

УДК 669.168

О ПРОИЗВОДСТВЕ И ПРИМЕНЕНИИ ФЕРРОСПЛАВОВ С РЗМ И ЩЗМ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ И МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ СТАЛИ

И. В. Рябчиков¹, В. Г. Мизин², И. В. Бакин¹, Р. Г. Усманов¹¹ ООО «НПП Технология» (г. Челябинск, Россия),² (г. Москва)

Рассмотрено состояние производства и применения ферросплавов с редкоземельными и щелочноземельными металлами. Показана возможность создания безотходного их производства при использовании рудугольных брикетов. Для внепечной обработки стали наиболее эффективны многокомпонентные сплавы с микрокристаллической структурой.

Ключевые слова: РЗМ и ЩЗМ, комплексные сплавы, углетермический метод, карбидная настель, брикетированная шихта, безотходное производство, модифицирование и микролегирование, качество стали, ресурсосбережение.

В практике сталеплавильного производства при внепечной обработке стали (раскисление, модифицирование и микролегирование) широкое распространение находят сплавы с РЗМ и ЩЗМ. Сырьевой базой для их получения служат отходы спецпроизводства в виде оксидов, карбонатов или фторидов редкоземельных металлов (РЗМ). С целью определения наиболее приемлемого способа переработки редкоземельного сырья были изучены особенности восстановления церия и иттрия кремнием, алюминием и углеродом. Несмотря на известные трудности осуществления углетермического процесса получения комплексных ферросплавов, был выбран углетермический метод как наиболее перспективный.

Кинетические исследования показали, что в смеси CeO_2 -графит и Y_2O_3 -графит при температуре 1600 и 1700 °С восстановление церия осуществляется лишь до Ce_2O_3 , иттрия предположительно до УО. Образование CeC_2 и YC_2 начинается при 1800 °С и ускоряется с повышением температуры. Скорость и степень восстановления церия выше, чем иттрия. Восстановление церия и иттрия ускоряется при увеличении контакта оксидов с углеродом и его количества в смеси CeO_2 -С и Y_2O_3 -С [1].

При разработке технологических схем окускования шихты для выплавки сплава Si-РЗМ необходимо было обеспечить наиболее благоприятные условия для образования целевого продукта и наименее благоприятные — для побочных реакций. В частности, торможение процессов образования силикатов, оксида и карбида кремния возможно пространственно-разделением кускового кварцита от оксидов РЗМ и углеродистого восстановителя. Напротив, для интенсификации восстановления редкоземельных металлов смесь оксидов с тонкоизмельченным углеродистым восстановителем следует окусковывать отдельно.

С целью определения принципиальной возможности получения сплава Si-РЗМ, влияния состава шихты на технологический процесс в опытном цехе института были проведены плавки в трехфазной электродуговой печи мощностью 160 кВ · А [2]. В качестве шихтовых материалов использовали редкоземельный

концентрат цериевой (45-55 % CeO_2) и иттриевой (20-25 % Y_2O_3) группы, кварцит, известняк, газовый уголь и стальную стружку. Было проведено девять серий плавов (табл. 1).

Попытка получить сплав из брикетов, содержащих все компоненты шихты (серия 1), оказалась безуспешной. При выпуске из печи выходил только карбидный шлак, который при затвердении рассыпался в порошок. Использование кварцита и брикетов из смеси оксидов РЗМ с газовым углем приводит к образованию сплава, но сопровождается формированием карбидной настели в ванне печи, интенсивность образования которой зависит от состава шихты. При отношении $\text{C}_\text{ф}:\text{C}_\text{т} = 0,96$ и $\text{РЗМ}:\text{Si} = 0,48$ (серия 2) настель формировалась относительно медленно, имела металлический излом и включала сплав и карбид кремния. Увеличение $\text{C}_\text{ф}:\text{C}_\text{т}$ и $\text{РЗМ}:\text{Si}$ в шихте сопровождалось ускоренным образованием настели и сокращением продолжительности выплавки сплава (серия 3). Введение в шихту стальной стружки увеличило скорость проплавления шихты и время работы печи (серия 4). Тем не менее после окончания плавов в ванне печи также обнаружена настель, что объясняется снижением температуры и ухудшением условий восстановления РЗМ в присутствии железа. Добавление в брикетированную шихту известняка интенсифицирует шлакообразование, и выплавка сплава оказалась возможной только при значительном избытке углерода в шихте (серии 5, 6).

