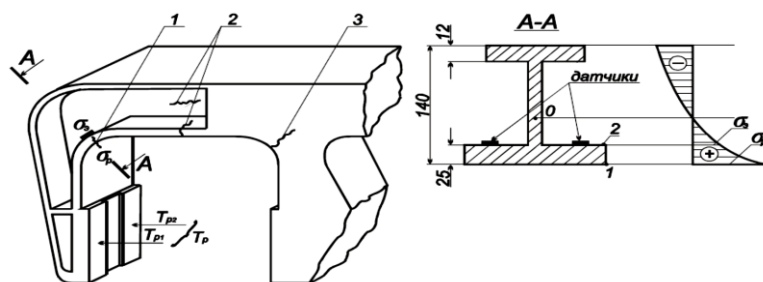


Рисунок 3 - Схема передачи продольной силы на наружную «челюсть» боковой рамы:

0 - нейтральная ось; 1 - 3 - зоны зарождения трещин

При этом характер повреждений по этим зонам – усталостный, но причина возникновения трещин по ним различна. Определяющей причиной возникновения повреждений по зоне 3 является качество литья. При попадании литейных дефектов на поверхность или в предповерхностный слой сечения зоны 3 они становятся очагами зарождения в ней усталостных трещин и разрушения деталей. Литейные дефекты, являясь концентраторами напряжений, увеличивают в зонах 3 боковых рам напряжения выше предела выносливости, ибо основной тон номинальных напряжений в них находится на уровне 0,9 от допускаемых. Как следствие, срок службы боковых рам по зонам 3, при наличии дефектов, колеблется от 2-х до 23 лет в зависимости от вида дефекта, его размеров и глубины залегания от поверхности детали. Следовательно, и ресурс боковых рам по зонам 3 определяется качеством литья по ним, а вероятность разрушения детали в эксплуатации и безопасность движения – качеством диагностики при плановых видах ремонта и своевременностью выбраковки дефектных деталей [12].

Причины излома боковых рам могут быть разными. Например: по причине образования и развития усталостной трещины, внутренние литейные дефекты (усадочные раковины, горячие трещины), термические напряжения, недоливы, волнистость.

Основным предотвращением возникновения излома является регламентирование содержания вредных примесей в металле и соблюдение температурного интервала разливки.

По статистике количество изломов боковых рам за 2001...2016 годы резко увеличено, что, безусловно связано с ростом грузоперевозок. На рисунках 4 и 5 представлена динамика распределения изломы боковых рам по годам и по месяцам.

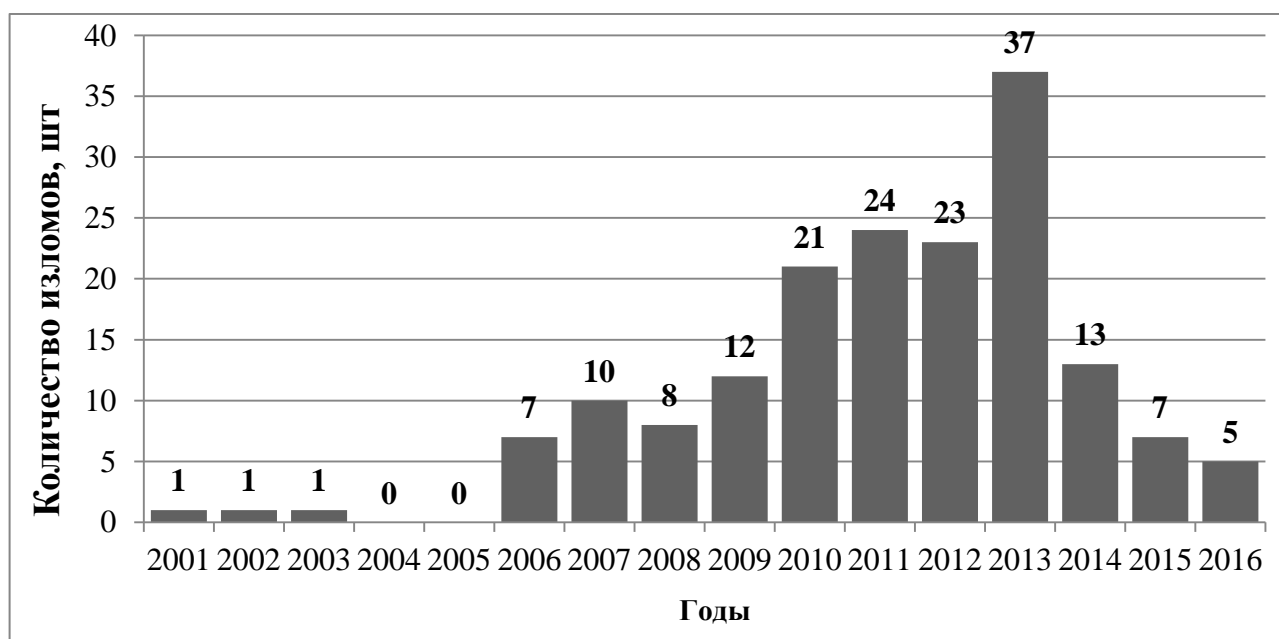


Рисунок 4 – Распределение количества изломов боковых рам по годам с 2001...2016 гг

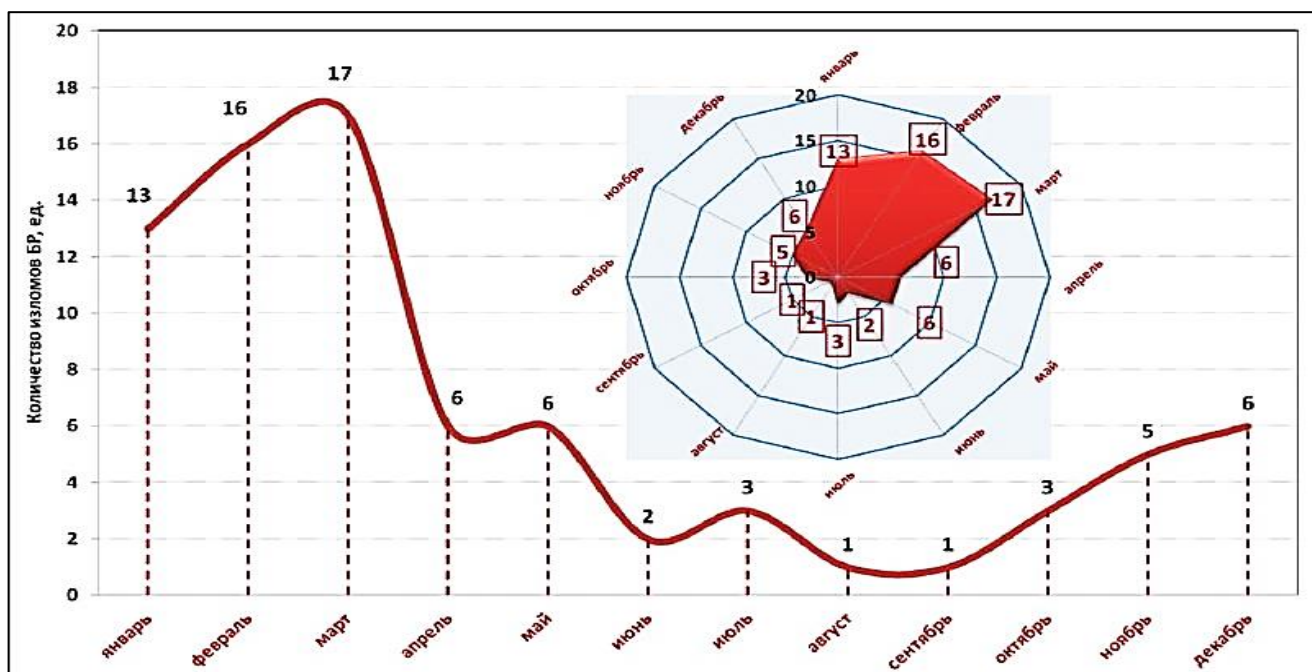


Рисунок 5 – Распределение количество изломов боковых рам по месяцам за 2009...2013 гг

Как видно из рисунков, начиная с 2006 года динамика изломов возросла, и чаще всего боковые рамы подвержены к разрушению с января до апреля (50...70 %)

Изломам подвержены, как правило, боковые рамы тележек и надрессорные балки - наиболее ответственные детали грузовых вагонов. Но большинство изломов приходится на боковую раму. В процессе эксплуатации они воспринимают статические и динамические вертикальные нагрузки – от веса вагона, от ударов при прохождении вагоном неровностей пути. Кроме того, испытывают продольные нагрузки от усилия тяги при неравномерном движении состава, усилия при соударении вагонов, а также испытывают воздействие крутящего момента при вписывании вагонов в кривые. При этом основная часть динамических вертикальных нагрузок носит циклический характер, и усталостная прочность боковых рам (способность длительно противостоять воздействию циклических нагрузений) является основной характеристикой их эксплуатационной надежности, т.е. напрямую влияет на безопасность движения [13].

Несмотря на изменения конструкции и технологии изготовления боковой рамы с целью устранения либо снижения этого дефекта, рассматриваемая проблема остается не решенной.

Исследовательский центр Тольяттинского государственного университета, изучив несколько боковых рам, пришел к выводу, что уровень механических свойств боковых рам, за исключением ударной вязкости, в большинстве случаев существенно выше заложенных требований по ГОСТу [14].

Как уже сказано, излом боковой рамы стал одной из основных проблем за последние 15 лет. Причиной изломов, возможно, является, сочетание ряда факторов, связанных с химическим

составом, дефектами изготовления типа газовых усадочных раковин, перегрузками боковых рам в процессе эксплуатации, нарушением состояния пути, ошибками осмотрщиков вагонов и т.д. [15].

На данный момент в России созданы сертификаты на выпуск боковых рам пяти основных предприятий. Кроме этого, на рынке представлена продукция крупного вагонного литья других стран, которая сертифицирована в России. По данным ВНИИЖТ 44 % изломов происходит из-за дефектов литья, соответственно - 38 % из-за перегруза, 12 % из-за неудовлетворительного содержания пути, 6% из-за других факторов [16].

Как известно, химический состав стали входит в число основных параметров, определяющих механические свойства изделия, от оптимального сочетания которых зависит эксплуатационная стойкость и надежность деталей. Боковую раму тележки отливают из низколегированной стали 20ГЛ, 20ГФЛ или 20ФТЛ [1]. Модификаций стали для боковой рамы несколько, но составы у них близки. Обычно это 20ГЛ или 20ГФЛ.

Центральной заводской лабораторией Ташкентского литейно-механического завода принято решение по изучению причин излома. Анализ очага боковых рам (рисунок 6) показал, что в большинстве случаев в районе излома повышено содержание фосфора и серы (таблица 1), что привело к повышению хрупкости металла.



Рисунок 6 – Образец для исследования и его структура после травления (x 500)

Таблица 1 – Химический состав основного металла (1) и с места излома (2), % (масс.)

Элемент	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al
1	0,230	0,260	1,345	0,028	0,024	0,141	0,114	0,182	0,022
2	0,234	0,261	1,343	0,036	0,033	0,139	0,109	0,180	0,021

## 1.2 Влияние химического состава на свойства стали

Непрерывно растущие и ужесточённые требования к качеству ответственных литых деталей грузовых вагонов вынуждают производителей обеспечивать более высокие механические и эксплуатационные свойства этих отливок, находя новые перспективные методы воздействия на жидкий металл. Развитие технологий по производству отливок высокого качества позволило существенно повлиять на качество получаемых изделий.

В связи с увеличением доли стали, используемой для работы в северных районах, а также в связи с бурным развитием индустрии Сибири, одним из важных критериев качественного металла является его хладостойкость, т.е. высокая пластичность и вязкость при низких температурах эксплуатации [4].

Как известно, уровень механических свойств стали и ее качество определяет степень загрязненности вредными примесями, а именно: серой, фосфором, кислородом, азотом, водородом и др. При этом наиболее отрицательное влияние оказывают сера и фосфор – через неметаллические включения (сульфиды, фосфиды и др.), приводящие к ослаблению связей на границах зерен. Содержание оксидов не зависит от концентрации серы и фосфора, а определяется операцией конечного раскисления, т.е. остаточным содержанием элемента - раскислителя. Повышение качества металла может быть обеспечено за счет значительного уменьшения растворенных газов и вредных примесей, которые, образуя неметаллические включения или находясь в растворе, способствуют значительному охрупчиванию металлической матрицы [4].

Прочностные показатели стали определяются степенью ее легирования. Характеристики пластичности и вязкости в значительной степени зависят от степени загрязненности металла вредными примесями и дисперсности структурных составляющих металлической матрицы. Отрицательное влияние на пластичность и вязкость стали оказывают сера и фосфор, содержание которых в металле примерно на порядок выше по сравнению с кислородом, азотом или водородом. При этом особенно вредно влияние серы, выделяющейся в процессе кристаллизации как в виде неметаллических включений различной морфологии, так и образующих сегрегации в приграничных участках [3-5].

Из всех элементов, находящихся в стали, сера имеет наибольшую степень ликвации, поэтому даже при относительно низком ее содержании в общем объеме металла в локальных объемах наблюдается значительная сегрегация последней [4].

Размер сульфидных включений определяется временем затвердевания отливки и зависит также от ее массы. Распределение сульфидных включений в объеме отливок примерно равномерное [4].

В литых сталях, раскисленных алюминием, сульфидные включения, выделяясь большей частью по границам первичных кристаллитов, уменьшают их спайность (способность кристаллов раскалываться параллельно определенным сеткам пространственной решетки с образованием разных поверхностей скола) и тем самым обеспечивают снижение показателей пластичности и вязкости литого металла. Поэтому, чем выше концентрация серы в металле, тем в большей степени он загрязнен неметаллическими включениями и тем ниже будут показатели пластических свойств такого металла независимо от того, в литом или деформированном состоянии он будет находиться [4].

По мнению исследователей, в настоящее время конкурентоспособными на мировом рынке могут быть стали с содержанием серы 0,005 % и менее [3].

Сера в литом и деформированном металле снижает пластичность и особенно ударную вязкость при нормальных и низких температурах и повышает чувствительность к хрупкому разрушению [4].

В ряде работ [5] указывается, что значение величины ударной вязкости повышается только в области вязкого разрушения металла. Однако переходная температура, при которой характер разрушения меняется от вязкого к хрупкому, при низком содержании серы, повышается. Влияние серы более ощутимо на высокопрочных сталях, но только при вязком разрушении [4]. При переходе от вязкого к хрупкому разрушению, при малом содержании серы, в разрушении участвуют только цементитные частицы, а не сульфиды.

Сера не оказывает существенного влияния на прочностные свойства стали ( $\sigma_t$ ,  $\sigma_b$ ), но приводит к снижению действительной прочности при нормальных температурах, и существенно снижает свойства литых сталей при высоких температурах. Поэтому снижение содержания серы или нейтрализация ее вредного влияния считают эффективным средством повышения эксплуатационной надежности отливок при высоких температурах [4].

Увеличение концентрации серы приводит к снижению критической температуры хрупкости, при оценке последней не по доле волокна в изломе, а по величине ударной вязкости, принятой за критерий хладноломкости [5].

Помимо снижения ударной вязкости и хладноломкости, сера увеличивает склонность металла к образованию трещин при сварке за счет образования дисперсных пленочных выделений сульфидов в зоне сварного шва [5]. В связи с этим приобретает особое значение вопрос повышения чистоты котельных, трубных, листовых и литых сталей, подвергающихся в дальнейших технологических переделах сварке. Наряду с этим имеются работы, в которых указывается, что в некоторых случаях, когда приходится иметь дело с большими сечениями, особенно при сварке, стали с низким содержанием серы ( $< 0,010$  %) оказываются более чувствительны к образованию флокенов.



Особое место в проблеме использования и получения низкосернистой стали занимает вопрос ее обрабатываемости. Поэтому в последнее время проведен ряд исследований, направленных на улучшение обрабатываемости низкосернистой стали [4].

Теоретический и практический интерес представляют количественные зависимости между содержанием серы и показателями физико-механических свойств литой стали. Основная масса исследований по влиянию серы проведена на деформированном металле, включая и последние данные по стали с предельно низкими содержаниями серы (0,005...0,002 %) [4].

Применительно к литому металлу данных значительно меньше, поэтому вопрос о влиянии низких содержаний серы нуждается в дальнейших исследованиях. Недостаточно убедительным является объяснение многих авторов относительно отрицательного влияния серы за счет роста загрязненности металла только неметаллическими включениями. Особенно это относится к низкосернистому металлу, когда увеличение концентрации серы на несколько тысячных долей процента приводит к значительному снижению вязкости, а загрязненность неметаллическими включениями при этом изменяется незначительно.

Фосфор, как и сера, относится к вредным примесям, наиболее сильно влияющим на свойства стали. Фосфор занимает второе место по степени ликвации после серы.

По данным Э.Гудремона, в основе вредного влияния фосфора лежат два его основных свойства:

1) значительное расширение области ликвидус - солидус, приводящее к развитию процессов первичной ликвации, а также значительное сужение  $\gamma$ -области, что облегчает развитию сегрегации и в твердом состоянии;

2) относительно малая скорость диффузии фосфора в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -растворах, вследствие чего образовавшаяся сегрегация плохо рассасывается.

В связи с тем, что растворимость фосфора в  $\alpha$ -железе при комнатных температурах превышает фактические концентрации в конструкционных углеродистых и легированных сталях, а серы - значительно ниже (0,003 %) фактических концентраций, то и механизм влияния этих элементов на комплекс свойств стали будет различен.

Фосфор оказывает влияние путем изменения свойств металлической матрицы, а сера за счет загрязнения металла сульфидной фазой, значительно отличающейся по свойствам от металлической матрицы и нарушающей ее сплошность. Охрупчивающее влияние фосфора возрастает под действием третьих элементов. Углерод и марганец вытесняют фосфор из раствора на границы зерен, что существенно ослабляет межкристаллитные связи и приводит к снижению пластичности и вязкости. В большинстве работ фосфор рассматривается как вредный элемент, снижающий пластичность и вязкость литых и деформированных сталей [4]. Имеются работы, в которых фосфор рассматривается как легирующий элемент, повышающий

прочностные показатели низкоуглеродистой строительной стали и мало влияющий на снижение ее пластичности и вязкости.

На рисунке 7 представлено влияние содержания фосфора на механические свойства стали 20ГЛ.

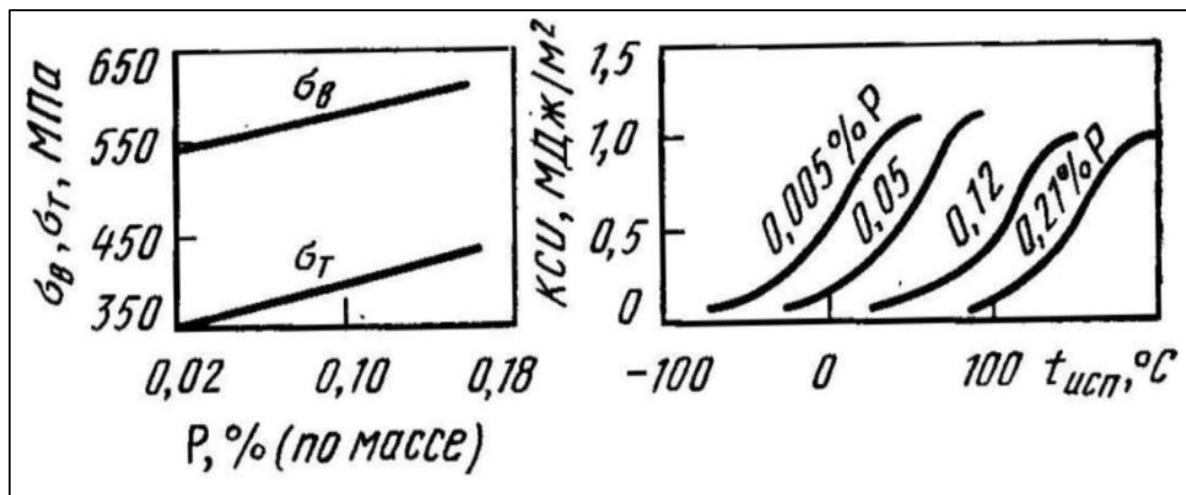


Рисунок 7 – Влияние содержания фосфора на механические свойства стали 20ГЛ [17]

Несмотря на то, что содержание фосфора в стали обычно не превышает 0,04 %, он увеличивает предел текучести феррита на 20...30 МПа. В то же время увеличение содержания фосфора в пределах сотых долей может вызвать повышение порога хладноломкости на несколько десятков градусов (20...25 °С) благодаря сильному уменьшению работы распространения трещины.

Анализ данных по влиянию фосфора показывает, что они неоднозначны и этот вопрос требует дальнейшего изучения для создания более четких представлений о роли и влиянии фосфора в формировании свойств литых сталей.

Вредное влияние серы на пластичность и вязкость стали довольно полно изучено. Данные же о том, что в большей степени влияет на охрупчивание стали при низких температурах практически отсутствуют. Этим вопросом стали заниматься только в последнее время.

В работе [4], исследовали влияние содержания серы и фосфора на механические свойства и хладостойкость стали марки 20ГЛ (0,22 % С, 1,45 % Мп и 0,30 % Si). Плавки проводили в промышленных индукционных печах на чистой шихте (сера и фосфор менее 0,005 %) с последующими фракционными вводами серы и фосфора в заливочные ковши. Испытание механических свойств опытного металла проводили после нормализации и высокого отпуска (таблица 2 и рисунок 8).

Таблица 2 – Механические свойства стали 20ГЛ при разном содержании серы и фосфора

Массовая доля, %			Механические свойства							
S	P	[Al]	$\sigma_T$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %	KCU, кДж/м <sup>2</sup> , при t, °C			
							+20	-20	-40	-60
0,003	0,005	0,048	410	620	26,8	75,2	2310	1740	1530	1450
0,009	0,005	0,049	420	613	24,9	70,0	1670	1500	1360	1200
0,021	0,005	0,058	427	600	24,1	60,0	1120	700	460	400
0,035	0,005	0,052	430	600	24,2	48,1	770	670	700	560
0,005	0,020	0,040	430	623	25,4	66,0	1840	1650	1280	970
0,005	0,035	0,048	450	630	24,8	64,0	1350	1160	860	650

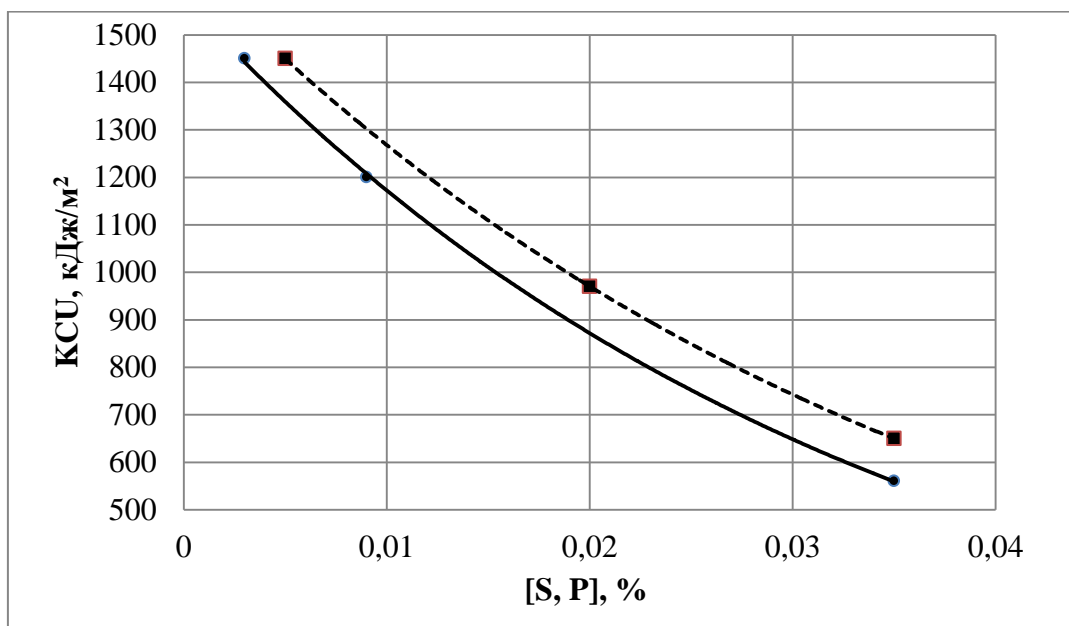


Рисунок 8 – Влияние серы (сплошные линии) и фосфора (пунктирные линии) на ударную вязкость стали 20ГЛ (нормализация, высокий отпуск) при температуре -60°C

Приведенные данные показывают, что увеличение содержания серы и фосфора (от 0,003 до 0,035 %) оказывает отрицательное влияние в основном на пластичность и вязкость металла. Прочностные показатели стали 20ГЛ ( $\sigma_T$  и  $\sigma_B$ ) при изменении серы и фосфора в исследуемых пределах практически остаются без изменения. Результаты исследований показывают высокую целесообразность снижения содержания серы в металле до 0,003...0,005, так как при достижении малых концентрациях (менее 0,01 %) в наибольшей степени возрастает ударная вязкость стали. При этом особенно эффективно положительное влияние низких содержаний серы на хладостойкость стали. При -60 °C сталь обладает ударной вязкостью, в несколько раз превышающей требования ГОСТ для положительных температур.

Этими же исследователями на электронном микроскопе изучено влияние отмеченных примесей на характер излома ударных образцов, испытанных при положительных и отрицательных температурах (таблица 3).

Таблица 3 – Влияние серы на загрязненность НВ и долю серы, связанной во включения ( $S_{\text{вк}}$ )

Масс. доля, %		Включения						Массовая доля серы, %	
[S] <sub>общ</sub>	[P]	объемная доля, %			индекс загрязненности, x10 <sup>3</sup>				
		всего	оксиды	сульфиды	общий	оксиды	сульфиды		
0,005	0,005	0,0185	0,0100	0,0075	1,08	0,820	0,260	0,001	0,004
0,021	0,005	0,0450	0,0184	0,0266	2,75	0,805	1,945	0,006	0,015
0,035	0,005	0,0724	0,0234	0,0490	4,21	0,790	3,420	0,013	0,022
0,005	0,035	0,0132	0,0112	0,0020	1,09	0,818	0,272	0,001	0,004

Из приведенных данных видно, что увеличение содержания серы приводит к увеличению загрязненности стали 20ГЛ неметаллическими включениями, в основном, сульфидами.

В работах Сарамутина В.И., Бидуля П.Н. [4] указывается, что только часть серы в литой стали при кристаллизации выделяется в виде включений, наблюдаемых в оптические и электронные микроскопы. Часть серы остается в растворе в связи с высокой растворимостью в  $\delta$ -железе, интенсивным затвердеванием расплава и концентрируется в феррите в приграничных участках первичных аустенитных зерен. Большой радиус атома серы (0,104 нм) по сравнению с атомом железа создает напряженное состояние в решетке железа, приводя к потере пластичности и росту прочности.

В работе Бялика Г.А. исследовано влияние химического состава и конечного раскисления на коэффициент распределения серы между неметаллическими включениями и твердым раствором. В этой же работе показано, что от общего содержания неметаллических включений, находящихся в стали, только 5 % (объемные доли) составляют включения, не фиксируемые оптическим микроскопом.

Данные, приведенные в работе [4], показывают, что увеличение концентрации серы в железе с 0,0003 до 0,003 % не приводит к образованию неметаллических включений, но обуславливает резкое падение ударной вязкости и рост критической температуры хрупкости (рисунок 9).

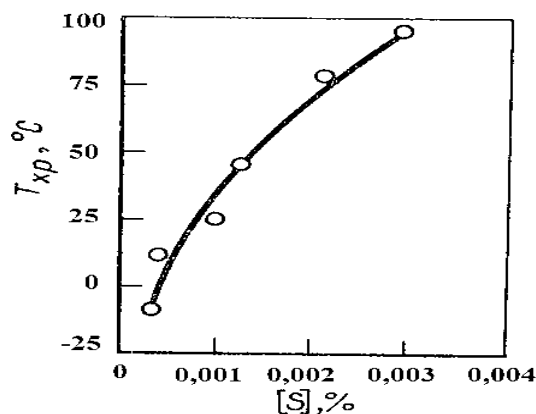


Рисунок 9 – Влияние серы на критическую температуру хрупкости чистого железа

Авторы работ подчеркивают, что в реальных сталях охрупчивающее действие малых количеств растворенной серы смещается в присутствии других элементов.

Определить вклад каждой из форм существования серы в металле на уменьшение показателей пластичности и вязкости стали не представляется возможным, но несомненно, что столь значительные концентрации растворенной в металле серы должны оказывать существенное влияние на показатели пластичности и вязкости. Уменьшение этого влияния является важным резервом улучшения качества литых сталей.

Ударная вязкость стали является интегральным показателем способности стали сопротивляться действию динамических нагрузок, и складывается из двух величин - работы зарождения и распространения трещин. В связи с тем, что в реальных металлах, и особенно литых сталях, всегда имеются макро- и микродефекты, представляющие уже готовые микротрещины, важное значение для характеристики качества стали представляет способность стали сопротивляться распространению трещин.

На стали 20ГЛ (0,22 % С; 1,4 % Мn; 0,23 % Si; 0,003...0,035 % S и 0,005...0,035 % Р) было исследовано влияние возрастающих присадок серы и фосфора на составляющие ударной вязкости при температуре 20 °С после нормализации и высокого отпуска. Результаты исследований показывают, что увеличение содержания серы и фосфора приводит к снижению в основном работы распространения трещины. Работа зарождения трещины с увеличением содержания серы и фосфора изменяется незначительно (рисунок 10).

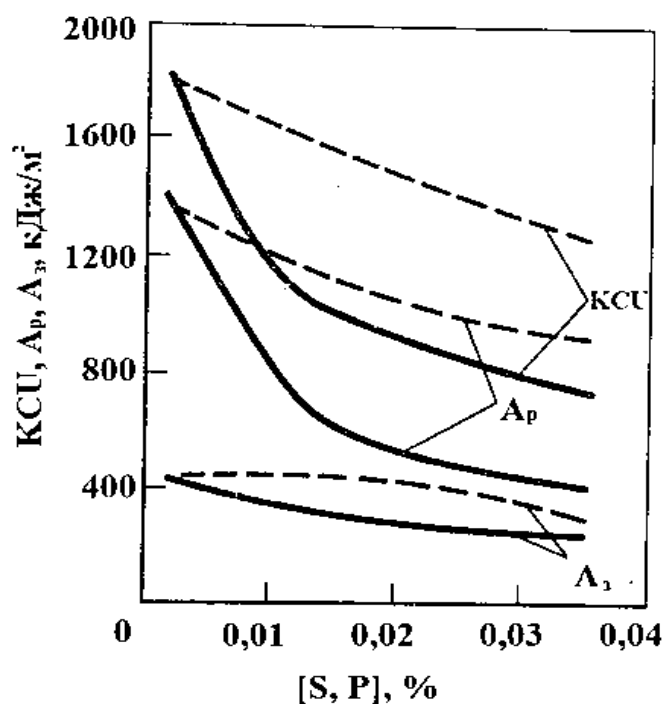


Рисунок 10 – Влияние серы (сплошные линии) и фосфора (штриховые линии) на составляющие ударной вязкости стали 20ГЛ

Сравнение составляющих ударной вязкости при различных содержаниях серы и фосфора показывает, что увеличение содержания серы приводит к более резкому снижению работы распространения трещины, нежели такое же увеличение содержания фосфора. При этом разность между величинами с увеличением содержания серы и фосфора возрастает. Более низкие значения работы распространения трещин при примерно равных значениях работы зарождения трещин и, как следствие, более низкие значения ударной вязкости стали с определенным содержанием серы по сравнению с аналогичными показателями стали с таким же количеством фосфора, можно объяснить вкладом неметаллических включений дополнительно к растворенной сере.

Данные, приведенные в работе [4], показывают, что наиболее заметное влияние на ударную вязкость стали 20ГЛ оказывает содержание алюминия и азота. Повышение количества азота в стали сопровождается ростом KCV, а высокие значения ударной вязкости (более 200 кДж/м<sup>2</sup>) получены лишь при содержании азота 0,015%. Вместе с тем встречаются случаи, когда при относительно высоком содержании азота металл характеризуется низким уровнем KCV. По мнению авторов, это объясняется участием дисперсных (менее 1 мкм) частиц преимущественно нитрида алюминия в стабилизации зеренной структуры при термообработке литых изделий.

На самом деле влияние азота на уровень ударной вязкости значительно сложнее. Оно проявляется и через упрочнение твердого раствора азотом, и через влияние нитридных частиц на зеренную структуру (причем, лишь частицы определенных размеров являются ингибиторными, т.е. тормозящими рост зерен) и т.д.

### **1.3 Современное состояние и перспективы процессов рафинирования металла от фосфора и серы**

Как известно, роль шлака является определяющим фактором в процессе производства стали. Удаление из металла вредных примесей, таких как сера и фосфор, заключается в переводе их в шлак и создании условий, препятствующих их обратному переходу из шлака в металл. Изменяя состав, количество и температуру шлака, можно весьма значимо влиять на процессы рафинирования металла от вышеуказанных примесей. Поэтому получение шлака необходимого состава, обладающего соответствующими физическими свойствами, является одной из важных задач при выплавке металла.

Важнейшими физическими свойствами шлаков являются вязкость, плотность, электропроводность и поверхностное натяжение. Вязкость шлака оказывает существенное влияние на скорость массообмена в металлической ванне и поэтому связана с показателями всего процесса [18]. При температуре 1873 К вязкость электросталеплавильных шлаков

находится в пределах 0,01...0,06 Па·с (вязкость стали 0,025 Па·с). Вязкость в значительной степени зависит от температуры.

Плотность шлаков при 1873 К составляет 2000...3500 кг/м<sup>3</sup>. Повышенную плотность имеют железистые и марганцовистые шлаки. При одних и тех же условиях плотность основных шлаков выше, чем кислых. С повышением температуры плотность расплавленных шлаков уменьшается примерно на 200 кг/м<sup>3</sup> на каждые 100 К в пределах 1800...2000 К [18].

Электропроводность шлаков зависит от их состава и составляет 0,7...4,0 1/(Ом·м) при 1873 К. Более электропроводны основные шлаки. Электропроводность шлака увеличивают добавки щелочноземельных металлов и галогенидов, в частности, плавикового шпата. Электрическая проводимость, как и жидкоподвижность, экспоненциально увеличивается при повышении температуры [18].

Шлаки непосредственно контактируют с металлом и выполняют важные технологические функции, связанные с рафинированием стали. Одной из таких функций шлака является поглощение (сорбция) фосфора, серы, и некоторых других элементов. Сорбционная способность шлака по отношению к примесям определяется его составом, температурой и раскисленностью системы “металл – шлак”. Для удаления каждой примеси требуются определенные условия. Например, удаление серы полнее протекает в раскисленной системе, фосфора - в окислительных условиях.

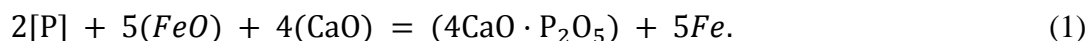
Высокоосновные шлаки обладают хорошей сорбционной способностью по отношению к примесям, жидкоподвижностью, газопроницаемостью, способствуют стабилизации горения электрических дуг в электропечах. Они имеют короткий температурный интервал перехода из жидкоподвижного в твердое состояние. При тех же условиях кислые шлаки более вязкие, обладают хорошими изолирующими свойствами, большим интервалом перехода от жидкого к твердому состоянию. Важной характеристикой шлака является величина “окисленности”, характеризующая способность шлака окислять металл и его примеси. Обычно мерой окисленности служит либо содержание в шлаке FeO, либо суммы FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, либо железа.

Для разжижения основных шлаков, как правило, используют добавки боксита (составляющие Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), плавиковый шпат (CaF<sub>2</sub>), бой шамотного кирпича (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), в некоторых случаях песка (SiO<sub>2</sub>). Для “сгущения” основных шлаков используют добавки извести (CaO), иногда - периклаза (MgO).

Кислые шлаки, наоборот, разжижают добавками извести, а сгущают - добавками песка (SiO<sub>2</sub>).

Снижение содержания фосфора в металле достигают путем его окисления и перевода в шлак. Компонентом шлака для понижения активности продуктов реакции и образующим с оксидом фосфора (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) прочные фосфаты является известь (CaO). Поэтому дефосфорация

стали в печах проводят с высоким содержанием CaO в шлаке. Уравнение реакции дефосфорации чаще записывают в виде [19-24]:



Экспериментальные данные о равновесии реакции, полученные Уинклером и Чипманом [23], имеют вид:

$$\lg K = \lg \frac{x_{(4 \cdot CaO \cdot P_2O_5)}}{[P]^2} = \frac{40067}{T} - 15,06. \quad (2)$$

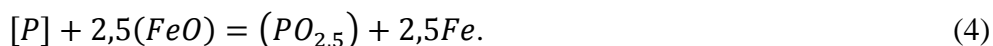
где  $x_{(CaO')}$  представляет мольную долю “свободной” CaO (не связанную в соединения с кислотными оксидами):  $x_{(CaO')} = x_{(CaO)} - 2x_{(SiO_2)} - 4x_{(P_2O_5)} - 2x_{(Al_2O_3)}$ .

Анализ влияния температуры на константу равновесия реакции показывает, что с увеличением температуры константа уменьшается, следовательно, процесс дефосфорации протекает хуже (значение энтальпии реакции ( $\Delta H$ ) равно -76600 Дж/моль, т.е. реакция идет с выделением тепла).

