

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Оренбургский государственный университет»

И.Т. КАЗАРМЩИКОВ

ПРОИЗВОДСТВО МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рекомендовано Учебным Советом Оренбургского Государственного Университета в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по программе высшего профессионального образования по специальности «Технология конструкционных материалов».

Оренбург 2004

ББК 34.2я.7
К 14
УДК 669.017(07)

Рецензент

доктор технических наук, профессор В.М. Кушнарченко
кандидат технических наук, доцент А.Д. Проскурин

Казармщиков И.Т.
Производство металлических конструкционных материалов:
Учебное пособие. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. – 247 с.

ISBN

В пособии рассмотрены исходные материалы производства черных и цветных металлов, оборудование и способы подготовки сырья, конструкции плавильных агрегатов и технология выплавки чугуна, стали, ферросплавов и некоторых цветных металлов.

Освещены способы прямого получения железа из руд, изложены методы получения металлических порошков и технологии изготовления из них некоторых видов спеченных конструкционных материалов.

В возможной степени освещены перспективы развития процессов получения основных конструкционных материалов – металлов и сплавов.

Книга предназначена в качестве учебного пособия для студентов машиностроительных специальностей вузов. Может быть полезна инженерно-технологическим работникам машиностроительных предприятий.

К 2608000000

ББК 34.2я.7
© Казармщиков И.Т., 2004
© ГОУ ОГУ, 2004

Предисловие

В современных условиях развития общества одним из значимых факторов технического прогресса в машиностроении является совершенствование технологии производства материалов. Важным направлением этого прогресса является создание и широкое использование новых конструкционных материалов, позволяющих резко повысить технический уровень и надежность оборудования. Создавая конструкции машин, обеспечивающих надежность работы, инженер должен хорошо знать способы получения основных машиностроительных материалов – чугунов сталей и цветных металлов.

В связи с уплотнением учебных планов по дисциплине «Технология конструкционных материалов» объём разделов «Производство металлов» и «Порошковая металлургия» постоянно сокращается. Поэтому возникла потребность изложить основы производства черных и цветных металлов, а также производство металлических порошков и изделий из них в виде отдельного учебного пособия.

Пособие написано в соответствии с учебной программой дисциплины «Технология конструкционных материалов», являющейся комплексной дисциплиной, содержащей основные сведения о способах получения машиностроительных материалов и технологических методах изготовления из них изделий.

В учебном пособии по возможности отражено все новое и передовое в практике производства чугуна, стали, цветных металлов, металлических порошков и изделий из них. Особое внимание уделено вопросам прямого получения железа и повышения качества металла и деталей.

Стремление изложить обширный материал в краткой и доступной форме не позволило уделить много места теории процессов получения металлов, металлических порошков и изделий из них. Однако все технологические вопросы рассмотрены с позиции современной науки.

Введение

Человек научился добывать и использовать металлы несколько тысячелетий назад. В отдаленные времена было известно лишь несколько металлов. Это золото, медь, серебро, олово, свинец, железо, ртуть, сурьма. В настоящее время из известных элементов Периодической системы Менделеева свыше 75% составляют металлы.

Исторически сложилась промышленная классификация металлов, по которым все металлы делятся на две основные группы:

- черные;
- цветные.

К черным металлам относятся железо и его сплавы (чугун, сталь, ферросплавы), хром, марганец.

Группа цветных металлов объединяет все остальные металлы, которая в свою очередь подразделяется на несколько подгрупп:

- лёгкие металлы (алюминий, магний и др.);
- тяжелые (медь, никель, свинец, цинк и др.);
- малые цветные металлы (кобальт, молибден, вольфрам, кадмий и др.);
- благородные (золото, серебро, платина и др.);
- редкие (лантан, церий, неодим и др.);
- радиоактивные (уран, плутоний и др.).

Среди металлов железо по своему значению занимает особое место. Производство черных металлов в значительной степени определяет уровень технического развития, являясь основой современной техники и культуры.

Широкому применению в самых разнообразных областях техники черные металлы обязаны своими высокими механическими и физическими свойствами. Преимущественному применению черных металлов способствовало также большое распространение в природе железных руд и сравнительная простота производства чугуна и стали.

Железо было известно человеку еще до нашей эры. Вначале железо получали в обычных кострах, а затем в специально устроенных плавильных ямах – сыродутных горнах. В горн, выложенный из камня, загружали руду и древесный уголь. Воздух (кислород) необходимый для горения угля, подавался в виде дутья снизу горна при помощи мехов. Образующиеся газы (СО) восстанавливали оксиды железа. Из-за невысокой температуры в таких горнах можно было получать только малоуглеродистое железо, притом в тестообразном состоянии.

Постепенно горн совершенствовался и превратился в небольшую шахтную печь, которая получила название домницы. Увеличение высоты домницы и интенсивная подача дутья привели к повышению температуры и более интенсивному развитию процессов восстановления и науглероживания металла. В домницах получали жидкое углеродистое железо с примесями марганца и кремния, то есть чугун.

Сначала чугун был нежелательным продуктом, так как его не умели использовать для изготовления изделий и орудий труда. Позднее был найден способ передела чугуна в ковкое железо. Способ получил название кричного процесса, при котором чугун переплавляли в кричном горне. В разогретый горн на

раскаленный древесный уголь загружали чугун и высокожелезистые шлаки. Плавясь и стекая вниз, чугун подвергался окислительному воздействию дутья и железистого шлака. Происходило окисление его примесей (кремния, марганца, углерода), и чугун превращался в малоуглеродистое ковкое железо.

Кричный передел чугуна давал возможность получать железо более высокого качества, чем сыродутное. При этом оказалось целесообразным сначала выплавлять из руд чугун, а затем перерабатывать его в ковкое железо.

Со временем конструкция домниц изменялась, увеличивались высота и поперечное сечение, улучшался профиль, и домница превратилась в доменную печь.

В дальнейшем прогресс доменного процесса шел в направлении увеличения объема печей, перехода к более рациональному профилю, совершенствования конструкции доменных печей, механизации и автоматизации процесса.

В 1856 г. Г. Бессемером был предложен способ передела жидкого чугуна путем продувки его воздухом в конвертере, положившего начало высокопроизводительному современному кислородно-конвертерному процессу. В 1864 г. отец и сын Мартены разработали способ производства стали в регенеративной отражательной печи, получившей название мартеновского процесса, и позволившего решить проблему переработки стального лома.

В конце XIX в. возникла новая отрасль металлургии – производство качественных сталей в электрических печах.