Плавки серий 7 – 9, проведенные при значительном недостатке углерода в шихте ($\text{C}_\text{ф}:\text{C}_\text{т} = 0,84-0,89$), характеризовались наибольшей продолжительностью непрерывной работы печи, что может быть связано с улучшением условий разрушения карбида кремния и карбидов РЗМ диоксидом кремния. Однако и в этих плавках наблюдали медленное формирование настели в ванне печи. Это может быть связано с недостаточной удельной мощностью печи и значительными потерями кремния в виде SiO вследствие небольшой глубины фильтрующего слоя шихты.

Опытные плавки сплава с РЗМ проводили в трехфазной печи мощностью 1200 кВ · А. При отношении

Таблица 1. Показатели опытных плавов сплава Si–PЗМ в печи мощностью 160 кВ · А

Серия	Количество компонентов шихты на 100 кг оксидов PЗМ, кг				С _ф :С _т **	PЗМ:Si	Получено, кг/ч		Количество плавов	Содержание PЗМ в сплаве, %
	кварцит	уголь	известняк	стальная стружка			PЗМ в сплаве	шлака		
1	380*	260	—	—	0,94	0,47	—	14,0	5	—
2	374	261	—	—	0,96	0,48	1,9	—	8	35,2
3	140	117	—	—	1,03	1,28	3,0	—	6	52,9
4	274	194	—	43	0,96	0,65	2,6	—	12	30,5
5	320	273	109	-	1,05	0,56	-	силикаты в ванне печи	3	—
6	300	310	226	—	1,15	0,60	1,3	—	7	26,0
7	388	238	-	—	0,84	0,46	2,0	—	13	35,0
8	220	150	-	—	0,89	0,84	2,0	—	13	50,0
9	371	229	—	—	0,84	0,47	1,1	—	11	21,6

* Кварцевый песок. ** С_ф:С_т — отношение фактического и теоретического содержания твердого углерода.

PЗМ:Si и С_ф:С_т в шихте соответственно 0,50 и 0,92 токовая нагрузка была неустойчивая. Глубина погружения электродов в шихту вначале составляла 300 – 350 мм, через 12 сут — 60 – 100 мм. Плавки были прекращены после самопроизвольного выхода металла выше угольной футеровки. Как показал химический анализ пробы настыли, образующейся в ванне печи, она в основном состояла из карбида кремния. Накопление SiC в ванне печи, по-видимому, происходит вследствие недостаточной температуры в нижних ее горизонтах.

С целью повышения удельной мощности печи трансформатор был реконструирован, мощность его увеличена до 1600 кВ · А. При оптимальных значениях электрических ($U_2 = 72-74$ В, $I_2 = 7-8$ кА) и энергетических ($P_{акт} = 2000$ кВт/м²) параметров провели две серии плавов с использованием цериевого и иттриевого сырья при отношении PЗМ:Si = 0,51; С_ф:С_т = 0,90 в первой и PЗМ:Si = 0,47, С_ф:С_т = 0,87 — во второй серии.

После выплавки ферросилиция ФС45 и начала загрузки опытной шихты наблюдали увеличение глубины погружения электродов при стабилизации токовой нагрузки. Шихта не спекалась, сход ее был равномерным. Сплав выходил хорошо прогретым, продолжительность выпуска 5-8 мин. Продолжительность первой серии составила 20 сут, второй — 11 сут. Формирования настыли в ванне печи за указанный период не отмечено. Плавки этих серий были прекращены после проплавления имеющегося редкоземельного сырья. Шлака не обнаружено ни в одной плавке. Извлечение PЗМ в сплав составило 94,9 и 92,5 % [1]. В этой же печи в течение 15 сут осуществили выплавку силикобария (30 – 35 % Ва) бесшлаковым процессом из брикетов, содержащих баритовый концентрат, кварцевый песок и газовый уголь. Непрерывность и стабильность процесса, относительно равномерное пылегазовыделение при выплавке силикобария облегчают очистку выбросов в окружающую среду и создание безотходного производства.