Коэффициент распределения фосфора может быть представлен выражением (3):

$$L_P = \frac{x_{(4 \cdot CaO \cdot P_2O_5)}}{[P]^2} = K \cdot f_{[P]}^2 \cdot X_{(FeO)}^5 \cdot x_{(CaO')}^4. \quad (3)$$

Многие авторы [20, 21, 23, 25] записывают уравнение дефосфорации по упрощенной реакции окисления фосфора (4):



Выражение логарифма константы равновесия согласно [22] имеет вид:

$$\lg K = \lg \frac{x_{PO_{2,5}} \cdot \gamma_{PO_{2,5}}}{x_{FeO}^{2,5} \cdot \gamma_{FeO}^{2,5} \cdot [P] \cdot f_P} = \frac{1120}{T} - 1,385. \quad (5)$$

После преобразования (5) получена формула для равновесного коэффициента распределения фосфора:

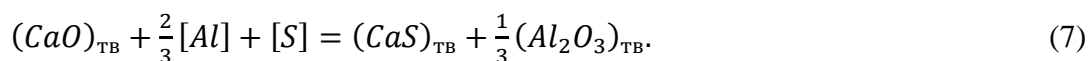


$$L_P = \frac{(\%P)}{[\%P]} = \frac{31 \cdot K \cdot f_P \cdot x_{FeO}^{2.5} \cdot \gamma_{FeO}^{2.5} \cdot \sum n}{\gamma_{PO_{2,5}}} \quad (6)$$

Из приведенных реакций (1) и (3) видно, что для повышения полноты протекания процесса дефосфорации необходимо иметь повышенное содержание оксидов железа и кальция в шлаке. Помимо основности шлака и его окисленности авторы [23] считают необходимо обеспечить определенные соотношения между оксидами кальция и железа в шлаке и рекомендуемое отношение  $(CaO)/(FeO)$  в пределах от 2 до 4.

Требования по избытку основных оксидов в шлаке делает дефосфорацию металла возможной лишь при обработке расплава в основных агрегатах при активном взаимодействии двух фаз – металл и шлак, причем это может быть осуществлено как в плавильном агрегате, так и в ковше, в том числе специальными шлаковыми смесями, отвечающими вышеперечисленным требованиям. Весьма важна правильная количественная оценка таких технологических параметров, как температура процесса, содержание оксида кальция в шлаке, основность и окисленность шлака, кратность шлака.

Снижения содержания серы в металле можно добиться за счет перевода ее в шлак. Процесс десульфурации с использованием ТШС и алюминия можно описать уравнением реакции (7) [26]:



Константа равновесия реакции (7) с учетом активностей компонентов в шлаке и металле имеет вид (8):

$$K = (a_{(CaS)} \cdot a_{(Al_2O_3)}^{\frac{1}{3}}) / (a_{(CaO)} \cdot a_{[Al]}^{\frac{2}{3}} \cdot a_{[S]}). \quad (8)$$

Из представленных выражений видно, что более полной десульфурации по рассмотренной схеме способствует высокая активность оксида кальция в шлаке и алюминия в металле, а также пониженная активность сульфида  $(CaS)$  и оксида  $(Al_2O_3)$  в шлаке.

Удаление серы из металлического расплава происходит за счет распределения ее между металлом и шлаком. Важнейшим параметром этого процесса является коэффициент распределения серы ( $L_S$ ) между шлаком и металлом. Чем больше коэффициент распределения, тем большее количество серы может перейти в шлак.

При экспериментальном изучении распределения серы между железом и шлаками

системы  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  для коэффициента распределения серы  $L_S$  получено полуэмпирическое уравнение (9) [22, 27]:

$$\lg L_S = -2,78 + 0,86 \frac{(\% \text{CaO}) + 0,05(\% \text{MgO})}{(\% \text{SiO}_2) + 0,6(\% \text{Al}_2\text{O}_3)} - \lg(f_O \cdot [O]) + \lg f_S. \quad (9)$$

Для определения технологических параметров процесса десульфурации и дефосфорации в качестве основных уравнений применяют балансовое уравнение (10) и выражения, характеризующие коэффициенты распределения серы и фосфора между шлаком и металлом (11), одна из форм их записи имеет вид [27]:

$$Q_M^H \cdot [Z]_H + Q_{\text{шл}}^H \cdot (Z)_H = Q_M^K \cdot [Z]_K + Q_{\text{шл}}^K \cdot (Z)_K; \quad (10)$$

$$L_K = \frac{(Z)_K}{[Z]_K}, \quad (11)$$

где  $Z$ - содержание серы и фосфора, %.

По данной методике можно рассчитать, например, как количество шлака, так и расход твердой шлаковой смеси для рафинирования вредных примесей и в печи и вне печи, необходимую окисленность системы, температуру процесса и другие технологические параметры.

#### **1.4 Проблема рафинирования металла и технические решения по формированию активного шлака в ИТП**

В ИТП важную роль играют защитные (покровные) свойства шлака. Проницаемость шлаков по отношению к компонентам атмосферы - кислороду, азоту и водороду в значительной мере определяет газонасыщенность металла и развитие процессов окисления. Процессы массопереноса связаны с диффузионной подвижностью примесей, вязкостью шлака, его составом. С учетом специфики конкретных процессов шлаки могут выполнять и некоторые другие функции - поддержание заданного теплового режима в печи.

Обычно шлаки в ИТП с основной футеровкой не выполняют таких функций, как окисление, восстановление, десульфурация и дефосфорация. В процессе плавки металла шлаки в печи образуются в результате окисления компонентов шихты и футеровочных материалов тигля. Эти шлаки обычно удаляют в конце расплавления и наводят “свежие” из боя стекла и

кварцевого песка для кислых печей и из извести и плавикового шпата для печей с основной футеровкой. Основное назначение этих шлаков защитить жидкий металл от взаимодействия с атмосферой и уменьшить потери энергии, излучаемой поверхностью зеркала металла. Значительные потери энергии через поверхность шлака приводят к низкой текучести и большим перепадам температур по высоте (до 1200 К).

Шлаки, как рафинирующий материал, в процессе выплавки металла в ИТП до настоящего времени не нашли широкого применения в металлургической практике. Это обусловлено, прежде всего, низкой реакционной способностью шлаков, разогрев которых происходит только за счет теплопередачи в зоне контакта с поверхностью металла, малой величиной поверхности контакта “металл – шлак”, охлаждением шлаков футеровкой тигля. На основании чего часто делают заключение о недостаточной рафинирующей способности шлаков в ИТП, и соответственно предъявляют повышенное требование к металлошихте, по содержанию таких элементов как фосфор и сера. Рафинирование металлов в ИТП по традиционным схемам практически отсутствует.

Электромагнитные усилия и вызванная ими электродинамическая циркуляция металла деформируют поверхность ванны, которая приобретает выпуклый мениск высотой  $\Delta h_m$  (рисунок 11). Вследствие этого шлак, покрывающий поверхность металла, стекает к стене тигля, и вследствие чего приходится давать больше шлакообразующих смесей.

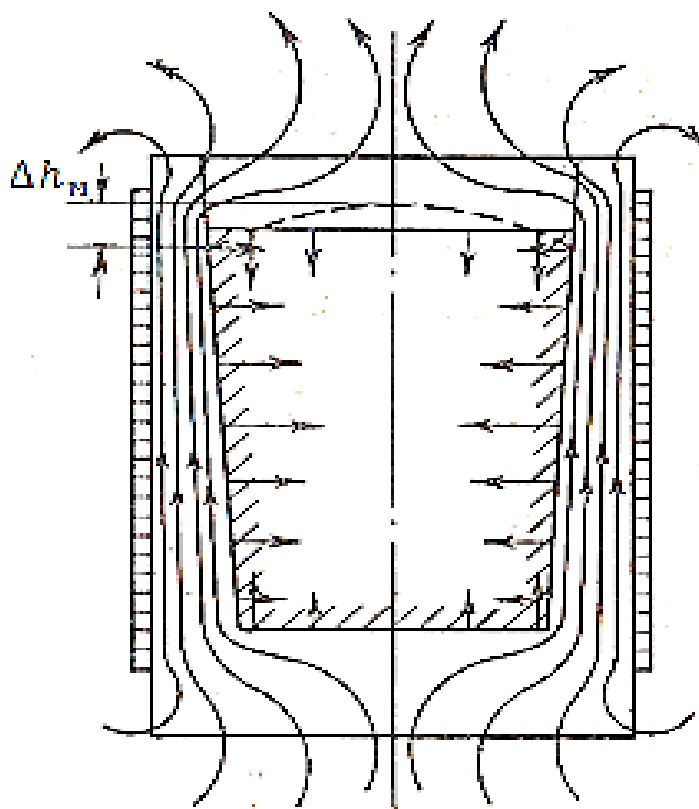


Рисунок 11 –Магнитное поле, электромагнитные силы в тигле ИТП

Шлак, скапливающийся у стены тигля и химически взаимодействующий с футеровкой, разъедает ее на большем протяжении, чем при плоской поверхности металла. Кроме того, при циркуляции металла происходит увеличение экзогенных частиц шлака и продуктов разрушения футеровки тигля в объеме металла. Электромагнитные силы в металлическом цилиндре, помещенном в цилиндрический индуктор, направлены радиально к оси цилиндра (по направлению потока энергии), причем максимальное давление создается этими силами на оси цилиндра.

Под действием электромагнитных сил форма поверхности металла имеет вид, представленный на рисунке 12. Чем выше высота мениска, тем менее рафинирующая способность шлака из-за выше названных причин.

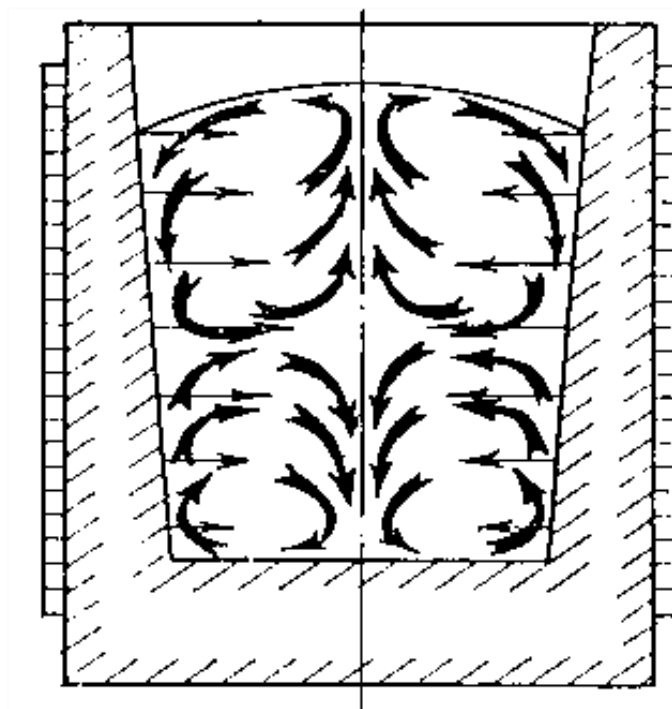


Рисунок 12 – Двухконтурная электродинамическая циркуляция металла в тигле ИТП

Обычно высоту мениска ограничивают 15 % от высоты металла в тигле [28].

Ряд исследователей считают, что шлак при индукционной плавке может участвовать в процессе рафинирования металла, но при определенных условиях. Ниже описаны некоторые приемы, позволяющие повысить активность шлака.

Способ снижения высоты мениска. Наиболее распространенный способ уменьшения высоты мениска  $\Delta h_m$  основан на уменьшении напряженности магнитного поля в верхней части ванны ИТП, в результате чего циркуляция вблизи зеркала ванны ослабляется и подавляется ферростатическим давлением (рисунок 13).

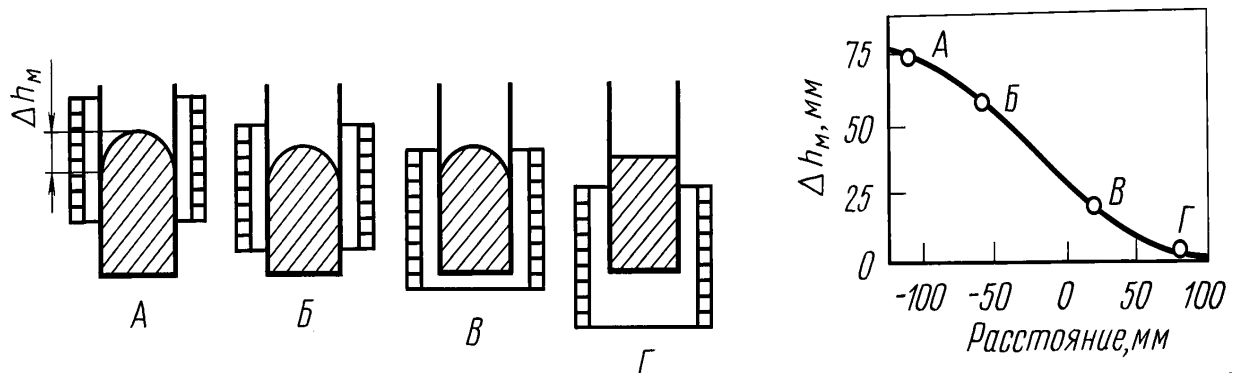


Рисунок 13 - Зависимость высоты мениска  $\Delta h_m$  от расстояния между центрами металла и индуктора при разном их взаимном расположении (позиции. А, Б, В и Г).

[по данным Ф. Нортрупа (F.P. Northrup, 1931 г., USA)]

Однако, несимметричное расположение индуктора относительно металла уменьшает теплогенерацию в верхней части тигля и затрудняет плавление металлошихты (отдельные куски шихты свариваются в сплошной «мост», препятствующий сходу холодной шихты в зону плавления). Поэтому целесообразно регулировать электродинамическую циркуляцию по ходу плавки, применяя либо механическое понижение уровня индуктора поднятием тигля или опусканием индуктора, либо электрическое понижение уровня индуктора путем отключения верхних витков (рисунок 14).

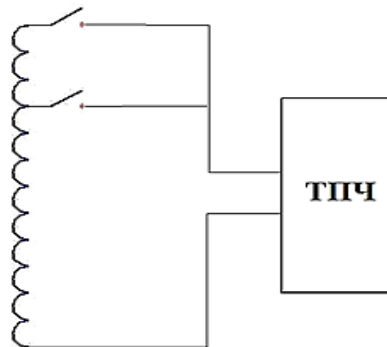


Рисунок 14– Электрическое понижение уровня мениска (ТПЧ - тиристорный преобразователь частоты)

Удаление вредных примесей методом окисления. Окисление углерода, удаление фосфора и серы в ИТП с основной футеровкой могут быть проведены с большой скоростью. Казалось бы, что форма ванны в виде тигля должна затруднять проведение операции очищения ванны от примесей, из-за малой поверхности соприкосновения металла со шлаком. В реальности интенсивная циркуляция металла вполне компенсирует этот недостаток.

Диффузионные процессы в ИТП проходят быстрее, продукты реакции интенсивно выносятся на поверхность и удаляются, т.е. реакции могут протекать достаточно полно.

Удалить вредные примеси из жидкой ванны в ИТП с основной футеровкой можно было бы в течение нескольких минут, но практически это трудно осуществить, так как большое количество оксида железа вызовет слишком энергичное кипение ванны и выплескивание из печи металла и шлака. Исходя из этого, железорудный концентрат присаживают небольшими порциями, каждый раз после успокоения ванны. Кроме железорудного концентрата, расходуемого обычно в количестве 3...5% от массы металлической шихты, присаживают также примерно 2 % извести и 0,2% плавикового шпата, необходимого для повышения жидкотекучести шлака. Чем ниже вязкость шлака, тем энергичнее идет процесс удаления фосфора. Такой шлак весьма успешно воздействует на жидкую металлическую ванну и за 15 мин позволяет снизить в ней содержание углерода на 70...80%, фосфора — на 50...60% [29]. Наряду с этим выгорают также кремний на 40...50% и часть марганца. Процесс выгорания примесей может быть еще интенсивнее, если поверхность шлака защитить от охлаждения, закрыв тигель сводом, изготовленным из теплоизоляционных кирпичей, или прогревая шлак.

На рисунке 15 показана схема ИТП, предназначенная для рафинирования стали от фосфора путем ввода газообразного кислорода и подогрева шлака плазматроном, установленным в своде печи [30].

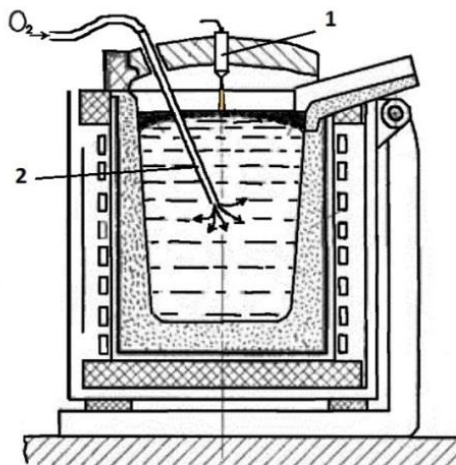


Рисунок 15 – Схема модернизированной ИТП: 1 - плазматрон; 2 – футерованная труба

В период рафинирования металла включение плазматрона позволяет нагревать шлак, увеличивая его реакционную способность, что невозможно в ИТП.

А. М. Самарин [29] приводит изменение содержания углерода и фосфора в процессе выплавки стали, проведенной с окислением в ИСТ-0,3, мощностью 100 кВт и частотой тока 500 Гц. При применении шлака, состоящего из 51,8 % CaO и 12,9 % SiO<sub>2</sub>, содержание фосфора за 15

мин было снижено с 0,130 до 0,020 %. В процессе плавки тигель был прикрыт сводом из теплоизоляционного кирпича, предохранявшим шлак от охлаждения.

В процессе другой опытной плавки, после выдержки расплавленного металла под окислительным шлаком в течение 20 мин, содержание углерода понизилось с 2,7 до 1,7 %, а в последующие 35 мин – до 0,14 %. Таким образом, скорость окисления углерода составила 3 % в час. В ДСП эта скорость в 5 раз меньше.

Более быстрое и эффективное окисление примесей может быть достигнуто в ИТП с основной футеровкой, если вдувать воздух на поверхность ванны. В этом случае удастся почти полностью удалить из ванны кремний и марганец, а содержание углерода и фосфора довести до 0,02 %. Метод вдувания воздуха по сравнению с окислением рудой эффективнее повышает скорость и степень выгорания примесей. Разъедание стены тигля при этом также уменьшается. Для уменьшения разъедания стенки тигля при основной футеровке рекомендуется добавлять в шлак 15...20 % периклаза от массы шлака. Шлак при этом не теряет своей жидкотекучести. Естественно, чем больше площадь соприкосновения металла со шлаком, чем выше температура шлака и чем меньше глубина ванны, тем выше скорость очищения металла от примесей, следовательно, выше механические свойства получаемого изделия.

Введение легкоокисляющихся легирующих добавок как во время процесса окисления, так и вскоре после него недопустимо, так как это вызовет большой процент их угара. Такие добавки рекомендуется присаживать лишь после процесса раскисления и рафинирования.

Нагрев шлака плазменной дугой. При установке плазматрона в своде печи (рисунок 16) появляется возможность подогрева шлака до температуры, требуемой для проведения металлургических процессов на границе “металл- газовая фаза-шлак” [31, 32].

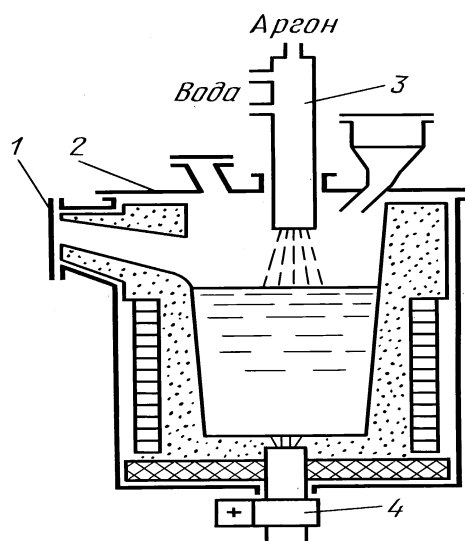


Рисунок 16 - Схема ИПП: 1 – герметичный сливной носок; 2 – крышка (свод); 3 – дуговой плазматрон; 4 – подовый электрод – анод

Применение шлака системы ( $\text{CaO}:\text{CaF}_2:\text{MgO}=7:2:1$ ) в индукционно-плазменной печи (ИПП) позволило значительно увеличить скорость процесса десульфурации. При этом по сравнению с обычной плавкой степень удаления серы из низколегированной стали повысилась с 40 до 70 %, а из жаропрочного сплава с 20 до 50 %.

В период рафинирования металла включение плазматрона позволяет нагревать шлак, увеличивая его реакционную способность, что невозможно в ИТП.

Нагрев шлака дугой постоянного тока. Для интенсификации процесса плавки в ИТП применяют энергию дуги постоянного тока (рисунок 17). В этом случае графитированный электрод вводят через свод, а подовый электрод - через днище тигля. Дополнительный подогрев дугой нагревает шлак, и улучшить качество металла за счет повышения активности флюса и сокращения угара элементов [33].

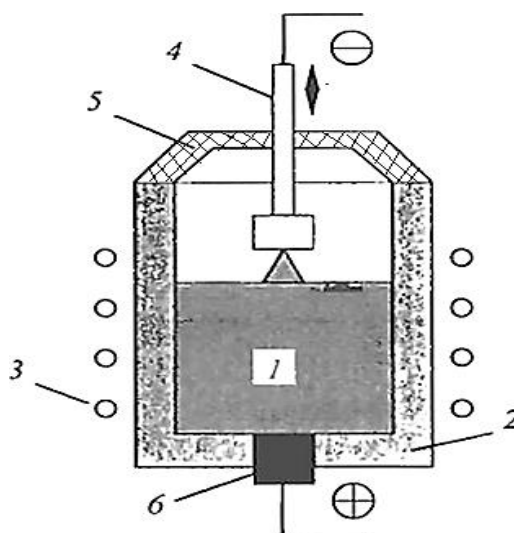


Рисунок 17 - Схема печи комбинированного нагрева: 1- нагреваемый металл, 2 - тигель, 3 - индуктор, 4 - графитированный электрод, 5 - свод, 6 - подовый электрод

В технологический период дуговой нагрев позволяет подогревать "холодный" малоактивный шлак ИТП, увеличивая его рафинировочную способность.

Дополнительное применение дуги постоянного тока, горящей между графитированным электродом и шихтой, позволяет быстро проплавить в ней вертикальный "колодец". Отдельные куски шихты, образующие внутренние стенки "колодца", оплавляются и электрически замыкаются, в результате чего общее электросопротивление шихты снижается, а мощность, передаваемая ей от индуктора, резко возрастает. Происходит сокращение длительности периода расплавления на 20...30 % и снижение удельного расхода электроэнергии.

Нагрев шлака графитовой крышкой и током по принципу сопротивления. Проведены лабораторные эксперименты процесса десульфурации в ИСТ-0,02 под шлаком, состоящим из 80



% доломита ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) и 20 % плавикового шпата ( $\text{CaF}_2$ ). При подогреве шлака графитовой крышкой (рисунок 18), нагреваемой индуцированным током, содержание серы в металле снизилось за 21 мин с 0,090 до 0,036% и с 0,040 до 0,022 % [29].

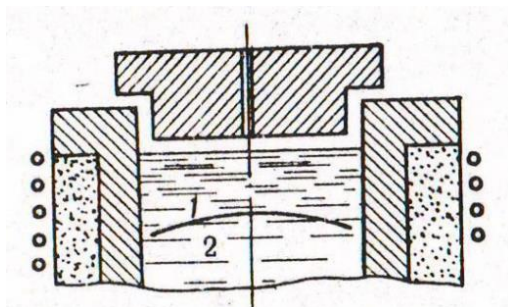


Рисунок 18 – Графитовая крышка для подогрева шлака: 1- шлак; 2 – металл

Во второй серии экспериментов применили непосредственный нагрев вышеуказанного шлака током по принципу сопротивления (рисунок 19). После расплавления два графитовых электрода диаметром 30 мм погружали в шлак на 50 % его толщины. При расстоянии между электродами 30 мм и напряжении 50 В дуга не возникала. Сила тока поддерживалась на уровне 100...150 А. За счет электролиза шлака в течение 25 мин содержание серы понизилось с 0,090 до 0,007 %, а содержание углерода в металле при этом повышалось со скоростью 0,001% в минуту [29].

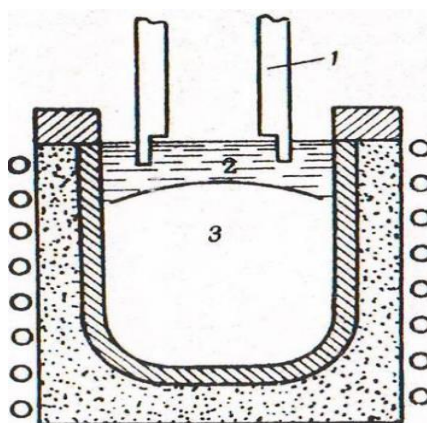


Рисунок 19 – Подогрев шлака током по принципу сопротивления: 1- электроды; 2- шлак;  
3 – металл

Вышеуказанные технические решения еще раз показывают возможность формирования активного шлака при выплавке стали в ИТП и использование в качестве шихты относительно дешевого лома с пониженным содержанием кремния, марганца и повышенным содержанием серы и фосфора.

## **1.5 Теоретический анализ процесса рафинирования и модифицирования стали с использованием РЗМ**

### **1.5.1 Повышение качества стали за счет применения РЗМ**

В последнее время при изготовлении стальных отливок большое внимание уделяется модифицированию жидких расплавов. При модифицировании происходит улучшение качества отливок, которое включает измельчение структуры зерна, уменьшение количества неметаллических включений и изменение их морфологии, дополнительное раскисление и рафинирование стали.

Изменение структуры зерна, уменьшение количества неметаллических включений и придание им более благоприятной формы способствуют повышению пластических свойств металла. В процессе модифицирования также изменяются и технологические свойства стали, повышаются жидкотекучесть, трещиностойкость отливок и снижается склонность стали к образованию дефектов газоусадочного характера. Модифицирование стали снижает ликвацию, тем самым, повышает равномерность распределения в отливке углерода, серы и фосфора. Для модифицирования сталей чаще всего используют алюминий, магний, щелочноземельные элементы и РЗМ. Применение РЗМ для обработки сталей в виде лигатур снижает упругость пара этих элементов, что позволяет значительно повысить их растворимость.

Повышение свойств стали можно достичь за счет снижения количества неметаллических включений и нейтрализации вредных примесей, применяя модифицирование церием. При концентрациях, представляющих практический интерес, церий почти не должен растворяться в железе при температурах сталеплавильных процессов. Растворимость церия в твердых металлах и сплавах весьма ограничена, так как атомы церия отличаются сравнительно большими размерами, что сдерживает образование широких областей растворимости в других металлах в твердом состоянии. Так, в железе растворяется 0,2% церия. Во многих работах приводятся данные, свидетельствующие о том, что церий является поверхностно-активным элементом. Добавка церия в жидкое железо вызывает снижение его поверхностного натяжения на 100...200 Дж/м<sup>2</sup>, что должно способствовать повышению жидкотекучести [3, 34]

В настоящее время при производстве стали широко применяют РЗМ, обладающие высоким сродством к кислороду, сере, азоту, цветным металлам и другим примесям. Влияние РЗМ проявляется как в снижении содержания этих примесей в стали, так и в переводе их из активных форм в пассивные, что способствует очищению границ зерен и обеспечивает формирование мелкодисперсной дендритной структуры. Очищая сталь от вредных примесей, РЗМ улучшают ее литейные свойства, жидкотекучесть, условия питания и

трещиностойкость отливок, а также снижают анизотропию механических характеристик стали. Высокая эффективность влияния РЗМ на свойства стали обусловлена их благоприятным воздействием на состав, тип, форму, количество и равномерность распределения образующихся НВ, существенным улучшением макро – и микроструктуры заготовки, снижением ее физической и химической неоднородности, обеспечением повышенной плотности и дисперсности кристаллической структуры во всех зонах литой заготовки, в том числе малого сечения [37-40].

Другие исследователи считают, что роль РЗМ состоит в достижении в жидкой стали такого суммарного содержания серы, которое значительно ниже значений, получаемых с помощью обычных десульфураторов, как например марганец, магний и другие [34].

Исходя из вышеизложенного, настоящая диссертационная работа посвящена разработке новых технологических приемов выплавки и внепечной обработки, в частности по совершенствованию процессов рафинирования в ИТП и модифицирования стали в сталеразливочном ковше.

### 1.5.2 Взаимодействие РЗМ с примесями в жидкой стали

Термодинамический анализ показывает, что РЗМ могут образовывать соединения с примесями и газами, находящимися в стали (сера, мышьяк, олово, сурьма, свинец, кислород, азот и др.), т.е. они являются сильными раскислителями и десульфураторами, а также, по мнению ряда исследователей, нейтрализуют вредное влияние фосфора и цветных металлов (рисунок 20) [34].

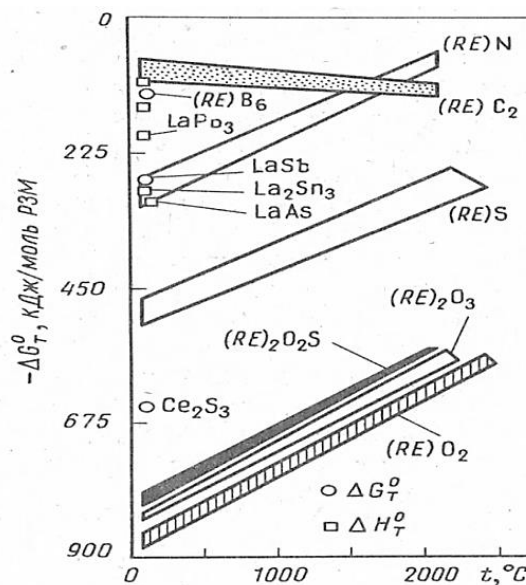


Рисунок 20 – Энергии Гиббса образования соединений РЗМ

Как видно из рисунка, для образования соединений с меньшими величинами энергии Гиббса необходимо уменьшение содержания вредных примесей, имеющих высокие значения энергии Гиббса в расплаве. Эти данные показывают, что величины свободных энергий образования оксидов РЗМ, применяемых в сталелитейном производстве, довольно близки.

Все виды соединений РЗМ имеют температуру плавления выше, чем у железа и плотность незначительно ниже плотности стали, т.е. в жидкой стали образующиеся соединения должны находиться в твердом виде, а их удаление - затруднено. Все РЗМ образуют с кислородом оксиды типа  $R_2O_3$ . Церий и празеодим могут образовывать оксиды  $RO_2$ , а некоторые РЗМ оксиды типа  $RO$ .

РЗМ обладают значительным сродством к азоту, соизмеримым со сродством таких нитридообразующих элементов, как титан и цирконий. При вводе в жидкий металл РЗМ реализуют, в первую очередь, прочные связи с серой и кислородом; даже титан и цирконий не имеют такого высокого сродства к сере и кислороду, как РЗМ, и это позволяет им активно участвовать в образовании нитридов, особенно в области высоких температур. При температурах – 900...1100 °С изменение  $\Delta G^0$  образования нитридов у РЗМ составляет большую величину (порядка 225 кДж/моль РЗМ), но наличие в стали свободного алюминия (0,03...0,04%), превышающего в десятки раз (с учетом значительной разницы в атомных массах) содержание РЗМ, не позволяет последним участвовать в процессах нитридообразования.

С фосфором РЗМ образует ряд соединений. Это позволяет устранять отрицательное влияние легкоплавких фосфоросодержащих фаз на свойства коррозионностойких и жаропрочных сталей и может быть реализовано только при высоких концентрациях РЗМ в металле [34]. При вводе технологически приемлемых с точки зрения успешной разливки металла количеств РЗМ (0,1...0,2 %) в углеродистые и легированные стали взаимодействие РЗМ с фосфором остается спорным.

РЗМ связывают примеси цветных металлов в прочные химические соединения с высокими температурами плавления и обеспечивают устранение межкристаллитной низкотемпературной и высокотемпературной хрупкости.

Обладая отрицательной энергией Гиббса образования оксидов РЗМ при раскислении стали, последние взаимодействуют с продуктами реакций предварительного раскисления, а также с огнеупорами ковша или печи. Это приводит к малому усвоению РЗМ расплавом и уменьшению доли РЗМ, остающейся для взаимодействия с серой. Даже в случае создания специальных условий (вакуум, нейтральная газовая среда) не удастся исключить реакцию взаимодействия РЗМ с огнеупорами и различие в термодинамических данных, полученных рядом исследователей, для произведения  $[R]^n \cdot [O]^m$  и  $a_R^n \cdot a_O^m$  составляет около 10 порядков. Это

различие в оценке раскислительной способности РЗМ объясняется также различным подходом исследователей к оценке активности РЗМ, растворенных в жидком железе [34].

По данным [41], при раскислении в ковшах с шамотной футеровкой производство концентраций  $[\text{Ce}]^2 \cdot [\text{O}]^3 = 3,5 \cdot 10^{-11}$ . В ковшах с периклазовой футеровкой производство концентраций составляет  $1,6 \cdot 10^{-13}$ , а в тиглях из CaO в среде аргона производство  $a_{\text{Ce}}^2 \cdot a_{\text{O}}^3$  равно  $4,0 \cdot 10^{-15}$  [42].

При оптимальных концентрациях РЗМ (0,2...0,3 %) минимальные содержания кислорода должны быть равны  $1,0 \cdot 10^{-5}$  и  $2,0 \cdot 10^{-5}$  % (масс.). Реальные концентрации кислорода в железных расплавах при обработке их РЗМ на два порядка выше.

Эти данные показывают, что в условиях открытой плавки раскислительная способность РЗМ не реализуется в такой степени, как это предсказывает термодинамический расчет, и реальная технология должна строиться таким образом, чтобы обеспечить их максимальное взаимодействие с серой [34].

С серой РЗМ образует довольно прочные соединения с высокой температурой плавления. Из всей группы РЗМ наиболее отрицательная свободная энергия у CeS, даже больше, чем у CaS [34].

При реальных концентрациях серы только РЗМ и ЩЗМ могут образовывать в жидкой стали сульфидную фазу, способную к обособлению и выделению из металла. По мере уменьшения серы в металле сульфидная фаза с РЗМ может меняться от  $\text{R}_2\text{S}_3$  до  $\text{R}_3\text{S}_4$  и до RS [3, 34].

Параметры взаимодействия РЗМ с серой на два порядка выше, чем у таких элементов, как титан и цирконий, и при температуре 1873 К для лантана и церия составляет  $e_S^{\text{La}} = -18,3$ ,  $e_S^{\text{Ce}} = -9,1$ , в сравнении с -0,18 и -0,32 для титана и циркония соответственно. При наличии этих элементов в стали, предпочтительно взаимодействие серы с церием и лантаном [43].

Изменение свободной энергии реакции образования оксидов и сульфидов РЗМ отличается незначительно. Небольшое различие в величинах свободных энергий и подобие кристаллических решеток полоторных оксидов и сульфидов предопределяет возможность образования оксисульфидов типа  $\text{R}_2\text{O}_2\text{S}$ . В образовании этого соединения прослеживается преимущественное участие кислорода. Переход от оксидов к сульфидам через оксисульфид определяется соотношением кислорода к сере в металле. При вводе РЗМ в расплав, содержащий растворенные кислород и серу, могут протекать реакции последовательно и параллельно с образованием оксидов, сульфидов и оксисульфидов [34].

Для равновесия сульфид - оксисульфид содержание серы должно превышать содержание кислорода в 100 раз. В реальных расплавах при глубоком раскислении стали алюминием перед присадкой РЗМ всегда будет выделяться сульфидная и оксисульфидная фазы. При низком

содержании кислорода и высоком соотношении  $[S]/[O]$  ( $>10$ ) в стали, глубоко раскисленной алюминием, образование  $R_2O_3$  маловероятно [44].

По отношению к вредным примесям индивидуальные РЗМ имеют некоторое избирательное сродство, и концентрации их во включениях не соответствуют соотношению концентраций в используемом модификаторе. Лантаном обогащаются включения оксисульфидов, а церием более обогащены включения сульфидов [34].

Предположив, что весь кислород идет на образование  $R_2O_2S$  и вся сера участвует в образовании вначале  $R_2O_2S$ , а затем  $RS$ , расчет добавок РЗМ для условий сталеварения производится по формулам [4]:

$$[Ce] = \frac{140}{32} ([O] + [S]), \quad (12)$$

$$\frac{[Ce]}{[S]} = 4,38 \left(1 + \frac{[O]}{[S]}\right). \quad (13)$$

В этих расчетах не учтены активности РЗМ и вредных примесей в расплаве и возможность повторного окисления раскисленного металла в результате взаимодействия РЗМ с атмосферой, огнеупором и шлаком. Согласно выше приведенным уравнениям для реального расплава, содержащего 0,025 % серы и 0,004 % кислорода, с учетом степени усвоения РЗМ (50 %), величина присадки должна быть 0,2...0,25 %.

При вводе РЗМ в сталь, раскисленную алюминием, оптимальный уровень свойств достигается при присадках 1,0...1,5 кг/т или содержании РЗМ в твердом металле в количествах 0,03...0,05 % [45, 46]. Эти данные показывают, что для реализации положительного влияния РЗМ на комплекс физико-механических свойств совершенно необязательно полное связывание кислорода и серы во включения РЗМ.

В реальных растворах способность участия высокорекреакционных элементов с примесями, растворенными в стали, определяется двумя факторами: активностью примеси и элемента в железе, определяемой константой равновесия и связанной с ней изменением свободной энергии в результате их взаимодействия.

С жидким железом отклонение от идеальных растворов определяется коэффициентом активности, которое вычисляют с помощью параметров взаимодействия (приложение 1). Однако для реальных условий необходимо учитывать влияние на активность РЗМ также и других компонентов стали. Объем проведенных исследований не позволяет отобразить полностью состояние вопроса, однако имеющиеся данные представляют интерес для

дополнительного учета влияния углерода, марганца, содержание которых существенно различается для разных марок стали.

По данным авторов [3, 5, 34], значения параметров взаимодействия равны  $e_{Ce}^C = -0,077$ ,  $e_{Ce}^{Mn} = -0,13$ ,  $e_{La}^C = -0,03$  и  $e_{La}^{Mn} = -0,28$ . Это приводит к снижению активности церия, лантана в реакциях десульфурации под действием углерода и марганца.

В низкоуглеродистых сталях, легированных марганцем до 1,5 %, активность церия под влиянием марганца будет понижена в 1,5 раза [4].

Эти факторы, наряду со снижением линий ликвидус и солидус, соответственно с расширением температурной области жидкого твердожидкого состояния расплава должны учитываться в практике использования РЗМ.