Наряду с черными металлами очень важное значение в современном промышленном производстве имеют цветные металлы, которые нашли применение практически во всех отраслях промышленности и особенно в таких как радио-техника и электроника, самолетостроение и ракетостроение.

В настоящее время металлургия черных и цветных металлов достигла очень высокого технического уровня. В результате упорного труда металлургов многих поколений созданы эффективные технологические схемы переработки руд в черные и цветные металлы.

Особое место среди разнообразных способов производства металлических конструкционных материалов занимает порошковая металлургия, позволяющая производить не только изделия из металлических порошков различных форм и назначений, но и создавать принципиально новые материалы, получить которые иным путем крайне трудно или вообще невозможно.

Порошковая металлургия позволяет решать следующие важнейшие задачи, определяющие направление её развития в настоящее время:

- изготовление материалов и изделий с особыми составами и свойствами, которые недостижимы другими способами производства;
- изготовление материалов и изделий с обычными составами и свойствами, но при значительно более выгодных экономических показателях производства.

В ближайшие годы ожидается интенсивное развитие теории и практики процессов порошковой металлургии.

1 Современное металлургическое производство

1.1 Роль металлов в хозяйстве и структура металлургического производства

Роль и значение металлов в жизни человеческого общества очень велики. Металлургическое производство возникло на заре развития человечества. Такие металлы, как железо, медь, серебро, золото и др., нашли промышленное применение еще до нашей эры.

Особое значение имеют черные металлы, представляющие сплавы железа с небольшим количеством углерода и других элементов.

Доля черных металлов составляет около 95% от общего объема производства металлов. Черные металлы широко применяют в промышленности, строительстве, сельском хозяйстве, в быту. Такое широкое распространение черных металлов обусловлено двумя обстоятельствами.

Во-первых, в земной коре содержатся большие запасы рудного сырья в виде оксидов железа. Железо является одним из наиболее распространенных элементов в земной коре (четвертое место после кислорода, кремния и алюминия). Оксиды железа в природе встречаются в виде больших месторождений. Это позволяет строить крупные горнорудные предприятия, благодаря чему затраты на добычу руды оказываются невысокими.

Во-вторых, черные металлы удовлетворяют большинству требований, предъявляемых к конструкционным материалам в машиностроительной, строительной и других отраслях промышленности. Ведущая отрасль промышленности машиностроение базируется на черной металлургии, которая в значительной степени определяет уровень развития машиностроения.

Одно время казалось, что основой всей промышленности становится химия, и черная металлургия сдаст свои позиции синтетическим материалам и отойдет на задний план. Однако этого не произошло. Выяснилось, что всякие заменители металлов не обеспечивают соответствующего качества. Кроме того, синтетические материалы буквально засорили нашу планету пластмассовыми отходами, переработка которых является дорогим и трудоемким процессом. В то время как восстановление и регенерация черных металлов давно освоены и с успехом используются промышленностью.

Надежда нашей техники композиты – многослойные составные материалы, обладающие рядом уникальных специфических свойств - тоже конструируются на основе черных металлов.

На протяжении последних лет идет постоянное развитие и модернизация черной металлургии. Родились оригинальные методы, которые радикально изменяют существующие технологические процессы. На смену доменному процессу приходят способы прямого восстановления железа из руд, минуя домны. Быстро развивается индустрия получения металлических порошков, применяемых для производства конструкционных материалов с уникальными свойствами. Развитие металлургии идет по пути дальнейшего совершенствования методов плавки и разлива металла, механизации и автоматизации производства, внедрения новых прогрессивных способов. В перспективе стоит задача исполь-

зования гидрометаллургического способа получения железа, при котором в разведанное месторождение закачивается соляная кислота, железо растворяется, образуя хлориды железа. Раствор поднимается на поверхность, обезвоживается, и полученные кристаллы хлоридов восстанавливаются до чистого железа.

Современное металлургическое производство – это сложная система различных производств, базирующихся на месторождениях руд, коксующихся углей, энергетических комплексах. Оно включает:

- шахты и карьеры по добыче руд и каменных углей;
- горнообоганительные комплексы, где обогащают руды, подготавливая их к плавке;
- коксохимические заводы, где осуществляют подготовку углей и коксование;
- энергетические цехи для получения сжатого воздуха и кислорода;
- доменные цехи для выплавки чугуна и ферросплавов;
- сталеплавильные цехи для производства стали;
- прокатные цехи, в которых слитки перерабатывают в рельсы, балки, листы, трубы и т.д.

Основными цехами металлургического завода являются:

- доменный;
- сталеплавильный;
- прокатный.

Вспомогательные цехи предназначены для обслуживания основных цехов и обеспечения их бесперебойной работы. В эту группу входят следующие цехи:

- энергетические;
- огнеупорные;
- транспортные;
- ремонтные и др.

Исходным сырьём металлургического предприятия является:

- железная руда, добытая на рудниках и прошедшая предварительную обработку (обогащение и окускование);
- каменный уголь, добытый в шахтах и прошедший также предварительную обработку;
- флюсы, добытые в карьерах и также прошедшие предварительную обработку.

Производство чугуна на металлургических заводах состоит из двух основных этапов:

- подготовка исходных материалов (шихты) к плавке;
- выплавка чугуна.

Шихтовыми материалами доменной плавки являются железосодержащие компоненты (агломерат, окатыши), кокс и флюсы.

Подготовка железосодержащей части шихты состоит в обогащении руды на обоганительных фабриках и окусковании с получением агломерата или окатышей. Обогащение производится с целью повышения содержания полезного компонента (железа) в руде, что существенно улучшает металлургические свойства железосодержащей части шихты. Окускование сырья способствует

повышению газопроницаемости столба шихтовых материалов в доменной печи, улучшению восстановительной способности газового потока, уменьшению выноса газовым потоком мелких фракций шихты из доменной печи. В результате окускования значительно увеличивается производительность доменных печей, сокращается расход кокса.

Каменный уголь, входящий в состав исходного сырья, используется в доменной шихте в виде кокса, являющегося продуктом переработки специальных (коксующихся) каменных углей. Качество кокса характеризуется химическим составом, физико-механическими свойствами и зависит от свойств исходных углей, их подготовки к коксованию, технологии коксования и обработки готового кокса.

Флюсы, применяемые в доменной печи, служат для придания легкоплавкости пустой породы руды, ошлакования золы кокса и получения жидкоподвижного шлака. В качестве флюса обычно применяют известняки. Флюс вводится в доменную печь в виде офлюсованных агломерата и окатышей или непосредственно в печь в виде кускового материала.