Таким образом, впервые в мировой практике удалось осуществить непрерывный (без образования кар-

бидной настыли в ванне печи) и полностью бесшлаковый углетермический процесс выплавки комплексных ферросплавов, содержащих PЗМ или ЩЗМ. Из основных показателей, характеризующих перспективность разработанных технологий, необходимо отметить стабильность технологического процесса, высокое (92-94 %) извлечение ведущих элементов в сплав и отсутствие шлака. В сравнении с металлургическими способами стоимость PЗМ и бария в сплавах снижена соответственно на 20-40 % и в 10-15 раз [1 – 3]. По всем показателям разработанные технологии превосходили зарубежные аналоги. Новый способ [4] выплавки комплексных кремнистых ферросплавов был запатентован в США, Канаде, Германии, Швеции и Австралии [3].

Полученные сплавы Si–Ce–La (38,5 т), Si–Ce–Y (19 т) и силикобарий (16 т) были испытаны в лабораторных и промышленных условиях в качестве модифицирующей и микролегирующей добавки в сталь и чугун. По данным Ю. А. Шульте [5], даже незначительная концентрация в стали церия (0,001 – 0,01 %) достаточна для насыщения адсорбционного слоя между жидким и затвердевающим металлом. Добавки сплава Si–PЗМ положительно влияют на свойства деформированной стали при содержании серы в металле не более 0,007 %. Благодаря образованию сульфидов и оксисульфидов церия и лантана в стали при прокатке и сварке листового проката предотвращается образование трещин в сварном шве, устраняется склонность к сероводородному охрупчиванию металла [6].

Показано [7], что наиболее эффективны комплексные сплавы, содержащие PЗМ и ЩЗМ. Одновременное введение их в жидкую сталь приводит к более полному усвоению PЗМ, образованию оксисульфидной фазы и интенсивному удалению ее из расплава при барботаже паром кальция и стронция. При этом достигается более высокий уровень пластичности и вязкости стали, чем при отдельных присадках PЗМ и ЩЗМ.

Замена ферросилиция ФС75 силикобарием в порошковой проволоке для сварки стальных конструк-

ций обеспечила повышение устойчивости горения дуги и снижение вероятности образования пор в наплавленном металле [2].

Анализ результатов исследования влияния элементов (Ca, Ba, Ce, Y, Zr) на коррозионную стойкость и коррозионное сульфидное растрескивание сварных соединений нефтегазопроводов позволяет заключить, что наплавленный металл с добавками указанных элементов характеризуется низким содержанием газов, серы и фосфора. Наряду с этим улучшается коррозионная стойкость металла шва. По степени влияния элементов на коррозионную стойкость сварных швов в порядке увеличения элементы располагаются в ряд: Zr, Ca, Ba, Y, Ce. Особенно существенно скорость коррозии снижают (в 4–7 раз) Ce, Y и Ba [8].

Комплексные исследования по определению эффективности силикобария при графитизирующей обработке чугуна выполнены в ЦНИИТмаше [9]. В частности, показано [9], что добавка 0,05 % силикобария в жидкий чугун практически полностью подавляет образование карбидов в структуре чугуна, повышает изотропность свойств, выравнивает химическую и структурную неоднородность металла в различных сечениях отливки. Применение силикобария в качестве модификатора серого чугуна позволяет не только заменить литейный чугун передельным без опасения брака по отбелу тонкостенных отливок, но и ликвидировать графитизирующий отжиг. По данным ЦНИИТМаш, ожидаемый экономический эффект от применения силикобария составляет 64 млн руб/год [1].