### 1.5.3 Термодинамические зависимости, определяющие поведение РЗМ в металлическом расплаве

Исследования свободной энергии для различных соединений РЗМ дают возможность сделать некоторые предположения о взаимодействии РЗМ с кислородом и серой. Большинство результатов согласуются с теоретическими предпосылками, тогда как другие не совпадают, и, наконец, иногда обнаруживаемым включениям трудно дать объяснения на основе термодинамических параметров. Для эффективного применения РЗМ необходимо более четкое представление условий образования тех или иных соединений, виды включений РЗМ и последовательность их формирования.

Учитывая, что основные редкоземельные элементы (Ce, La, Nd, Pr) ведут себя при реакции с кислородом одинаково, можно ограничиться рассмотрением вопроса о сродстве церия и лантана к кислороду. Для церия и лантана И. С. Куликов приводит следующие зависимости [47]:

$$\lg K'_{Ce_2O_3} = -75040/T + 23,137, \quad e_{Ce}^O = -1,16; \quad (14)$$

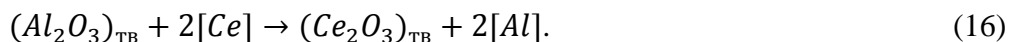
$$\lg K'_{La_2O_3} = -70270/T + 21,140, \quad e_{La}^O = -0,97. \quad (15)$$

Согласно этими зависимостями, при температуре 1600 °С и содержание церия и лантана в металле 0,25 % и 0,30 % (соответственно) окисленность расплава, а именно доля кислорода в ванне составляет  $1,4 \cdot 10^{-5}$  и  $1,5 \cdot 10^{-5}$  (по массе).

В работе [48], проведенной в условиях, близких к равновесным, установлено, что

раскислительная способность церия, лантана и циркония почти такая же, как и алюминия. При этом оптимальная концентрация церия и лантана составляет 0,1%. Минимальная концентрация кислорода в цирконовом тигле 0,0011 % при 0,11 % [Ce] и 0,0011 % при 0,058 % [La].

Фишером [49], установлено восстановление корунда церием, находящимся в расплаве, по реакции в виде (16):



При этом содержание алюминия в расплаве при 1600 °С за 40 мин выдержки достигало 0,6 %. Новые присадки церия приводили к дальнейшему повышению содержания алюминия в расплаве. Восстановление глинозема по реакции (16) церием из футеровки, включений, шлака и т. д. подтверждено во многих исследованиях [42, 43, 50, 51].

При выдержке в глиноземистом тигле металла в течение 15 мин после присадки церия содержание алюминия повысилось с 0,008 только до 0,074 % [52]. После присадки РЗМ происходит не только восстановление глинозема футеровки тигля (за счет этого значительно повышаться содержание алюминия в расплаве), но и снижается содержание продуктов раскисления стали.

По мере уменьшения содержания серы в стали состав сульфидной фазы может изменяться от  $Re_2S_3$  до  $Re_3S_4$  и далее  $ReS$ . Установлено, что сульфидная фаза в диапазоне  $[Ce] + 4,37[S] = 0,02 \dots 0,16$  при 1550...1650 °С состоит из  $CeS_{\text{ТВ}}$ ; фаза,  $Ce_2S_3$  при  $[Ce] \geq 0,005$  отсутствует. Получено уравнение для свободной энергии растворения церия:  $\Delta G^\circ = -4900 - 16,0 T$  [53].

#### 1.5.4 Включения в сталях, обработанных РЗМ

Редкоземельные элементы (РЗМ, или R) - церий, лантан, неодим и другие обладают большим сродством к кислороду (большем, чем у алюминия) и к сере; образуют тугоплавкие оксиды и сульфиды:  $Ce_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $CeS$ ,  $Ce_3S_4$ ,  $Ce_2S_3$  [34]. В сталь РЗМ вводят в виде мишметалла, в котором содержится примерно 50 % Ce, или в виде ферроцерия.

Термодинамический анализ взаимодействия РЗМ с кислородом и серой в стали показали, что образования оксидов, оксисульфидов и сульфидов зависит от величины отношения  $[O]/[S]$ . Если это отношение равно примерно единице, образуется оксид  $R_2O_3$ ; при  $[O]/[S] < 0,1$  возможно выделение оксисульфидов  $R_2O_2S$ ; только менее окисленной ( $[O] < 0,01[S]$ ) стали возможно образование сульфидов  $R_2S_3$ , а затем  $R_3S_4$  и  $RS$  [34].



С целью экономии дорогостоящих РЗМ и уменьшения количества неметаллических включений, сталь предварительно раскисляют и понижают  $[S] < 0,015 \%$ .

РЗМ взаимодействуют не только с растворенным кислородом, но и с оксидами  $Al_2O_3$ , восстанавливая их или образуя комплексные оксиды.

Подробные исследования изменения природы включений с увеличением добавок РЗМ [50, 55, 56] показали, что уже при 0,01 % остаточном содержания РЗМ в металлическом расплаве начинается восстановление глинозема, образуя оксиды типа  $RAI_{11}O_{18}$ . С увеличением добавки РЗМ уменьшается количество  $Al_2O_3$ , образуются  $(R,Al)_2O_3$ . При содержании РЗМ  $> 0,02 \%$  появляются оксисульфиды  $R_2O_2S$ , окруженные оболочкой сульфида  $R_xS_y$ . В стали с РЗМ  $> 0,03 \%$  глинозем отсутствует, образуются глобулярные двухфазные оксисульфиды  $R_2O_2S \cdot RS$  и сульфиды  $RS$ . Однако некоторые исследователи [56] считают, что при вводе и 0,06 % РЗМ, в стали содержание  $Al_2O_3$  составляет примерно 10 % от общего количества оксидных неметаллических включений и только при 0,12 % РЗМ оксид алюминия практически отсутствует.

Во многих работах [5, 50] указывается, что в стали с небольшим количеством РЗМ ( $[R]/[S] < 3$ ) образуются комплексные сульфиды  $(Mn, Ce)S$  или  $(Ce, Mn)S$ . Уже при малом содержании церия в сульфиде  $MnS$  деформируемость стали существенно понижается; наряду с однофазными комплексными сульфидами образуются двухфазные сульфиды: сульфид  $MnS$  со светлой оболочкой сульфида церия. Когда величина  $[R]/[S] > 3$ , кристаллы глинозема не наблюдаются, не обнаруживается алюминий и в оксисульфидах; в сульфидах отсутствует марганец, т.е. комплексные сульфиды не образуются.

Большинство исследователей утверждают, что РЗМ являются десульфуратором стали, что их добавка приводит к значительному понижению содержания серы. Другие исследователи считают, что сера и РЗМ продолжительно сохраняются в жидкой стали после ввода РЗМ. Это возможно связано с не успевшими всплыть сульфидами РЗМ, свидетельством тому могут служить хлопьевидные скопления включений в поверхностной зоне слитков; однако, по-видимому, значительная часть введенного РЗМ некоторое время остается в жидкой стали в растворенном состоянии.

В слитках стали с РЗМ часто наблюдается значительная неоднородность в распределении серы и РЗМ по высоте: малое содержание в верхней части и очень большое в нижней, в конусе осаждения. Появление конуса осаждения зависит от содержания серы и количества введенного РЗМ, а именно от величины отношения  $[R]/[S]$ . Многими исследованиями показано, что при  $[R]/[S] > 3$  в стали не образуются сульфиды  $MnS$  и оксиды  $Al_2O_3$ . Все образующиеся включения представляют собой глобулярные сульфиды и оксисульфиды РЗМ, равномерно распределенные по сечению слитка. Однако, если это

отношение становится  $> 6$ , в слитке создается значительная химическая неоднородность: в нижней части образуется конус осаждения с большим скоплением неметаллических включений - оксидов и оксисульфидов РЗМ. Хлопьевидные скопления содержащих РЗМ включений в поверхностном слое слитка и непрерывнолитой заготовки наблюдаются и при вводе небольших количеств РЗМ. Эта неоднородность распределения включений приводит к значительному понижению свойств литой стали [5].

В работах [5, 56] показано, что условие  $[R]/[S]=3...6$  является необходимым, но не достаточным для равномерного распределения сульфидов РЗМ в слитке; для этого необходимо еще, чтобы  $[R] \cdot [S] \leq (1,0 \dots 1,5) \cdot 10^{-4}$ . Эти два условия графически представлены на рисунке 21.

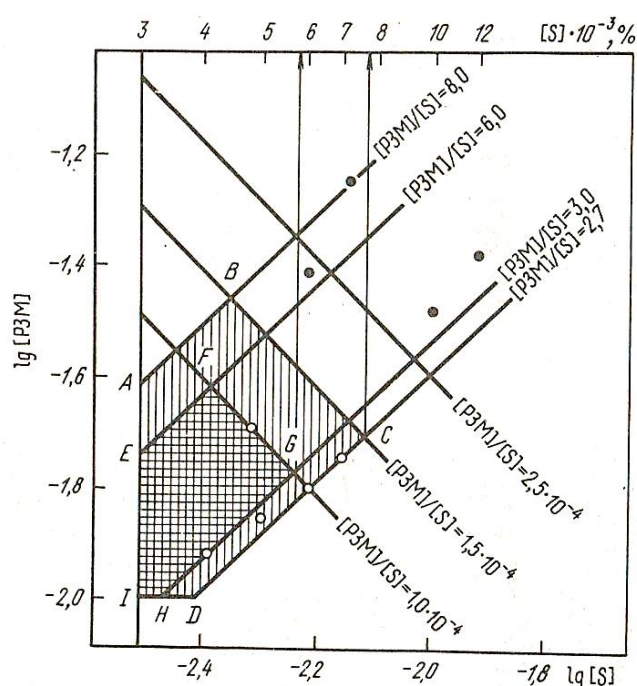


Рисунок 21 – “Зона РЗМ” для низкоуглеродистой стали [5]

Как видно из рисунка 21, эти условия определяют область составов сталей по РЗМ и сере, в слитке которых не образуется конус осаждения включений, а глобулярные сульфиды и оксисульфиды РЗМ равномерно располагаются по всему сечению слитка. Однако эта область определена для сталей с малым содержанием серы,  $< 0,01$  %. В случае больших содержаний серы конус осаждения, по-видимому, образуется и при отношении  $[R]/[S] < 3$ .

Большое скопление сульфидов и оксисульфидов РЗМ в конусе осаждения наблюдали многие исследователи [5]. Эти включения овальные и разнообразной неправильной формы (рисунок 22).

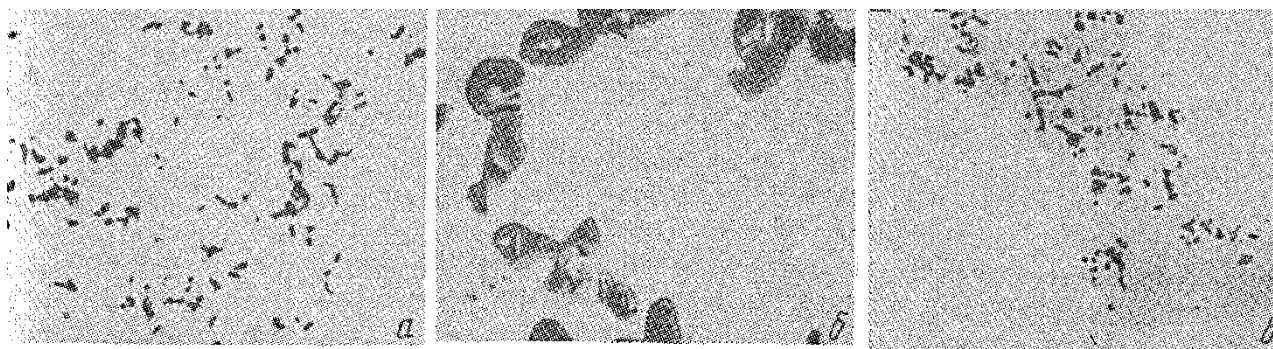


Рисунок 22 – Форма неметаллических включений в конусе осаждения слитка:

*a* –  $\times 100$  и *б* –  $\times 600$  не травлено; *в* –  $\times 200$  травлено пикратом натрия

Как видно из рисунка 22, нередко НВ объединяются в разветвленные образования (рисунок 22, *a*). При большом увеличении видно, что включения, как правило, двухфазные: состоят из серой сердцевины и темной или оранжевой (при повышенных добавках РЗМ) оболочки (рисунок 22, *б*). Очень важно то, что скопления включений в конусе осаждения располагаются в междуветвиях дендритов аустенита. При небольших увеличениях это хорошо видно и на нетравленных шлифах и отчетливо после травления пикратом натрия (рис. 19, *в*).

### 1.5.5 Оптимальные присадки РЗМ и влияние их на свойства стали

Для зависимостей основных свойств стали от добавки РЗМ характерным является явно выраженный максимум, указывающий на то, что улучшение свойств происходит до определенного количества присадки, выше которой свойства стали понижаются [34]. Таким образом, присадки РЗМ для каждой марки стали в конкретных условиях ее производства должны определяться экспериментально. Различное действие РЗМ на структуру и свойства одних и тех же сплавов и марок стали при сопоставлении отдельных исследований связано с рядом факторов: несовершенство способов ввода РЗМ и колебаниями их усвоения, отсутствие контроля за концентрацией алюминия, кислорода, серы, РЗМ и их соотношением, взаимное влияние РЗМ, а также влияние РЗМ на другие элементы и прочие.

В работе [57] указаны оптимальные присадки РЗМ (0,1...0,2 %), обеспечивающие наивысший уровень механических свойств литой стали. Согласно данным работы [58], для среднеуглеродистой стали рекомендуется 0,3 % РЗМ. Я. Е. Гольдштейн [59] предлагает для среднеуглеродистых марок стали присадку, состоящую из 0,15...0,20% ферроцерия, 0,03...0,05% алюминия и 0,2...0,3% силикокальция. Б. Б. Гуляев и др. [60] оптимальную присадку РЗМ в зависимости от содержания серы, без достаточного обоснования, определяют  $[Ce]/[S] = 8...10$ .

Однозначные результаты получены по влиянию РЗМ на повышение ударной вязкости поперечных и вертикальных образцов. Полное устранение следов сульфида марганца при  $[R]/[S] = 3,0$  или  $[Ce]/[S] = 1,5$  приводит к значительному (в два и более раза) увеличению ударной вязкости на поперечных образцах и улучшению вязкого излома. Ударная вязкость поперечных образцов получается наибольшей при отношении  $[R]/[S] = 3 \dots 4$  и достигает 90 % от значений для продольных образцов, после чего она вновь снижается при более высоких соотношениях  $[R]/[S]$  [34].

При выплавке электростали в 110 т печах на заводах Houston компании «Armco Steel Corporation» РЗМ вводят в ковш [61] при низком содержании кислорода в стали погружением вместе с алюминием: усвоение при этом достигает 27,3 % и значение отношения  $[R]/[S] = 3$  или несколько превышает его. Происходит полное модифицирование формы сульфидов и ударная вязкость образцов поперек волокна достигает высоких значений (увеличение примерно в два раза).

В работе Эдзима и др. [43] в стали, содержащей до 0,008% серы, с увеличением отношения  $[R]/[S]$  до 3,0 ударная вязкость повышается, что подтверждают результаты, показанные на рисунке 23.

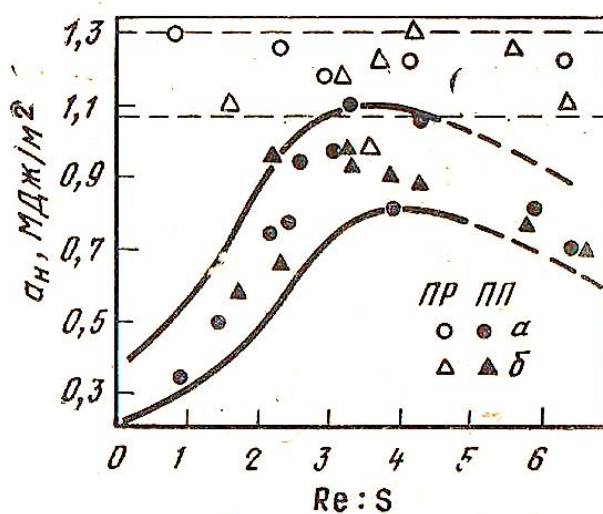


Рисунок 23 – Зависимость ударной вязкости на продольных (ПР) и поперечных (ПП) образцах от отношения  $[Re]/[S]$

Как видно из рисунка 23, порог хладноломкости с увеличением отношения  $[Re]/[S]$  сдвигается в сторону более низких температур, достигая минимума при значении 3,0. Ударная вязкость при низких температурах максимальная при этом отношении как горячекатаных поперечных образцов, так и нормализованных, достигая значений для продольных образцов.

## **Выводы по главе 1, цели и задачи работы**

В настоящее время очень важен вопрос о повышении безопасности эксплуатации деталей из отливок ответственного назначения. Стальные отливки ответственного назначения предназначаются для деталей, выход из строя которых из-за низкого их качества вызывает крупные материальные потери, а также представляет опасность для жизни и здоровья населения и обслуживающего персонала. К числу отливок ответственного назначения относят детали железнодорожного транспорта.

Для подвергающихся эксплуатационному износу деталей необходимо выбирать оптимальное сочетание всех механических свойств, в том числе при низких температурах, так как отливки эксплуатируются, в том числе в районах крайнего Севера. Отмеченные задачи можно решить выбором оптимального химического состава стали, её модифицирования, микролегирования и параметров термической обработки стальных отливок для железнодорожного транспорта, обеспечивающих высокие механические и эксплуатационные свойства отливок с учетом растущих требований.

Проблема качества боковых рам грузовых вагонов в последнее время является крайне актуальной для всех, кто обладает парком грузовых вагонов. Потенциальную угрозу безопасности движения поездов, в частности, представляют случаи излома боковых рам тележек грузовых вагонов.

Проведен анализ статистики изломов боковых рам железнодорожных вагонов за последние 15 лет. Показано, что выход изделия из эксплуатации по этой причине, практически не только не уменьшается, но и увеличивается, исходя из повышения нагрузки на эту деталь.

Аналитический обзор литературы и дополнительные анализы, посвященные причинам излома боковой рамы, свидетельствуют, о том, что в месте излома увеличено содержание таких примесей как сера и фосфор. Это может привести к повышенной хрупкости металла. Учитывая то, что значительный объем металла для этого изделия выплавляют в ИТП, которые недостаточно приспособлены для осуществления процессов рафинирования за счет использования шлаков, повышает актуальность работы целью, которой является повышение качества стали. Показано, что химический состав стали определяет параметры ряда механических свойств. При этом от оптимального сочетания основных свойств зависит эксплуатационная стойкость и надежность отливок в сложных и переменных условиях работы.

Шлаки как рафинирующая фаза в процессе выплавки металла в ИТП до настоящего времени не нашли широкого применения в металлургической практике. Это обусловлено, прежде всего, низкой реакционной способностью шлаков, разогрев которых происходит только

в зоне контакта с поверхностью металла, малой величиной поверхности контакта “металл – шлак”, охлаждением шлаков футеровкой тигля.

Однако при создании условий, компенсирующих эти недостатки, возможно эффективное использование шлаков для удаления вредных примесей и рафинирование металла от неметаллических включений.

В последнее время для модифицирования жидких расплавов применяют РЗМ. При модифицировании происходит улучшение стали, которое включает измельчение структуры зерна, уменьшение количества неметаллических включений и изменение их морфологии, дополнительное раскисление и рафинирование стали.

**Целью диссертационной работы** является исследование и совершенствование процессов рафинирования и модифицирования стали в ИТП с использованием ТШС и РЗМ, разработка технологических рекомендаций, позволяющих производить металл для литых деталей железнодорожного транспорта с минимальной, либо исключаящей отбраковку по такому дефекту, как излом. Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Теоретический и экспериментальный анализ процессов рафинирования при выплавке стали в ИТП и модифицирования в сталеразливочном ковше.

2. Лабораторные исследования процесса рафинирования стали от серы с помощью ТШС и РЗМ, включая уточнение термодинамических данных по взаимодействию РЗМ с элементами расплава. Исследование влияния основных технологических параметров на процессы рафинирования, легирования и модифицирования стали при использовании РЗМ.

3. Полупромышленные исследования процессов рафинирования, легирования и модифицирования стали марки 20ГЛ в ИТП.

4. Разработка предложений по улучшению качества и эксплуатационных характеристик стали за счет повышения степени ее рафинирования ТШС и модифицирования РЗМ.

## 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАФИНИРОВАНИЯ СТАЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЗМ

Этот раздел посвящен изучению в лабораторных условиях процесса рафинирования стали от серы с помощью ТШС совместно с РЗМ и исследованию влияния основных технологических параметров на процессы рафинирования, легирования и модифицирования стали при использовании РЗМ, включая уточнение термодинамических данных по взаимодействию РЗМ с элементами расплава и футеровки.

### 2.1 Физико-химическая оценка взаимодействия РЗМ с компонентами металлического расплава и футеровки

На основании аналитического обзора литературы следует, что РЗМ, в частности церий считается одним из элементов, позволяющих существенно влиять на служебные свойства изделий как за счет его рафинировочных возможностей, так и участие в микролегировании и модифицировании стали. Необходимо отметить высокое сродство церия к целому ряду вредных примесей, таких как кислород, сера, фосфор, азот, водород и др.

В данной главе дана термодинамическая оценка взаимодействия церия с рядом примесей. Как известно, церий весьма активно, в первую очередь, взаимодействует с кислородом в металле, при этом продуктом реакции могут быть различные оксиды. Однако, как отмечают многие исследователи основной оксид  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . На него ориентировались и в данной работе. В таблице 4 представлены экспериментальные и расчетные значения произведений активностей ( $K$ ) и растворенных в металлическом расплаве концентраций церия и кислорода ( $K'$ ) при раскислении стали с использованием РЗМ, полученные рядом исследователей, в сравнении с результатами настоящей работы (Н.Р.).

Таблица 4 – Термодинамическая анализ процесса раскисления стали с использованием РЗМ

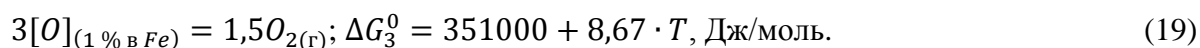
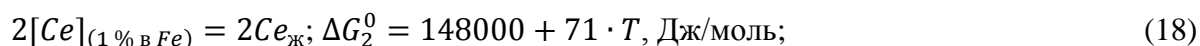
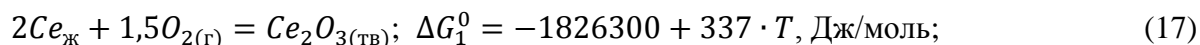
№	Произведение активностей или концентраций	$K$ или $K'$ при 1600 °С	Условия (состав тигля)	Авторы
1	$a_{\text{Ce}}^2 \cdot a_{\text{O}}^3$	$3,0 \cdot 10^{-21}$	Термодинамический расчет	[62]
2	$a_{\text{Ce}}^2 \cdot a_{\text{O}}^3$	$1,0 \cdot 10^{-20}$	Термодинамический расчет	[63]
3	$[\text{Ce}]^2 \cdot [\text{O}]^3$	$9,3 \cdot 10^{-16}$	Термодинамический расчет	[47]
4	$a_{\text{Ce}}^2 \cdot a_{\text{O}}^3$	$5,3 \cdot 10^{-16}$	Термодинамический расчет	Н.Р

Продолжение таблицы 4

5	$a_{Ce}^2 \cdot a_O^3$	$4,0 \cdot 10^{-15}$	Экспериментальные плавки (CaO)	[42]
6	$a_{Ce}^2 \cdot a_O^3$	$1,6 \cdot 10^{-13}$	Экспериментальные плавки (MgO)	[64]
7	$a_{Ce}^2 \cdot a_O^3$	$2,5 \cdot 10^{-11}$	Экспериментальные плавки (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	[44]
8	$a_{Ce}^2 \cdot a_O^3$	$3,5 \cdot 10^{-11}$	Экспериментальные плавки (шамот)	[65]
9	$a_{Ce}^2 \cdot a_O^3$	$3,5 \cdot 10^{-11}$	Крупные промышленные слитки	[66]
10	$a_{Ce}^2 \cdot a_O^3$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	Вакуумная индукционная печь (CaO)	[49]

Как следует из таблицы 4, различие значения произведений активностей и растворимостей для реакции взаимодействия РЗМ с кислородом достигают десяти порядков. Результаты экспериментальных исследований также не совпадают с термодинамическими расчетами. Такое несоответствие вызвано, очевидно, условиями экспериментов, точностью оценки активности РЗМ в жидком железе и другими причинами. Особенно большое влияние на произведения активностей церия и кислорода оказывает огнеупорная футеровка. Если в ковшах с обычной шамотной футеровкой ( $> 30\% \text{ SiO}_2$ ) произведение активности церия и кислорода составило  $3,5 \cdot 10^{-11}$ , то в ковшах с периклазовой футеровкой оно составляет  $1,6 \cdot 10^{-13}$ . В экспериментах [41], проведенных с разными огнеупорными футеровками, выявлено, что при вводе в сталь 0,1% РЗМ и остаточной концентрации 0,05% РЗМ содержание кислорода при шамотной футеровке в ковше 0,0020%, а при основной футеровке 0,0004%, т. е. в пять раз ниже. Установлено, что в стали, содержащей 0,3 % С при 1600 °С, концентрация кислорода составляет 0,0020 % при 0,1 % Се.

Так как результаты ранних исследований неоднозначны, рассмотрим, вопрос о возможности образования  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  в металлическом расплаве, используя стандартные энергии Гиббса частных реакций, которые подавляющим количеством исследователей приняты как достоверные. Для этого проведены расчеты, основанные на следующих реакциях:





Путем сложения указанных реакций получено:



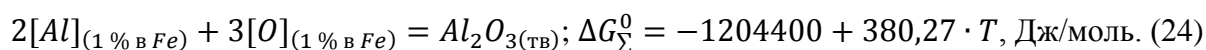
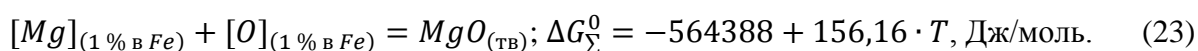
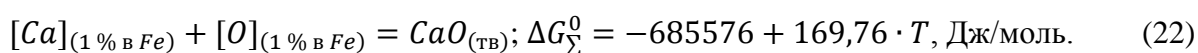
Константа равновесия реакции (20) имеет вид:

$$K = \frac{a_{Ce_2O_3}}{a_{Ce}^2 \cdot a_O^3} = \frac{1}{f_{Ce}^2 \cdot [Ce]^2 \cdot f_O^3 \cdot [O]^3}. \quad (21)$$

При температуре 1873 К произведение активностей церия и кислорода по (20) составляет  $K = 5,3 \cdot 10^{-16}$ .

Коэффициенты активности церия и кислорода вычислены с применением параметров взаимодействия первого порядка, значения которых приведены в приложение 1. Параметры взаимодействия более высоких порядков в литературе отсутствуют, а первого порядка ( $e_O^{Ce}$ ) весьма сильно различаются. В дальнейшем для теоретического анализа реакций (процессов) взаимодействия церия с кислородом использованы термодинамические данные, полученные в данной работе.

Так как в металлургическом процессе участвует ряд элементов, имеющих весьма высокое сродство к кислороду, таких как кальций, магний и алюминий и др., поэтому необходимо дать термодинамическую оценку этим процессам. Реакции образования  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ , полученные методом комбинирования и энергии Гиббса этих реакций, имеют вид:



На рисунке 24 представлены зависимости стандартного сродства элементов к кислороду от температуры расплава. Расчеты энергии Гиббса для образования оксидов выполнены с использованием данных, полученных в настоящей работе.

Из рисунка 24 видно, что в железе сродство элементов к кислороду убывает в следующем порядке: Ca, Ce, Mg и Al. Поэтому перед введением церий в расплав, целесообразно раскислить металл алюминием.

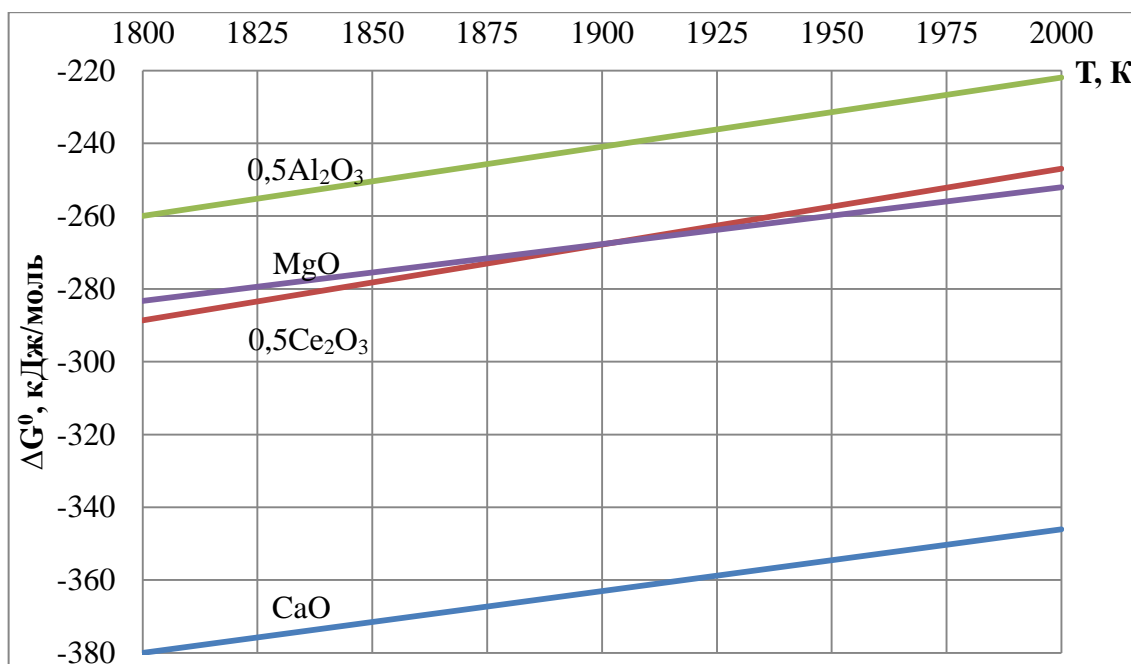


Рисунок 24 – Зависимость стандартного средства элементов к кислороду от температуры в расплаве

Однако весьма важно оценить раскислительную способность этих же элементов с учетом их вводимого количества при выплавке конкретных марок стали. На рисунке 25 показано влияние остаточного содержания церия и алюминия на остаточное содержания кислорода в расплаве при 1873 К. Остаточное содержание кислорода рассчитывали с использованием реакции (20) и (24).

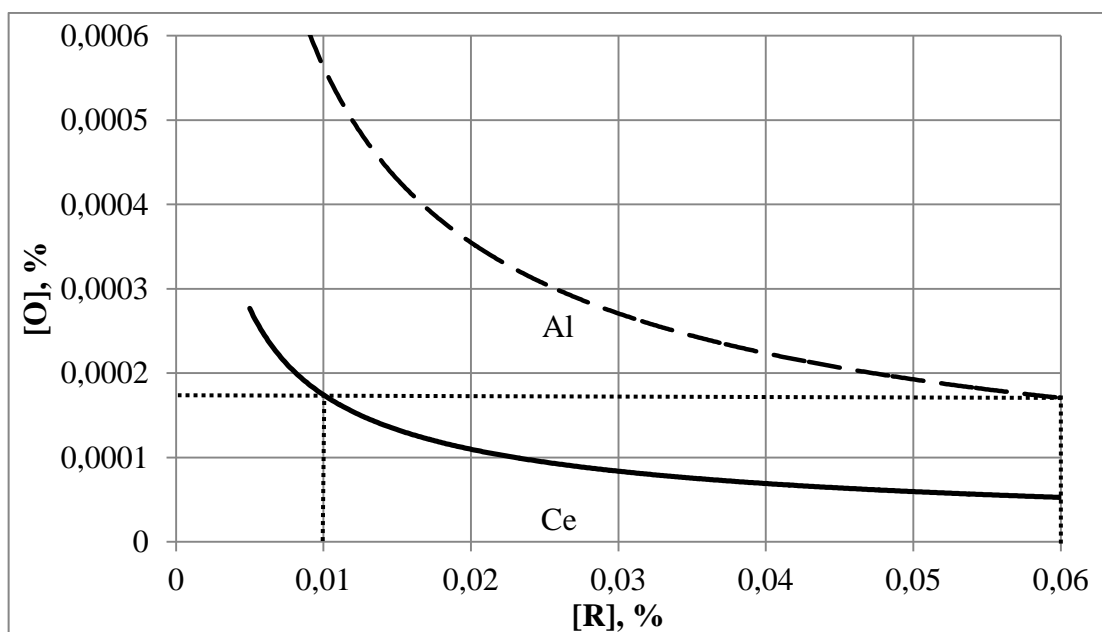


Рисунок 25 – Влияние остаточного содержания церия и алюминия на остаточное содержание кислорода в железе при 1600 °C

Как видно из рисунка 25, для того, что бы сохранить 0,01 % церия без его окисления, понадобится 0,06 % алюминия.

В качестве следующего элемента, активно взаимодействующего с церием, выступает сера. Причем в ряде случаев церий и вводится для обеспечения процесса десульфурации и модифицирования стали за счет создания с ней соединения. Известно, что в зависимости от содержания серы в расплаве состав сульфидной фазы с церием изменяется от  $Ce_2S_3$  до  $CeS$ . Однако необходимо отметить, что однозначного мнения исследователей на величину свободной энергии образования сульфидов нет. В таблице 5 представлены расчетные значения произведений активностей ( $K$ ) церия и серы при десульфурации с использованием РЗМ, полученные рядом исследователей, в сравнении с результатами настоящей работы (Н.Р).

Таблица 5 -Термодинамический анализ процесса десульфурации стали с использованием РЗМ

№	Произведение активностей	$K$ при 1600 °С	Условия	Авторы
1	$a_{Ce} \cdot a_S$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	Термодинамический расчет	[62]
2	$a_{Ce} \cdot a_S$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	Термодинамический расчет	[43]
3	$a_{Ce} \cdot a_S$	$4,46 \cdot 10^{-5}$	Термодинамический расчет	Н.Р
4	$a_{Ce} \cdot a_S$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Термодинамический расчет	[67]
5	$a_{Ce}^2 \cdot a_S^3$	$3,3 \cdot 10^{-13}$	Термодинамический расчет	[62]
6	$a_{Ce}^2 \cdot a_S^3$	$1,06 \cdot 10^{-11}$	Термодинамический расчет	Н.Р

Как следует из данных, приведенных в таблице 5, отличие значений произведений активностей для реакций взаимодействия РЗМ с серой достигают двух-трех порядков. Поэтому для принятия решения, какими именно термодинамическими параметрами можно далее воспользоваться, рассчитаны произведения активностей церия и серы, применив стандартные энергии Гиббса для частных реакций.

Термодинамические данные по образованию сульфидов церия в жидком железе описывают следующие реакции.

Реакция образования  $Ce_2S_3$  и энергия Гиббса имеет вид:

$$2Ce_{ж} + 1,5S_{2(г)} = Ce_2S_{3(ТВ)}; \Delta G_1^0 = -1394747,23 + 239,82 \cdot T, \text{ Дж/моль}; \quad (25)$$

$$2[Ce]_{(1 \% \text{ в } Fe)} = 2Ce_{ж}; \Delta G_2^0 = 148000 + 71 \cdot T, \text{ Дж/моль}; \quad (26)$$

$$3[S]_{(1 \% \text{ в } Fe)} = 1,5S_{2(g)}; \Delta G_3^0 = 216000 + 29,76 \cdot T, \text{ Дж/моль.} \quad (27)$$

Путем сложения указанных реакций получено:

$$2[Ce]_{(1 \% \text{ в } Fe)} + 3[S]_{(1 \% \text{ в } Fe)} = Ce_2S_{3(тв)}; \Delta G_{\Sigma}^0 = -1030747,23 + 340,58 \cdot T, \text{ Дж/моль.} \quad (28)$$

Константа равновесия реакции образования  $Ce_2S_3$  (28) имеет вид:

$$K = \frac{a_{Ce_2S_3}}{a_{Ce}^2 \cdot a_S^3} = \frac{1}{f_{Ce}^2 \cdot [Ce]^2 \cdot f_S^3 \cdot [S]^3}. \quad (29)$$

При температуре 1873 К произведение активностей церия и серы по (28) составляет  $K = 1,06 \cdot 10^{-11}$ .

Рассмотрим вопрос о возможности образования  $CeS$  в металлическом расплаве. Реакция образования  $CeS$  и энергия Гиббса имеет вид:

$$[Ce]_{(1 \% \text{ в } Fe)} + [S]_{(1 \% \text{ в } Fe)} = CeS_{(тв)}; \Delta G_{\Sigma}^0 = -363263 + 110,80 \cdot T, \text{ Дж/моль.} \quad (30)$$

Константа равновесия реакции образования  $CeS$  (30) имеет вид:

$$K = \frac{a_{CeS}}{a_{Ce} \cdot a_S} = \frac{1}{f_{Ce} \cdot [Ce] \cdot f_S \cdot [S]}. \quad (31)$$

Произведение активностей церия и серы по (30) при температуре 1873 К составляет  $K = 4,46 \cdot 10^{-5}$ . В дальнейшем для теоретического анализа реакций (процессов) взаимодействия церия с серой использовали термодинамические данные, полученные в данной работе.

На рисунке 26 представлены зависимости стандартного сродства элементов к сере от температуры расплава. В сталеплавильном производстве участвует ряд элементов, имеющие весьма высокое сродство к сере, таких как кальций, магний и др., поэтому необходимо дать термодинамическую оценку этим процессам. Реакции образования  $CaS$  и  $MgS$ , полученные методом комбинирования и энергии Гиббса этих реакций, имеют вид:

$$[Ca]_{(1 \% \text{ в } Fe)} + [S]_{(1 \% \text{ в } Fe)} = CaS_{(тв)}; \Delta G_{\Sigma}^0 = -632476 + 172,79 \cdot T, \text{ Дж/моль.} \quad (32)$$

$$[Mg]_{(1 \% \text{ в } Fe)} + [S]_{(1 \% \text{ в } Fe)} = MgS_{(тв)}; \Delta G_{\Sigma}^0 = -415388 + 292,38 \cdot T, \text{ Дж/моль.} \quad (33)$$

На рисунке 26 приведены зависимости, отражающие влияние температуры на свободную энергию образования сульфидов кальция, церия и магния. Расчеты энергии Гиббса для образования сульфидов выполнены с использованием данных, полученных в настоящей работе.