Продукцией черной металлургии является:

- чугуны, выплавляемые двух видов:
 - передельный, используемый для передела в сталь;
 - литейный, используемый для производства фасонных чугунных отливок на машиностроительных заводах.
- ферросплавы для выплавки легированных сталей;
- стальные слитки для производства различного проката (рельсов, балок, листа, труб и др.), а также для изготовления крупных кованых валов, дисков, роторов турбин.

Продукцией цветной металлургии является:

- слитки цветных металлов для производства сортового проката, а также слитки (чушки) для изготовления отливок на машиностроительных заводах;
- лигатуры или сплавы цветных металлов с легирующими элементами, необходимые для производства легированных сплавов для отливок;
- слитки чистых и особо чистых металлов для приборостроения.

2 Материалы производства металлов и подготовка их к плавке

2.1 Материалы, используемые для производства металлов и сплавов

Для производства металлов необходимы следующие материалы:

- руда;
- топливо;
- флюсы;
- огнеупорные материалы.

Руда представляет собой полезное ископаемое, добываемое из недр земли. Это горная порода, из которой при данном уровне развития техники экономически целесообразно извлекать металлы. Например, в настоящее время целесообразно перерабатывать руды, если содержание металла в них составляет:

- железа – 20 – 60%;
- меди – 1 – 3%;
- никеля – 0,3 – 1,0%;
- молибдена – 0,005 – 0,02%.

По мере развития техники указанные пределы постепенно снижаются и переработке подвергаются руды с меньшим содержанием полезного компонента.

Руда состоит из минералов, содержащих полезный металл и так называемую пустую породу. Пустая порода может быть:

- кремнистой, представленной кварцем – SiO_2 ;
- глиноземистой, содержащей значительное количество глинозема – Al_2O_3 ;
- магнезиальной, содержащей в своем составе соединения магния.

В зависимости от содержания добываемого металла руды бывают богатые и бедные. Бедные руды обогащают, то есть удаляют из руды часть пустой породы, в результате получают концентрат с повышенным содержанием добываемого металла.

Руды обычно называются по одному или нескольким металлам, содержащимся в них. Например, железные, марганцевые, медные, хромоникелевые, железо-ванадиевые и др.

Запасы руд делят в зависимости от степени изученности на несколько категорий, обозначаемых буквами латинского алфавита А, В, С.

К категории А (промышленные запасы) относятся месторождения, по которым проведено разведочное бурение по частой сетке скважин и форма рудного тела выявлена с достаточной точностью. Утверждение месторождения по категории А является основанием для начала строительства металлургического завода.

К категории В (вероятные запасы) относятся месторождения, обуренные по редкой сетке скважин, что делает затруднительным определение точной формы рудного тела. Если месторождение отнесено к категории В, то это может служить основанием для проектирования, но не для строительства металлургического завода.

К категории С (ориентировочные запасы) относят месторождения, форма рудного тела в которых известна лишь в самых общих чертах, по естественным

обнажениям или геофизическим данным. Запасы руды по категории С могут использоваться только при перспективном планировании развития металлургии.

Сумма запасов (А + В + С) называется общими балансовыми запасами руд.

Топливо в металлургической промышленности используется в виде кокса, природного газа, мазута. Оно служит не только как горючее для нагрева и расплавления материала, но и как реагент в химических реакциях металлургических процессов.

Флюсы представляют собой материалы, загружаемые в плавильную печь для образования легкоплавкого соединения с пустой породой руды и золой топлива. Такое соединение называют шлаком. Он имеет меньшую плотность, чем металл, поэтому располагается над металлом, защищая металл от печных газов и воздуха. Шлак называют кислым, если в его составе преобладают кислотные оксиды SiO_2 , P_2O_5 и основным, если в его составе больше основных оксидов – CaO , MgO .

Огнеупорные материалы применяют для изготовления внутреннего слоя (футеровки) металлургических печей. Они должны:

- выдерживать нагрузки при высоких температурах;
- противостоять резким изменениям температур, химическому воздействию шлака и печных газов.

Огнеупорность материала определяется температурой его размягчения.

По химическим свойствам огнеупорные материалы разделяют на:

- кислые;
- основные;
- нейтральные.

Кислые – это материалы, содержащие значительное количество кремнезема SiO_2 . Например, кварцевый песок (95% SiO_2), динасовый кирпич.

Основные – это материалы, содержащие основные оксиды (CaO , MgO). Например, магнезитовые кирпич, порошок.

Нейтральные – это материалы, содержащие большое количество Al_2O_3 и Cr_2O_3 . Например, хромомагнезитовые, шамотные кирпичи.

При высоких температурах футеровка печи взаимодействует с флюсами и шлаками. Если в печи, имеющей футеровку, выложенную основным огнеупорным материалом, применять кислые флюсы, то в процессе плавки образуются кислые шлаки, которые, взаимодействуя с основной футеровкой, будут разрушать ее. То же произойдет, если в печи, выложенной огнеупорными материалами из кислых оксидов, применить основные флюсы. Поэтому в печах с кислой футеровкой используют кислые шлаки, а в печах с основой – основные.

Высокой огнеупорностью обладают углеродистые материалы, содержащие до 92% углерода в виде графита. Материалы применяются в виде кирпичей, блоков для кладки лещади доменных печей, электролизных ванн для получения алюминия, тиглей для наплавки медных сплавов.

2.2 Материалы, применяемые для получения чугуна

Для выплавки чугуна в доменных печах используют железные руды, топливо, флюсы в виде специально подготовленной смеси (шихты). При доменной плавке могут использоваться также отходы производства, содержащие Fe, Mn, CaO, MgO. К ним относят колошниковую пыль, окалину, сварочный и мартеновский шлаки.

2.2.1 Железные руды

Железные руды представляют собой горные породы, из которых при данном уровне развития техники, экономически целесообразно извлекать железо. Верхняя зона земной коры мощностью около 16 км содержит в среднем 4,9% Fe, входящего в состав более 350 минералов горных пород. Такие широко распространенные горные породы как гранит, базальт содержат 3 – 9% Fe. Однако, в настоящее время столь бедные железом породы, пока не используются. Железо в земной коре в чистом виде не встречается, а находится обычно в соединениях с кислородом, так как обладает сравнительно большим сродством к кислороду.

В природе в большинстве случаев, железо встречается в виде:

- магнитной окиси железа Fe_3O_4 (магнитный железняк или магнетит);
- безводной окиси железа Fe_2O_3 (красный железняк или гематит);
- водной окиси железа $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (бурый железняк или гетит);
- соединения железа с двуокисью углерода FeCO_3 .