Сплавы с РЗМ и ЩЗМ в России не производятся. Имеется только опыт выплавки ферросилиция с барием с использованием кускового сырья. Ферросилиций с барием получают малошлаковым технологическим процессом. Шлак от выплавки сплава с барием содержит токсичные соединения (BaO, BaS), его переработка требует специальных условий, а хранение по существующим нормам допускается только в герметических контейнерах. Удельный расход электроэнергии при получении ферросилиция с барием (10–20 % Ba) в печи мощностью 21 МВ · А и расчете на базовую тонну (30 % Ba) на 30–35 % больше, чем при выплавке силикобария в полупромышленной печи 1,6 МВ · А [3]. Наряду с этим при использовании барито-кварцевой руды ферросилиций с барием содержит цинк, свинец и другие элементы-демомодификаторы, что по данным ЦНИИТМаша существенно снижает потребительские свойства ферросплава. Не применяется также технология выплавки этих сплавов на брикетированной шихте из-за отсутствия соответствующей сырьевой базы и электропечей с высокой удельной мощностью.

В настоящее время особую актуальность приобретает проблема повышения коррозионной стойкости и хладостойкости стальных трубопроводов, эксплуатируемых в условиях Западной Сибири и Крайнего Севера. Одним из перспективных направлений решения этой проблемы является формирование неметаллических включений за счет присадки в жидкий

металл комплексных сплавов с ЩЗМ и РЗМ [16, 17]. Испарение кальция и стронция повышает усвоения РЗМ и увеличивает интенсивность взаимодействия модификатора с жидким металлом. Повышенная по сравнению с ЩЗМ, растворимость церия и лантана в твердом железе позволяет использовать эти методы для уменьшения вредного влияния диффузионного водорода, насыщающего стальные изделия в процессе их эксплуатации в агрессивных средах [17].

Таким образом, можно утверждать, что внепечная обработка стали сплавами с РЗМ и ЩЗМ — неотъемлемая часть современной технологии изготовления качественных и конкурентоспособных металлоизделий. Однако при недостаточной заинтересованности металлургических предприятий в повышении качества металлоизделий и, следовательно, ограниченном спросе на сплавы с РЗМ и ЩЗМ отечественные ферросплавные заводы без государственной поддержки не спешат вкладывать свои средства в модернизацию собственного производства и осваивать новые технологии. Поэтому производители сплавов-модификаторов вынуждены импортировать силикокальций, силикобарий и сплавы с РЗМ из Китая иногда не соответствующего качества и сортамента. Например, при отсутствии на рынке продаж силикостронция применение металлического стронция для получения стронцийсодержащих сплавов приводит к значительным его потерям за счет испарения и окисления. Все это сдерживает широкое применение модификаторов в металлургии и литейном производстве.

Единственный поставщик микрокристаллических модификаторов в России — ООО «НПП Технология» (г. Челябинск), где освоено производство высокоэффективных комплексных сплавов для внепечной обработки железоуглеродистых сплавов, в том числе серии INSTEEL® для раскисления, модифицирования и микролегирования стали (табл. 2).

Производство комплексных сплавов, содержащих редкоземельные, щелочноземельные и другие элементы, основано на сплавлении кремния или ферросилиция с металлами и сплавами в открытых индукционных печах [3]. При этом силикокальций, силикобарий, металлический стронций и другие компоненты сплава INSTEEL® предприятие импортирует из Китая. Отечественные ферросплавные заводы эти материалы не производят.

Сплав разливают в графитовую изложницу или в водоохлаждаемый кристаллизатор с получением слитка или пластин с микрокристаллической структурой [12]. Большая скорость намораживания сплава на два вала и быстрая подача расплава из печи резко снижают потери химически активных металлов на испарение и окисление кислородом воздуха. Снижение окисленности сплава и содержания в нем оксидов улучшает его потребительские свойства. Подача расплава из печи непосредственно в зону кристаллизации позволяет практически без потерь перерабатывать его в микрокристаллический сплав в виде пластин. Основное отличие структуры быстроохлажденных пластин за-