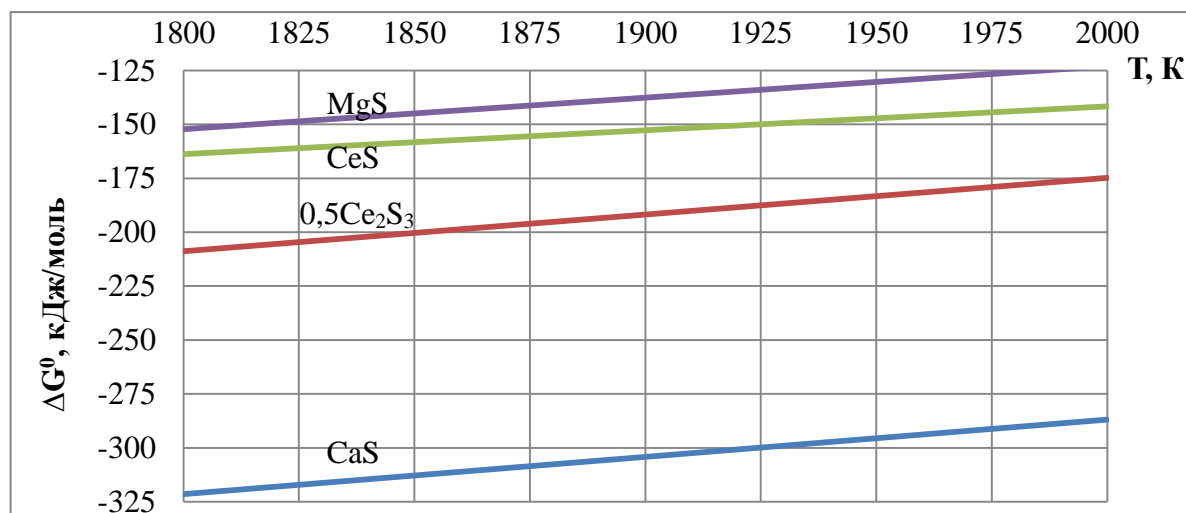


Рисунок 26 – Зависимость стандартного сродства элементов к сере от температуры в железе

Как видно из рисунка 26, в расплаве наиболее сильное сродство к сере проявляют элементы Ca и Ce. Это еще раз доказывает возможность использования церия в качестве модификатора и десульфуратора. Однако весьма важно оценить десульферирующую способность церия при выплавке конкретных марок стали. На рисунке 27 показано влияние остаточного содержания церия на содержание серы в железе при 1600 °C. Результаты зависимости остаточного содержания серы от церия получены по результатам настоящей работы.

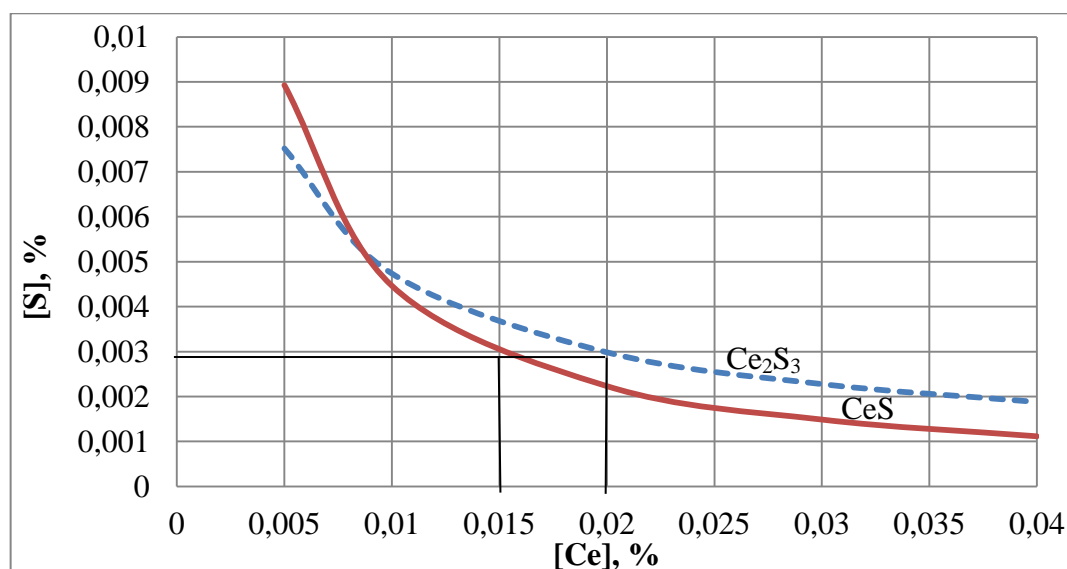
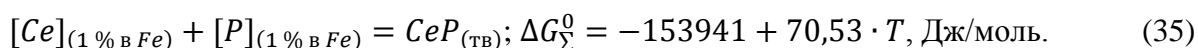
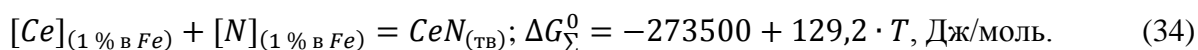


Рисунок 27 – Влияние остаточного содержания церия на содержание серы в металле при 1873 К

Из рисунка 27 следует, что для обеспечения остаточного содержания серы в расплаве не более 0,003 %, необходимо иметь остаточного содержания церия от 0,015 до 0,020%.

Как известно, РЗМ обладают значительным сродством к азоту и фосфору. Поэтому возникает необходимость в определении термодинамической зависимости. Реакции образования  $CeN$  и  $CeP$ , полученные методом комбинирования и энергии Гиббса этих реакций, имеют вид:



На рисунке 28 приведены зависимости, отражающие влияние температуры на свободную энергию образования различных соединений церия по сравнению с соединениями азота и фосфора. Расчеты энергии Гиббса для образования соединений церия выполнены с использованием данных, полученных в настоящей работе.

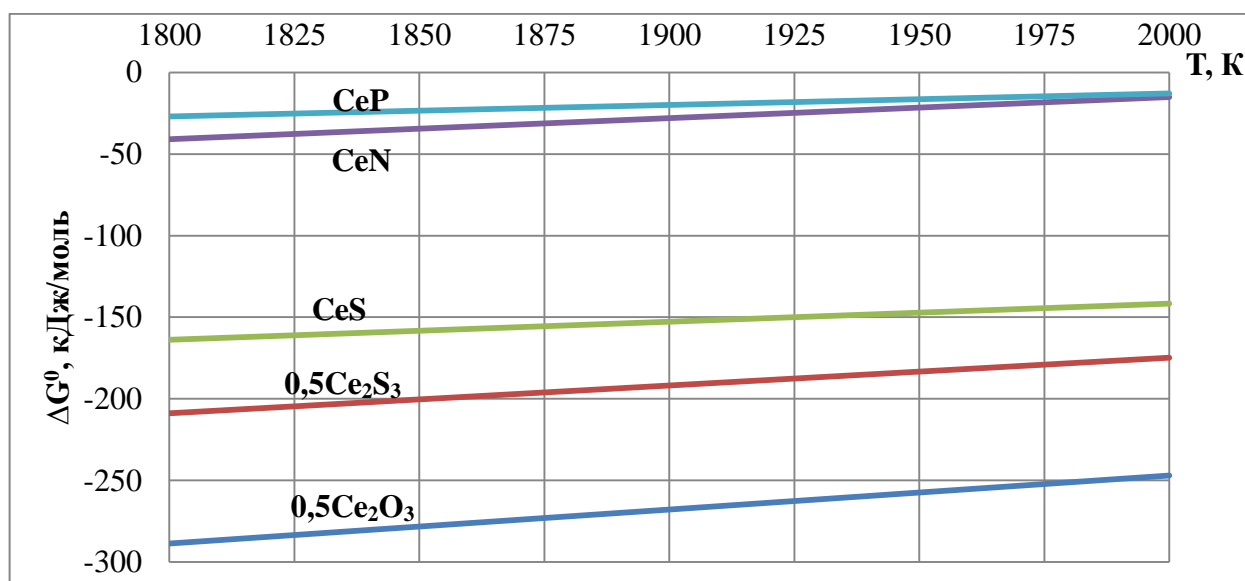
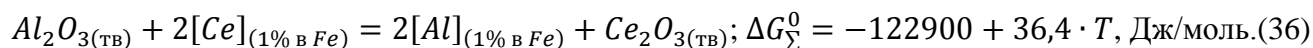


Рисунок 28 - Стандартная энергия Гиббса образования различных соединений церия

Как видно из рисунка 28, в расплаве стандартное сродство церия к вредным примесям убывает в следующем последовательности: кислород, сера, азот и фосфор.

Кроме вышеуказанных элементов, церий в металле может взаимодействовать с неметаллическими включениями, особенно алюминатами и с огнеупорной футеровкой агрегата. Для оценки взаимодействия церия с огнеупорными футеровками состоящими из  $Al_2O_3$  и  $MgO$ , воспользуемся реакциями (20), (23) и (24). Эти реакции позволяют оценить возможное

содержание алюминия и магния в расплаве за счет восстановления оксидов этих элементов. Взаимодействие церия с огнеупорной футеровкой из  $Al_2O_3$  и стандартная энергия Гиббса реакции имеют вид:

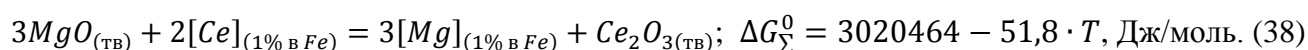


Константа равновесия реакции (36) имеет вид:

$$K = \frac{a_{Ce_2O_3} \cdot a_{Al}^2}{a_{Al_2O_3} \cdot a_{Ce}^2} = \frac{f_{Al}^2 \cdot [Al]^2}{f_{Ce}^2 \cdot [Ce]^2}, \quad (37)$$

и при температуре 1873 К составляет 33,8.

Взаимодействие церия с огнеупорной футеровкой из MgO и стандартная энергия Гиббса реакции имеют вид:



Константа равновесия реакции (38) имеет вид:

$$K = \frac{a_{Mg}^3 \cdot a_{Ce_2O_3}}{a_{MgO}^3 \cdot a_{Ce}^2} = \frac{[Mg]^3 \cdot f_{Mg}^3}{[Ce]^2 \cdot f_{Ce}^2}. \quad (39)$$

и при температуре 1873 К составляет  $3,09 \cdot 10^{-8}$ .

Результаты расчета по взаимодействию церия с огнеупорной футеровкой представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Расчетные данные взаимодействия церия с огнеупорной футеровкой в расплаве при 1873К

[Ce], %	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030	0,035	0,040
[Al], %	0,006	0,058	0,087	0,116	0,145	0,174	0,203	0,232
[Mg], %	0,0005	0,0023	0,0030	0,0036	0,0042	0,0047	0,0052	0,0057

Как показывают предварительные расчетные данные, разрушение периклазовой футеровки медленнее идет, чем корундовой за счет восстановления оксидов этих элементов церием.

## 2.2 Лабораторные исследования по рафинированию стали 20ГЛ при совмещении операций шлаковой обработки и введения РЗМ

Многие металлургические заводы при обработке стали в ковше используют ТШС на базе СаО и  $Al_2O_3$ . Использование ТШС на выпуске обычно обеспечивает десульфурацию стали на уровне 30...40% в зависимости от выплавляемой марки стали. Продолжительность выпуска стали, в зависимости от типа и вместимости плавильного агрегата, обычно составляет от 5 до 10 мин, причем ТШС присаживают на зеркало металла при наполнении 0,25...0,33 ковша. Взаимодействие металла со шлаком составляет от 3...10 мин, за это время присаживаемая ТШС успевает расплавиться и принять участие в рафинировании металла. Как свидетельствуют результаты ряда работ, наиболее эффективно использование РЗМ совместно с ТШС. При этом в каждом конкретном случае, необходимо уделить внимание как подбору ТШС, так и уровню окисленности металла перед введением РЗМ.

Для изучения процесса рафинирования стали 20ГЛ были проведены лабораторные исследования с использованием ТШС и РЗМ. Цель данных экспериментов заключалась в исследовании влияния времени обработки расплава, состава и количества шлака, окисленности системы, добавок РЗМ на десульфурацию стали.

### 2.2.1 Методика проведения лабораторных экспериментов по рафинированию стали ТШС и РЗМ

В лабораторных условиях в качестве модели индукционной печи и разливочного ковша служила печь сопротивления с графитовым нагревателем мощностью 24 кВт·А.

С целью уменьшения влияния атмосферного кислорода опыты проводили в проточной атмосфере очищенного аргона с расходом 4,62 л/мин. Расход аргона измеряли ротаметром РМ-0,63 ГУЗ. Температуру измеряли вольфрамрениевой термопарой ВР5/20 с точностью  $\pm 15$  °С, установленной в корундовом чехле снизу тигля.

Химический состав стали 20ГЛ, принятый для исследования и для термодинамического анализа, приведен в таблице 7.

Таблица 7 - Химический состав стали марки 20ГЛ, % (масс.)

C	Mn	Si	S	P	Cr	Cu	Ni	Al
0,250	1,163	0,509	0,025	0,025	0,157	0,172	0,151	0,025



Химический анализ металла определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра фирмы OBLF с калибровкой программы стандартными образцами РГ24А, RN19/33, RG16/123.

Первую серию экспериментов по десульфурации стали проводили с использованием только ТШС различного состава. Состав ТШС приведен в таблица 2.5.

Таблица 8 – Химический состав ТШС, % (масс.) [68, 71]

Условный номер шлака	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaF <sub>2</sub>
1	50	50	-	-	-
2	60	23	9	8	-
3	62	25	-	8	5

Металл массой 300 г расплавляли в алундовом тигле диаметром 45 мм, высотой 60 мм. На нераскисленный металл давали ТШС. При достижении температуры металла 1600 °С сталь обрабатывали ТШС. На этих плавках оценивали влияние времени обработки расплава, состава и количество шлака на конечное содержание серы в металле. Результаты экспериментов представлены в таблице 9 и на рисунках 29 и 30.

Таблица 9 - Эксперименты по десульфурации металла с применением ТШС

Вариант обработки	Q <sub>ТШС</sub> , (% от массы металла)	τ <sub>выд</sub> , мин	[S] <sub>кон</sub> , %	[Al] <sub>кон</sub> , %
1 Шлак 1	5	2	0,024	0,011
		4	0,022	
		8	0,021	
		10	0,021	
1 Шлак 2	5	2	0,022	0,014
		4	0,019	
		8	0,016	
		10	0,017	
1 Шлак 3	5	2	0,021	0,023
		4	0,018	
		8	0,014	
		10	0,014	
2 Шлак 1	1	8	0,024	0,011
	3		0,023	
	7		0,020	
2 Шлак 2	1	8	0,023	0,014
	3		0,019	
	7		0,013	
2 Шлак 3	1	8	0,023	0,023
	3		0,017	
	7		0,010	

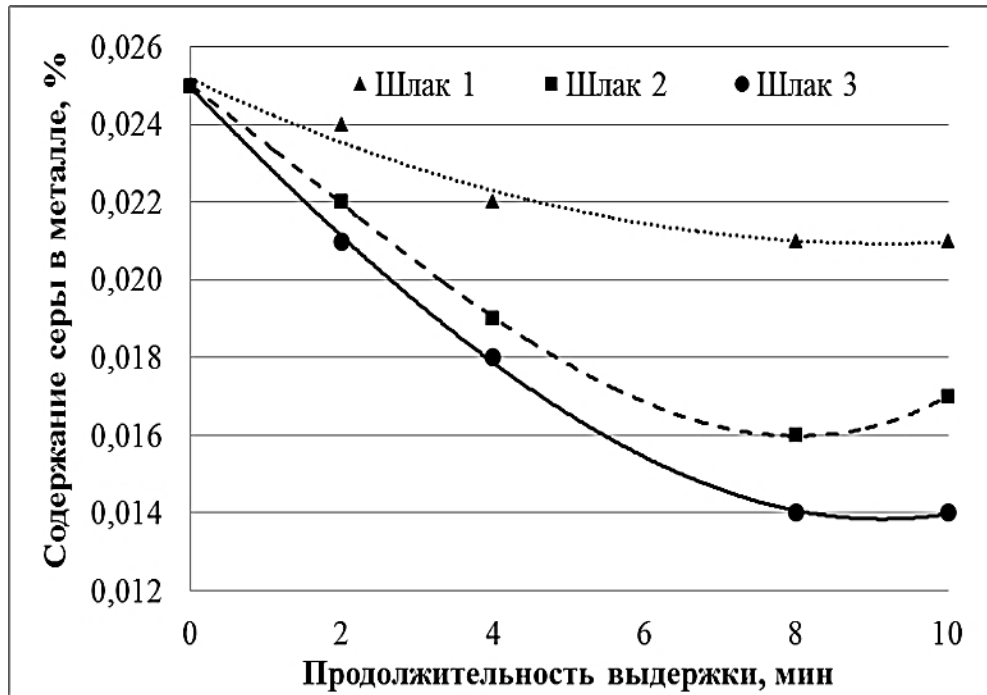


Рисунок 29 – Влияние состава шлака и времени обработки на содержание серы в металле

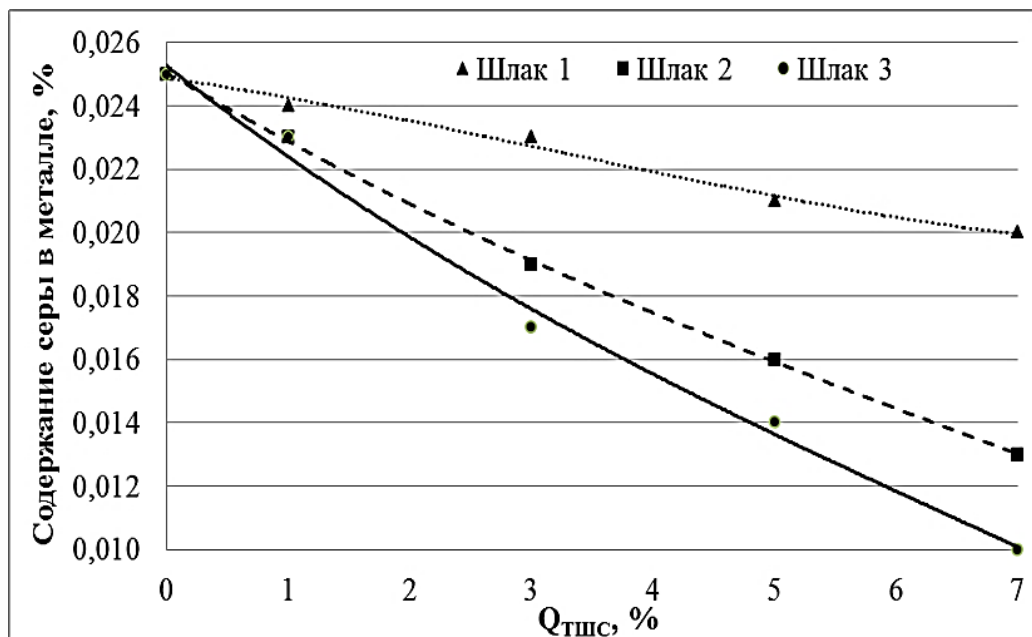


Рисунок 30 – Влияние состав и количества шлака на содержание серы в металле

Как видно из рисунков 29 и 30, на всех экспериментах с увеличением времени обработки расплава и количества шлака содержание серы в металле уменьшается. Лучшие результаты наблюдали при использовании ТШС №3 в количестве 7 % от массы металла при обработке расплава в течение 8 мин, т.к. использование этой смеси обеспечивало наибольшее содержание остаточного содержания алюминия и позволило снизить окисленность расплава, а это, в свою очередь, является важнейшим условием проведения процесса десульфурации. Как правило, на

практике для десульфурации используют ТШС в количестве от 3 до 5 %. Это связано с увеличением времени плавки и расхода электроэнергии. Поэтому следующие эксперименты проводены с использованием ТШС только в количестве 5%.

Следующие эксперименты проводили по традиционной схеме, т.е. металл перед присадкой шлакообразующих материалов раскисляли алюминием. Масса металла и его температура аналогичны первым экспериментам. На этих плавках оценивали влияние времени обработки расплава и состава шлака на конечное содержание серы в металле (таблица 10 и рисунок 31).

Таблица 10 - Эксперименты по десульфурации металла с применением ТШС совместно Al

Вариант обработки	$Q_{Al}$ , (% от $Q_{мет}$ )	$Q_{ТШС}$ , (% от $Q_{мет}$ )	$\tau_{выд}$ , мин	$[S]_{кон}$ , %	$[Al]_{кон}$ , %
1	0,1	-	8	0,025	0,043
2 Шлак 1	0,1	5	2 4 8	0,022 0,020 0,018	0,058
2 Шлак 2	0,1	5	2 4 8	0,020 0,017 0,015	0,033
2 Шлак 3	0,1	5	2 4 8	0,018 0,014 0,010	0,073

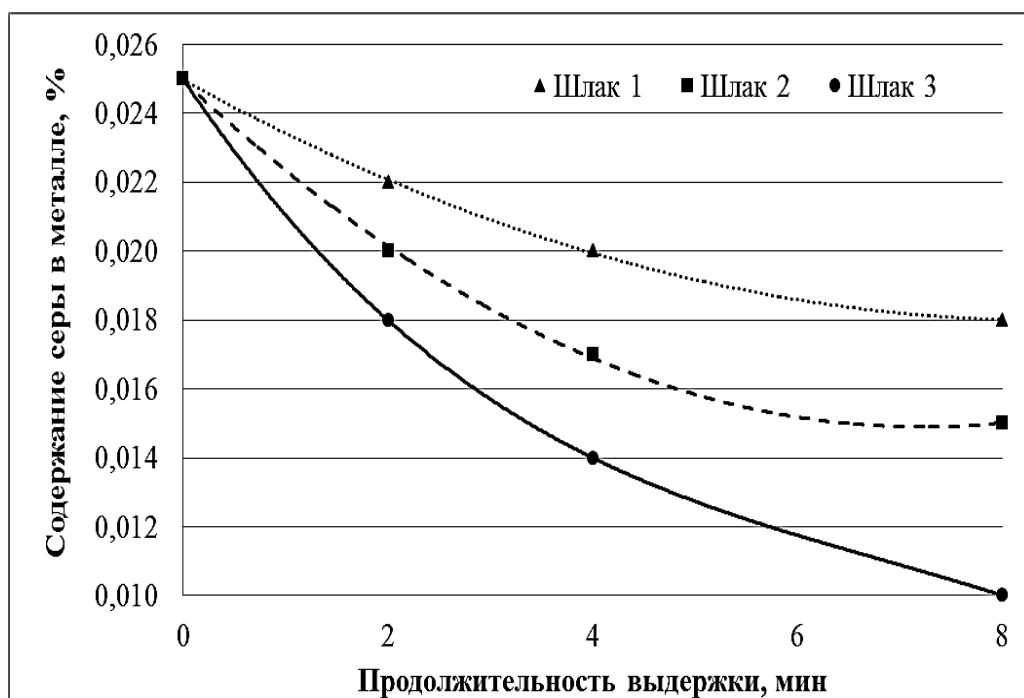


Рисунок 31 – Влияние времени обработки расплава на содержание серы в металле в зависимости от состава шлака при присадке Al

Как видно из рисунка 31, на всех экспериментах с увеличением времени обработки расплава содержание серы в металле уменьшается. Лучшие результаты наблюдали при использовании ТШС№3 при обработке расплава в течение 8 мин. При этом степень десульфурации составила 60 %. Увеличение алюминия в стали в период проведения процесса десульфурации согласно формуле 8 обеспечило более высокий рафинирующий эффект металла от серы.

Следующие эксперименты проведены с использованием ТШС совместно с РЗМ и Al. Как известно, церий относится к одному из лучших десульфураторов, однако он имеет весьма высокое сродство к кислороду. Поэтому необходимо перед присадкой церия обеспечить ему возможность проведения десульфурации при низкой окисленности металла за счет ввода алюминия. РЗМ добавляли в виде лигатуры (50% Ce, 25% La, 15% Nd, 5% Pr, 3% Fe, 2% прочие РЗМ) в количестве 0,1 % от массы металла. Сталь обрабатывали по трем различным вариантам, которые характеризовались следующими особенностями. Вариант 1. Металл массой 300 г расплавляли в алундовом тигле. При достижении температуры металла 1600 °С сталь обрабатывали РЗМ. При этом исходный металл содержал 0,025 % серы. Вариант 2. Металл рафинировали шлаковыми смесями совместно РЗМ. Вариант 3. Предварительно раскисленный алюминием металл обрабатывали шлаковыми смесями и 0,1 % РЗМ. После присадки рафинировочной смеси металл выдерживали в течение 8 мин и печь выключали. Результаты эксперимента представлены в таблице 11 и на рисунке 32.

Таблица 11–Эксперименты по десульфурации стали с применением ТШС совместно Al и РЗМ

Вариант обработки	Кол-во R, %	Q <sub>ТШС</sub> , масс. %	τ <sub>выд</sub> , мин	[S] <sub>кон</sub> , %	[Al] <sub>кон</sub> , %	[Ce] <sub>кон</sub> , %
1	РЗМ - 0,1	-	4 8	0,022 0,019	0,023	0,010
2 Шлак 1	РЗМ - 0,1	5	8	0,016	0,033	0,018
2 Шлак 2		5	8	0,013	0,027	0,014
2 Шлак 3		5	8	0,009	0,029	0,015
3 Шлак 1	1-присадка: Al – 0,1 2-присадка: РЗМ - 0,1	5	8	0,011	0,059	0,023
3 Шлак 2		5	8	0,010	0,037	0,018
3 Шлак 3		5	2 4 6 8	0,006	0,079	0,032 0,026 0,023 0,021

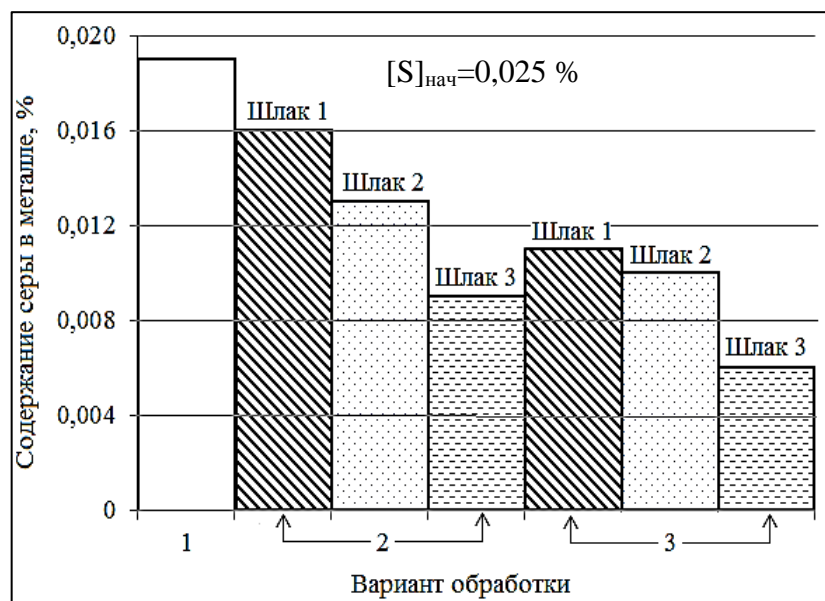


Рисунок 32 - Содержание серы в металле при различных вариантах рафинирования стали 20ГЛ

Как видно из рисунка 32, наилучшие результаты по десульфурации наблюдали на экспериментах, проведенных по варианту 3. На этих экспериментах при достижении температуры расплава 1600 °С металл раскисляли 0,1% Al, обрабатывали ТШС, добавляли РЗМ и выдерживали при указанной температуре 8 мин. При этом содержание серы в металле снижалось от исходных значений (0,025 %) до 0,011...0,006 %. Для обеспечения процесса десульфурации металла необходимо выполнить несколько условий.

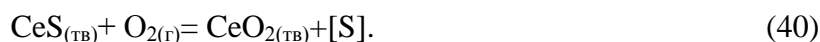
Основными из них являются:

- наличие определенного содержания церия в металле, т.е. понизить окисленность расплава перед введением церия, либо количество вводимого церия должна быть увеличено, с учетом того, что часть его пойдет на взаимодействия с кислородом металла;
- обеспечить в течение какого-то времени относительно стабильную (низкую) окисленность шлака с целью исключения либо снижения возможной ресульфурации.

Для выполнения этих условий и была применена присадка алюминия в необходимом количестве для снижения окисленности расплава до уровня, позволяющего избежать или исключить чрезмерное окисление РЗМ. Предполагая, что окисленность шлака даже при создании инертной атмосферы за счет аргона может увеличиваться (содержание кислорода в техническом аргоне достигает 0,005 %), время процесса десульфурации в экспериментах не превышало 8 мин.

Плавки, обработанные РЗМ без предварительного наведения ТШС, отличаются более низкой степенью десульфурации. Это можно объяснить высокой активностью образующегося сульфида церия в тонкой “пленке” шлака (активность сульфида церия может быть принята

единице) и их низкой термодинамической прочностью. При наличии даже незначительной окисленности атмосферы в печи сопротивления за счет подачи аргона весьма вероятна существенная степень ресульфурации, которая может быть оценена по реакции (40) [37]:



Если принять, активности сульфида церия и оксида церия равными единице, то уже при  $P_{\text{O}_2} = 2,31 \cdot 10^{-14}$  атм., равновесное содержание серы должно составлять  $[\text{S}]_{\text{равн}} = 0,018 \%$ . Экспериментальные плавки заканчивались с содержанием серы значительно ниже этой концентрации.

Для уточнения характера изменения содержания церия в зависимости от выдержки были проведены четыре плавки при 1600 °С под шлаком 3 (см. таблица 2.6 и рисунок 33).

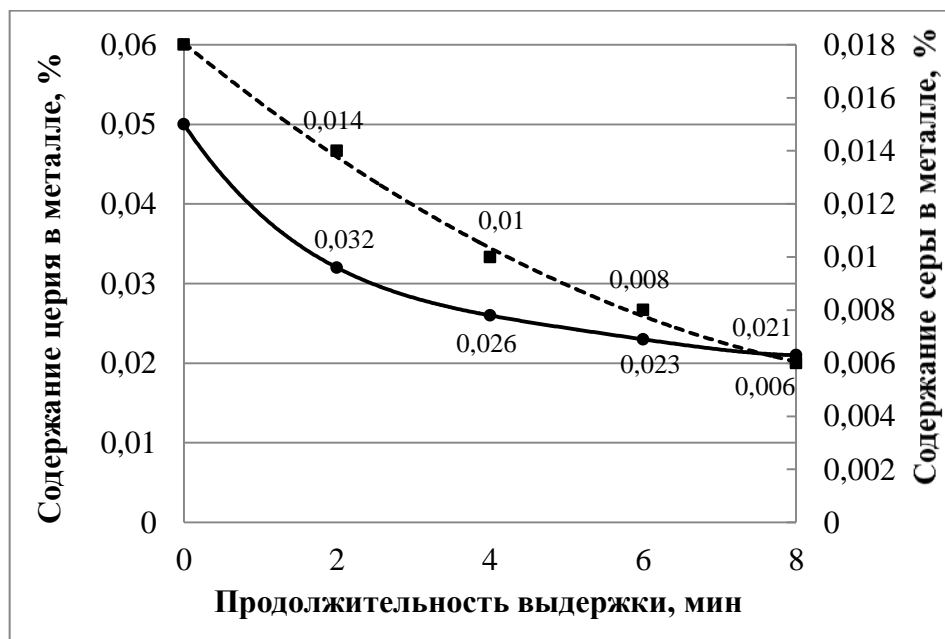


Рисунок 33 – Влияние времени выдержки на остаточное содержание церия (линия) и серы (штриховая линия) в металле

Установлено, что при введении 0,1 % РЗМ в металл содержание церия резко снижается с увеличением выдержки металла. Выявлено, что в конкретных условиях наибольшая скорость потерь церия наблюдается первые минуты после ввода РЗМ. В течение первых 2 мин уходит 30...40 % введенного церия, через 4 мин удаляется примерно 50 % и через 8 мин – 55...70 % церия. Как показывают расчетные данные, основной причиной снижения содержания церия может быть его окисление, т.е. более глубокое раскисление ванны перед присадкой церия даст лучшие результаты.

Для уточнения усвоения церия металлом в зависимости от количества мишметалла провели серию плавок, на которых в предварительно раскисленный алюминием расплав при 1600 °С вводили различное количество РЗМ под шлаком 3. Результаты экспериментов приведены в таблице 12 и на рисунке 34.

Таблица 12 - Изменение остаточного содержания церия в металле в зависимости от количества присаживаемого РЗМ

Вариант обработки	Кол-во R, %	$Q_{\text{ТШС}}$ , масс. %	$\tau_{\text{выд}}$ , мин	$[S]_{\text{кон}}$ , %	$[Al]_{\text{кон}}$ , %	$[Ce]_{\text{кон}}$ , %
Шлак 3	1-присадка: Al – 0,1 2-присадка: РЗМ - 0,05	5	8	0,009	0,075	0,011
	1-присадка: Al – 0,1 2-присадка: РЗМ - 0,15	5	8	0,004	0,079	0,027
	1-присадка: Al – 0,1 2-присадка: РЗМ - 0,20	5	8	0,003	0,070	0,033
	1-присадка: Al – 0,1 2-присадка: РЗМ - 0,25	5	8	0,002	0,077	0,037
	1-присадка: Al – 0,1 2-присадка: РЗМ - 0,30	5	8	0,002	0,078	0,040

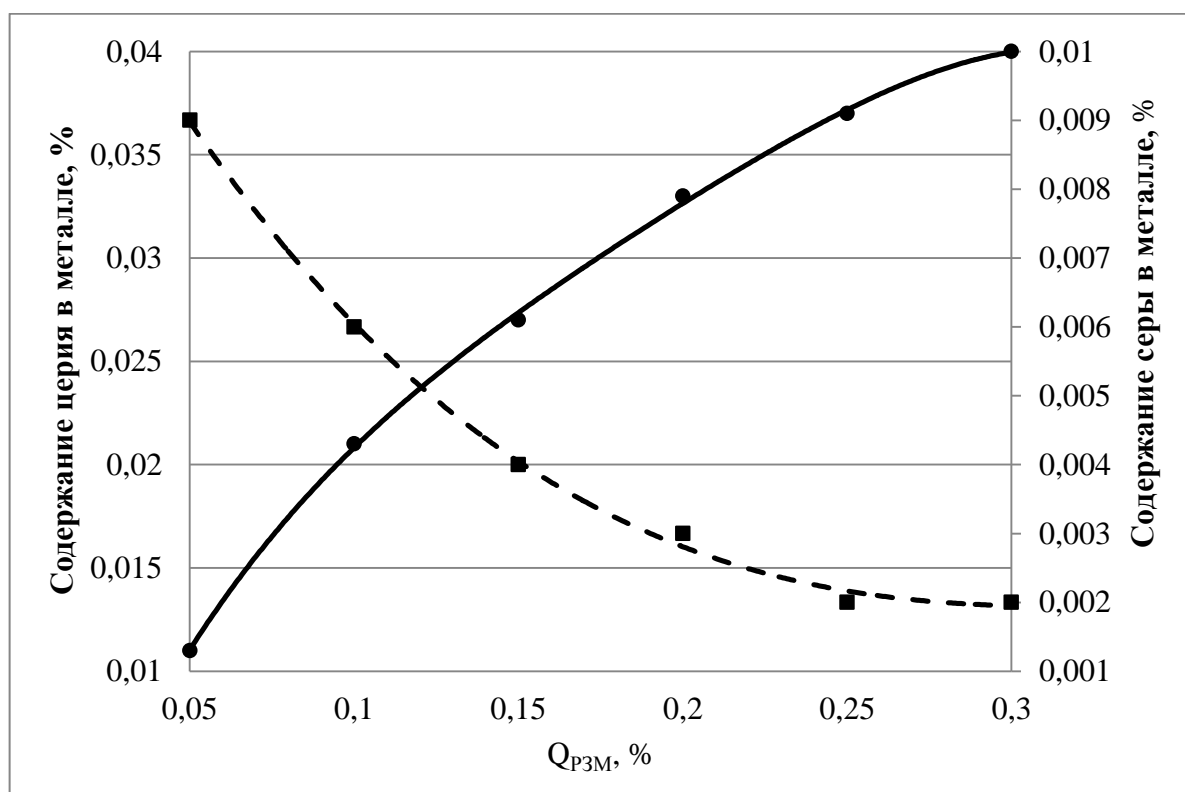


Рисунок 34 - Изменение остаточного содержания церия (●) и серы (■) в металле после выдержки 8 мин под шлаком 3 в зависимости от количества присаживаемого РЗМ

Как видно из результатов экспериментов, при добавке 0,05 % РЗМ усваивается примерно 45 % церия, содержание серы при этом снижается и достигает 0,009 %. При добавке 0,3 % РЗМ коэффициент усвоения составляет 27 %. Лучшие результаты по десульфурации наблюдали при добавке 0,25 и 0,30 % РЗМ. При этом содержание серы снизилось от исходных значений 0,018 % до 0,002 %. Но тигель при таких добавках, взаимодействуя с РЗМ интенсивно начал разрушаться. Во избежание разрушения тигля из  $Al_2O_3$ , необходимо увеличить содержания алюминия или снижать количество вводимого РЗМ в расплав.

### 2.2.2 Анализ результатов лабораторных экспериментов

В данном разделе приведены результаты лабораторных экспериментов по десульфурации расплава в сравнении с расчетными данными, методика которых приведены в разделе 2.1. Для теоретического анализа процесса десульфурации использованы реакции 28 и 30. Коэффициент активности серы и церия определен, используя параметры взаимодействия, приведенные в приложении 1 и таблице 2.4. Результаты расчета и экспериментальные данные некоторых авторов по десульфурации стали РЗМ представлены в таблицах 13, 14 и на рисунке 35.