Магнитная окись железа в рудах представлена минералом магнетитом. Руду, содержащую в основном магнетит, называют магнитным железняком. Магнетит можно рассматривать как закись-окись железа $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Под действием влаги и кислорода атмосферы закись железа в молекуле $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ реагирует с кислородом воздуха, переходя в безводную окись железа Fe_2O_3 .

Образовавшийся минерал по составу является гематитом, но отличается кристаллической решеткой и называется мартитом. Поэтому магнетит в природных условиях всегда окислен. Для характеристики окисленности магнетита принято пользоваться отношением $\text{Fe}_{\text{общ}} / \text{Fe}_{\text{FeO}}$. В чистом магнетите это отношение равно 3,0. Обычно к магнитным железнякам относят руды, в которых это отношение меньше 3,5. При отношении равном 3,5 – 7,0, руды относят к полумартитам, а при отношении, большим 7 – к мартитам.

Магнитный железняк встречается обычно в виде крепких кусковых руд. Он содержит: 55 – 60 % Fe, 0,02 – 2,5 % S, 0,02 – 0,7 % P и обычно кислую пустую породу (SiO_2 , Al_2O_3). Магнетит характеризуется высокой магнитной восприимчивостью, и поэтому магнитные железняки можно обогащать электромагнитным способом.

Безводная окись железа в рудах представлена минералом гематитом. Руду, содержащую в основном гематит называют красным железняком, являющимся продуктом выветривания магнитных железняков или в значительной степени окисленным магнетитом. Руды бывают кусковатые, иногда пылевидные. В плотных породах цвет гематита меняется от стального до стально-черного. Для пылевидных руд характерен красный цвет.

Красный железняк содержит 50 – 60% Fe, и обычно в таких рудах содержится мало серы и фосфора. Пустая порода таких руд обычно состоит из SiO_2 и Al_2O_3 .

Водная окись железа представлена в рудах обычно минералами лимонитом или гетитом. Руды, содержащие эти минералы называются бурыми железняками (общая формула $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Бурый железняк образуется при окислении железных руд других типов. Он наиболее распространен в земной коре, но используется сравнительно в небольшом количестве, так как трудно поддается обогащению. В добываемых рудах обычно содержится 25 – 50% Fe и повышенное количество фосфора (0,5 – 1,5% P). Состав руды бывает разнообразен не только в различных, но и в пределах одного месторождения.

Бурые железняки, наиболее легко восстанавливаемые руды, благодаря малой плотности и большой пористости. В большинстве случаев руды загрязнены вредными примесями – фосфором, серой, мышьяком. Пустая порода глинистая, иногда кремнисто-глинистая.

Карбонат железа представлен в руде минералом сидеритом или углекислым железом FeCO_3 , и руды, содержащие в основном сидерит, называются шпатовыми железняками. В рудах содержится 30 – 40% Fe. Часто сидериты содержат серу.

Кроме указанных соединений железа, в рудах присутствуют различные соединения пустой породы и примеси, которые в зависимости от вида плавки могут быть полезными и вредными.

Полезными примесями являются марганец, никель, хром, ванадий.

Марганец улучшает механические свойства чугуна и стали, способствует удалению серы при десульфурации жидкого металла. Никель и хром повышают коррозионную стойкость стали. Благоприятное воздействие на качество стали оказывают ванадий и титан.

Вредными примесями являются сера, фосфор, мышьяк, цинк, свинец, медь. Сера придает металлу красноломкость, снижая его механические свойства. Фосфор вызывает в металле хладноломкость, ухудшая свойства металла при низких температурах. Мышьяк понижает свариваемость металла, ухудшает механические свойства. Кроме того, является сильным ядом и присутствие его недопустимо в металлоизделиях, применяемых в пищевой промышленности (емкости для варки пищи, консервные банки). Цинк и свинец не растворяются в чугуне, поэтому они не могут влиять на его качество. Однако, цинк при плавке возгоняется и пары его, проникая в швы кладки, приводят к увеличению ее объема и разрушению кожуха печи. Свинец также способствует разрушению футеровки печи. Медь понижает свариваемость металла и придает ему красноломкость.

Однако, в некоторых случаях, фосфор и медь могут являться полезными примесями. Например, при выплавке некоторых марок стали.

Пустая порода руд преимущественно состоит из SiO_2 , Al_2O_3 , CaO и MgO, которые находятся в виде различных соединений. Для доменной плавки желательно, чтобы отношение $(\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) \approx 1$. В этом случае снижается или отпадает совсем потребность во флюсе, увеличивается

подвижность доменных шлаков. В природе такие руды встречаются очень редко и называются самоплавкими.

2.2.2 Подготовка железных руд к доменной плавке

Современное доменное производство предъявляет к железорудным материалам очень высокие требования. Эти материалы должны:

- иметь высокое содержание железа;
- низкую концентрацию вредных примесей;
- оптимальный размер кусков (20 – 40 мм);
- высокую прочность, чтобы при транспортировке и в ходе плавки куски не разрушались с образованием мелких фракций;
- иметь постоянный химический состав больших масс материалов.

Железорудные материалы в естественном состоянии этим требованиям не удовлетворяют. Большинство руд имеют невысокую концентрацию железа или содержат большое количество пустой породы. При плавке таких руд образуется большое количество шлака, требующего повышенного расхода кокса. Некоторые руды содержат вредные примеси, снижающие качество металла или требующие дополнительного расхода на их удаление.

При добыче руд образуются очень крупные куски (до 1500 мм), присутствие которых в шихте снижает скорость восстановления и теплопередачи, а также много мелочи (до 10 мм), ухудшающей газопроницаемость шихты и вызывающей снижение хода процесса восстановления и, следовательно, производительности доменной печи.

Большинство месторождений железных руд имеют неодинаковый химический состав, даже в пределах одного забоя.

Все это требует специальной подготовки руд перед загрузкой их в доменную печь. Основными способами подготовки руд являются:

- дробление для уменьшения размеров кусков руды и сортировка по классам крупности;
- обогащение для снижения содержания пустой породы;
- усреднение, в результате которого уменьшаются колебания химического состава руд;
- окускование, благодаря которому становится возможным использование пылевидных и мелкокусковых материалов.

Дробление и измельчение. Добываемая из земных недр руда подвергается дроблению и измельчению, так как величина крупных кусков при добыче превышает размеры кусков руды, допустимых по условиям технологии доменной плавки.