Таблица 2. Марочный состав модификаторов серии Insteel®

Марка	Массовая доля, %						
	Ca	Ba	PЗМ	Sr	Al	Ti	Si
Insteel®1.3	5 – 8	15 – 20	—	—	До 3	—	45 – 55
Insteel®3.2	9 – 12	3 – 6	7 – 9	—	6 – 8	—	40 – 50
Insteel®4.4	8 – 10	7 – 10	—	—	До 3	4 – 6	45 – 55
Insteel®5.1	10..12	—	10 – 12	—	3 – 4	—	40 – 45
Insteel®5.2	5 – 7	—	18 – 22	—	3 – 6	—	40 – 50
Insteel®6.1	4 – 12	7..10	—	—	5 – 8	—	40 – 50
Insteel®7	8 – 10	6 – 8	5 – 7	—	До 2	8 – 10	40 – 50
Insteel®9.4	18 – 22	10 – 15	—	10 – 15	До 2,5	—	43 – 51
Insteel®10.1	12 – 16	8 – 12	7 – 9	5 – 8	До 2,5	—	40 – 48

ключается в резком (в 10 – 100 раз) измельчении фаз и равномерном их распределении в сплаве. Применение сплава с микрокристаллической структурой позволяет снизить пирроэффект, обеспечить безопасность обработки стали и стабильность полученных результатов. Так, применение сплава Fe–Si–Ca–Sr–Ba производства ООО «НПП Технология» на предприятии ОАО «Алтайвагонзавод» при выплавке стали 20ГФЛ и получении отливок для ж/д транспорта позволило на 63,8 % повысить ударную вязкость KCV^{-60} в сравнении с металлом, обработанным феррокальцием [13]. Эффективное воздействие комплексного сплава можно объяснить глубоким раскислением стали, снижением ее загрязненности НВ вследствие увеличения размеров легкоплавких и быстроудаляемых оксидных и окисульфидных соединений, содержащих стронций и барий [14].

По оценкам специалистов, Россия занимает второе место в мире после Китая по балансовым запасам РЗМ и первое – по прогнозным. Наиболее доступным отечественным источником РЗМ являются Ловозерские лопаритовые и Хибинские апатито-нефелиновые руды. Апатит имеет преимущество перед лопаритом по составу и более высокому содержанию особо ценных элементов, необходимых для развития многих отраслей промышленности [3]. Кроме церия (43 %) и лантана (27 %), в РЗМ присутствуют иттрий (4,8 %), гадолиний (1,7 %) и другие ценнейшие элементы. Например, из оксида иттрия можно изготовить надежный и долговечный сталеразливочный стакан для непрерывной разливки стали. Нагревательные спирали из нихрома с иттрием имеют срок службы в 2-3 раза больше, чем без иттрия. Сплавы иттрия с бериллием являются одними из лучших конструкционных материалов аэрокосмической техники, а из сплава гадолиния с никелем изготавливают контейнеры для захоронения радиоактивных отходов.

В современных условиях приемлемо только комплексное использование ценного хибинского сырья как на стадии обогащения, так и при последующей химико-металлургической переработке полученных концентратов. При разработке технологии извлечения РЗМ из апатитового концентрата при азотнокислом

вскрытии апатита наряду с карбонатами РЗМ предусматривалось попутное получение карбонатов кальция и стронция, а также геля диоксида кремния. Несмотря на относительно невысокое содержание РЗМ в апатитовом концентрате (0,7-1,0 %), его переработка в количестве 1,5 млн т в год позволяет извлекать 10 – 15 тыс. т РЗМ и 20 – 30 т стронция [3]. Например, использование только $CaCO_3$ и $SrCO_3$ в качестве шихты [15] позволяет получать комплексный сплав Si–Ca–Sr, перспективность применения которого при внепечной обработке различных сталей показана в монографии [13].

ВЫВОДЫ

1. Показана высокая эффективность получения комплексных ферросплавов с РЗМ и ЩЗМ с использованием рудоугольных брикетов на основе оксидов РЗМ, карбонатов кальция и стронция непрерывным бесшлаковым углетермическим процессом в электропечах с высокой удельной мощностью, что позволяет создать безотходную технологию с вовлечением в производство продуктов обогащения полиметаллических руд.