Таблица 13 – Расчетные данные по десульфурации стали РЗМ

[Ce], %	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030	0,040	0,045	0,050
[S], % (CeS)	0,0112	0,0074	0,0056	0,0045	0,0037	0,0028	0,0025	0,0022

Таблица 14 – Экспериментальные значения произведений растворенных в металлическом расплаве концентраций и активностей церия и серы при 1600 °С

№	Авторы	$[Ce] \cdot [S]$	Условия (тигель)	Источник
1	Сакурая и др.	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Крупные промышленные слитки (23 т)	[51]
2	Фишер и др.	$1,9 \cdot 10^{-4}$	ВИП (CaO)	[49]
3	Исигуро и др.	$7,0 \cdot 10^{-5}$	Крупные промышленные слитки (30 т)	[66]



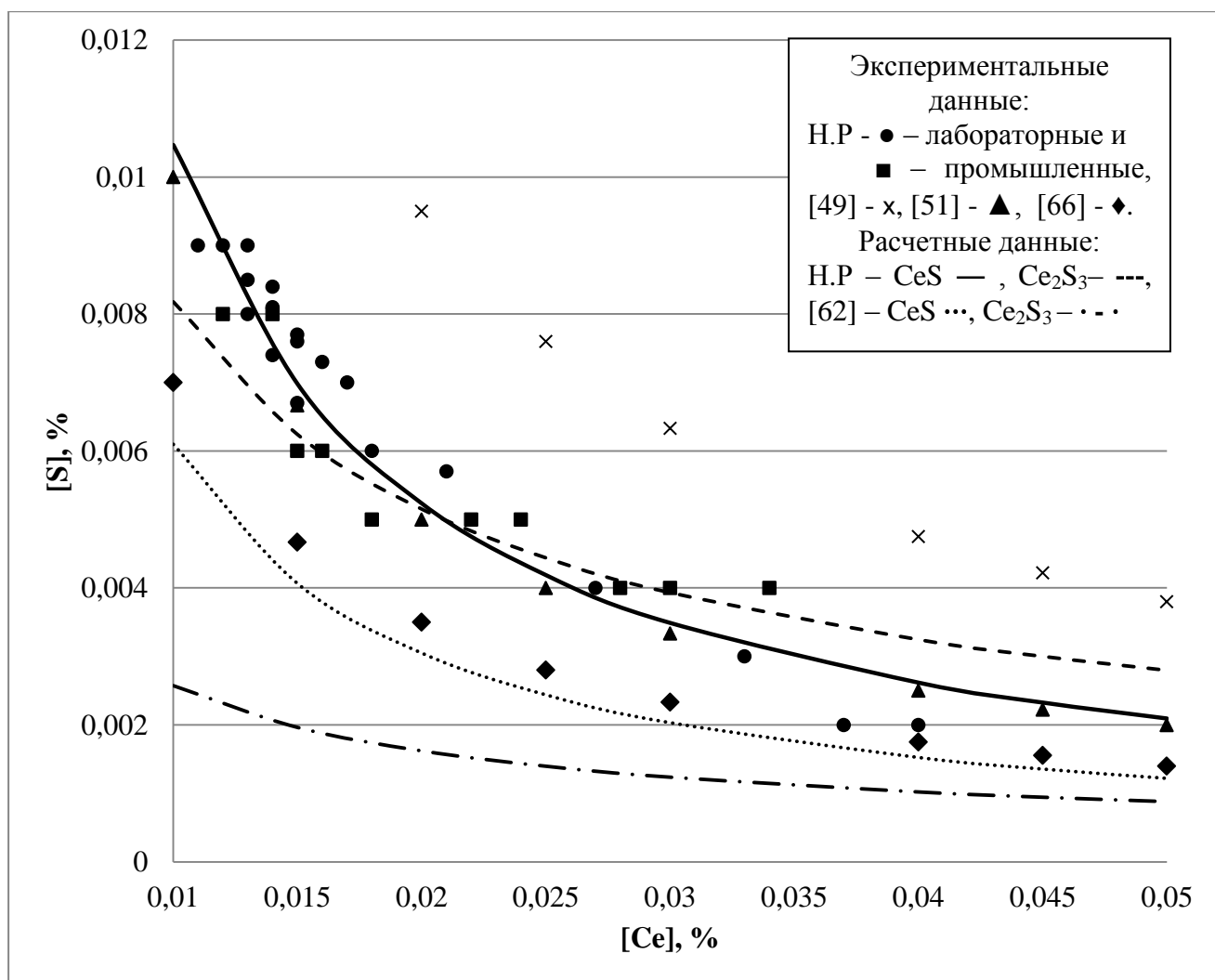


Рисунок 35 - Результаты экспериментальных и термодинамических анализов процесса десульфурации стали с использованием РЗМ

Проведенные сравнения расчетных данных с экспериментальными значениями по содержанию серы в зависимости от остаточного содержания церия в металле, показывают, что расчетные данные, полученные методом комбинирования, описывают экспериментальные значения с большей достоверностью.

Как известно, на содержание церия, способного участвовать в процессе десульфурации, оказывает определяющее влияние окисленность системы. Окисленность системы в данных экспериментах контролируется содержанием алюминия в расплаве. На рисунке 36 представлены расчетные и экспериментальные данные, влияния алюминия в ванне на долю свободного церия в металле. При этом экспериментальные данные были сравнены с расчетными. Для получения расчетных значений, отражающих зависимость содержание церия в металле от доли в нем алюминия, использована свободная энергия Гиббса реакции восстановления оксида церия алюминием по данным ряда авторов.

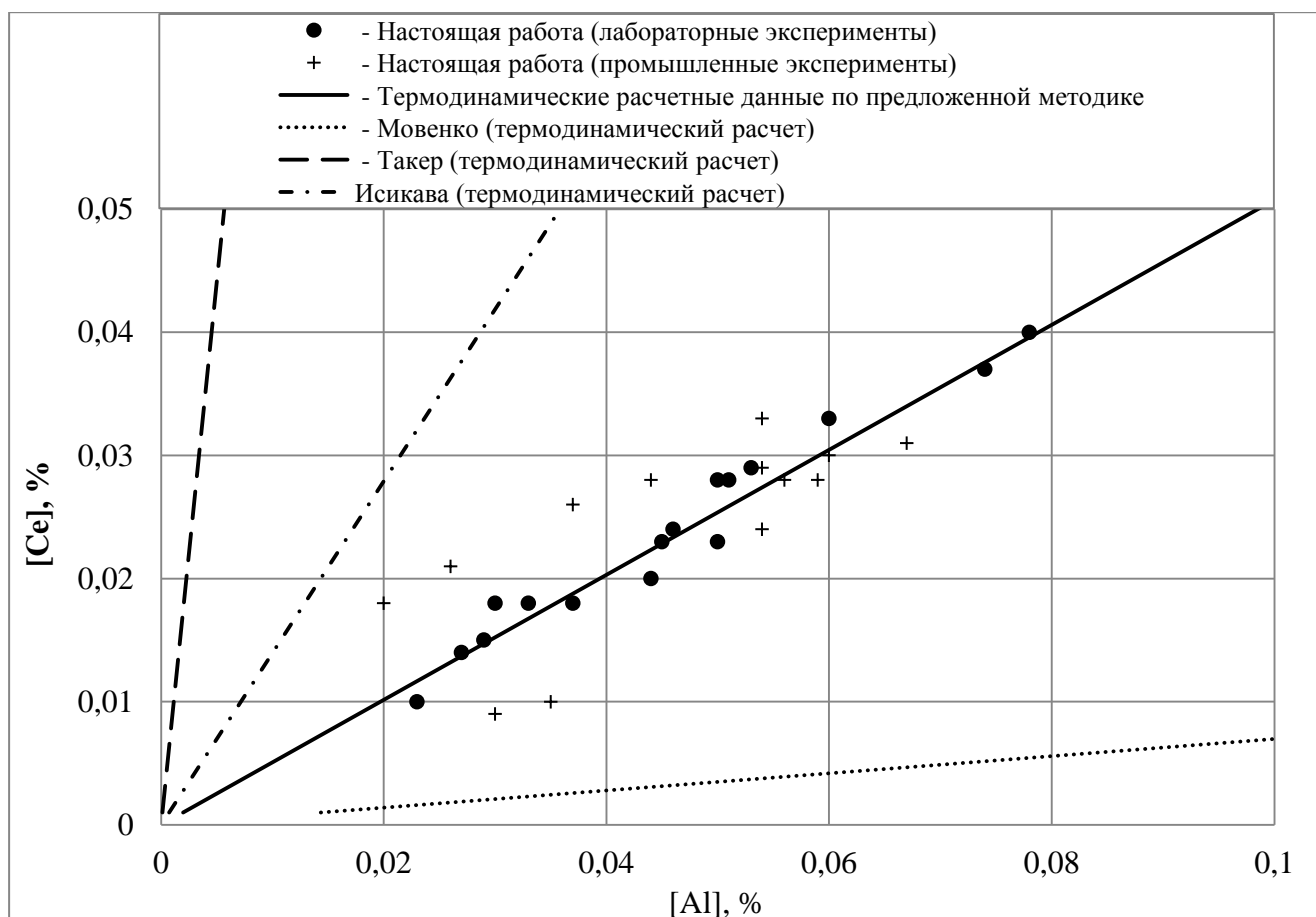


Рисунок 36 – Влияние алюминия в расплаве на содержание свободного церия в металле

Как видно из рисунка 36, экспериментальные данные близки теоретическим, полученным методом комбинирования, т.е. теоретические данные, полученные по реакции (36), описывают экспериментальные значения с большой достоверностью.

Как известно, наряду с кислородом в металле церий весьма активно взаимодействует с футеровкой агрегата. Поэтому на основе термодинамических данных реакции (36), проведен анализ взаимодействию церия с огнеупорной футеровкой из  $Al_2O_3$ . Для расчета коэффициента активности алюминия применительно к вышеуказанной марки стали использовали параметры взаимодействия первого порядка при 1600 °С (приложение 1).

Результаты расчета взаимодействия церия с огнеупорной футеровкой представлены в таблице 15 и на рисунке 37.

Таблица 15 – Расчетные данные взаимодействия РЗМ с футеровкой

[Ce], %	0,001	0,01	0,015	0,02	0,025	0,03	0,035	0,04
[Al], %	0,002	0,020	0,029	0,039	0,049	0,059	0,068	0,078

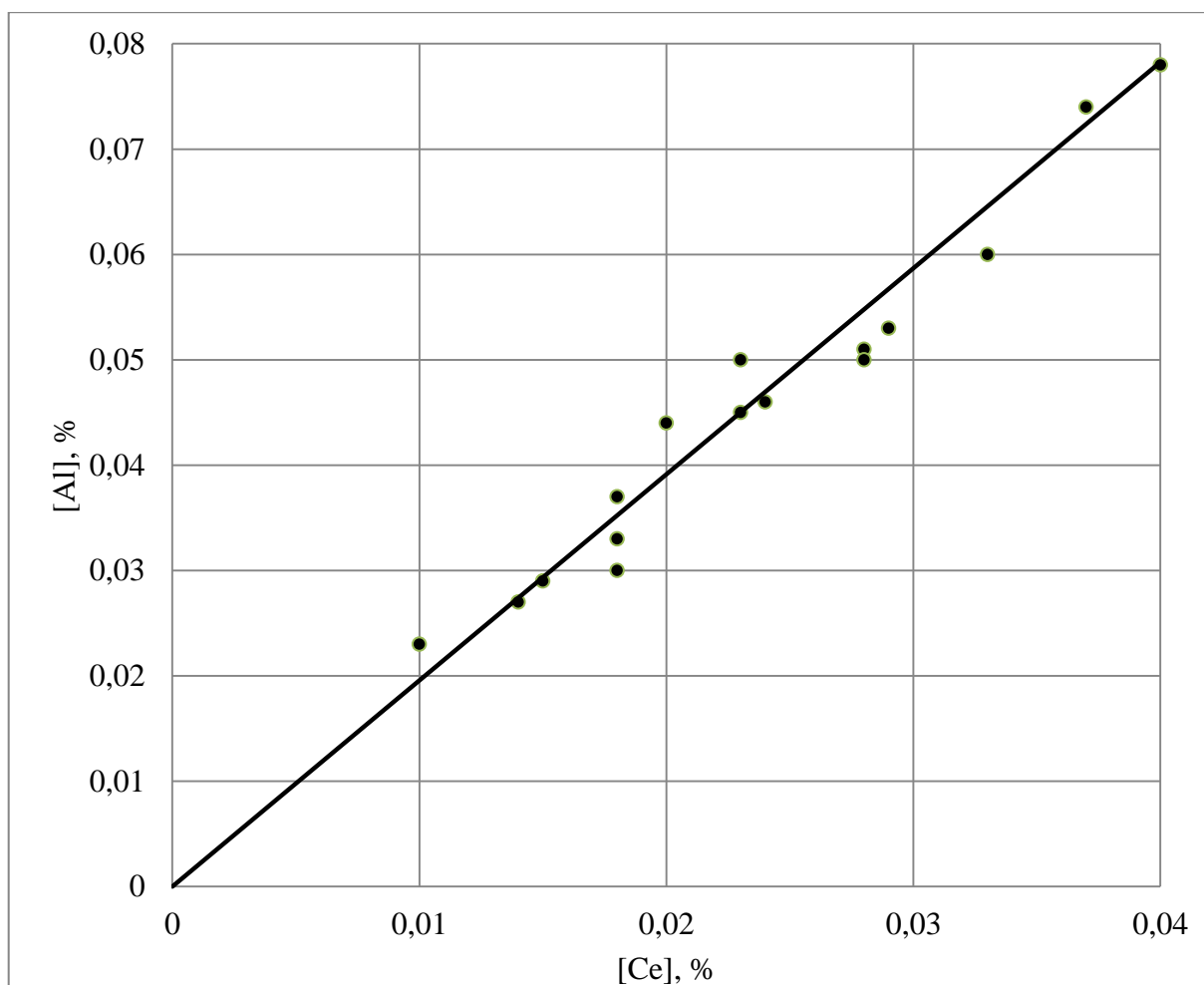


Рисунок 37 – Результаты экспериментального (точки) и термодинамического анализа (линия) взаимодействия РЗМ с огнеупорной футеровкой из  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Как видно из рисунка 37, взаимодействие церия с огнеупорной футеровкой из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к появлению в металле дополнительного [% Al], т.е. происходит восстановление материала тигля, что вызывает разрушение футеровки.

## Выводы по главе 2

Проведена физико-химическая оценка взаимодействия РЗМ с компонентами металлического расплава и футеровки. Так как результаты ранних исследований неоднозначны, рассмотрен, вопрос о возможности образования оксидов, сульфидов, нитридов и фосфидов церия в металлическом расплаве, используя стандартные энергии Гиббса частных реакций, которые подавляющим количеством исследователей приняты как достоверные. Предложена методика описания экспериментальных данных по десульфурации металла. Методика расчета отличается тем, что константа равновесия реакции десульфурации получена методом

комбинирования, а содержание церия и серы определяется концентрацией растворенных компонентов и связанных в неметаллические включения.

Проведены исследования рафинирования стали 20ГЛ в лабораторных условиях и разработана технологическая схема процесса десульфурации с использованием ТШС совместно РЗМ. Получены количественные зависимости, отражающие конечное содержание серы в металле от вариантов обработки, уровня окисленности металла, контролируемой содержанием алюминия в расплаве, перед введением РЗМ.

Установлено, что при введении 0,1 % РЗМ в металл содержание церия резко снижается с увеличением выдержки металла. Показано, что плавки, обработанные РЗМ без предварительного наведения шлака, отличаются более низкой степенью десульфурации. Выявлено, что в конкретных условиях наибольшая скорость потерь церия наблюдается первые минуты после ввода РЗМ. В течение первых 2 мин уходит 30...40 % введенного церия, через 4 мин удаляется примерно 50 % и через 8 мин – 55...70 % церия. Показано, при введении РЗМ в предварительно раскисленную алюминием сталь, металл частично очищается от серы. Эффективным способом рафинирования стали от кислорода и серы является совмещение шлаковой обработки с одновременным раскислением алюминием и РЗМ. Эти плавки отличаются более высокой степенью десульфурации (до 60...70 %).

На базе лабораторных исследований уточнены термодинамические данные по взаимодействию РЗМ с компонентами расплава. Показано, что константы равновесия реакций взаимодействия РЗМ с серой и кислородом, полученные методом комбинирования, отличаются от ранее известных на 1...5 порядков. Адекватность установленных термодинамических данных подтверждена расчетами и конкретными экспериментальными данными лабораторных экспериментов. Проведено сравнение расчетных данных с экспериментальными значениями по содержанию церия в металле, в зависимости остаточного содержания алюминия в расплаве.

Рассмотрено взаимодействие церия с футеровкой агрегата. Показано, что при введении 0,1 % РЗМ в расплав, находящийся в тигле с высокоглиноземистой футеровкой, происходит активное его взаимодействие с оксидами алюминия.

### 3. ИССЛЕДОВАНИЕ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ РЕЖИМОВ РАФИНИРОВАНИЯ СТАЛИ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ИТП С ЦЕЛЮ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ИЗДЕЛИЙ

В данном разделе проведено исследование технологических особенностей производства стали 20ГЛ, оказывающих влияние на содержание фосфора и серы в современных индукционных печах.

Производственное объединение литейно – механический завод (ЛМЗ) – старейшее предприятие Республики Узбекистан, уникальное по своему профилю в Центральной Азии.

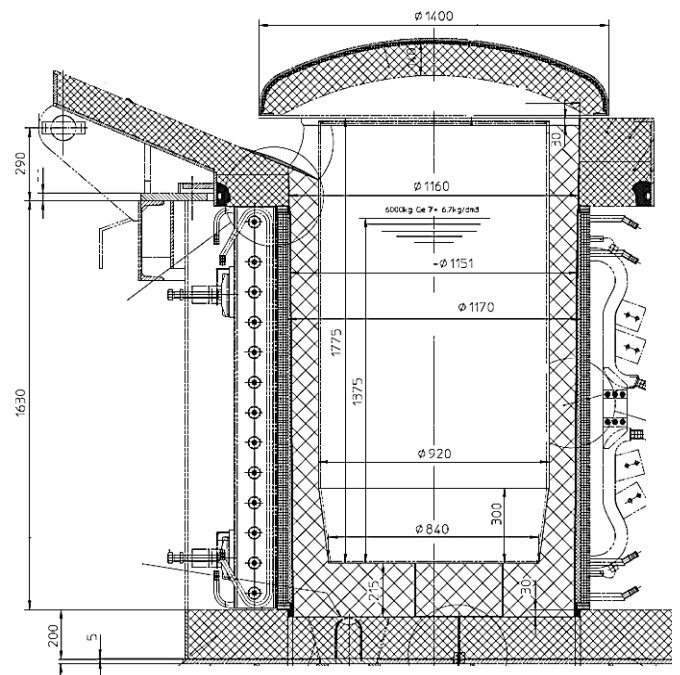
ЛМЗ создан сорок лет тому назад как главные мастерские Среднеазиатской железной дороги. За прошедшие годы на заводе ремонтировали различные виды подвижных составов (300 наименований запасных частей).

В настоящее время производственно – организационная структура предприятия включает в себя цехи многопрофильного производства: машиностроения, металлообработки, сталелитейного, чугунолитейного, кузнечно – прессового, цветного литья и входит в состав Акционерной Железнодорожной Компании «Узбекистон темир йуллари» с сохранением железнодорожной ориентации.

Литейный цех данного предприятия был модернизирован в 2013 году. Были приобретены 2 современные ИТП компании OTTO – JUNKER вместимостью 6 т (рисунок 38).



а



б

Рисунок 38 – Общий вид (а) и схема (б) ИТП – 6 ЛМЗ

Основная задача, которая стоит сегодня перед литейным цехом – наладить выпуск продукции “рама боковая” и “балка надрессорная”, используемые для изготовления тележек грузовых вагонов.

При выплавке стали марки 20ГЛ, из которой отливают эти изделия, на ЛМЗ сталкиваются с проблемой низких служебных свойств, что связано в основном повышенным содержанием фосфора и серы в готовой продукции. Как было уже выше сказано, удаление этих примесей из стали основано на переводе их в шлак и создании условий, препятствующих их обратному переходу из шлака в металл. Поэтому получение шлака, имеющего заданные состав и свойства, является одной из главных задач при выплавке металла.

Шлаки в ИТП с нейтральной футеровкой (именно на такой печи выполняли эксперименты, таблица 16), как правило, не выполняют таких функций, как дефосфорация и десульфурация. Основное назначение этих шлаков ограничивается защитой жидкого металла от взаимодействия с атмосферой и уменьшением потерь энергии, излучаемой поверхностью зеркала металла. Значительные потери энергии через поверхность шлака приводят к их низкой температуре, соответственно понижению текучести и большим перепадам температур по его толщине (до 1200 К).

Таблица 16 – Техническая характеристика нейтральной футеровки ИТП

Химический состав, (% масс.)			Связка	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Т <sub>раб</sub> , К
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO			
86	<0,1	13	Керамика	2900	2073

Основная задача промышленных экспериментов заключались в исследовании процессов дефосфорации и десульфурации стали 20ГЛ в ИТП с помощью ТШС, сущностью которого является уменьшение высоты мениска зеркала ванны за счет повышения уровня жидкого металла и подбора соответствующего состава шлака.

### 3.1 Методика проведения экспериментов по дефосфорации стали в ИТП

Данный подраздел посвящен исследованию процесса дефосфорации стали в промышленной ИТП вместимостью 6 т. Основные характеристики печи приведены в таблице 17. При этом оценены температурные, количественные и качественные характеристики шлаков, их влияние на степень дефосфорации и десульфурации металла.

Таблица 17 – Техническая характеристика ИТП

Наименование параметров	Норма
Вместимость	6 т
Активная мощность	4800 кВт
Частота тока	500 Гц
Внутренний диаметр тигля	920 мм
Толщина футеровки	125 мм
Удельный расход электроэнергии	505 кВт·ч/т

На основании планируемых и далее проведенных плавках было необходимо получить качественные и количественные зависимости технологических параметров, их влияние на степень дефосфорации и десульфурации металла, как основы новой технологии производства конкретной марки стали в конкретном агрегате. В дальнейшем этот подход к совершенствованию технологии можно было бы распространить и на другие агрегаты.

Фосфор является поверхностно активным элементом, поэтому реакция дефосфорации протекает не в глубине расплава, а на границе раздела “металл-шлак” и следовательно, зависит от площади реакционной поверхности. На этом основан процесс дефосфорации металла ТШС (известь, плавиковый шпат, железная руда).

При плавке металла условия дефосфорации наиболее благоприятные в период расплавления шихты, характеризующийся низкой температурой металла.

Первые эксперименты по дефосфорации металла проводили с использованием ТШС на основе извести и плавикового шпата, составы которых приведены в таблице 18. Металлошихту в количестве 6400 кг (таблица 19) загружали в ИТП с помощью загрузочного устройства в четыре приема (завалка и три подвалки).

Таблица 18 – Химический состав шлакообразующих материалов

Наименование	Содержание компонентов, %						
	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Известь	93,0	3,0	2,0	1,0	0,35	-	0,15
Плавиковый шпат Ф-85	0,3	-	7,8	0,2	0,7	90,0	-

Таблица 19 – Средний химический состав металлошихты, % (масс.)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Fe
0,306	0,359	0,470	0,036	0,033	0,128	0,103	0,140	0,065	98,360

Железорудный концентрат вводили с третьей и четвертой загрузкой металлического лома, что позволяло избежать резкого “вскипания” ванны. Для поддержания шлакового покрова присаживали известь и плавиковый шпат – 100 и 10 кг соответственно.

Для улучшения взаимодействия между металлом и шлаком был увеличен уровень жидкого металла в тигле выше предела индуктора, что обеспечило уменьшение высоты мениска зеркала ванны и тем самым позволило удержать шлак над расплавом и уменьшить его “сползание” к стенке тигля. В период окисления металла для предотвращения сильного захлаживания шлака жидкую ванну перемешивали металлическим прутком, тем самым и увеличивая реакционную способность шлака.

Как известно, электромагнитные силы оказывают на жидкий металл статическое и динамическое воздействие, в результате чего верхняя часть металла при недостаточном ферростатическом давлении отжимается от стенки тигля и приобретает форму выпуклого мениска с высотой  $\Delta h_m$ , т.е., на эту величину столб металла превышает уровень металла, находящегося у стенки тигля. Уменьшение высоты мениска зеркала ванны обеспечивалось повышением уровня жидкого металла в тигле выше верхнего витка индуктора (рисунок 39).

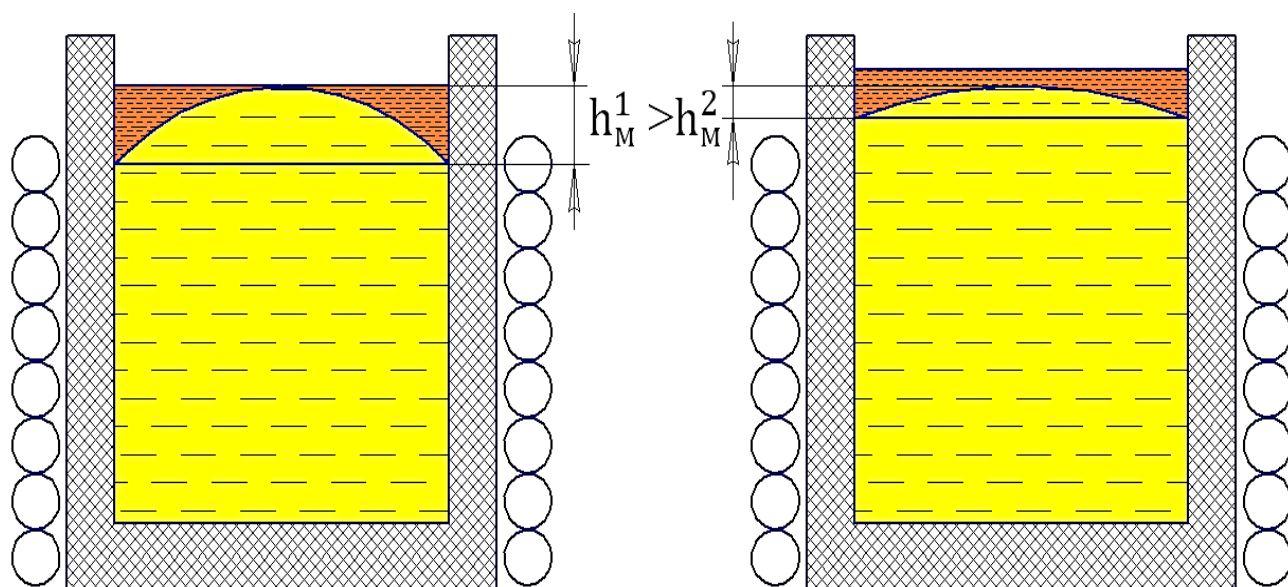


Рисунок 39 - Методика проведения экспериментов по рафинированию стали в ИТП с ТШС



Для оценки высоты мениска ИТП ЛМЗ вместимостью 6 т выполнили следующие расчеты. По техническим характеристикам печи настил тока индуктора ( $IN_1$ ), определяющий величину напряженности магнитного поля на внутренней поверхности и в полости индуктора, составляет  $10^5$  А/м, плотность жидкой стали ( $d_m$ )  $7000 \text{ кг/м}^3$ . Зная эти данные, по формуле (41) можно оценить высоту мениска

$$\Delta h_m = \frac{6,4 \cdot 10^{-8} \cdot (IN_1)^2}{d_m} = \frac{6,4 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{10}}{7000} = 0,09 \text{ м.} \quad (41)$$

Масса металла на уровне индуктора составляла 6163 кг. В процессе дефосфорации масса жидкого металла в тигле составляла 6250 кг, шлака примерно 250 кг.

Как известно, определяющими параметрами процесса дефосфорации являются окисленность системы и температура металла. Однако обеспечить эффективность этого процесса в ИТП весьма сложно. Это свидетельствует, что в ИТП ограничивают подачу окислителя, вводимого для обезуглероживания расплава, и окисленность шлаковых смесей (большое количество железной руды вызывает энергичное “кипение” ванны, сопровождающиеся выплескиванием металла и шлака из печи), поэтому, в качестве определяющего параметра выбрана температура металла.

В работе исследовали влияние температуры на процесс дефосфорации стали в конкретных производственных условиях при выплавке вышеуказанной стали в ИТП. Температуру расплава изменяли от 1525 до 1650 °С и после выдержки в течение 5 мин отбирали пробу металла на полный химический анализ. Химический анализ металла определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра “Poly Spek” фирмы “Arun Technology Ltd” с точностью 0,001% и калибровкой программы стандартными образцами УГ7и, RN19/33, RG16/123. Средний химический состав металла по 20 плавкам, принятый для исследования и для термодинамических расчетов, приведен в таблице 20. Основной массив промышленных экспериментов приведено в приложение Б. Далее было проведено более 100 плавов.

Таблица 20 - Средний химический состав металла на конец периода расплавления

Элемент	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al
%	0,189	0,028	0,348	0,014	0,033	0,164	0,123	0,180	0,002

Для определения химического состава шлака при плавке стали марки 20ГЛ были отобраны пробы шлака из ИТП, период скачивания последнего и проанализированы в лаборатории. Для определения химического состава шлака использовали спектральный атомно-эмиссионный метод с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Средний химический состав

шлака на конец периода расплавления, принятый для исследования и для термодинамических расчетов, приведен в таблице 21. В приложении 3 приведены составы шлаков основных опытных плавов.

Таблица 21-Средний химический состав шлака на конец периода расплавления по 15 плавкам

Оксид	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
%	45,5	23,1	13	5	10	2	1,4

В таблице 22 и на рисунке 40 приведены экспериментальные значения, характеризующие влияние температуры металла на содержание фосфора в металле и в шлаке.

Таблица 22 - Влияние температуры металла на содержание фосфора в шлаке и в металле

t <sub>м</sub> , °C	1525	1550	1575	1600	1625	1650
(P) <sub>к</sub> , %	0,62	0,55	0,50	0,40	0,36	0,30
[P] <sub>к</sub> , %	0,011	0,012	0,014	0,016	0,019	0,022

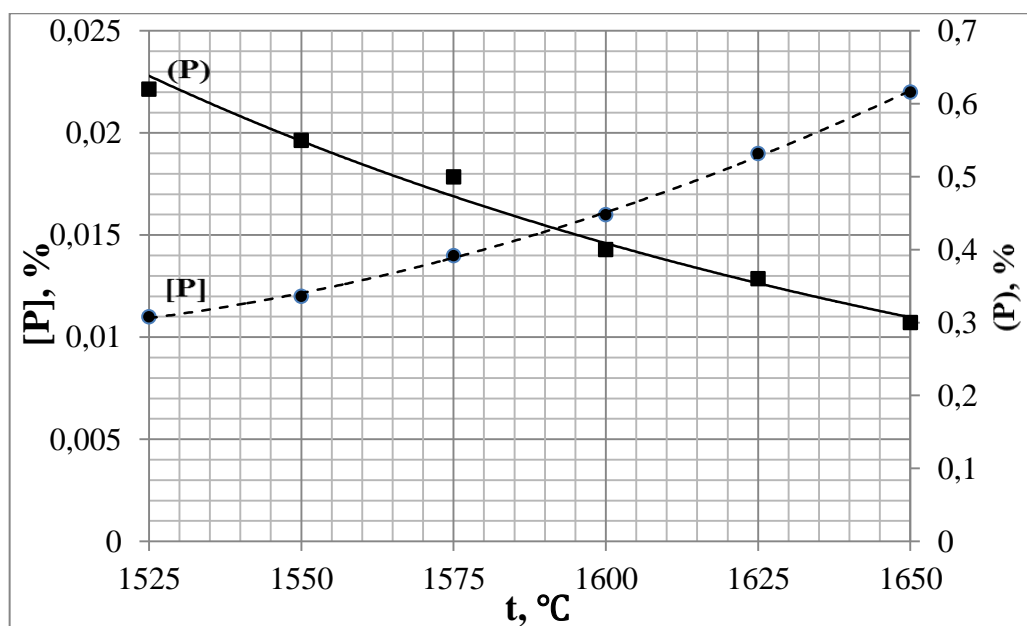


Рисунок 40 – Влияние температуры металла на содержание фосфора в металле и в шлаке (точки - экспериментальные данные содержания фосфора: ● - в металле и ■ - в шлаке)

Как видно из рисунка 40, на плавках с пониженной температурой степень дефосфорации была значительно выше, чем на экспериментах с повышенной температурой. Если при температуре 1525 °C было удалено 70 % фосфора, то на плавках с температурой 1650 °C это значение составило примерно 40 %. Соответственно и доля фосфора, перешедшего в шлак на экспериментах при низкой температуре, была существенно выше, чем при высокой.

Содержание фосфора в шлаках при низкой температуре процесса достигало 0,62 %, при высокой - около 0,30 %. При этом баланс по фосфору соблюдался. Полученные данные особенно важны при выплавке стали в ИТП, так как изменять химический состав и физические свойства шлака, как правило, не удастся в широких пределах из-за специфических условий индукционной плавки.

Дальнейший технологический процесс связан с легированием и раскислением металла, для этого значительно поднимают температуру расплава. Поэтому для максимального исключения процесса рефосфорации окислительный шлак необходимо скачивать при пониженных температурах. Лучшие результаты наблюдали при 1525 °С. Однако снижение температуры ванны в период скачивания шлака приводило к частичному “намораживанию” металла на стенке тигля. Поэтому технологические операции, связанные с обновлением шлака, целесообразно проводить при температуре около 1550 °С.

Для оценки полученных экспериментальных результатов по содержанию фосфора в стали под шлаком в ИТП в зависимости от температуры ванны проведен термодинамический анализ процесса дефосфорации используя уравнение (4) и выражения (5) и (6).

Значения  $\gamma_{FeO}$  и  $\gamma_{PO_{2,5}}$  определяли по теории регулярных ионных растворов:

$$\lg \gamma_{FeO} \approx \lg \gamma_{(Fe)} = \frac{1000}{T} \cdot [2,18x_{Mn} \cdot x_{Si} + 5,9(x_{Ca} + x_{Mg})x_{Si} + 10,5x_{Ca} \cdot x_P]; \quad (42)$$

$$\lg \gamma_{PO_{2,5}} \approx \lg \gamma_{(P)} = \lg \gamma_{Fe} - \frac{10500}{T} \cdot x_{Ca}. \quad (43)$$

Коэффициент активности фосфора вычисляли с применением параметров взаимодействия первого порядка, значения которых приведены в приложение 1.

Технологические параметры процесса дефосфорации, в частности, конечное содержание фосфора в металле и в шлаке оценивали, воспользовавшись общепринятой методикой, а именно решая систему уравнений, состоящую из балансового уравнения (44) (составленным для условия, что фосфор не выделяется в газовую фазу, а перераспределяется только между металлом и шлаком) и уравнения, описывающего коэффициент распределения фосфора между шлаком и металлом:

$$\left\{ \begin{array}{l} m_M[P]_H + m_{ш}(P)_H = m_M[P]_K + m_{ш}(P)_K; \\ L_P = \frac{(P)_K}{[P]_K}, \end{array} \right. \quad (44)$$

$$(45)$$

где  $m_m$  и  $m_{ш}$  – масса металла и шлака;

$[P]_н$  и  $(P)_н$  – начальные концентрации фосфора в металле и шлаке;

$[P]_к$  и  $(P)_к$  – конечные концентрации фосфора в металле и шлаке.

Выражение (44) является уравнением материального баланса,. Если при плавке величины  $m_m$  и  $m_{ш}$  не изменяются, то, решив систему уравнений (44) и (45) получим выражение для расчета конечного содержания фосфора в металле:

$$[P]_к = \frac{100[P]_н + \lambda(P)_н}{100 + \lambda L_P}, \quad (46)$$

где  $\lambda$  - кратность шлака, %.

После проведения процесса дефосфорации в ИТП, скачивали шлак в количестве от 194 до 212 кг, масса металла в тигле составляла от 6245 до 6258 кг. Для термодинамических расчетов среднюю кратность шлаков принимали  $\lambda = 202 \cdot 100 / 6250 = 3,2$  %.

В качестве основного параметра, характеризующего, процесса дефосфорации стали, был принят коэффициент распределения фосфора между шлаком и металлом. Результаты сравнения экспериментальных значений и расчетных данных приведены в таблице 23 и на рисунке 41.