Для крупного и среднего дробления используют установки, называемые дробилками, а для тонкого измельчения применяют мельницы. Дробление и измельчение – дорогостоящий и энергоемкий процесс. Стоимость процесса дробления и измельчения руды составляет от 35 до 75% от расходов на весь цикл обогащения. Поэтому всегда желательно соблюдать принцип “не дробить ничего лишнего”, то есть дробить руду только до нужных размеров. Для соблюдения этого принципа процесс дробления разделяют на несколько стадий, используя для каждой стадии подходящий тип дробилки, и перед каждой из них проводят

классификацию с целью выделения готовых по размеру кусков и мелочи, чтобы не подвергать их повторному дроблению. Различают следующие стадии дробления:

- крупное дробление от 1500 до 250 мм;
- среднее дробление от 250 до 50 мм;
- мелкое дробление от 50 до 5 мм;
- тонкое измельчение до 0,04 мм.

Дробление выполняется следующими методами:

- раздавливанием;
- истиранием;
- раскалыванием;
- ударом;
- сочетанием перечисленных способов.

Для крупного и среднего дробления используют в основном щековые и конусные дробилки, для мелкого дробления – валковые и молотковые, а для тонкого измельчения – шаровые мельницы.

Щековая дробилка (рисунок 1) состоит из трех основных частей:

- неподвижной вертикальной плиты, называемой неподвижной щекой;
- подвижной щеки, подвешенной в верхней части;
- кривошипно-шатунного механизма, сообщающего подвижной щеке колебательные движения.

Материал в дробилку загружают сверху. При сближении щек происходит разрушение кусков. При отходе подвижной щеки раздробленные куски опускаются под действием собственного веса и выходят из дробилки через разгрузочное отверстие.

Конусные дробилки (рисунок 2) работают по такому же принципу, что и щековые, но отличаются от них по конструкции.

Конусная дробилка состоит из:

- неподвижного конуса;
- подвижного конуса, подвешенного в верхней части;
- привода.

Ось подвижного конуса входит эксцентрично во вращающийся вертикальный стакан, благодаря чему подвижный конус совершает кругообразные движения внутри большого. При приближении подвижного конуса к какой-то части неподвижного происходит дробление кусков. А в диаметрально противоположной части дробилки, где поверхности конусов удалены на максимальное расстояние, происходит разгрузка дробленой руды.

В валковой дробилке (рисунок 3) дробление руды происходит между двумя вращающимися навстречу друг другу стальными валками.

Загрузка осуществляется сверху, выгрузка происходит под собственным весом. Обычно один валок неподвижен, а второй имеет специальное устройство, позволяющее изменять зазор между валками, и раздвигать их в случае попадания недробимых кусков материалов.

Для дробления хрупких и глинистых руд обычно используются **молотковые дробилки** (рисунок 4), в которых основной частью является вращающийся с большой скоростью ротор с закрепленными на нем стальными молотками.

Дробление материала происходит под действием многочисленных ударов молотков по падающим кускам материала.

Для тонкого размельчения наиболее распространены **шаровые мельницы** (рисунок 5), в которых удар сочетается с истиранием. Они представляют собой вращающиеся вокруг горизонтальной оси цилиндрические барабаны, в которых вместе с кусками руды находятся стальные шары. В результате вращения барабана шары, достигнув определенной высоты, скатываются или падают вниз, осуществляя измельчение кусочков руды.

Мельницы работают в непрерывном режиме. Загрузка руды осуществляется в одну пустотелую цапфу, а выгрузка происходит через другую. Как правило, измельчение проводится в водной среде, благодаря чему устраняется пылевыведение и повышается производительность мельниц. Кроме того, происходит автоматическая сортировка частиц по крупности. Мелкие частицы переходят во взвешенное состояние и в виде пульпы (смеси частиц руды и воды) выносятся из мельницы.

Более крупные частицы, которые не могут находиться во взвешенном состоянии, остаются в мельнице и измельчаются дальше.

Технологические процессы дробления и измельчения почти всегда сочетаются с сортировкой и классификацией материала по крупности.

Разделение или сортировку материалов по классам крупности при помощи механических сит или решеток называют **грохочением**, а разделение в воде или воздухе с использованием разности скоростей падения частиц различной крупности – **классификацией**. Грохочением обычно разделяют материалы крупностью 1 – 3 мм, а более мелкие – классификацией.

Обогащение руд. Обогащение руд представляет собой процесс обработки полезных ископаемых, целью которого является повышение содержания полезного компонента и снижения содержания вредных примесей путем отделения рудного минерала от пустой породы. В результате обогащения получают **концентрат**, более богатый по содержанию определенного металла, чем исходная руда, и остаточный продукт – хвосты, более бедный, чем исходная руда.

В настоящее время более 90 процентов железных руд подвергаются обогащению. Применяемые на практике разнообразные способы обогащения основаны на общем принципе разделения зерен полезного минерала и пустой породы. Наиболее распространенными способами обогащения железных руд являются:

- промывка;
- гравитационный способ;
- электромагнитный способ;
- флотация.

Промывка используется для обогащения руд с глинистой и песчаной пустой породой. Обычно для этой цели используют вращающиеся барабаны, так называемые бутары (рисунок 6), имеющие решетчатый конусный корпус. Руда

внутри барабана продвигается вперед, скользя и перекатываясь по его стенкам. Под действием ударов кусков друг о друга пустая порода разрушается и смывается струями воды, подаваемой в барабан. Растворенная часть пустой породы вместе с водой проходит через отверстия барабана, образуя отходы (хвосты), а отмытый материал (концентрат) удаляется через разгрузочное устройство.

Гравитационный способ используется в случае, когда имеется существенное различие плотностей полезного минерала и пустой породы.

Различают динамическое гравитационное обогащение и статическое (в тяжелых суспензиях).

Динамическое гравитационное обогащение основано на различии скоростей падения частиц различной массы в жидкости. При этом используют аппараты, называемые **отсадочными машинами** (рисунок 7), а способ обогащения – **отсадкой**.