2. Применение комплексных сплавов с РЗМ и ЩЗМ для раскисления, модифицирования и микролегирования стали и сплавов – экономичный и эффективный способ повышения качества металлоизделий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рябчиков И. В., Мизин В. Г., Лякишев Н. Л., Дубровин А. С. Ферросплавы с редкоземельными и щелочноземельными металлами. — М. : Metallurgy, 1983. — 272 с.
2. Рябчиков И. В. Модификаторы и технологии внепечной обработки железоуглеродистых сплавов. — М. : ЭКО-МЕТ, 2008. — 400 с.
3. Рябчиков И. В., Мизин В. Г., Андреев В. В. Кремнистые ферросплавы и модификаторы нового поколения. Производство и применение. — Челябинск : ЧелГУ, 2013. — 295 с.
4. А.с. 676634 СССР. Способ получения комплексных кремнистых ферросплавов / Рябчиков И. В., Деханов Н. М.; заявл. 20.09.74; опубл. 30.07.79, Бюл. № 28.
5. Шульге Ю. А. Хладнотойкие стали. — М. : Metallurgy, 1970. — 224 с.

6. Лунев В. В. Влияние РЗМ на количество и природу неметаллических включений с различным содержанием в стали серы // Неметаллические включения и газы в литейных сплавах : тез. науч.-техн. конф. Запорожье, 1976, С. 88 – 90.
7. Лунев В. В., Шульте Ю. А. Применение комплексных лигатур с РЗМ и ЩЗМ для улучшения свойств литых и деформированных сталей // Влияние комплексных раскислителей на стойкость сталей : темат. отрасл. сб. МЧМ СССР. — М. : Metallurgy, 1982. С. 33 – 60.
8. Макаренко В. Д., Ковенский И. М., Прохоров Н. Н. и др. Коррозионная стойкость сварных металлоконструкций нефтегазовых объектов. — М. : ООО «Недра-бизнес-центр», 2000. — 500 с.
9. Александров Н. Н. Отливки из чугуна и основные пути улучшения их качества // Литейное производство. 1977. № 11. С. 20 – 23.
10. А.с. 255958 СССР. Способ получения сплавов с барием / И. В. Рябчиков, С. Г. Горяев, В. И. Жучков; заявл. 10.07.68; опубл. 1969, Бюл. № 34.
11. А. с. 617941 СССР. Шихта для выплавки силикобария / И. В. Рябчиков; заявл. 09.02.1976. Не подлежит опубликованию.
12. Пат. 2116864 РФ. Способ непрерывной разливки ферросплава / Рябчиков И. В., Усманов Р. Г.; заявл. 20.05.97; опубл. 10.08.98, Бюл. № 22.
13. Голубцов В. А., Рябчиков И. В., Усманов Р. Г. Микросталлические комплексные модификаторы в производстве стали. — Челябинск : Издательский центр ЮУрГУ, 2017. — 137 с.
14. Бакин И. В., Шабурова Н. А., Рябчиков И. В. и др. Экспериментальные исследования рафинирования и модифицирования стали сплавами Si–Ca, Si–Sr и Si–Ba // Сталь. 2019. № 8. С. 14 – 18.
15. Пат. 2703060 РФ. Шихта для выплавки силикокальция / Дынин А. Я., Бакин И. В., Новокрещенов В. В. и др.; заявл. 27.06.2019; опубл. 15.10.2019, Бюл. № 29.
16. Пат. 2364652 РФ. Модификатор для обработки стали / Бакланова О. Н., Зайцев А. И., Родионова И. Г. и др.; заявл. 10.07.2008; опубл. 20.08.2009, Бюл. № 23.
17. Рябчиков И. В., Бакин И. В., Мизин В. Г. и др. Модифицирование и микролегирование стали комплексными сплавами с химически активными элементами – эффективный метод повышения качества металлопродукции // Сталь. 2018. № 12. С. 18 – 21.

Статья поступила 02.03.2020