Таблица 23 – Результаты расчетов основных показателей процесса дефосфорации стали в ИТП

T, K	1798	1823	1848	1873	1898	1923
$\lg \gamma_{FeO}$	0,427	0,421	0,416	0,410	0,405	0,400
$\gamma_{FeO}$	2,675	2,639	2,605	2,571	2,540	2,509
$\lg \gamma_{PO_{2,5}}$	-2,368	-2,335	-2,304	-2,273	-2,243	-2,214
$\gamma_{PO_{2,5}}$	0,004	0,005	0,005	0,005	0,006	0,006
$f_P$	1,080	1,079	1,078	1,077	1,076	1,075
$\lg K$	-0,762	-0,771	-0,779	-0,787	-0,795	-0,803
$K$	0,173	0,170	0,166	0,163	0,160	0,158
$L_P$	105	93	82	72	64	57
$[P]_к, \%$	0,008	0,009	0,010	0,011	0,012	0,013
$(P)_к, \%$	0,872	0,846	0,818	0,790	0,761	0,731

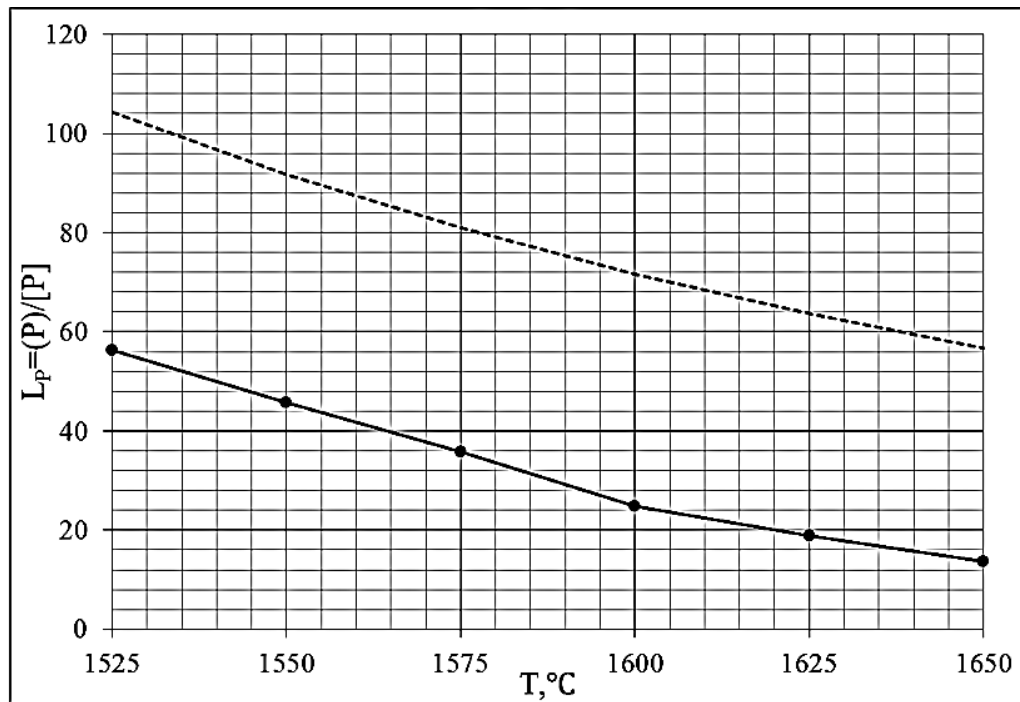


Рисунок 41 - Влияние температуры металла на коэффициент распределения фосфора (Штриховая линия – расчетные данные, линия – экспериментальные значения)

Как видно из данных, приведенных на рисунке 41, существенное влияние на коэффициент распределения фосфора оказывает температура расплава в ИТП. Такое влияние температуры на процесс дефосфорации, как известно, вызвано термодинамическими параметрами перехода фосфора из металла в шлак, что особенно важно для выплавки стали в ИТП, где малоактивные шлаки. Лучшие результаты наблюдали при 1525 °C. Однако снижение температуры ванны в период скачивания шлака приводило к частичному “намораживанию” металла на стенке тигля. Поэтому технологические операции, связанные с обновлением шлака, целесообразно проводить при температуре около 1550 °C.

Как показали эксперименты, при соблюдении условий, связанных с подбором специальных шлаков, контроле температуры ванны и уменьшении высоты мениска, можно добиться существенной дефосфорации стали в ИТП.

### 3.2 Методика проведения экспериментов по десульфурации стали в ИТП

В данном разделе приведены результаты исследования процесса десульфурации стали в ИТП. Как известно, значительное влияние на десульфурацию оказывает окисленность системы. В экспериментах для корректировки окисленности системы использовали алюминий.

При проведении процесса десульфурации в ИТП предварительно полностью снимали окислительный шлак. Затем включали печь на мощность 2000 кВт, раскисляли металл

кремнием в количестве 49 кг и марганцем 65 кг. Химический состав ферросплавов приведен в таблице 24.

Таблица 24 - Химический состав используемых ферросплавов при выплавке стали, (% масс.)

Материал	C	Si	Mn	P	S	Al
ФС45	0,2	45	0,6	0,05	0,02	2
ФМн88	2	3	90	0,4	0,02	-

Шлак для десульфурации стали наводили присадками ТШС (на основе извести – 100 кг, плавленого шпата -12 кг и алюминия - 0,2%), которые подавали на металлический расплав тремя порциями. Чтобы развить поверхность контакта между металлической фазой и шлаком, был увеличен уровень жидкого металла в тигле за предел индуктора, что позволило уменьшить мениск зеркала. В начале периода десульфурации металла для предотвращения сильного “захолаживания” шлака жидкую ванну перемешивали металлическим прутком в течение 15 минут, увеличивая его (шлака) реакционную способность. После этого выдерживали металл под шлаком в течении 30 мин.

Температуру металла, при которой исследовали процесс десульфурации, поддерживали на уровне 1650 °С. Для этого печь переводили в режим термостатирования на 30 мин. Пробы металла отбирали через каждые три минуты.

В таблице 24 приведен типичный состав шлака. В приложении приведены составы шлаков основных экспериментов. Для определения содержания CaO, SiO<sub>2</sub>, FeO, MnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO в шлаке использовали спектральный атомно-эмиссионный метод с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП).

Таблица 25 - Средний химический состав рафинировочного шлака по 15 плавкам, %

CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	FeO	CaF <sub>2</sub>
57,3	9,7	22,7	2,9	0,5	0,2	ост.

Результаты эксперимента по десульфурации металла представлены в таблице 26 и на рисунке 42.

Таблица 26-Изменение содержание серы в стали в зависимости от времени выдержки металла

Параметры	Продолжительность, с										
	0	180	360	540	720	900	1080	1260	1440	1620	1800
[S] <sub>т</sub> , %	0,033	0,030	0,028	0,026	0,024	0,023	0,021	0,019	0,016	0,015	0,015

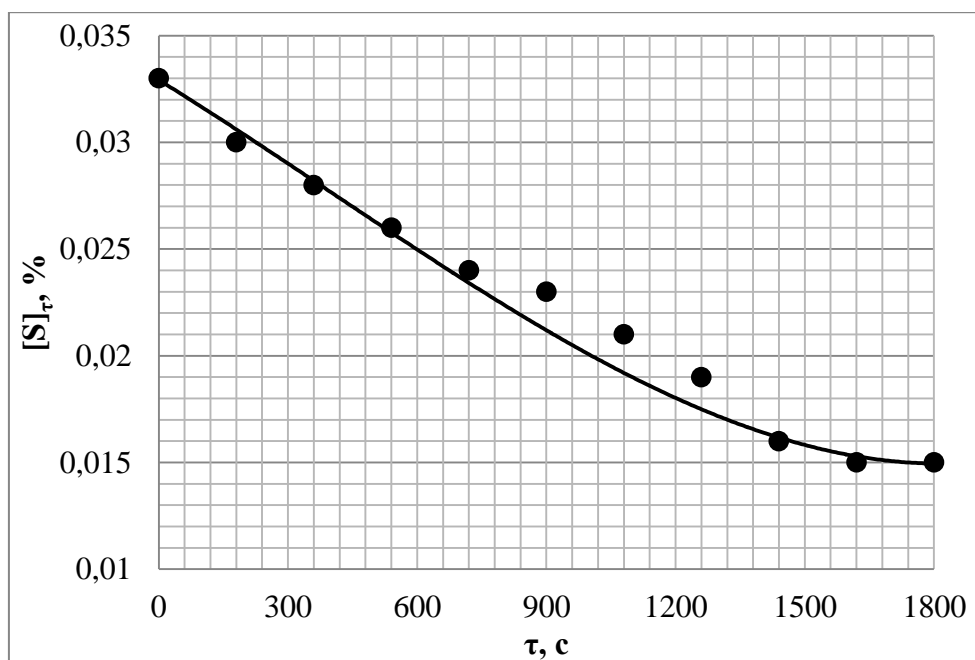


Рисунок – 42– Влияние времени выдержки металла под шлаком в ИТП на содержание серы в стали

Как видно из рисунка 42, с увеличением времени обработки расплава содержание серы в металле уменьшалось. Лучшие результаты наблюдали при обработке расплава в течение 24...30 мин. Дальнейшее время выдержки после 24 мин уже не приводило к столь интенсивной десульфурации стали.

Средний химический состав металла в процессе десульфурации после выдержки 30 мин приведен в таблице 27. По данной схеме проведено более 100 плавов. В приложении приведены составы стали по всем экспериментальным плавкам.

Таблица 27 - Средний химический состав металла перед процессом десульфурации с ТШС

Элемент	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al
Проба, %	0,204	0,320	1,296	0,019	0,033	0,162	0,121	0,177	0,005

Для оценки полученных экспериментальных результатов проведен соответствующий термодинамический анализ процесса десульфурации с использованием полуэмпирического уравнения для коэффициента распределения  $L_S$  (1.9). Проведено также сравнение экспериментальных данных по содержанию серы в металле с расчетными.

В связи с тем, что окисленность расплава во многом определяет процесс десульфурации, а на промышленных плавках отсутствовала возможность использовать датчики окисленности, поэтому содержание растворенного в металле кислорода определяли по остаточному содержанию элементов, а именно: кремния, марганца и алюминия при 1650 °C (таблица 27).

Комплексное раскисление металла марганцем и кремнием оценивали, используя систему уравнений (47) и (48) с соответствующими температурными зависимостями констант равновесия [22, 23, 72]:

$$[Mn] + [O] = (MnO), \lg K_1 = \frac{14591}{T} - 6,045; \quad (47)$$

$$[Si] + 2[O] = (SiO_2), \lg K_2 = \frac{31100}{T} - 12,0. \quad (48)$$

Приняв  $x_{SiO_2} + x_{MnO} = 1$ , находили концентрацию растворенного кислорода  $[O]_{Si-Mn}$  в металле, раскисленном кремнием и марганцем:

$$[O]_{Si-Mn} = -\frac{K_1[Mn]}{2K_2[Si]} + \sqrt{\left(\frac{K_1[Mn]}{2K_2[Si]}\right)^2 + \frac{1}{K_2[Si]}}. \quad (49)$$

Подставляя численные значения в формулу (3.10) получим  $[O]_{Si-Mn} = 0,010 \%$ .

Содержание равновесного с алюминием кислорода в металле оценивали по уравнению реакции (3.11):

$$2[Al] + 3[O] = (Al_2O_3), \lg K_3 = \frac{64900}{T} - 20,63. \quad (50)$$

Константа равновесия реакции (3.11) имеет вид:

$$K_{Al_2O_3} = \frac{a_{Al_2O_3}}{a_{[Al]}^2 \cdot a_{[O]}^3} = \frac{a_{Al_2O_3}}{([Al] \cdot f_{Al})^2 \cdot ([O] \cdot f_O)^3}.$$

Приняв  $a_{Al_2O_3} = 1$ , определили концентрацию кислорода, равновесную с алюминием:

$$[O] = \sqrt[3]{\frac{1}{([Al] \cdot f_{Al})^2 \cdot K_{Al_2O_3} \cdot (f_O)^3}}. \quad (51)$$

Для расчета коэффициентов активности  $f_O$  и  $f_{Al}$  в стали 20ГЛ использовали параметры взаимодействия первого порядка при 1600 °С.

Коэффициент активности  $i$ -го элемента в металле при температуре эксперимента вычисляли в приближении теории регулярных растворов по формуле (52):



$$\lg f_i^T = \frac{1873 \cdot (7000 - T)}{T \cdot (7000 - 1873)} \cdot (e_i^C[C] + e_i^{Mn}[Mn] + e_i^{Si}[Si] + e_i^S[S] + e_i^P[P] + e_i^{Al}[Al]). \quad (52)$$

При температуре 1650 °С коэффициенты активности  $f_O$  и  $f_{Al}$  соответственно равны 0,658 и 1,116.

Подставляя соответствующие значения в формулу (51) получили значения для равновесного содержания кислорода в металле с растворенным алюминием  $[O]_{Al} = 0,0020 \%$ . Для стали 20ГЛ алюминий является элементом, контролирующим окисленность расплава.

Логарифм коэффициента активности серы ( $\lg f_S$ ) при температуре 1650°С по формуле (52) определяли, используя данные таблиц 17 и приложение 1. При этом  $\lg f_S$  составляет 0,01.

Воспользовавшись уравнением (9) и подставляя значения, отвечающие составу шлака (таблица 25), окисленность, равновесную с остаточным алюминием и коэффициент активности серы, определяли коэффициент распределения серы, который составляет  $L_S = 147$ .

Равновесное конечное содержание серы в металле при кратности шлака  $\lambda = 0,03$  определяли с помощью формулы (53):

$$[S]_k = \frac{[S]_H + \lambda \cdot (S)_H}{1 + \lambda \cdot L_S}. \quad (53)$$

Для принятых технологических условий и расчетного значения  $L_S$  конечное равновесное содержание серы в металле должно составлять 0,006%.

Таким образом, при соблюдении условий, а именно - подбор специальных шлаков, придание шлакам активности при взаимодействия с металлическим ванной (например уменьшение высоты мениска) можно добиться существенной степени десульфурации металла. Этот технологический прием и был использован в промышленных условиях.

### 3.3 Кинетические особенности процесса десульфурации при выплавке стали в ИТП

Данный раздел посвящен исследованию кинетики процесса десульфурации стали 20ГЛ с помощью ТШС в ИТП. Процессу десульфурации стали уделяется повышенное внимание, исходя из значимого влияния остаточного содержания серы на служебные свойства изделий [73, 74]. Практически во всех работах [75, 76], посвященных этому процессу, отмечается существенное различие между экспериментальными данными и термодинамически возможной степенью десульфурации расплава. Авторы аналогичных настоящему исследованию отмечают, что кинетические параметры вносят конкретные и весьма существенные ограничения на термодинамически обусловленные возможности этого процесса. Основными факторами,

определяющими эффективность процесса десульфурации, являются состав, количество и режим формирования рафинировочного шлака, продолжительность обработки, вид футеровки ковша и другие [69].

Для успешной реализации процесса десульфурации в реальных технологических процессах необходимо обеспечить следующие основные технологические параметры: высокую основность шлака; низкую окисленность системы; температуру, обеспечивающую реализацию кинетики процесса и др. При этом завершенность процесса в реальных промышленных условиях зависит от его кинетических параметров. Зная эти параметры, можно обеспечить максимальное достижение значений, которые предопределяются термодинамическими возможностями.

При рассмотрении процесса десульфурации стали возникает вопрос о лимитирующей стадии процесса. Мнение исследователей о лимитирующей стадии процесса десульфурации стали неоднозначны, тем более, если плавки проводятся в ИТП. Исследования, подтвержденные практикой, показывают, что процесс десульфурации в одних случаях лимитируется диффузией в шлаке исходных веществ и продуктов реакции. Скорость диффузионных процессов в шлаке возрастает со снижением их вязкости и повышением температуры. Из этого следует важнейшее условие для успешного протекания процесса десульфурации – высокая температура шлака в умеренных пределах. При этом не учитывается различие термодинамических и технологических условий процесса. Ряд исследователей считают, что именно переход серы через границу “металл-шлак”, является ведущим во всем процессе десульфурации.

В большинстве работ [77-81] исследовалось влияние на кинетику процесса десульфурации таких факторов, как начальная и конечная концентрация серы в металле, состав металла, величина удельной поверхности контакта металла и шлака, состав шлака и температура.

При металлургических процессах термодинамические и кинетические условия удаления серы определяются, главным образом, составом металла, шлака, их вязкостью и температурой. Одновременно с их изменением меняются и кинетические характеристики процесса. Поэтому ответ на вопрос о лимитирующих стадиях этого процесса представляет не только теоретический, но и практический интерес.

В связи с тем, что на скорость диффузионных процессов влияют разнообразные факторы и даже незначительные примеси, которые могут быть в шихтовых материалах, результаты расчетов на основе законов и положений кинетики часто значительно расходятся с экспериментальными данными. Скорость процесса в целом определяется скоростью наиболее медленной его стадии. Поэтому изучение кинетики отдельных стадий процесса дает

возможность установить, на какую именно из них необходимо, прежде всего, обратить внимание, чтобы ускорить процесс в целом.

Сера - одна из примесей, весьма значимо снижающая служебные свойства стали, и это обусловлено объемом исследований, посвященных вопросам десульфурации металла. Широта исследований этого вопроса, а главное, полученные результаты позволяют использовать их в решении практических задач сталеварения. Однако, ряд положений установленных при исследовании десульфурации металла, в полной мере нельзя применить к такому процессу как выплавка стали в ИТП. Особенности конструкции ИТП во многом отражаются на технологических приемах, связанных с рафинированием расплава, в том числе и от серы. Как известно, основой этого процесса является переход серы из металла в шлак. Приняв во внимания малую активность шлака при выплавке стали в ИТП, вопросы, связанные с десульфурацией, требуют дополнительных исследований, которые могли бы быть положены в основу технологических приемов, позволяющих в большей степени рафинировать металл от серы. Как показывает термодинамический анализ процесса десульфурации ряд используемых шлаков способны решить эту проблему. Однако эффективность процесса во многом упирается в кинетические факторы, не позволяющие в отведенное технологическим режимом время обеспечить переход серы из металла в шлак, что особенно важно для ИТП. Поэтому данный раздел посвящен вопросам, связанным с анализом кинетических параметров процесса десульфурации металла шлаком в ИТП.

При выплавке стали в ИТП ряд вопросов, относящихся к кинетике взаимодействия металла со шлаком, проявляется наиболее ярко. Это обусловлено, прежде всего, низкой реакционной способностью шлаков, разогрев, которого происходит только в зоне контакта с поверхностью металла, малой величиной поверхности контакта “металл – шлак”, взаимодействием шлака с футеровкой тигля и др. Шлаки в ИТП более неподвижные, чем в других плавильных агрегатах. Поэтому исследование кинетических параметров по удалению вредных примесей, в том числе серы, изучение скорости процесса десульфурации и выявление основных определяющих факторов в ИТП является весьма важным. Все выше сказанное поясняет актуальность данной работы.

В связи с вышеизложенным, поставлена задача исследование кинетики процесса десульфурации стали 20ГЛ с помощью ТШС в ИТП.

Принято считать, что скорость процесса десульфурации описывается уравнением [22, 75, 76]:

$$-d[S]/d\tau = (F/V)k_{\Sigma}([S] - [S]_{\text{рав}})^n, \quad (54)$$

где  $F = \pi \cdot D_M^2/4$  – площадь реакционной зоны на уровне поверхности раздела “металл-шлак” диаметром  $D_M=0,920$  м, м<sup>2</sup>;

$V = m_M/d_M$  – объем металла в печи массой  $m_M=6325$  кг и плотностью  $d_M=6800$  кг/м<sup>3</sup>, м<sup>3</sup>;

$k_\Sigma$  – эффективный коэффициент массопереноса, в частности характеризующий условия перемешивания м/с;

$[S]$  и  $[S]_{\text{рав}}$  – объемное и равновесное со шлаком содержание серы в металле, %;

$n$  – порядок реакции.

Значения эффективного коэффициента массопереноса  $k_\Sigma$  при температуре 1923 К находили из кинетической кривой. Порядок реакции  $n$  определен по минимальному значению относительной погрешности коэффициента массопереноса (таблица 28).

Таблица 28 - Подтверждение порядка реакции и определение значений констант скорости при температуре 1923К по виду концентрационно – временных зависимостей

$\tau, \text{с}$	$n=0,$ $k = \frac{(C_0 - C_\tau)}{\tau}$	$n=0,5,$ $k = \frac{2(\sqrt{C_0} - \sqrt{C_\tau})}{\tau}$	$n=1,$ $k = \frac{\ln(C_0/C_\tau)}{\tau}$	$n=1,5,$ $k = \frac{2}{\tau(\sqrt{C_\tau} - \sqrt{C_0})}$
180	$1,667 \cdot 10^{-5}$	$9,393 \cdot 10^{-5}$	$5,295 \cdot 10^{-4}$	$2,985 \cdot 10^{-3}$
360	$1,389 \cdot 10^{-5}$	$7,959 \cdot 10^{-5}$	$4,564 \cdot 10^{-4}$	$2,618 \cdot 10^{-3}$
540	$1,296 \cdot 10^{-5}$	$7,561 \cdot 10^{-5}$	$4,415 \cdot 10^{-4}$	$2,581 \cdot 10^{-3}$
720	$1,250 \cdot 10^{-5}$	$7,428 \cdot 10^{-5}$	$4,423 \cdot 10^{-4}$	$2,639 \cdot 10^{-3}$
900	$1,111 \cdot 10^{-5}$	$6,667 \cdot 10^{-5}$	$4,011 \cdot 10^{-4}$	$2,420 \cdot 10^{-3}$
1080	$1,111 \cdot 10^{-5}$	$6,805 \cdot 10^{-5}$	$4,185 \cdot 10^{-4}$	$2,585 \cdot 10^{-3}$
1260	$1,111 \cdot 10^{-5}$	$6,955 \cdot 10^{-5}$	$4,381 \cdot 10^{-4}$	$2,778 \cdot 10^{-3}$
1440	$1,181 \cdot 10^{-5}$	$7,662 \cdot 10^{-5}$	$5,027 \cdot 10^{-4}$	$3,335 \cdot 10^{-3}$
1620	$1,111 \cdot 10^{-5}$	$7,307 \cdot 10^{-5}$	$4,867 \cdot 10^{-4}$	$3,284 \cdot 10^{-3}$
1800	$1,000 \cdot 10^{-5}$	$6,576 \cdot 10^{-5}$	$4,380 \cdot 10^{-4}$	$2,956 \cdot 10^{-3}$
$\bar{k}$	$(1,223 \pm 0,192) \cdot 10^{-5}$	$(7,431 \pm 0,826) \cdot 10^{-5}$	$(4,555 \pm 0,394) \cdot 10^{-4}$	$(2,818 \pm 0,312) \cdot 10^{-3}$
$\delta, \%$	15,71	11,12	8,65	11,05

Установлено, что скорость десульфурации в ИТП лимитируется массопереносом серы в системе “металл-шлак” и описывается уравнением первого порядка:

$$-\frac{d[S]}{d\tau} = \left(\frac{F}{V}\right) k_\Sigma ([S] - [S]_{\text{рав}}). \quad (55)$$

Принимая  $[S] \gg [S]_{\text{рав}}$  и интегрируя уравнение (55) в пределах  $[S] = [S]_{\text{н}} \dots [S]_{\text{т}}$  и  $\tau = 0 \dots \tau$ , получим уравнение (56), описывающее кинетику процесса десульфурации:

$$\ln([S]_{\text{т}}/[S]_{\text{н}}) = -F/V \cdot k_{\Sigma} \cdot \tau = (\pi \cdot D_{\text{м}}^2 \cdot d_{\text{м}} \cdot k_{\Sigma} \cdot \tau)/(4 \cdot m_{\text{м}}). \quad (56)$$

Поскольку для рассматриваемых условий выражение  $\pi \cdot D_{\text{м}}^2 \cdot d_{\text{м}}/(4 \cdot m_{\text{м}}) = \text{const}$  обозначим его через  $A$ . После преобразования получим уравнение (57):

$$[S]_{\text{т}}/[S]_{\text{н}} = e^{-k_{\Sigma} \cdot \tau \cdot A}. \quad (57)$$

Используя это уравнение, можно оценить коэффициент массопереноса серы из металла в шлак. Для этого использованы экспериментальные данные, характеризующие снижение содержания серы в металле. Для достижения требуемой десульфурации расплава находили обратным расчетом конечное содержание серы в металле, подбирая значение коэффициента массопереноса, которое обеспечивало бы получение необходимого содержания серы в металле (0,006 %) в течение 1800 с под конкретным шлаком в ИТП. Результаты обработки экспериментальных (таблица 26) и расчетных данных по уравнению (57) для ИТП показаны в таблице 29 и на рисунке 43.

Таблица 29 - Результаты исследования кинетических характеристик процесса десульфурации стали в ИТП при  $A=0,714 \text{ м}^{-1}$

Параметры	Продолжительность, сек										
	0	180	360	540	720	900	1080	1260	1440	1620	1800
$[S]_{\text{т}}^{\text{факт}}, \%$	0,033	0,030	0,028	0,026	0,024	0,023	0,021	0,019	0,016	0,015	0,015
$[S]_{\text{т}}/[S]_{\text{н}},$	1,000	0,909	0,848	0,788	0,727	0,697	0,636	0,576	0,485	0,455	0,455
$e^{-k \cdot \tau \cdot A}, \text{ при } k_{\Sigma}=6,37 \cdot 10^{-4}$	1,000	0,921	0,849	0,782	0,721	0,664	0,612	0,564	0,519	0,478	0,441
$e^{-k \cdot \tau \cdot A}, \text{ при } k_{\Sigma}=13,2 \cdot 10^{-4}$	1,000	0,844	0,712	0,601	0,507	0,428	0,361	0,305	0,257	0,217	0,183
$[S]_{\text{т}}^{\text{расч}}, \%$	0,033	0,028	0,024	0,020	0,017	0,014	0,012	0,010	0,008	0,007	0,006

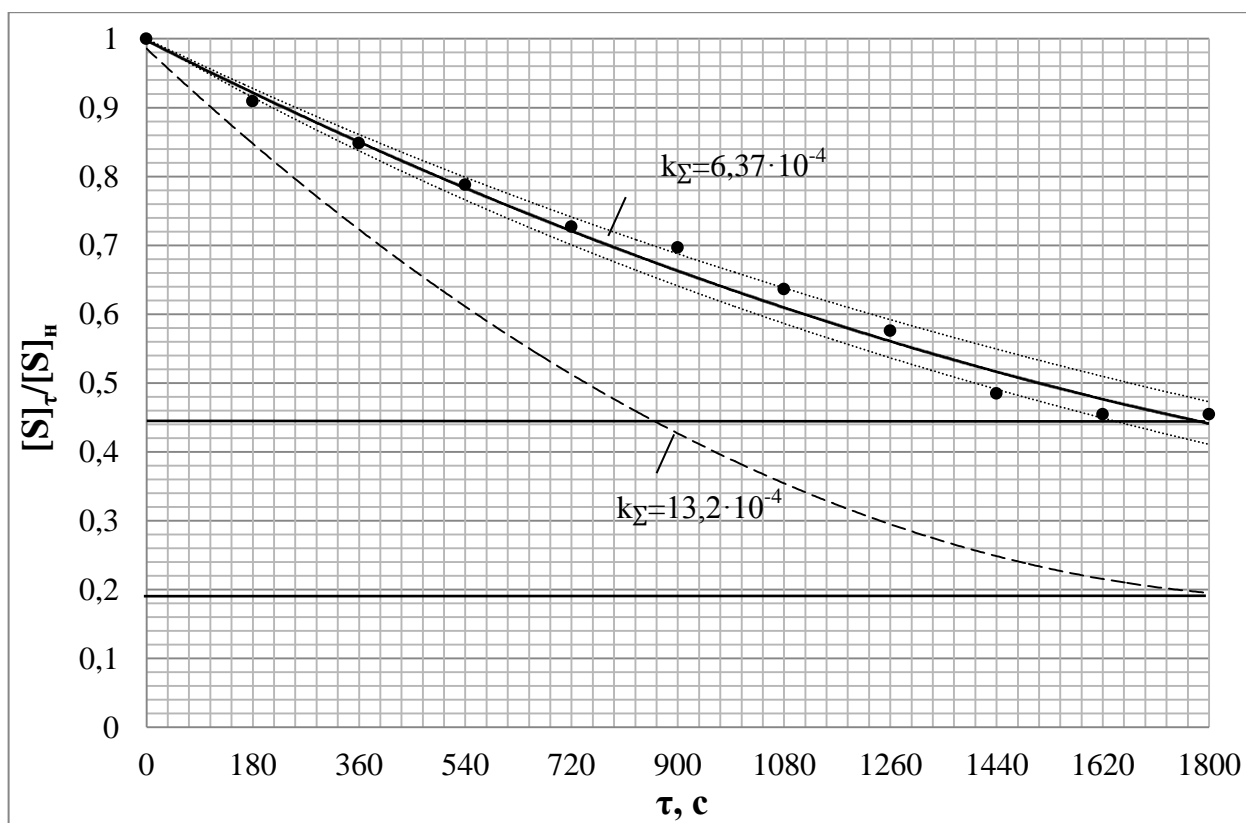


Рисунок 43 – Изменение относительного содержания серы в стали, выраженное как  $[S]_{\tau}/[S]_{н}$  в зависимости от времени выдержки металла под шлаком в ИТП. ( $k_{\Sigma}=6,37 \cdot 10^{-4}$  м/с и  $k_{\Sigma}=13,2 \cdot 10^{-4}$  м/с - значения эффективных коэффициентов массопереноса. Точки – экспериментальные данные. Линии - расчетные значения)

Для оценки кинетики десульфурации расплава и выбора времени, необходимого для получения заданной конечной концентрации серы в металле, оценивали влияние коэффициента массопереноса на скорость удаления серы. Как видно из данных, приведенных на рисунке 43, скорость десульфурации в реальных условиях процесса может быть описана уравнением первого порядка при эффективном коэффициенте массопереноса серы равном  $6,37 \cdot 10^{-4}$  м/с. Однако это позволяет за 30 мин снизить содержание серы в металле только до 0,015 %. Для снижения содержания серы в металле до 0,006 % за это же время необходимо увеличить скорость десульфурации. Это можно обеспечить за счет увеличения значения коэффициента массопереноса серы, применяя дополнительное перемешивание ванны (например металлическим или графитовым стержнем), продувкой расплава инертным газом и др. Это вывод согласуется с полученными значениями Fruehan R.J. Используя трактовку Fruehan R.J. и полученные им значения эффективного коэффициента массопереноса серы  $2,0 \cdot 10^{-4}$  м/с для слабого перемешивания и  $10,0 \cdot 10^{-4}$  м/с для сильного перемешивания, результаты, полученные в наших условиях,  $6,37 \cdot 10^{-4}$  м/с, можно отнести к интенсивности среднего перемешивания.

Значения коэффициента массопереноса серы – более  $10,0 \cdot 10^{-4}$  м/с для реальных условий применительно к ИТП, очевидно, следует считать недостижимыми.

### **Выводы по главе 3**

Проведено исследование процесса рафинирования стали от фосфора и серы с использованием ТШС в ИТП. Получены количественные зависимости основных технологических параметров рафинирования металла, положенные в основу новой технологической инструкции производства стали 20ГЛ отражающие влияние температуры на процесс дефосфорации и продолжительность выдержки металла под шлаком в ИТП на конечное содержание серы в металле. Показано, что проведение процесса дефосфорации при умеренных температурах и повышенной активности шлака за счет снижения высоты мениска металла позволило обеспечить дефосфорацию стали при плавке в ИТП до 50...60 %.

Проведено исследование кинетики процесса десульфурации стали 20ГЛ с помощью ТШС в ИТП. Установлено, что скорость десульфурации в ИТП лимитируется массопереносом серы в металле и шлаке, и может быть описана уравнением первого порядка, при эффективном коэффициенте массопереноса серы  $6,37 \cdot 10^{-4}$  м/с. Показано, что изменив окисленность металла, состав шлака и увеличив поверхность контакта между металлической и шлаковой фазой, возможно снизить содержание серы в металле в ИТП. Выявлено, что продолжительность выдержки металла под шлаком при 1650 °С, для снижения содержания серы с 0,033 до 0,015%, для данной конкретной установки должна быть не менее 24...30 мин.

#### **4.РАЗРАБОТКА ПРЕДЛОЖЕНИЙ ПО УЛУЧШЕНИЮ КАЧЕСТВА И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СТАЛИ ЗА СЧЕТ ПОВЫШЕНИЯ СТЕПЕНИ ЕЕ РАФИНИРОВАНИЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЗМ**

В данном разделе проведено исследование влияния микролегирования стали 20ГЛ РЗМ для повышения ее качества и эксплуатационных характеристик. Изложены результаты различных вариантов рафинирования как традиционных, так и обработки стали совмещением операций раскисления и десульфурации РЗМ.

##### **4.1 Методика проведения экспериментов в ковше с использованием РЗМ**

После проведения процесса десульфурации в ИТП частично снимали восстановительный шлак и металл выпускали в ковш.

С целью повышения эксплуатационной надежности и улучшения механических свойств, сталь в ковше обрабатывали алюминием Al, силикокальцием СК и РЗМ по четырем различным вариантам, с продувкой аргоном без оголения металла в течение 5 минут. РЗМ добавляли на тонкостенном стальном стержне в виде лигатуры (55,7% Ce, 34,75% La, 1,27% Nd, 6,03% Pr, 1,8% Fe, 0,45% прочие РЗМ) в количестве 0,1 % от массы металла.

Химический состав стали 20ГЛ, принятый для исследования и термодинамических расчетов, приведен в таблице 30.

Таблица 30 - Химический состав стали марки 20ГЛ

C	Mn	Si	S	P	Cr	Cu	Ni	Al
Содержание элементов по массе, %								
0,206	1,296	0,427	0,015	0,019	0,162	0,177	0,121	0,026

Общий кислород в металле определяли методом плавления в атмосфере инертного газа на экскалографе фирмы “LECO” с точностью  $\pm 0,0005\%$ . Для увеличения усвоения РЗМ раскислили сталь силикокальцием в количестве 0,1% от массы металла.

##### **4.2 Обработка результатов экспериментальных плавок**

Результаты плавок с использованием РЗМ представлены в таблице 31 и на рисунке 44, они были сравнены с обычной плавкой без РЗМ.



Таблица 31 - Основные результаты плавов при использовании РЗМ для десульфурации стали 20ГЛ

Вариант обработки	Q <sub>Р</sub> , масс. %	τ <sub>выд</sub> , мин	[S] <sub>кон</sub> , %	[O] <sub>Σ</sub> , %	[Al] <sub>кон</sub> , %	[Ce] <sub>кон</sub> , %
1	Al - 0,1	5	0,015	0,0095	0,026	-
2	1-присадка: Al – 0,1 2-присадка: СК 30 – 0,1	5	0,010	0,0089	0,030	-
3	1-присадка: Al – 0,1 2-присадка: РЗМ – 0,1	5	0,008	0,0082	0,044	0,012
4	1-присадка: Al – 0,1 2-присадка: СК 30 – 0,1 3-присадка: РЗМ – 0,1	5	0,004	0,0021	0,056	0,028

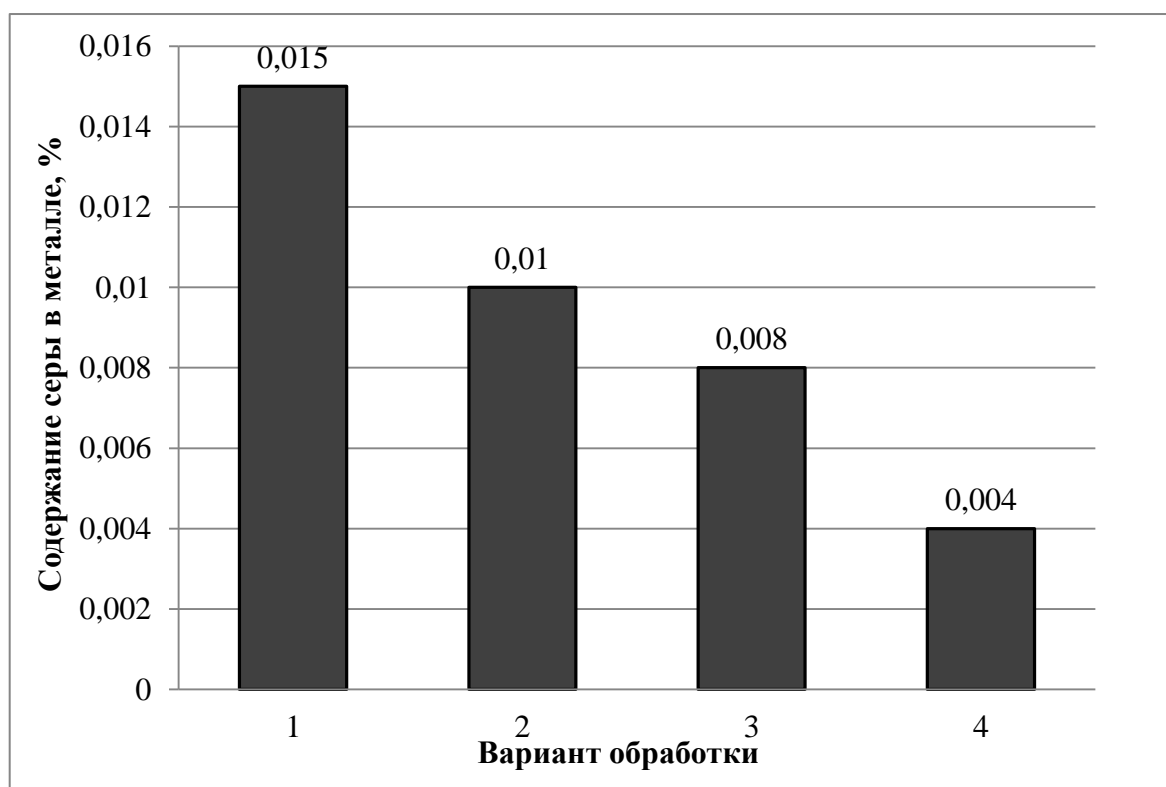


Рисунок 44 - Содержание серы в металле при различных вариантах рафинирования стали 20ГЛ

Как видно из данных, приведенных в таблице 4.2 и на рисунке 44, в зависимости от режима обработки расплава содержание серы в металле снижалось от исходных значений ( $[S]_{\text{нач}}$ ) 0,015% до 0,008...0,004%. За время обработки металла в ковше содержание серы снижалось на 0,011...0,007%, что отвечает степени десульфурации  $(\Delta[S]/[S]_{\text{нач}}) \cdot 100 = 46,7 \dots 73,3$  %. Содержание общего кислорода в металле, полученное по варианту 4, в 4,5 раза меньше, чем при использовании технологии по варианту 1 (традиционной для данного предприятия).

Плавки, обработанные РЗМ, отличаются более высокой раскисленностью и степенью десульфурации. Это приводит, прежде всего, к уменьшению количества оксидных, сульфидных и сложного состава неметаллических включений в стали, а также к равномерному распределению их в объеме металла, которые коагулируют в макроскопления и затем частично удаляются из жидкой стали путем всплывания.

Однако значительная часть этих включений не успевает всплыть и остается в стали. Необходимо отметить, что эти включения не образует скоплений и распределяются в металле сравнительно равномерно. Устраняется образование включений, располагающихся (как в стали без присадок РЗМ) по границам зерен в виде длинных строчек (рисунок 45, *а*). В стали с присадкой РЗМ включения получаются мелкодисперсными, при этом связывание серы затрудняет ее ликвацию, о чем свидетельствуют данные (рисунок 45, *б*), полученные на микроскопе ВХМ 41 LED (OLYMPUS) с увеличением 500 раз.