Дробленую руду загружают на решетку, закрепленную в верхней части камеры, заполненной водой. Кривошипно-шатунный механизм сообщает диафрагме колебательные движения, благодаря чему периодически изменяется уровень воды. Когда диафрагма входит внутрь камеры, поток воды движется вверх через слой руды на решетке, взвешивая частички руды. При этом, скорость перемещения более легких (пустая порода) больше, чем более тяжелых зерен (полезный минерал). При движении потока вниз быстрее опускаются тяжелые зерна. В результате такого попеременного движения потока воды через слой руды происходит расслаивание его. В нижней части, ближе к решетке скапливаются тяжелые зерна концентрата, а в поверхностном слое – зерна пустой породы, которые смываются с решетки поверхностным слоем воды. В последние годы все шире применяют **статическое гравитационное обогащение** (в тяжелых суспензиях). Сущность способа заключается в том, что измельченную руду загружают в резервуар с жидкостью (суспензией), имеющей плотность больше плотности пустой породы, но ниже плотности рудного минерала. В этом случае пустая порода всплывает на поверхность жидкости, а зерна полезного минерала опускаются на дно резервуара. В качестве тяжелой жидкости обычно используют смесь воды с тонкоизмельченным ферросилицием.

Электромагнитное обогащение является наиболее распространенным способом обогащения железных руд. Способ основан на различии магнитных свойств железосодержащих минералов и частиц пустой породы, и заключается в том, что подготовленную соответствующим образом руду (измельченную до высокой степени тонкости) вводят в магнитное поле, под действием которого зерна, обладающие магнитными свойствами направляются в одну сторону, а немагнитные зерна выносятся из сферы действия магнитного поля в другую сторону.

Магнитное обогащение осуществляют в аппаратах, называемых магнитными сепараторами, в которых магнитное поле создается электромагнитами. По конструкции различают сепараторы барабанные, ленточные, шкивные, роликовые, кольцевые. Наибольшее распространение получили барабанные сепараторы.

Магнитное обогащение железных руд может осуществляться методами мокрой и сухой магнитной сепарации. Предпочтение обычно отдается мокрой магнитной сепарации, так как при этом устраняется пылеобразование.

На рисунке 8 показана схема барабанного электромагнитного сепаратора для обогащения руд в водной среде. Электромагнит, закрепленный неподвижно внутри пустотелого барабана, создает магнитное поле на поверхности левой части барабана. Магнитные частицы концентрата притягиваются под действием этого поля к поверхности барабана, а затем извлекаются из пульпы. При помощи скрепка и водяной форсунки концентрат отделяется от поверхности барабана вне зоны действия магнитного поля. Немагнитные частицы пустой породы удаляются из сепаратора потоком воды.

Магнитную сепарацию принципиально можно применять для всех железорудных минералов, но эффективных результатов можно достичь лишь при сепарации сильномагнитных руд. Для слабомагнитных руд обычно применяется магнетизирующий обжиг с целью повышения их магнитной восприимчивости. Магнетизирующий обжиг представляет собой восстановление оксида железа Fe_2O_3 в магнитный оксид (магнетит) Fe_3O_4 . Обжиг проводят в восстановительной атмосфере при сжигании топлива, с использованием оксида углерода и водорода в качестве восстановителя.

Флотация применяется при обогащении окисленных железных руд. Метод основан на распределении зерен полезного минерала и пустой породы, обладающих различной смачиваемостью водой. Сущность метода состоит в следующем. В заполненную водой емкость с добавкой специальных реагентов вдувается снизу воздух, который в виде мелких пузырьков поднимается к поверхности. В емкость непрерывно засыпается мелкоизмельченная руда. При этом происходит множество контактов пузырей воздуха с частицами руды. Пузыри воздуха прикрепляются к зернам плохо смачиваемой (гидрофобной) поверхности и увлекают их вверх. Сцепление между пузырями воздуха и хорошо смачиваемыми (гидрофильными) частицами отсутствует и они опускаются на дно емкости.

Флотацию применяют в основном для обогащения руд цветных металлов. В черной металлургии флотацию используют для флотационной доводки железорудных концентратов, а также для доизвлечения металла из хвостов после магнитного и гравитационного обогащения. Длительное время применение флотации сдерживала дороговизна флотационных реагентов, а также сложность очистки сточных вод. С получением дешевых флотационных реагентов и совершенствованием способов очистки сточных вод применение флотации расширилось.

Усреднение руд. Состав рудных месторождений в большинстве случаев не однороден. Участки богатой руды перемежаются с более бедной. Поэтому, добываемые на одном месторождении руды, имеют непостоянный химико-минералогический состав.

Иногда, колебания содержания железа в руде достигает $\pm 10\%$. Колебания содержания основных компонентов руды затрудняют их дальнейшую переработку. При использовании неусредненных железных руд невозможно получить чугун постоянного химического состава, и плавку необходимо вести с

перерасходом кокса. На современных рудоподготовительных предприятиях усреднение является обязательной операцией, при которой обеспечиваются отклонение по содержанию железа в шихте в пределах $\pm 0,3 - 0,5\%$.

Усреднение представляет собой перемешивание большой массы рудного материала. Обычно эта операция производится в штабелях, расположенных на усреднительных складах (рисунок 9). Емкость штабелей может составлять до 100 тысяч тонн. Усреднительный склад имеет два штабеля, один из которых формируется путем загрузки материала параллельными слоями, расположенными обычно горизонтально, а другой служит, для отгрузки материала в переработку. Отгрузка или забор осуществляется тоже слоями, но в направлении перпендикулярном расположению слоев, формирующих штабель. Каждая порция при заборе материала, включающая все формирующие слои, имеет состав, равный среднему составу материала всего штабеля.

Окускование. Представляет собой процесс превращения мелких частиц рудных концентратов и некоторых других материалов в более крупные куски (20 – 40 мм), удовлетворяющие требованиям доменной плавки. Для окускования применяются в основном два способа:

- агломерация;
- получение окатышей.

Известен и третий способ окускования – брикетирование. Однако, для руд металлургического производства брикетирование не нашло широкого применения ввиду сложности обработки брикетов для получения необходимой их прочности и низкой стойкостью инструмента.

Агломерация и получение окатышей относятся к термическим способам окускования, когда кусковой продукт получается в результате спекания и сплавления частиц шихты, нагретых до высоких температур (1300 – 1500 °С). Благодаря этому, кроме физического процесса спекания протекают и химико-минералогические превращения (разложение карбонатов, окисление серы, удаление гидратной влаги и др.), улучшающие качество агломерата и окатышей.

Агломерация – это процесс окускования мелких материалов (руд, концентратов, колошниковой пыли) спеканием в результате сжигания топлива в слое спекаемого материала.

Агломерационная шихта включает следующие компоненты:

- железосодержащие материалы (концентрат, руда, колошниковая пыль) – 40 – 50%;
- флюс (известняк), улучшающий показатели работы доменных печей - 10 – 15%;
- возврат (мелкий, некондиционный агломерат) – 20 – 30%;
- твердое топливо (мелкий кокс) – 4 – 6%;
- влага (добавляется для улучшения грануляции мелких частиц шихты) – 6 – 9%.