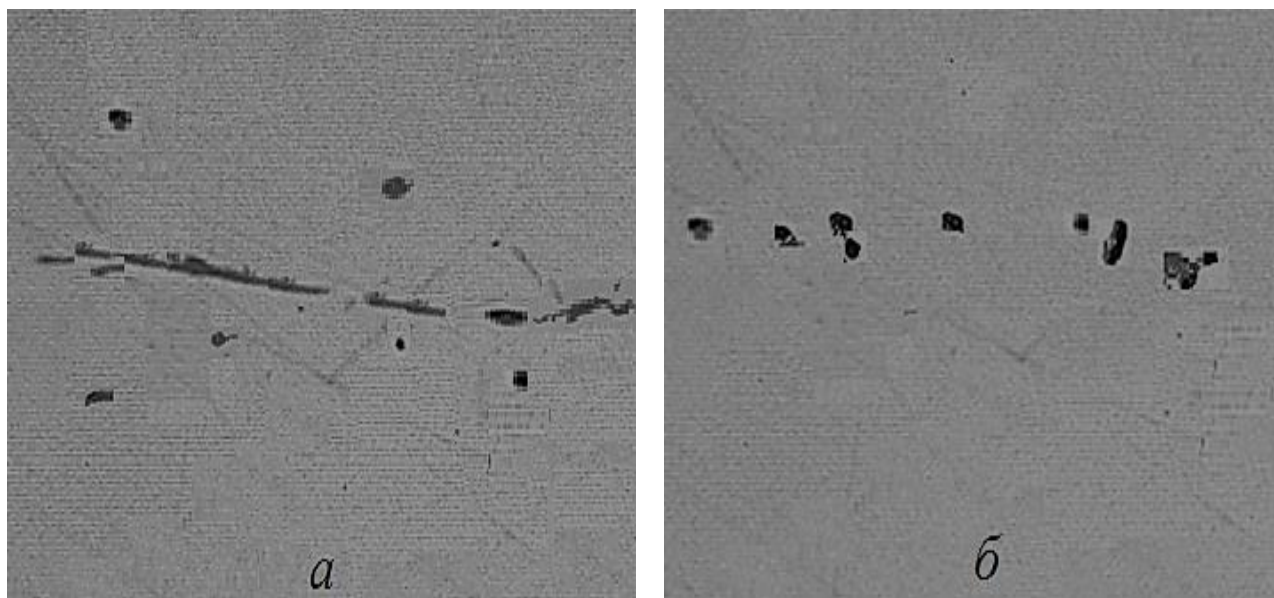


Рисунок 45 – Неметаллические включения в стали 20ГЛ с увеличением 500 раз  
а – без присадок РЗМ (сульфиды марганца); б – с присадкой РЗМ (оксисульфиды РЗМ)

Нормализация (штатная финальная термическая обработка боковых рам тележек грузовых железнодорожных вагонов) задает необходимую пластичность и вязкость литой стали 20ГЛ и препятствует развитию литейных дефектов в раме при эксплуатации подвижного состава. Результаты исследования механических свойств стали 20ГЛ после нормализации приведены в таблице в таблице 32.

Таблица 32 - Механические свойства стали марки 20ГЛ

Вариант обработки	Категория свойств				
	Предел текучести $\sigma_T$ , МПа	Временное сопротивление $\sigma_B$ , МПа	Относительное удлинение $\delta$ , %	Относительное сужение $\psi$ , %	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup> (при -60 °С)
	не менее				
ГОСТ	343	510	18,0	30,0	200
-	354	506	19,7	32,4	164
-	367	517	20,2	34,6	177
1	410	595	25,2	42,7	210
1	387	534	21,0	37,3	221
2	355	527	24,2	35,2	234
3	402	537	24,0	37,9	245
3	370	560	25,0	34,7	250
4	401	548	24,0	38,0	270
4	404	534	24,2	38,1	294
4	360	569	27,0	44,9	317

Как видно из данных, приведенных в таблице 32, наиболее высокие значения по механическим свойствам получили при обработке металла по варианту 4, особенно значение ударной вязкости в 1,5...1.9 раза больше, чем при технологии по базовому варианту (БВ).

Это объясняется, прежде всего, уменьшением количества неметаллических включений в стали и их более равномерным распределением в объеме металла.

Таким образом, результаты исследования качества стали 20ГЛ, обработанной по различным вариантам в ковше, позволяют сделать следующие выводы:

Добавка РЗМ в глубоко раскисленный металл приводит к улучшению его механических характеристик вследствие замены частиц глинозема и сульфидов марганца включениями РЗМ, имеющими очень высокую температуру плавления.

Обработка стали, предварительно раскисленной алюминием, силикокальцием и РЗМ заметно повышает ее механические свойства. При этом происходит снижение (по сравнению с базовой технологией - вариант 1) содержания кислорода и серы в металле вследствие уменьшения количества оксидных и сульфидных включений.

#### **4.3 Рекомендации по усовершенствованию технологии внепечного рафинирования стали 20ГЛ**

Результаты теоретического анализа, экспериментальных исследований и выводы, сделанные в настоящей работе, позволили сформулировать следующие рекомендации по совершенствованию технологии внепечной обработки стали 20ГЛ с применением РЗМ.

1) После проведения процесса десульфурации в ИТП необходимо не полностью снимать восстановительный шлак, чтобы предотвратить взаимодействие расплава с кислородом.

2) Перед выпечной обработкой сталь, выплавленную в ИТП, необходимо раскислить алюминием в количестве 0,1 % от массы металла, чтобы иметь в расплаве перед введением РЗМ не более 0,0095 % общего кислорода, что обеспечивает условия, при которых основная масса добавляемых РЗМ расходуется на модифицирование включений и на взаимодействие с серой.

3) РЗМ необходимо добавить в расплав на 1/3 часть ковша на тонкостенном стальном стержне и с продувкой аргоном через блоки, установленные непосредственно в днище сталеразливочного ковша, без оголения металла. Это приводит, прежде всего, к уменьшению количества оксидных, сульфидных и сложного состава неметаллических включений в стали, а также равномерному распределению их в объеме металла.

4) Для повышения эффективности рафинирования стали 20ГЛ перед введением РЗМ целесообразно вводить силикокальций в количестве 0,1 % от массы металла. Это приводит к увеличению степени усвоения РЗМ, при этом увеличивается механические свойства стали 20ГЛ.

## ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Аналитический обзор литературы и дополнительные анализы, посвященные причинам излома литых деталей подвижного состава железнодорожного транспорта, свидетельствует, о том, что в месте излома увеличено содержание таких примесей, как сера и фосфор. Значительный объем металла для их изделий выплавляют в ИТП, которые недостаточно приспособлены для осуществления процессов рафинирования за счет использования шлаков. Это определяет актуальность работы, целью которой является повышение качества стали.

2. Проведены исследования по рафинированию стали 20ГЛ в лабораторных условиях. Показано, что эффективным способом рафинирования стали от кислорода и серы является совмещение шлаковой обработки с раскислением алюминием и введением РЗМ. Эти плавки отличаются более высокой степенью десульфурации (до 60...70 %). Получены количественные зависимости, отражающие конечное содержание серы в металле от вариантов обработки, уровня окисленности металла, контролируемой содержанием алюминия в расплаве перед введением РЗМ.

3. На основе результатов лабораторных исследований и теоретического обобщения ранее полученных результатов уточнены термодинамические данные по взаимодействию РЗМ с компонентами расплава. Показано, что константы равновесия реакций взаимодействия РЗМ с серой и кислородом, полученные методом комбинирования, отличаются от ранее известных на 1...5 порядков. Адекватность установленных термодинамических данных подтверждена расчетами и конкретными экспериментальными данными (лабораторных и полупромышленных экспериментов).

4. Проведены исследования процесса рафинирования стали от фосфора и серы с использованием ТШС в промышленной ИТП вместимостью 6 т. Получены количественные зависимости технологических параметров рафинирования металла, положенные в основу новой технологической инструкции производства стали 20ГЛ. Это позволило обеспечить степень дефосфорации до 65 %. Показано, что для улучшения взаимодействия между металлом и шлаком в ИТП необходимо уменьшить высоту мениска зеркала ванны (например за счет повышения уровня жидкого металла в тигле выше верхнего витка индуктора), чтобы уменьшить возможность “сползания” шлака к стенке тигля и тем самым более эффективно использовать ТШС в ИТП для рафинирования от вредных примесей. Получен металл с существенно меньшим (до 0,015 %) содержанием серы и (до 0,0095 %) общего кислорода по сравнению с действующей технологией.

5. Проведено исследование кинетики процесса десульфурации стали 20ГЛ при использовании ТШС в ИТП. Установлено, что скорость десульфурации стали 20ГЛ в ИТП

может быть описана уравнением первого порядка при эффективном коэффициенте массопереноса серы  $6,37 \cdot 10^{-4}$  м/с. Показано, что, уменьшив окисленность металла и увеличив поверхность контакта между металлической и шлаковой фазами, можно существенно снизить содержание серы в металле при плавке стали в ИТП. Установлено, что продолжительность выдержки металла под шлаком при 1650 °С для снижения содержания серы с 0,033 до 0,015%, для данной конкретной установки должна быть не менее 27...30 мин.

6. Проведен термодинамический анализ взаимодействия РЗМ с оксидами алюминия, находящимися в составе футеровки ковша и шлака. Установлено, что при присадке РЗМ в расплав, находящийся в ковше с футеровкой из глинозема ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), при недостаточном содержании алюминия в металле происходит восстановления материала тигля. Разрушение футеровки из глинозема может привести к увеличению концентрации алюминия в металле. Поэтому при выборе в качестве модификатора церия целесообразно использовать периклазовую футеровку или перед введением церия сталь раскислять алюминием по верхнему пределу.

7. Проведены исследования по влиянию микролегирования стали 20ГЛ с пониженной долей (до 0,004 %) РЗМ на ее механические свойства. Введение РЗМ позволило получить металл с существенно меньшим содержанием серы (до 0,004 %), общего кислорода (до 0,0021 %), неметаллических включений и значительно (в 1,9 раза) поднять уровень механических свойств, что положено в основу технологии производства стали 20ГЛ в ИТП вместимостью 6 т Ташкентского литейно-механического завода.

### Список литературы

1. ГОСТ 32400-2013. Рама боковая и балка надрессорная литые тележек железнодорожных грузовых вагонов. Технические условия. – Издание официальное. – М.: Стандартинформ, 2014.
2. Федеральная служба государственной статистики. [www.gks.ru](http://www.gks.ru). Дата обращения
3. Голубцов В.А., Лунев В.В. Модифицирование стали для отливок и слитков. – Челябинск-Запорожье: ЗНТУ, 2009. -356 с.
4. Лунев В.В., Аверин В.В. Сера и фосфор в стали. М.: “Металлургия”, 1988 г. -256 с.
5. Малиночка Я.Н., Ковальчук Г.З. Сульфиды в сталях и чугунах. М.: “Металлургия”, 1988 г. -248 с.
6. Бусиф А. Повышение качества конструкционной стали за счет совершенствования технологии рафинирования с применением РЗМ: дис. ... канд. тех. наук: 61:85-5/3923/ Бусиф Абденасер. – М., 1985. – 125 с.
7. К.В. Григорович, Т.В. Шibaева, А.М. Арсенкин. Влияние технологии раскисления трубных сталей на состав и количество неметаллических включений. Металлы. 2011. № 5. С. 164–170.
8. Шалимов А. Г. Исследование ассимиляции неметаллических включений и поглощения кислорода из металла синтетическим шлаком. - В кн.: Теория металлургических процессов: Сборник трудов ЦНИИЧМ, -М., 1976, вып. 5. С. 76...84.
9. Электрометаллургия стали и ферросплавов / Поволоцкий Д.Я., Рощин В.Е., Рысс М. А., Строганов А. И., Ярцев М. А. Учебник для вузов. Изд. 2-е, переработ. И доп. М.: Металлургия. 1984.
10. Еднерал Ф.П. Электрометаллургия стали и ферросплавов. Изд. 4-е, переработ. и доп. М.: “Металлургия”, 1977 г. -488 с.
11. Разработка легирующих комплексов и технологических методов воздействия на кристаллизующуюся сталь для получения отливок железнодорожного транспорта с высокими механическими свойствами. Автореферат на диссертацию/ Солдатов Валерий Геннадьевич / Брянском государственном техническом университете. Москва - 2006.
12. Анализ причин повреждения и возможности продления срока службы боковых рам тележек грузовых вагонов / В.И. Сенько, М.И. Пастухов, С.В. Макеев, И.Ф. Пастухов / «Белорусский государственный университет транспорта», 29.03.2010 г.
13. Фотоальбом «Излом боковой рамы на 2006 - 2013 гг.»
14. Савчук В., Зобов Г. Радиус излома на Совете главных конструкторов. Техника железных дорог. 2013. №2.

15. Кулешов А.В., Лоцан Е.А., Михальчишин С.В., Цвик Л.Б. /Иркутский государственный университет путей сообщения/ Анализ напряженно-деформированного состояния боковой рамы тележки типа 18-100.
16. Сайт газеты «Магистраль»: [www.magistral-uz.com.ua](http://www.magistral-uz.com.ua). Дата обращения
17. Гольдштейн М.И. Специальные стали. – М.: Metallurgy, 1985.
18. Атлас шлаков. Справ. изд. Пер. с нем. - М.: Metallurgy, 1985 г. -208 с.
19. Бигеев А. М., Бигеев В. А. Metallurgy стали. Теория и технология плавки стали.- Магнитогорск: МГТУ, 2000.- Р. 203-221.
20. Кудрин В. А. Теория и технология производства стали: Учебник для вузов. — М.: Мир, Издательство АСТ, 2003. - 528 с.
21. Явойский В.И. Теория процессов производства стали: Учеб. Пособие для вузов. Metallurgy. - 1967. – С. -464.
22. Григорян В. А., Стомахин А. Я., Уточкин Ю. И. и др. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов: Сб. задач с решениями. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: МИСиС. - 2007. – 318 с.
23. Григорян В. А., Белянчиков Л. Н., Стомахин А. Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов, М.: Metallurgy, 1987. - С. -272.
24. A Tayeb Mohammed, Fruehan Richard, Sridhar Seetharaman. Dephosphorization in the DRI-EAF Steelmaking and the Effect of Alumina // AISTech Proceedings. – 2014. – Р. 1073-1086.
25. Туркдоган Е. Т. Физическая химия высокотемпературных процессов; пер. с англ. яз. – М.: Metallurgy, 1985. – С. 344.
26. Поволоцкий Д.Я., Роцин В.Е., Мальков Н.В. Электrometallurgy стали и ферросплавов. Учебник для вузов. Изд. 3-е, переработ. и доп. М.: Metallurgy. 1995 г. -592 с.
27. Семин А.Е., Алпатов А.В, Котельников Г.И. Современные проблемы metallurgy и материаловедения. Практикум. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2015. -56 с.
28. Егоров А. В. Электrometallurgy стали и спецэлектrometallurgy. Электроплавильные печи черной metallurgy. - М: МИСиС, 2007г. - 428 с.
29. Еднерал Ф.П. Электrometallurgy стали и ферросплавов. –М.: Metallurgizdat, 1955г. -510 с.
30. Бигеев А.М., Бигеев В.А. Теория и технология плавки стали. – Магнитогорск: МГТУ. – 2000. – 544 с.
31. Костяков В.Н. Плазменно-индукционная плавка. – Киев: "Наукова думка", 1991 г. - 205с.
32. Стрельников К.Б. Индукционно-плазменная плавильная установка вместимостью 6 Мг для выплавки чугуна и стали. Тезисы докладов четырнадцатой международной научно-



техническая конференция студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика», Москва: МЭИ, 2008 г.

33. Фарнасов Г.А. Электротехника, электроника, электрооборудование. Учебник для вузов. –М.:”ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ”, 2000. -392с.

34. Ицкович Г. М.. Раскисление стали и модифицирование неметаллических включений. -М.: Металлургия, 1981. – 296 с.

35. Дюдкин Д. А., Кисиленко В. В. Производства стали. Том 1. Процессы выплавки, внепечной обработки и непрерывной разливки. - М.: «Теплотехник», 2008 г. -528 с.

36. Воинов С. Г., Шалимов А. Г., Косой Л. Ф., Калинин Е. С. Рафинирование стали синтетическими шлаками. - М.: Металлургия, 1964 г. - 277 с.

37. Dahl W. et al. Praxisorientierte raffinaton von Stahlschmelzen mit Seltenerd-metallen. Archiv für das Eisenhüttenwesen. 1982. №1. S. 5-12.

38. Мовенко Д.А., Котельников Г.И., Семин А.Е. Совершенствование режимов обработки трубной стали церием. Электрометаллургия. 2012. № 8. С. 7...12.

39. Шалимов А. Г., Семин А.Е., Галкин М.П., Косырев К.Л. Инновационное развитие электросталеплавильного производства. –М.: Металлургиздат, 2014г.

40. Кисиленко В. В., Дюдкин Д. А., Маринцев С. Н., и др. Влияние редкоземельных металлов на качество трубной стали. Электрометаллургия. 2007. № 4. С. 16...20.

41. Leary R. – U.S. Department of interior, Bureau of Mines, R.I. 7091, March, 1968, p. 28.

42. Ishikawa R., Inoue Y., Sandongi K. – “Bulletin Research Institute Mineral Dressing and Metallurgy”, 1973, v.29, №3, p. 193-198.

43. ЭдзимаА.,Судзуки К., Харада Н. и др. – “Тецу–то-хагане”, 1975, т. 61, №13. –с. 2784-2793.

44. Lu W.K., McLean A. – “Ironmaking and Steelmaking”, 1974, v.8, №4, p. 228-237.

45. Ваудби Р. Редкоземельные добавки к стали// International Metals Review. 1978. V.23. №2. p. 74-98.

46. Уилсон У.Г., Хисман Л.Дж., Коммервиль И.Д. Присадка РЗЭ во время непрерывной разливки стали// J. Of Metals. 1985. Sept., -p. 36-41.

47. Куликов И.С. Раскисление металлов. М., “Металлургия”, 1975. –с. 503.

48. Fruehan R.J. – “Metallurgical Transactions”, 1974, v. 1, №2. p. 345-347.

49. Fischer W., Bertram H. – “Archiv fur Eisenhüttenwesen”, 1973,Bd 44, №2, S. 87-109.

50.Lorenz L., Gammal T., Dahl W. – “Archiv fur Eisenhüttenwesen”, 1973,Bd 45, №12, S. 891-898.

51. Сакурая Т., Эми Т., Хабу И. – “Тецу–то-хагане”, 1976, т. 62, №13. –с. 1653-1666.

52. Lindskog N., Kjellberg B. – “Scandinavian Journal of Metallurgy”, 1977, v.6, №2, p. 49-55.
53. Henderson W., Capman J. – “Electric Furnace Proceedings, AIME”, 1973, v.31. p. 162-166.
54. Wilson W.G., Wells R.Y. – Metal Progress, 1973, 104, №7, p. 75-77/
55. Nury Y., Ohashi T., Hiromoto T. “Тецу–то-хагане”, J. Iron and Steel Inst. Jap., 1980, т. 66, №6. –р. 628-637.
56. Нарита К., Томида А., Хирооке Н. и др. . – “Тецу–то-хагане”, 1975, т. 61, №4. –с. 80.
57. Савицкий Е.М. Редкоземельные элементы в сталях и сплавах. М., Metallurgizdat, 1959, - с. 31-49.
58. Сербин А.П. “Литейное производство”, 1963, №.7. с. 26-29.
59. Голдштейн Я.Е. Микролегирование стали и чугунаю. Москва-Свердловск, Машгиз, 1959. – с. 197.
60. Гуляев Б.Б., Шапранов И.А., Магницкий О.Н. и др. Редкоземельные элементы в сталях и сплавах. М., Metallurgizdat, 1959, - с. 93-117.
61. Bennett H., Sandell J. – “Electric Furnace Proceedings, AIME”, 1973, v.31. p. 167-170.
62. Wilson W., Kay D., Vahed A. – “Journal of Metals”, 1974, v.26, №5, p. 14-23.
63. Кинне Г., Вишкарев А.Ф., Явойский В.И. – “Изв. вуз. Черная металлургия”, 1963, №5, с. 65-69.
64. Tucker H., Coulehan R., Wilson W. – U.S. Department of interior, Bureau of Mines, R.I. 7153, June, 1968.
65. Wilson W.G. – “Electric Furnace Proceedings, AIME”, 1973, v.31. p. 154-161.
66. Исигуро М., Ито М., Осуга Т. – “Тецу–то-хагане”, 1976, т. 62, №7. –с. 827-835.
67. Singleton R.H. “Transactions AIME”, 1959, v.215. p. 675-690.
68. Басов А.В., Магидсон И.А., Смирнов Н.А. Электропроводность шлаков для рафинирования стали в агрегате ковш-печь. Электрометаллургия. 2012. №2. С. 22-26.
69. Смирнов Н. А. Оптимизация технологии десульфурации стали на установке ковш-печь. Электрометаллургия. 2004. № 1. С. 20...28.
70. Воинов С. Г., Шалимов А. Г., Косой Л. Ф., Калинин Е. С. Рафинирование стали синтетическими шлаками. - М.: Металлургия, 1964 г. - 277 с.
71. Niladri S. Studies on dephosphorisation on steel in induction furnace. Steel research int. 2006. №4. P. 242...249.
72. Падерин С.Н., Рыжонков Д.И., Серов Г.В. и др. Термодинамика и расчеты металлургических процессов. –М: Изд. Дом МИСиС, 2012 г. -235 с.
73. И. И. Борнацкий. Десульфурация стали. М.: Металлургия, 1970. – 320 с.
74. Л.Н. Белянчиков. Оценка уровня содержания вредных примесей в металле по степени их влияния на его служебные свойства. Электрометаллургия. 2005. № 6. С. 20-28.

75. Новиков В.А., Царев В.А., Новиков С.В. и др. Термодинамические и кинетические особенности процесса десульфурации // Электromеталлургия. 2009. № 12. С. 16...20.
76. А. Я. Наконечный, В. Н. Уранцев, Р. В. И др. Десульфурация металла марганцем в процессе прямого легирования. //Электromеталлургия. 2009. № 12. С. 2...8.
7. А. П. Трухов, А. И. Маляров. Литейные сплавы и плавка. Изд. Академия. Москва. 2004 г. С. 311.
77. Шаповалов А.Н. Теория металлургических процессов. Учебно-методическое пособие.- Новотроицк: НФ НИТУ "МИСиС", 2015. -91с.
78. Айзатулов Р.С., Харлашин П.С., Протопопов Е.В. и др. Теоретические основы сталеплавильных процессов. – М., 2002.– 320 с.
79. Turkdogan E.T., Martonik L.J. // Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan.- 1983.- Vol. 23, № 12.- P. 1038-1045.
80. Niwa K., Yakokava T. // Chemical Metallurgy of Iron and Steel.- L., 1971.- P. 77-81.
81. Бахтина Г.Д. Диффузия. Кинетика гетерогенных процессов: Волгоград. гос. техн. ун-т.– Волгоград, 2011 . – 28 с.
82. Buzek Z. Hutnicke listy. 1979. T. 34. № 10. S. 699...704.
83. Sigworth G. K. Elliot J. F. \ Metal science Journal. 1974. V. 8. № 9. P. 298...310.
84. Агеев Ю.А., Арчугов С.А. \ Известия ан СССР. Металлы. 1984. № 3. С. 78-80.
85. Снитко Ю. П., Суровой Ю. Н, Лякишев Н. П. \ Доклады АН СССР. 1983. Т. 268. № 5. С. 115...117.
86. Buzek Z. \ Hutnicke listy. 1984. T. 39. № 11. S. 764...769.
87. Балковой Ю. В., Алеев Р. А., Баканов В. К. Параметры взаимодействия первого порядка в расплавах на основе железа: Обзор. информ. / Ин-т "Черметинформация". М. 1987. 42 с.
88. Турсунов Н. К., Санокулов Э. А., Семин А.Е. Исследование процесса десульфурации конструкционной стали с использованием твердых шлаковых смесей и РЗМ // Черные металлы. - 2016. №4.- с. 32-37.
89. Турсунов Н. К., Семин А.Е., Санокулов Э. А. Исследование процессов дефосфорации и десульфурации при выплавке стали 20ГЛ в индукционной тигельной печи с дальнейшим обработкой в ковше с использованием РЗМ // Черные металлы. - 2017. №1.- с. 33-40.
90. Турсунов Н. К., Семин А.Е., Санокулов Э. А. Исследование в лабораторных условиях и индукционной тигельной печи вместимостью 6 тонн режимов рафинирования стали 20ГЛ с целью повышения ее качества// Тяжелое машиностроение. - 2017. №1-2.- с. 47-54.
91. Турсунов Н. К., Семин А.Е., Котельников Г. И. Кинетические особенности процесса десульфурации при выплавке стали в индукционной тигельной печи // Черные металлы. - 2017.

№5. – с. 23-28.

92. Турсунов Н. К., Семин А.Е., Санокулов Э. А. Исследование процессов дефосфорации и десульфурации при выплавке стали 20ГЛ в индукционной тигельной печи // Сборник трудов XIV международного конгресса сталеплавателей. Москва - Электросталь, 2016. С. -272-276.

93. Шульте Ю. А. Электрометаллургия стального литья. –М.: Metallurgiya, 1970 г. -224 с.

94. Фарбман С.А., Колобнев И.Ф. Индукционные печи для плавки металлов и сплавов –М: Metallurgiya, 1968.-496 с.

95. Самсонов А.Н., Гаревских И.А., Цивирико Э.И. Влияние конечного раскисления на природу и количество неметаллических включений в стали ШХ15 и долговечность подшипников. – Инструмент и подшипниковые стали. 1973. №1. С. 92-101.

96. Кисиленко В. В., Дюдкин Д. А., Маринцев С. Н., и др. Влияние редкоземельных металлов на качество трубной стали. Электрометаллургия. 2007. № 4. С. 16...20.

**Приложение А – Параметры взаимодействия первого порядка в расплавах на основе железа**

Таблица А1 - Параметры взаимодействия первого порядка в расплавах на основе железа [84-87]

$e_i^j$	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	Ce	O	Al
Ce	-1,249	0,004	-0,101	-0,889	0,192	0,010	-0,061	-0,103	0,029	-8,783	-0,059
O	-0,448	-0,019	-0,151	-0,133	0,070	-0,04	0,006	-0,013	-0,999	-0,201	-3,901
S	0,115	-0,026	0,062	-0,028	0,028	-0,011	0	-0,008	-0,200	-0,270	0,034
N	0,130	-0,014	0,047	0,007	0,045	-0,047	0,010	0,009	-0,881	0,050	-0,029
H	0,062	-0,001	0,027	0,008	0,011	-0,002	0	0,001	-0,018	-0,193	0,013
P	0,154	-0,005	0,052	0,031	0,062	-0,03	-0,003	0,003	0,046	0,131	0,046
Al	0,166	-0,002	0,051	0,03	0,041	0,003	-0,013	0,017	-0,008	-6,600	0,045
Ca	-0,222	0,001	-0,200	-0,283	-0,215	0,024	-0,309	-0,206	-0,117	-16,55	-0,186
Si	0,174	-0,004	0,111	0,055	0,047	0	-0,004	-0,006	-0,017	-0,229	0,053
Mg	-0,044	0,0001	-0,005	-22,46	-0,090	0,008	-0,025	-0,061	-0,051	-90,0	-0,017

## Приложение Б – Результаты экспериментов

Таблица Б1 – Основные результаты химических анализов лабораторных экспериментов

№	Химический состав стали 20ГЛ, % (масс.)										Примечание
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Ce	
1	0,205	0,356	1,024	0,027	0,028	0,193	0,139	0,185	0,026	-	С Аг
2	0,180	0,314	0,921	0,027	0,028	0,193	0,139	0,185	0,010	-	Без Аг
3	0,217	0,354	1,005	0,027	0,028	0,197	0,139	0,185	0,052	-	Al – 0,1%
4	0,179	0,477	0,915	0,031	0,014	0,166	0,156	0,193	0,050	-	Al – 0,1%+Шлак
5	0,177	0,492	0,915	0,031	0,013	0,167	0,156	0,193	0,058	0,015	Al +Шлак1+PЗМ (0,1 %)
6	0,148	0,455	0,873	0,031	0,010	0,166	0,156	0,192	0,043	0,019	Al +Шлак1+PЗМ (0,1, %)
7	0,179	0,505	0,883	0,031	0,010	0,166	0,155	0,191	0,038	0,025	Al +Шлак1+PЗМ (0,1, %)
8	0,235	0,348	1,021	0,027	0,007	0,186	0,141	0,81	0,073	0,039	Al +Шлак2+PЗМ (0,1, %)
9	0,206	0,443	0,941	0,027	0,006	0,168	0,158	0,194	0,130	0,034	Al +Шлак2+PЗМ (0,1, %)
10	0,206	0,317	0,935	0,026	0,020	0,181	0,141	0,179	0,032		Al +Шлак3
11	0,223	0,391	0,989	0,027	0,013	0,182	0,144	0,180	0,060		Al +Шлак4
12	0,235	0,412	1,010	0,026	0,010	0,182	0,144	0,180	0,044	0,022	Al +Шлак4+PЗМ (0,1, %)
13	0,229	0,439	0,998	0,026	0,012	0,182	0,144	0,180	0,043	0,019	Al +Шлак5+PЗМ (0,1, %)
14	0,233	0,343	1,006	0,026	0,010	0,182	0,144	0,180	0,051	0,024	Al +Шлак6+PЗМ (0,1, %)
15	0,225	0,433	1,017	0,026	0,012	0,187	0,146	0,182	0,060		Al +Шлак6
16	0,223	0,457	1,003	0,026	0,012	0,187	0,146	0,183	0,060		Al +Шлак6
17	0,226	0,459	1,011	0,026	0,014	0,187	0,146	0,182	0,072	0,014	Al +Шлак6+PЗМ (0,1, %)
18	0,229	0,464	1,021	0,026	0,010	0,187	0,146	0,182	0,076	0,011	Al +Шлак6+PЗМ (0,1, %)
19	0,235	0,346	1,028	0,031	0,009	0,165	0,158	0,180	0,029	0,018	PЗМ
20	0,242	0,352	1,038	0,031	0,013	0,165	0,158	0,180	0,027	0,014	PЗМ
21	0,232	0,348	1,031	0,031	0,018	0,165	0,158	0,180	0,051	0,020	Al+PЗМ
22	0,226	0,338	1,017	0,031	0,019	0,165	0,158	0,180	0,045	0,023	Al+PЗМ
23	0,245	0,334	1,020	0,031	0,013	0,165	0,158	0,180	0,095	0,015	Al +Шлак5+PЗМ
24	0,242	0,329	0,999	0,031	0,012	0,165	0,158	0,180	0,093	0,017	Al +Шлак5+PЗМ
25	0,253	0,338	1,030	0,031	0,012	0,165	0,158	0,180	0,097	0,018	Al +Шлак5+PЗМ
26	0,253	0,615	1,200	0,031	0,011	0,165	0,158	0,180	0,073		Al +Шлак4
27	0,272	0,599	1,168	0,031	0,011	0,165	0,158	0,180	0,069	0,023	Al +Шлак4+PЗМ
28	0,254	0,520	1,183	0,031	0,012	0,165	0,158	0,180	0,054		Al +Шлак5
29	0,251	0,523	1,197	0,031	0,010	0,164	0,158	0,180	0,253	0,018	Al +Шлак5+PЗМ
30	0,267	0,493	1,202	0,031	0,006	0,165	0,158	0,180	0,074	0,021	Al +Шлак6+PЗМ
31	0,236	0,467	1,173	0,030	0,004	0,162	0,153	0,175	0,072	0,021	Al +Шлак6+PЗМ
32	0,270	0,492	1,220	0,031	0,002	0,165	0,158	0,180	0,079	0,026	Al +Шлак6+PЗМ (0,1, %)
33	0,263	0,493	1,223	0,031	0,002	0,168	0,158	0,180	0,093	0,025	Al +Шлак6+PЗМ (0,1, %)
34	0,267	0,476	1,222	0,031	0,002	0,165	0,158	0,180	0,092	0,023	Al +Шлак6+PЗМ (0,1, %)
35	0,271	0,450	1,217	0,031	0,003	0,165	0,158	0,180	0,059	0,021	Al +Шлак6+PЗМ (0,1, %)
36	0,240	0,418	1,157	0,027	0,004	0,162	0,158	0,173	0,025	0,020	Al +Шлак6+PЗМ (0,1, %)
37	0,225	0,434	1,168	0,029	0,005	0,165	0,152	0,172	0,029	0,010	Al +Шлак6+PЗМ (0,1, %)

Таблица Б2 – Результаты химических анализов промышленных экспериментов

№	Химический состав стали, % (масс.)										Примечание
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Ce	
1	0,109	0,018	0,146	0,024	0,031	0,089	0,112	0,140	0,019	-	Экспериментальные плавки
2	0,134	0,110	0,443	0,022	0,029	0,093	0,109	0,140	0,011	-	
3	0,101	0,194	0,527	0,029	0,021	0,094	0,110	0,155	0,279	-	
4	0,157	0,606	0,747	0,030	0,016	0,097	0,111	0,155	0,131	-	
5	0,229	0,074	0,732	0,022	0,030	0,103	0,104	0,129	0,010	-	Корпуса буксы
6	0,205	0,220	0,765	0,018	0,010	0,103	0,101	0,138	0,056	-	Опорные
7	0,178	0,210	0,767	0,019	0,008	0,103	0,105	0,132	0,044	-	Штурвал
8	0,189	0,096	0,571	0,035	0,029	0,154	0,110	0,152	0,275	-	Зажимы
9	0,268	0,172	1,340	0,033	0,031	0,173	0,113	0,175	0,047	-	0350
10	0,254	0,365	1,370	0,028	0,020	0,172	0,116	0,162	0,021	-	0362
11	0,253	0,300	1,260	0,027	0,008	0,163	0,085	0,137	0,030	0,018	0364
12	0,193	0,415	1,060	0,019	0,005	0,142	0,122	0,193	0,062	0,024	0367
13	0,260	0,489	1,177	0,023	0,008	0,151	0,164	0,185	0,052	0,013	0372
14	0,237	0,438	1,150	0,012	0,006	0,142	0,127	0,187	0,026	0,021	0386
15	0,245	0,329	1,230	0,019	0,004	0,167	0,083	0,150	0,044	0,028	0394
16	0,151	0,146	0,337	0,019	0,031	0,143	0,101	0,175	0,291	-	Дефосфорация
17	0,176	0,691	0,994	0,022	0,009	0,158	0,111	0,186	0,030	0,009	0400
18	0,190	0,462	1,09	0,025	0,008	0,115	0,108	0,178	0,035	0,010	0406
19	0,141	0,124	0,194	0,016	0,027	0,256	0,157	0,203	0,123	-	Дефосфорация
20	0,132	0,060	0,485	0,025	0,019	0,289	0,157	0,186	0,284	-	Дефосфорация
21	0,188	0,357	1,05	0,024	0,005	0,293	0,165	0,196	0,017	0,026	0416
22	0,124	0,225	0,227	0,014	0,025	0,117	0,132	0,177	0,232	-	Дефосфорация
23	0,264	0,425	1,186	0,021	0,005	0,153	0,167	0,188	0,083	0,031	0436
24	0,204	0,212	0,738	0,026	0,027	0,211	0,134	0,175	0,022	-	0445
25	0,201	0,343	1,270	0,023	0,029	0,174	0,143	0,181	0,010	-	0464
26	0,193	0,510	1,420	0,023	0,015	0,133	0,130	0,185	0,060	-	0473
27	0,259	0,489	1,178	0,023	0,007	0,151	0,165	0,165	0,053	0,015	0480
28	0,225	0,272	0,510	0,027	0,030	0,141	0,111	0,216	0,287	-	Дефосфорация
29	0,163	0,283	0,549	0,019	0,030	0,201	0,114	0,178	0,085	-	Дефосфорация
30	0,175	0,399	0,860	0,024	0,015	0,182	0,107	0,156	0,010	-	Дефосфорация
31	0,183	0,383	1,090	0,019	0,014	0,174	0,110	0,149	0,022	-	0485
32	0,241	0,418	1,182	0,024	0,012	0,150	0,159	0,182	0,067	0,047	0492
33	0,196	0,120	0,323	0,028	0,033	0,138	0,128	0,192	0,172	-	Дефосфорация
34	0,247	0,391	1,040	0,011	0,015	0,140	0,124	0,187	0,045	-	0496
35	0,253	0,456	1,188	0,025	0,006	0,154	0,174	0,193	0,078	0,032	0500
36	0,225	0,272	0,510	0,027	0,031	0,141	0,111	0,216	0,287	-	Дефосфорация
37	0,193	0,415	1,060	0,009	0,010	0,142	0,122	0,193	0,060	0,015	0504
38	0,262	0,424	1,181	0,020	0,004	0,154	0,168	0,189	0,081	0,025	0510
39	0,165	0,244	0,553	0,023	0,033	0,153	0,127	0,187	0,242	-	Дефосфорация
40	0,207	0,305	1,204	0,019	0,015	0,164	0,134	0,185	0,026	-	0516
41	0,119	0,028	0,348	0,011	0,033	0,161	0,126	0,163	0,052	-	Дефосфорация
42	0,183	0,307	1,270	0,007	0,020	0,157	0,129	0,176	0,020	0,018	0519
43	0,155	0,112	0,366	0,027	0,033	0,152	0,125	0,173	0,075	-	0525
44	0,167	0,427	1,100	0,014	0,019	0,165	0,126	0,175	0,043	-	0531
45	0,256	0,411	1,198	0,023	0,005	0,154	0,175	0,173	0,053	0,029	0538
46	0,263	0,450	1,201	0,021	0,004	0,154	0,171	0,191	0,068	0,025	Промышленные плавки
47	0,269	0,431	1,164	0,021	0,004	0,151	0,161	0,183	0,057	0,017	