Агломерационная шихта, составленная из указанных компонентов, после смешивания и окомкования укладывается слоем на колосниковой решетки агломерационной машины (рисунок 10), под которой создается разрежение для поддержания процесса горения топлива за счет просасывания атмосферного воздуха через шихту.

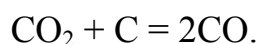
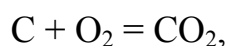
Основной частью агломерационной машины является своеобразный металлический желоб, образованный из плотно соединенных тележек с бортами (па-лет), перемещающихся по рельсам на роликах. Дном тележек являются колосниковые решетки. Движение тележек осуществляется по специальным направляющим.

Подготовленную шихту загружают на непрерывно движущиеся палеты, которые перемещаются под зажигательное устройство (горн), где происходит зажигание шихты. После зажигания в слой засасывается воздух, обеспечивающий нормальное течение агломерационного процесса или перемещение зоны формирования агломерата вниз. Скорость движения палет регулируется таким образом, чтобы зона формирования агломерата достигла колосников в момент, когда палета проходит над последней вакуум-камерой. При опрокидывании палеты агломерат под собственным весом падает, и после дробления и грохочения направляется на охлаждение.

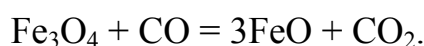
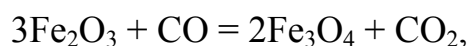
Агломерацию следует рассматривать шире, чем окускование, так как при этом удаляются некоторые вредные примеси (сера и частично мышьяк), разлагаются карбонаты и получается кусковой пористый офлюсованный материал.

Условия сжигания топлива в этом процессе очень рациональны. В зоне горения температура достигает 1500 °С и продукты сгорания, проходя через слой шихты отдают свое тепло нижним слоям.

Топливо сгорает до окиси углерода по реакциям:

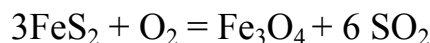


Оксиды железа восстанавливаются по реакциям:



Присутствие FeO облегчает получение $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ (фаялита), имеющего относительно невысокую температуру плавления (около 1200 °С), способствующему спеканию и упрочнению частиц.

При агломерации значительно выгорает сера, которая в шихте обычно находится в виде сульфида железа FeS_2 , называемого пиритом. Пирит в условиях агломерации выделяет серу по реакции:



Известняк разлагается по реакции:



Полученная CaO соединяется с FeO, SiO_2 , Fe_2O_3 , образуя легкоплавкие соединения, имеющие температуру плавления 1200 – 1250 °С.

В настоящее время, получают в основном, офлюсованный агломерат. Основными преимуществами применения офлюсованного агломерата являются:

- исключение из доменной плавки реакции разложения карбонатов $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$, требующей тепла, а следовательно, расхода кокса;
- улучшение восстановительной способности газов в доменной печи вследствие уменьшения количества CO_2 , так как разложение карбонатов с выделением CO_2 происходит вне доменной печи, при агломерации;
- уменьшение числа материалов, загружаемых в доменную печь;
- улучшение процесса шлакообразования, так как в офлюсованном агломерате оксиды плотно контактируют друг с другом.

Применение офлюсованного агломерата дает сокращение расхода кокса на 6 – 15%.

Получение окатышей. Процесс получения окатышей нашел применение в связи с расширяющимся использованием бедных руд и со стремлением к более глубокому обогащению, связанному с тонким измельчением железорудных концентратов.

Наиболее целесообразным способом окускования тонкоизмельченных концентратов является получение окатышей. Технология производства железорудных окатышей состоит из двух стадий:

- получение сырых окатышей;
- упрочняющего обжига.

Схема производства окатышей показана на рисунке 11.

Состав шихты для получения окатышей включает три основных компонента:

- тонкоизмельченный рудный концентрат;
- бентонит – особый сорт глины, повышающей пластичность и прочность окатышей;
- известняк.

Приготовленную шихту после тщательного смешивания направляют в грануляторы, в которых при увлажнении до 8 – 10% формируют окатыши определенного размера (шарики диаметром 10 – 20 мм).

Для обеспечения прочности окатыши подвергают упрочняющему обжигу при температуре порядка 1300 °С. Упрочнение окатышей при их обжиге достигается в результате припекания мелких рудных частичек друг к другу без образования жидкой фазы или при ее минимальном количестве. В процессе обжига окатышей происходит удаление большей части серы, диссоциация известняка, образование новых минералов.

Качество окатышей характеризуется гранулометрическим составом, прочностью и химическим составом. Высококачественные окатыши должны быть однородными по размерам (фракция 10 – 20 мм) и иметь достаточную прочность, чтобы выдерживать транспортировку, перегрузку и доменную плавку без значительных разрушений.

2.2.3 Топливо

Топливо, используемое для доменной плавки, выполняет три основные функции:

- тепловую, являясь источником тепла при разогреве шихтовых материалов до высоких температур и обеспечивая интенсивное протекание химических реакций при плавлении чугуна и шлака;

- химическую, являясь основным химическим реагентом-восстановителем оксидов железа и других элементов;
- физическую, обеспечивая высокую газопроницаемость столба шихты.

Необходимо отметить, что физическая функция топлива предотвращает тяжелые расстройств хода доменной плавки. Поэтому топливо должно быть твердым, кусковым материалом, создающим высокую газопроницаемость в области высоких температур и обеспечивающим условия для противотока газа и расплавленных масс металла и шлака.

Для доменного процесса требуется прочное, неспекающееся твердое топливо. Оно занимает значительный объем доменной печи и большая его часть должна сохраниться твердой, кусковой и прочной до нижней части печи.

К топливу предъявляют следующие основные требования:

- высокая теплота сгорания и восстановительная способность в химических реакциях;
- достаточная прочность и термостойкость, чтобы не образовывалось много мелочи при нагреве топлива и прохождении его через печь;
- неспекаемость в условиях доменного процесса;
- достаточная чистота по содержанию вредных примесей – серы и фосфора.

Кроме того, твердое топливо должно содержать мало золы, особенно кремнезема и глинозема, требующих применения флюсов.

Топлива естественных видов не удовлетворяют этим требованиям. Поэтому для доменной плавки приходится специально изготавливать твердое топливо – древесный уголь, кокс.

Древесный уголь практически утратил свое значение из-за низкой прочности.

Кокс является единственным видом твердого топлива для доменной плавки во всей мировой практике черной металлургии.