продолжение таблицы Б2

№	Химический состав стали, % (масс.)										Примечание
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Ce	
48	0,247	0,426	1,187	0,020	0,005	0,153	0,168	0,188	0,057	0,019	Промышленные плавки
49	0,257	0,413	1,198	0,019	0,006	0,155	0,179	0,152	0,053	0,023	
50	0,243	0,419	1,206	0,020	0,005	0,155	0,176	0,154	0,053	0,027	
51	0,253	0,410	1,202	0,018	0,005	0,153	0,175	0,195	0,054	0,025	
52	0,254	0,402	1,186	0,021	0,007	0,152	0,169	0,190	0,050	0,019	
53	0,256	0,411	1,198	0,023	0,006	0,154	0,175	0,173	0,052	0,023	
54	0,244	0,427	1,213	0,017	0,004	0,158	0,181	0,158	0,049	0,028	
55	0,239	0,409	1,202	0,019	0,006	0,155	0,174	0,193	0,045	0,017	
56	0,239	0,394	1,190	0,021	0,005	0,152	0,166	0,188	0,054	0,024	
57	0,231	0,417	1,202	0,020	0,005	0,154	0,174	0,180	0,056	0,024	
58	0,241	0,487	1,178	0,018	0,007	0,151	0,165	0,185	0,051	0,014	
59	0,249	0,489	1,192	0,017	0,007	0,153	0,162	0,188	0,053	0,015	
60	0,231	0,491	1,189	0,019	0,010	0,157	0,171	0,192	0,057	0,011	
61	0,250	0,486	1,177	0,020	0,008	0,148	0,178	0,166	0,054	0,013	
62	0,242	0,414	1,199	0,017	0,006	0,156	0,175	0,176	0,060	0,023	
63	0,257	0,407	1,192	0,016	0,006	0,154	0,170	0,192	0,058	0,021	
64	0,249	0,460	1,181	0,018	0,005	0,155	0,172	0,196	0,052	0,024	
65	0,243	0,417	1,195	0,020	0,006	0,151	0,174	0,182	0,045	0,019	
66	0,228	0,404	1,041	0,012	0,008	0,180	0,169	0,151	0,045	0,022	
67	0,223	0,400	1,035	0,011	0,007	0,179	0,172	0,198	0,051	0,023	
68	0,235	0,410	1,040	0,011	0,007	0,180	0,165	0,167	0,044	0,019	
69	0,245	0,422	1,039	0,011	0,008	0,180	0,167	0,187	0,054	0,018	
70	0,224	0,421	1,130	0,008	0,008	0,183	0,166	0,172	0,035	0,017	
71	0,223	0,421	1,160	0,009	0,011	0,185	0,174	0,159	0,042	0,019	
72	0,223	0,439	1,130	0,009	0,010	0,183	0,166	0,156	0,038	0,018	
73	0,234	0,420	1,035	0,010	0,009	0,182	0,164	0,157	0,048	0,018	
74	0,248	0,449	1,144	0,013	0,008	0,164	0,166	0,151	0,040	0,016	
75	0,235	0,417	1,042	0,013	0,008	0,259	0,164	0,197	0,037	0,014	
76	0,231	0,428	1,159	0,012	0,007	0,261	0,167	0,158	0,034	0,017	
77	0,238	0,406	1,168	0,014	0,007	0,214	0,154	0,166	0,045	0,015	
78	0,224	0,403	1,139	0,013	0,011	0,182	0,172	0,154	0,042	0,014	
79	0,214	0,369	1,156	0,010	0,009	0,183	0,158	0,152	0,056	0,018	
80	0,235	0,387	1,145	0,012	0,011	0,180	0,163	0,168	0,043	0,014	
81	0,217	0,386	1,178	0,011	0,010	0,168	0,171	0,174	0,044	0,013	
82	0,221	0,402	1,149	0,012	0,009	0,182	0,167	0,199	0,059	0,017	
83	0,217	0,411	1,180	0,014	0,008	0,187	0,163	0,169	0,053	0,014	
84	0,230	0,377	1,124	0,014	0,009	0,175	0,164	0,183	0,047	0,013	
85	0,242	0,404	1,118	0,014	0,009	0,158	0,165	0,174	0,056	0,012	
86	0,223	0,433	1,128	0,011	0,009	0,182	0,165	0,153	0,046	0,018	
87	0,210	0,419	1,184	0,011	0,008	0,171	0,168	0,194	0,058	0,023	
88	0,232	0,438	1,154	0,010	0,008	0,169	0,159	0,164	0,052	0,021	
89	0,225	0,404	1,147	0,011	0,009	0,184	0,165	0,178	0,044	0,019	
90	0,217	0,432	1,180	0,009	0,009	0,182	0,162	0,171	0,052	0,027	
91	0,229	0,412	1,101	0,010	0,010	0,157	0,175	0,163	0,059	0,019	
92	0,232	0,426	1,125	0,010	0,008	0,174	0,158	0,166	0,059	0,031	
93	0,249	0,433	1,145	0,010	0,009	0,163	0,152	0,165	0,052	0,021	
94	0,231	0,305	1,110	0,009	0,012	0,179	0,149	0,153	0,041	0,024	



продолжение таблицы Б2

№	Химический состав стали, % (масс.)										Примечание
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Ce	
95	0,222	0,296	1,111	0,009	0,012	0,175	0,152	0,189	0,046	0,014	Промышленные плавки
96	0,218	0,293	1,131	0,010	0,010	0,164	0,170	0,149	0,046	0,019	
97	0,230	0,301	1,131	0,010	0,010	0,181	0,163	0,187	0,041	0,019	
98	0,228	0,310	1,140	0,012	0,010	0,187	0,155	0,200	0,053	0,017	
99	0,233	0,314	1,136	0,011	0,008	0,168	0,154	0,185	0,045	0,021	
№	Средний химический состав металлошихты, % (масс.)										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Ce	
1	0,183	0,022	0,354	0,011	0,034	0,163	0,127	0,187	0,065	-	
№	Химический состав стали после процесса дефосфорации металла, % (масс.)										Температура, К
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Ce	
1	0,196	0,027	0,342	0,012	0,033	0,161	0,126	0,171	<0,002	-	1798
2	0,185	0,026	0,345	0,014	0,035	0,158	0,128	0,192	<0,002	-	1823
3	0,182	0,034	0,353	0,019	0,033	0,164	0,114	0,178	<0,002	-	1848
4	0,186	0,031	0,345	0,016	0,036	0,168	0,129	0,184	<0,002	-	1873
5	0,197	0,032	0,349	0,022	0,033	0,161	0,118	0,169	<0,002	-	1898
6	0,186	0,026	0,348	0,012	0,031	0,165	0,117	0,183	<0,002	-	1923
7	0,192	0,025	0,351	0,011	0,032	0,166	0,116	0,174	<0,002	-	1823
8	0,187	0,029	0,344	0,013	0,031	0,163	0,124	0,177	<0,002	-	1823
9	0,194	0,031	0,347	0,012	0,034	0,167	0,126	0,189	<0,002	-	1823
10	0,183	0,022	0,354	0,011	0,034	0,163	0,127	0,187	<0,002	-	1823
№	Химический состав стали перед модифицированием, % (масс.)										Температура, К
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Ce	
1	0,207	0,317	1,291	0,018	0,019	0,165	0,119	0,175	0,023	-	1897
2	0,209	0,308	1,300	0,019	0,015	0,164	0,124	0,185	0,026	-	1894
3	0,203	0,315	1,294	0,017	0,014	0,161	0,122	0,183	0,027	-	1901
4	0,202	0,321	1,299	0,020	0,015	0,156	0,115	0,163	0,025	-	1900
5	0,205	0,328	1,294	0,017	0,015	0,157	0,122	0,186	0,023	-	1894
6	0,211	0,323	1,297	0,018	0,014	0,164	0,118	0,169	0,022	-	1897
7	0,204	0,325	1,292	0,017	0,015	0,161	0,123	0,178	0,024	-	1898
8	0,208	0,319	1,303	0,019	0,016	0,163	0,120	0,185	0,027	-	1901
9	0,210	0,322	1,301	0,022	0,014	0,158	0,114	0,186	0,030	-	1902
10	0,206	0,329	1,290	0,019	0,015	0,167	0,119	0,168	0,028	-	1899
№	Химический состав стали после модифицирования, % (масс.)										Варианты обработки
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Ce	
1	0,206	0,320	1,296	0,019	0,015	0,162	0,121	0,177	0,026	-	Al
2	0,204	0,321	1,292	0,018	0,011	0,161	0,123	0,181	0,028	-	Al+SiCa
3	0,207	0,326	1,297	0,019	0,010	0,164	0,119	0,184	0,031	-	Al+SiCa
4	0,201	0,318	1,301	0,019	0,007	0,159	0,122	0,164	0,046	0,014	Al+P3M
5	0,202	0,323	1,299	0,018	0,009	0,162	0,124	0,175	0,043	0,010	Al+P3M
6	0,199	0,317	1,298	0,019	0,008	0,157	0,117	0,169	0,045	0,012	Al+P3M
7	0,197	0,324	1,302	0,020	0,007	0,158	0,120	0,177	0,048	0,013	Al+P3M
8	0,200	0,328	1,307	0,019	0,005	0,163	0,123	0,18	0,054	0,025	Al+SiCa+P3M
9	0,204	0,332	1,300	0,018	0,004	0,157	0,118	0,168	0,057	0,031	Al+SiCa+P3M
10	0,208	0,324	1,297	0,020	0,004	0,164	0,122	0,173	0,059	0,027	Al+SiCa+P3M
11	0,201	0,327	1,295	0,018	0,004	0,159	0,119	0,177	0,055	0,030	Al+SiCa+P3M

Таблица Б3 – Составы шлака промышленных экспериментов

№	Химический состав шлака на конец периода расплавления, %								Примечание
1	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaF <sub>2</sub>	Температура, °C
2	46,4	23,6	13,5	4,8	7,8	2,2	1,4	ост.	1525
3	46,1	23,5	13,2	4,7	8,5	2,3	1,3	ост.	1550
4	45,8	24,4	12,8	4,9	8,2	2,0	1,2	ост.	1575
5	45,3	23,2	13,1	5,1	9,7	2,4	0,9	ост.	1600
6	46,4	22,4	12,7	4,6	10,1	2,5	0,8	ост.	1625
7	44,7	23,6	12,5	5,2	10,7	2,5	0,7	ост.	1650
8	46,4	23,3	13,3	5,0	8,4	2,1	1,4	ост.	1550
9	47,3	22,7	12,8	4,7	8,9	2,0	1,3	ост.	1575
10	47,2	23,1	13,2	4,4	8,4	2,2	1,4	ост.	1550
11	46,0	24,2	13,1	4,8	8,2	2,2	1,3	ост.	1550
12	45,8	23,6	12,9	5,3	8,6	2,3	1,3	ост.	1550
13	45,1	23,9	13,2	5,0	8,7	2,4	1,4	ост.	1550
14	46,0	23,5	13,0	4,9	8,9	2,3	1,2	ост.	1550
15	45,9	23,8	13,1	4,8	8,7	2,0	1,4	ост.	1550
16	46,4	23,6	13,5	4,8	7,8	2,2	1,4	ост.	1550
17	46,1	23,5	13,2	4,7	8,5	2,3	1,3	ост.	1550
№	Химический состав рафинировочного шлака в процессе десульфурации, %								Температура, °C
	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaS	CaF <sub>2</sub>	
1	56,8	9,9	0,3	0,6	23,1	3,4	1,5	ост.	1650
2	57,4	9,8	0,2	0,7	22,6	3,1	1,6	ост.	1650
3	57,7	10,2	0,2	0,4	22,9	2,7	1,6	ост.	1650
4	56,3	9,6	0,3	0,3	22,4	2,6	1,5	ост.	1650
5	57,8	9,4	0,4	0,5	22,1	2,4	1,4	ост.	1650
6	57,2	9,5	0,1	0,4	22,9	2,8	1,8	ост.	1650
7	57,3	9,8	0,2	0,6	22,8	3,0	1,5	ост.	1650
8	57,5	9,9	0,2	0,7	22,6	3,2	1,5	ост.	1650
9	56,9	10,1	0,3	0,4	23,2	3,3	1,4	ост.	1650
10	57,0	9,6	0,2	0,3	23,0	2,9	1,5	ост.	1650
11	57,2	9,4	0,1	0,2	22,5	2,8	1,7	ост.	1650
12	57,6	9,8	0,3	0,4	22,6	2,9	1,4	ост.	1650
13	57,4	9,7	0,2	0,4	22,8	3,1	1,5	ост.	1650

Таблица Б3 – Микроструктура стали 20ГЛ


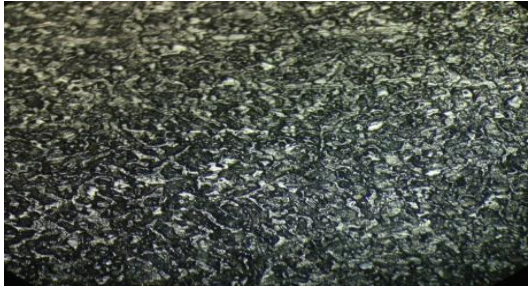
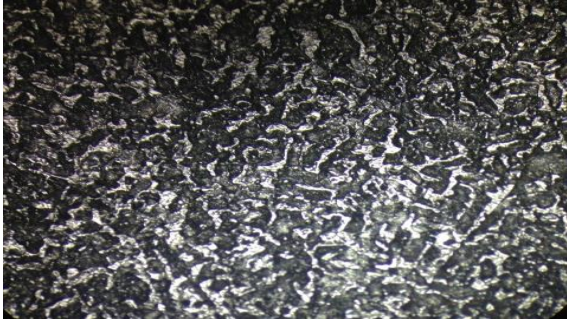

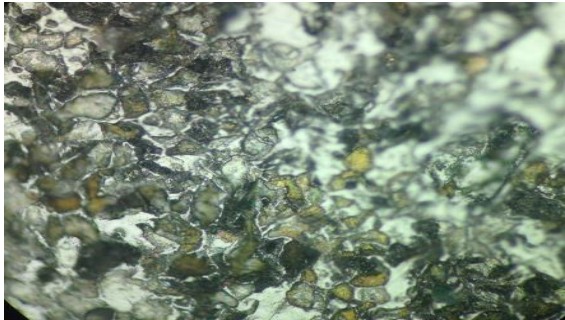
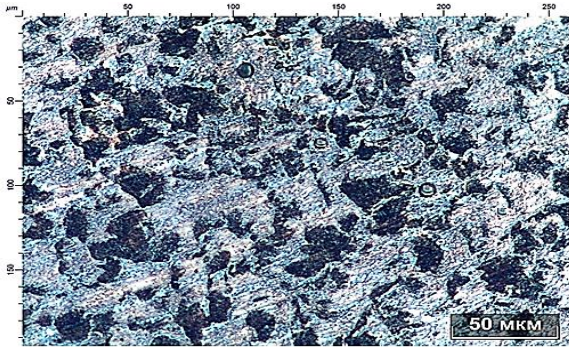
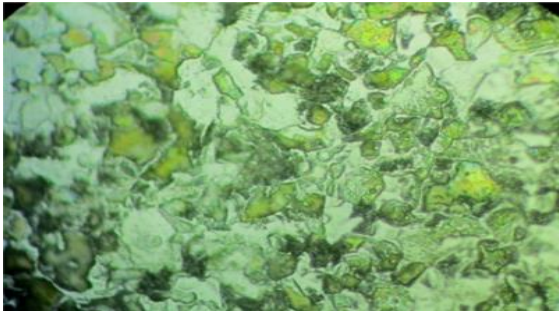

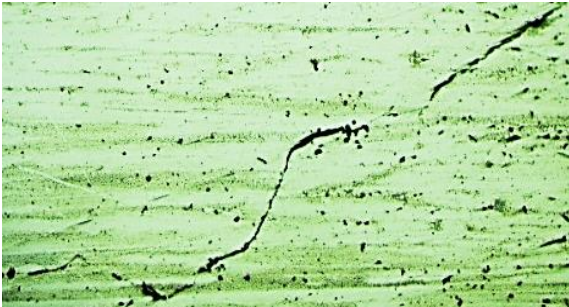
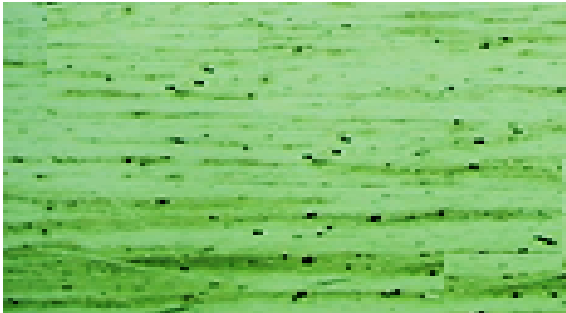
Без присадок РЗМ	С присадкой РЗМ
	
	
	
	
	



Таблица Б4 – Микроструктура стали 20ГЛ

№	Параметры			
	Тип излома №	Величина зерна№	Тип микроструктуры	Феррит/Перлит
По ГОСТу	Б1 - Б3	не ниже №8	В1 – В14	45/55-55/45
0362	Б3	9-10	В4	50/50
0367	Б3	8-9	В1	50/50
0372	Б2	9	В4	50/50
0386	Б3	8-9	В4	55/45
0394	Б2	9	В1	55/45
0436	Б1	8-9	В4	50/50
0464	Б1	8	В1	55/45
0473	Б2	9	В3	50/50
0519	Б1	8	В4	50/50
0531	Б3	8	В1	50/50

Таблица Б5 - Результаты механических испытаний

№	Наименование параметра				
	Предел текучести, МПа	Временное сопротивление, МПа	Относительное удлинение, %	Относительное сужение, %	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>
По ГОСТу (не менее)	343	510	18,0	30	200
0362	387	534	21,0	37,3	221
0367	402	537	24,0	37,9	245
0372	423	569	26,0	40,2	270
0386	457	639	30,0	48,9	343
0394	424	631	27,0	44,1	294
0436	360	569	27,0	44,9	417
0464	410	595	25,2	42,7	210
0473	355	527	24,2	35,2	223
0519	370	560	25,0	34,7	250
0531	365	520	26,7	34,2	240

## Приложение В – Акты

«УТВЕРЖДАЮ»



Зам. директор ДП «Литейно-механический завод» по литейному производству УП «Саманбейлиманштаъмир»

Аблазов Т.Я.

2016 г.

## АКТ

на передачу разработок по теме «Освоить технологический процесс производства стали 20ГЛ в индукционной печи вместимостью 6 т ДП «ЛМЗ»».

Мы, представители ДП «ЛМЗ», и Московского института стали и сплавов составили настоящий акт в том, что на основании результатов выполненной научно-исследовательской работы МИСиС передал заводу ДП «ЛМЗ» материалы по технологии выплавки стали 20ГЛ для использования при освоении технологии рафинирования стали за счет обработки твердыми шлаковыми смесями в индукционной тигельной печи вместимостью 6 т ДП «ЛМЗ».

Переданные материалы включали:

1. Результаты лабораторных исследований и рекомендации по технологии выплавки стали 20ГЛ.
2. Результаты исследований по рафинированию стали 20ГЛ от фосфора и серы в индукционной печи вместимостью 6 т.
3. Результаты исследований по модифицированию (микролегированию) стали 20ГЛ в сталеразливочном ковше вместимостью 6 т.

от МИСиС

от ДП «Литейно-механический завод»

Семин А.Е.

Мухаммадсолиев А.М.

Турсунов Н.К.

Хамроев В.Б.

Туржанова Р.Г.

Фатхуллин А.А.



опытно-промышленного опробования процесса дефосфорации, десульфурации стали 20ГЛ в индукционной тигельной печи вместимостью 6 т за счет обработки твердыми шлаковыми смесями и модифицирование стали с применением редкоземельных металлов

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе: от ДП «ЛМЗ» гл. металлург Мухаммадсолиева А.М., нач. литейного цеха Хамроева В.Б., нач. ЦЗЛ Туржановой Р.Г., зав. ЦЗЛ Фатхуллина А.А.; от МИСиС зам. зав. кафедрой МСиФ проф., д. т. н. Семин А.Е., асп. Турсунова Н.К. составили настоящий акт в том, что на индукционной печи вместимостью 6 т литейного цеха ДП «Литейно-механический завод», в 2015...2016 гг. проведены серия опытно-промышленных опробований технологии выплавки стали 20ГЛ с обработкой твердыми шлаковыми смесями с целью дефосфорации, десульфурации и модифицирование с применением редкоземельных металлов для повышения качества металла, эксплуатационной надежности и улучшения механических свойств.

1. Рафинирование стали от фосфора осуществляли обработкой твердыми шлаковыми смесями на основе (железной руды, извести и плавикового шпата). Температура металла составляло 1525...1650 °С. Продолжительность выдержки составляло 3...15 мин.

2. Рафинирование стали от серы осуществляли обработкой твердыми шлаковыми смесями на основе (извести, плавикового шпата и алюминия). Температура металла составляло 1650 °С. Продолжительность выдержки составляло 3...30 мин.

3. Для модифицирования стали применяли редкоземельные металлы в виде мишметалла. Температура металла составляло 1620 °С. Продолжительность выдержки составляло 3...10 мин, с продувкой аргоном без оголения металла.

В результате опытно-промышленного опробования получены следующие результаты: степень дефосфорации составляло 40...60 %, с достижением содержание фосфора менее 0,020...0,014 %, степень десульфурации составляло 50...90 %, с достижением содержание серы менее 0,015...0,004 %, повысили качество готовой продукции и ее механические свойства особенно значение ударной вязкости, в 1,5...1,9 раза больше, чем при технологии по базовому варианту.

Опробованная технологическая схема включена технологию производства стали в индукционной тигельной печи вместимостью 6 т в литейном цехе ДП «Литейно-механический завод» г. Ташкент Республика Узбекистан.

от МИСиС

от ДП «Литейно-механический завод»

Семин А. Е.

Мухаммадсолиев А.М.

Турсунов Н. К.

Хамроев В.Б.

Туржанова Р.Г.

Фатхуллин А.А.



«УТВЕРЖДАЮ»



Зам. директор ДП «Литейно-механический завод» от литейному производству УП «МЗ» (масштаб)

Аблазов Т.Я.

12 августа 2016 г.

АКТИ

опытно-промышленного опробования процессов дефосфорации и десульфурации стали 20ГЛ в индукционной тигельной печи вместимостью 6 т за счет обработки твердыми шлаковыми смесями

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе: от ДП «ЛМЗ» гл. металлург Мухаммадсолиева А.М., нач. литейного цеха Хамроева В.Б., нач. ЦЗЛ Туржановой Р.Г., зав. ЦЗЛ Фатхуллина А.А.; от МИСиС зам. зав. кафедрой МСиФ Семина А.Е., асп. Турсунова Н.К. составили настоящий акт в том, что на индукционной тигельной печи вместимостью 6 т литейного цеха ДП «Литейно-механический завод», в 2015...2016 гг. проведены серия опытно-промышленных опробований технологии выплавки стали 20ГЛ с обработкой твердыми шлаковыми смесями различного состава с целью рафинирования стали от фосфора и серы.

1. Рафинирование стали от фосфора осуществляли обработкой твердыми шлаковыми смесями различного состава на основе (железной руды, извести и плавикового шпата). Температура металла составляло 1525...1650 °С. Продолжительность выдержки составляло 3...15 мин.

2. Рафинирование стали от серы осуществляли обработкой твердыми шлаковыми смесями различного состава на основе извести, плавикового шпата и алюминия). Температура металла составляло 1650 °С. Продолжительность выдержки составляло 3...30 мин.

В результате опытно-промышленного опробования получены следующие результаты: степень дефосфорации составляло 40...60 %, с достижением содержание фосфора менее 0,020...0,014 %, степень десульфурации составляло 45...60 %, с достижением содержание серы менее 0,017...0,014 %.

от МИСиС

от ДП «Литейно-механический завод»

Семина А.Е.

Мухаммадсолиев А.М.

Турсунов Н.К.

Хамроев В.Б.

Туржанова Р.Г.

Фатхуллин А.А.

«УТВЕРЖДАЮ»



Зам. директора ДП «Литейно-механический завод» по литейному производству УП «Заводы Магистраль»

Аблазов Т.Я.

## АКТ

опытно-промышленного опробования процесса модифицирования стали 20ГЛ в сталеразливочном ковше вместимостью 6 т за счет обработки редкоземельными металлами

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе: от ДП «ЛМЗ» гл. металлург Мухаммадсолиева А.М., нач. литейного цеха Хамроева В.Б., нач. ЦЗЛ Туржановой Р.Г., зав. ЦЗЛ Фатхуллина А.А.; от МИСиС зам. зав. кафедрой МСиФ, проф. д.т.н. Семин А.Е., асп. Турсунова Н.К. составили настоящий акт в том, что на сталеразливочном ковше вместимостью 6 т литейного цеха ДП «Литейно-механический завод», в 2015...2016 гг. проведены серия опытно-промышленных опробований технологии выплавки стали 20ГЛ с введением редкоземельных металлов с целью совершенствование технологии выплавки стали 20ГЛ, повышения ее качества, эксплуатационной надежности и улучшения механических свойств.

1. Модифицирование (микролегирование) стали осуществляли с обработкой редкоземельных металлов и силикокальцием по различным вариантам. Температура металла составляло 1620 °С. Продолжительность выдержки составляло 3...10 мин с продувкой аргоном без оголения металла.

В результате опытно-промышленного опробования получены следующие результаты: степень десульфурации составляло 45...75 %, с достижением содержание серы менее 0,008...0,004 %; значение ударной вязкости, в 1,5...1,9 раза больше, чем при технологии по базовому варианту.

от МИСиС

Семин А.Е.

Турсунов Н.К.

от ДП «Литейно-механический завод»

Мухаммадсолиев А.М.


Хамроев В.Б.

Туржанова Р.Г.

Фатхуллин А.А.



## Приложение Г – Сертификаты соответствия

<b>ТАМОЖЕННЫЙ СОЮЗ</b>	
<b>ЕАС</b>	
<b>СЕРТИФИКАТ СООТВЕТСТВИЯ</b>	
№ ТС <u>BY/112 02.02. 064 00034</u>	
Серия <u>BY</u> № <u>0035247</u>	
<b>ОРГАН ПО СЕРТИФИКАЦИИ</b> Орган по сертификации железнодорожной продукции и услуг Учреждения образования "Белорусский государственный университет транспорта"; место нахождения: Республика Беларусь, 246653, г. Гомель, ул. Кирова, 34; фактический адрес: Республика Беларусь, 246653, г. Гомель, ул. Кирова, 34; тел.: +375232953714; факс: +375232953714; e-mail: otdse@ya.ru; аттестат аккредитации: BY/112 064.01 от 17.03.2004, Республиканское унитарное предприятие "Белорусский государственный центр аккредитации"	
<b>ЗАЯВИТЕЛЬ</b> Унитарное предприятие "Торговый дом "УТИ"; сведения о регистрации: свидетельство № 490986417 выдано 29 июля 2015г. Гомельским областным исполнительным комитетом; место нахождения: Республика Беларусь, Гомельская обл., 246017, г. Гомель, площадь Привокзальная, д. 1, офис 609; фактический адрес: Республика Беларусь, Гомельская обл., 246017, г. Гомель, площадь Привокзальная, д. 1, офис 609; тел.: +375298630753; факс: +375298630753; e-mail: dr-lmz@yandex.ru	
<b>ИЗГОТОВИТЕЛЬ</b> ДП "Литейно-механический завод" УП "Узтемирйулмаштаъмир" АО "Узбекистон темир йуллари" Республика Узбекистан, 100182, г. Ташкент, ул. Х.Байкаро, д. 41	
<b>ПРОДУКЦИЯ</b> Рама боковая тележки грузового вагона чертеж 9597.20.001, стандарт организации Тз 05949217-017:2014, ГОСТ 32400-2013, партия 210 штук, заводские (серийные) номера указаны в приложении (бланк BY № 0025074). Дата изготовления 2015 год.	
<b>КОД ТН ВЭД ТС</b> 8607 19 900 0	
<b>СООТВЕТСТВУЕТ ТРЕБОВАНИЯМ</b> ТР ТС 001/2011 "О безопасности железнодорожного подвижного состава", ГОСТ 32400-2013	
<b>СЕРТИФИКАТ ВЫДАН НА ОСНОВАНИИ</b> Акт идентификации продукции № 386-п от 18.02.2016. Протокол испытаний № 201/16-ИЦ от 22.02.2016, экспертное заключение № 33-47/16-ИЦ от 22.02.2016 ИЦ ЖТ "СЕКО" (аттестат аккредитации № BY/112 02.2.0. 4523, срок действия по 22.08.2019)	
<b>ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ</b> Транспортирование и хранение - по ГОСТ 32400-2013, раздел 7. Гарантийный срок эксплуатации - по ГОСТ 32400-2013, раздел 9	
<b>СРОК ДЕЙСТВИЯ С</b> <u>01.03.2016</u> <b>ПО</b> <u>28.02.2019</u>	
 М.П.	Руководитель (уполномоченное лицо) органа по сертификации Эксперт-аудитор (эксперт)
В. И. Сенько инициалы, фамилия	В. В. Белогуб инициалы, фамилия

Бланк изготовлен РУП "Бобруйская укрупненная типография им. А.Т.Нелогодина"

Зак. 2011г-2014, стр. 10/000



## ТАМОЖЕННЫЙ СОЮЗ



## СЕРТИФИКАТ СООТВЕТСТВИЯ

№ ТС BY/112 02.01. 064 00035

Серия ВУ № 0035248

## ОРГАН ПО СЕРТИФИКАЦИИ

Орган по сертификации железнодорожной продукции и услуг Учреждения образования "Белорусский государственный университет транспорта"; место нахождения: Республика Беларусь, 246653, г. Гомель, ул. Кирова, 34; фактический адрес: Республика Беларусь, 246653, г. Гомель, ул. Кирова, 34; тел.: +375232953714; факс: +375232953714; e-mail: otdse@ya.ru; аттестат аккредитации: BY/112 064.01 от 17.03.2004, Республиканское унитарное предприятие "Белорусский государственный центр аккредитации"

## ЗАЯВИТЕЛЬ

Унитарное предприятие "Торговый дом "УТИ"; сведения о регистрации: свидетельство № 490986417 выдано 29 июля 2015 г. Гомельским областным исполнительным комитетом; место нахождения: Республика Беларусь, Гомельская обл., 246017, г. Гомель, площадь Привокзальная, д. 1, офис 609; фактический адрес: Республика Беларусь, Гомельская обл., 246017, г. Гомель, площадь Привокзальная, д. 1, офис 609; тел.: +375298630753; факс: +375298630753; e-mail: dr-ltmz@yandex.ru

## ИЗГОТОВИТЕЛЬ

ДП "Литейно-механический завод" УП "Узтемирйулмаштаъмир" АО "Ўзбекистон темир йуллари" Республика Узбекистан, 100182, г. Ташкент, ул. Х.Байкаро, д. 41

## ПРОДУКЦИЯ

Балки надрессорные грузового вагона чертеж 9597.10.001, стандарт организации Тз 05949217-016:2014, ГОСТ 32400-2013, серийный выпуск

## КОД ТН ВЭД ТС

8607 19 900 0

## СООТВЕТСТВУЕТ ТРЕБОВАНИЯМ

ТР ТС 001/2011 "О безопасности железнодорожного подвижного состава", ГОСТ 32400-2013

## СЕРТИФИКАТ ВЫДАН НА ОСНОВАНИИ

Протоколы испытаний № 143/15-ИЦ от 15.06.2015, № 202/16-ИЦ от 23.02.2016; экспертное заключение № 33-38/15 от 31.07.2015 ИЦ ЖТ "СЕКО" (аттестат аккредитации № BY/112 02.2.0. 4523, срок действия по 22.08.2019). Акт о результатах проверки состояния производства № 9977-1 от 16.02.2016

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Установочная серия в количестве 25000 шт. Транспортирование и хранение - по ГОСТ 32400-2013, раздел 7. Гарантийный срок эксплуатации - по ГОСТ 32400-2013, раздел 9.

СРОК ДЕЙСТВИЯ С

01.03.2016

ПО

28.02.2021



Руководитель (уполномоченное  
лицо) органа по сертификации

Эксперт-аудитор (эксперт)

*[Signature]*  
подпись

В. И. Сенько

инициалы, фамилия

*[Signature]*  
подпись

В. В. Белогуб

инициалы, фамилия



## ТАМОЖЕННЫЙ СОЮЗ



## СЕРТИФИКАТ СООТВЕТСТВИЯ

№ ТС BY/112 02.02. 064 00015

Серия ВУ № 0035226

## ОРГАН ПО СЕРТИФИКАЦИИ

Орган по сертификации железнодорожной продукции и услуг Учреждения образования "Белорусский государственный университет транспорта"; место нахождения: Республика Беларусь, 246653, г. Гомель, ул. Кирова, 34; фактический адрес: Республика Беларусь, 246653, г. Гомель, ул. Кирова, 34; тел.: +375232953714; факс: +375232953714; e-mail: otdse@ya.ru; аттестат аккредитации: BY/112 064.01 от 17.03.2004, Республиканское унитарное предприятие "Белорусский государственный центр аккредитации"

## ЗАЯВИТЕЛЬ

Унитарное предприятие Торговый дом "УТИ"; сведения о регистрации: свидетельство № 490986417 выдано 29 июля 2015 г. Гомельским областным исполнительным комитетом; место нахождения: Республика Беларусь, Гомельская обл., 246017, г. Гомель, площадь Привокзальная, д. 1, офис 609; фактический адрес: Республика Беларусь, Гомельская обл., 246017, г. Гомель, площадь Привокзальная, д. 1, офис 609; тел.: +375298630753; факс: +375298630753; e-mail: qmz@mail.ru

## ИЗГОТОВИТЕЛЬ

ДП "Литейно-механический завод" УП "Узтемирйулмаштаъмир" АО "Узбекистон темир йуллари" Республика Узбекистан, 100182, г. Ташкент, ул. Х. Байкаро, д. 41

## ПРОДУКЦИЯ

Балки надрессорные грузового вагона чертеж 9597.10.001, стандарт организации Ts 05949217-016:2014, ГОСТ 32400-2013, партия 140 шт.

## КОД ТН ВЭД ТС

8607 19 900 0

## СООТВЕТСТВУЕТ ТРЕБОВАНИЯМ

ТР ТС 001/2011 "О безопасности железнодорожного подвижного состава", ГОСТ 32400-2013

## СЕРТИФИКАТ ВЫДАН НА ОСНОВАНИИ

Акт идентификации продукции № 371-п от 04.08.2015. Протокол испытаний № 143/15-ИЦ от 15.06.2015, экспертное заключение № ЭЗ-38/15 от 31.07.2015 ИЦ ЖТ "СЕКО" (аттестат аккредитации № BY/112 02.2.0. 4523, срок действия по 22.08.2019)

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Заводские номера балок надрессорных 0071-0074, 0078, 0081, 0087, 0090, 0091, 0093, 0095-0098, 0100-0102, 0113, 0116, 0117, 0126-0129, 0134, 0136, 0153-0165, 0172-0184, 0186, 0187-0195, 0197-0210, 0212-0230, 0233-0244, 0246-0266, 0268-0275, 0277-0280. Транспортирование и хранение - по ГОСТ 32400-2013, раздел 7. Гарантийный срок эксплуатации - по ГОСТ 32400-2013, раздел 9.

СРОК ДЕЙСТВИЯ С 05.08.2015

ПО

М.П.

Руководитель (уполномоченное  
лицо) органа по сертификации

Эксперт-аудитор (эксперт)

В. И. Сенько

инициалы, фамилия

В. В. Белогуб

инициалы, фамилия



## ТАМОЖЕННЫЙ СОЮЗ

## ПРИЛОЖЕНИЕ

К СЕРТИФИКАТУ СООТВЕТСТВИЯ № ТС BY/112 02.02. 064 00034

Серия ВУ № 0025074

## Заводской (серийный) номер

№№ 0113, 0122, 0124, 0125, 0133, 0134, 0138, 0144, 0146, 0147, 0148, 0152, 0155, 0156, 0158, 0162, 0163, 0165, 0167, 0168, 0169, 0170, 0171, 0172, 0173, 0189, 0196, 0197, 0198, 0202, 0203, 0206, 0208, 0210, 0212, 0213, 0215, 0217, 0218, 0224, 0225, 0226, 0227, 0229, 0230, 0231, 0233, 0234, 0235, 0237, 0239, 0240, 0241, 0243, 0246, 0247, 0248, 0249, 0251, 0253, 0254, 0257, 0264, 0265, 0266, 0267, 0268, 0269, 0271, 0275, 0278, 0282, 0284, 0285, 0286, 0287, 0288, 0292, 0293, 0294, 0296, 0297, 0300, 0302, 0304, 0305, 0306, 0307, 0309, 0312, 0314, 0315, 0317, 0324, 0327, 0328, 0329, 0330, 0331, 0332, 0333, 0334, 0335, 0336, 0338, 0339, 0348, 0349, 0352, 0353, 0354, 0355, 0356, 0360, 0361, 0362, 0365, 0366, 0372, 0375, 0376, 0378, 0379, 0382, 0383, 0384, 0389, 0390, 0391, 0392, 0393, 0394, 0395, 0397, 0398, 0399, 0400, 0401, 0402, 0403, 0404, 0406, 0408, 0409, 0410, 0411, 0412, 0413, 0414, 0415, 0416, 0417, 0418, 0419, 0420, 0424, 0425, 0426, 0427, 0428, 0429, 0430, 0431, 0432, 0433, 0434, 0435, 0436, 0437, 0438, 0439, 0440, 0441, 0442, 0443, 0444, 0445, 0447, 0448, 0449, 0450, 0451, 0452, 0455, 0456, 0457, 0458, 0459, 0462, 0463, 0464, 0465, 0466, 0468, 0469, 0470, 0471, 0472, 0473, 0474, 0481, 0484, 0486, 0488, 0489, 0490, 0491, 0494, 0495, 0496



Руководитель (уполномоченное  
лицо) органа по сертификации  
Эксперт-аудитор (эксперт)

подпись

В. И. Сенько

инициалы, фамилия

подпись

В. В. Белогуб

инициалы, фамилия