Исходным сырьем для получения кокса являются особые сорта каменных углей, называемых коксующимися. Подготовка углей к коксованию заключается в дроблении, обогащении для снижения зольности и усреднении.

Кокс получают сухой перегонкой каменных углей в коксовых печах, представляющих собой узкую камеру шириной около 0,5 м, высотой 4 – 5 м и длиной около 15 м, объединенных в батареи (рисунок 12). Число печей в батарее может достигать 60 – 70 штук.

Подготовленная шихта загружается в камеру через специальные отверстия. Обогрев печи осуществляется с боков через стенки огнеупорного кирпича путем сжигания газа в обогревательных простенках.

Для повышения температуры коксования воздух, используемый для сжигания газа и газ, предварительно нагревают до 900 – 1000 °С в регенераторах, расположенных под печами. Горение газа происходит в простенке, за счет этого осуществляется нагрев стенок двух соседних камер до температуры 1350 – 1400 °С. Продукты сгорания через обводной канал попадают в другой простенок, опускаются по нему, обогревая две другие стенки камер, и, проходя через регенераторы, нагревают их и уходят в дымовую трубу. Периодически

происходит смена направления движения газов. Через нагретые регенераторы попадают воздух и газ, а через остывшие – продукты сгорания.

Загруженная шихта нагревается в камерах примерно до 1000 °С. Продолжительность коксования составляет около 15 часов. Затем полученный коксовый пирог специальным выталкивателем выталкивают из печи и тушат водой или инертными газами.

В процессе коксования из 1 тонны угольной шихты получают около 700 кг кокса, 300 – 350 м³ коксового газа и около 20 кг смолы. Смола и газ являются ценным химическим сырьем, из которого производят лаки, краски, удобрения и другие продукты. Очищенный коксовый газ применяют в металлургических печах в качестве топлива.

В последнее время для экономии кокса при доменной плавке в печь вдувают природный газ, мазут, угольную пыль. Достоинством применения указанных видов топлива является то, что они способствуют улучшению процесса восстановления оксидов железа путем обогащения доменного газа реагентами-восстановителями (СО и Н₂).

2.2.4 Флюсы

Флюсы вводят в доменную печь для перевода пустой породы рудной части шихты и золы кокса в шлак, обладающего определенными физическими свойствами.

Температура плавления оксидов, входящих в состав пустой породы руд составляет от 1700 до 2800 °С. Это значительно выше температуры шлака в доменной печи (1450 – 1600 °С). Кроме того, для обеспечения хорошей текучести некоторые оксиды необходимо нагревать значительно выше температуры плавления. Однако, при определенном соотношении оксидов, входящих в состав пустой породы (SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO), образуются легкоплавкие соединения, которые имеют температуру плавления около 1300 °С и характеризуются хорошей текучестью при 1450 – 1600 °С.

Для удаления серы из металла необходимо, чтобы шлаки, получаемые в доменной печи, содержали определенное количество основных оксидов (CaO и MgO). Например, необходимо, чтобы в шлаках отношение (CaO + MgO) / (SiO₂ + Al₂O₃) составляло около 1, а отношение SiO₂ / Al₂O₃ было равно от 2 до 4.

В зависимости от состава пустой породы руды применяются основные, кислые или глиноземистые флюсы. В большинстве случаев добываемые руды содержат пустую кислую породу и имеют приемлемое соотношение SiO₂ и Al₂O₃. Поэтому, обычно применяют основной флюс в виде известняка, состоящего из карбоната кальция CaCO₃ или доломитизированного известняка, содержащего кроме CaCO₃ еще MgCO₃.

В настоящее время известняк вводят при окусковании железных руд или железорудных концентратов. Это приводит к улучшению показателей доменной плавки, так как уменьшается расход тепла на процесс разложения карбонатов, который осуществляется на стадии окускования (агломерации или получении окатышей).

3 Производство чугуна

3.1 Устройство доменной печи

Чугун выплавляют в доменных печах, представляющих собой шахтную печь. Сущность процесса получения чугуна в доменных печах заключается в восстановлении оксидов железа, входящих в состав руды, газообразными (CO , H_2) и твердым (C) восстановителями, образующимися при сгорании топлива в печи.

Процесс доменной плавки является непрерывным. Сверху в печь загружают исходные материалы (агломерат, окатыши, кокс), а в нижнюю часть подают нагретый воздух и газообразное, жидкое или пылевидное топливо. Газы, полученные от сжигания топлива, проходят через столб шихты и отдают ей свою тепловую энергию. Опускающаяся шихта нагревается, восстанавливается, а затем плавится. Большая часть кокса сгорает в нижней половине печи, являясь источником тепла, а часть кокса расходуется на восстановление и науглероживание железа.

Доменная печь является мощным и высокопроизводительным агрегатом, в котором расходуется огромное количество материалов. Современная доменная печь расходует около 20000 тонн шихты и 1500 т природного газа в сутки и выдает ежедневно около 12000 тонн чугуна.

Для обеспечения непрерывной подачи и выпуска такого большого количества материалов необходимо, чтобы конструкция печи была проста и надежна в работе в течение длительного времени. Доменная печь снаружи заключена в металлический кожух, сваренный из стальных листов толщиной 25 – 40 мм. С внутренней стороны кожуха находится огнеупорная футеровка, охлаждаемая в нижней части печи с помощью закладываемых специальных холодильников – металлических коробок, внутри которых циркулирует вода. В связи с тем, что для охлаждения печи требуется большое количество воды, на некоторых печах применяют испарительное охлаждение, сущность которого состоит в том, что в холодильники подают воды в несколько раз меньше, чем при обычном способе. Вода нагревается до кипения и интенсивно испаряется, поглощая при этом большое количество тепла.

Внутреннее очертание вертикального разреза доменной печи называют профилем печи. Схема доменной печи показана на рисунке 13. Рабочее пространство печи включает:

- колошник;
- шахту;
- распар;
- заплечики;
- горн.

Колошник. Это верхняя часть доменной печи, через которую осуществляется загрузка шихтовых материалов и отвод доменного или колошниковых газа. Основной частью колошниковых устройств является засыпной аппарат. На большинстве доменных печей установлены двухконусные загрузочные устройства. В обычном положении оба конуса закрыты и надежно изолируют внутреннее пространство печи от атмосферы. После загрузки шихты в

приемную воронку малый конус опускается и шихта падает на большой конус. Малый конус закрывается. После того, как на большом конусе будет набрано заданное количество шихты, большой конус опускается при закрытом малом конусе и шихта высыпается в печь. После этого большой конус закрывается. Таким образом, рабочее пространство доменной печи постоянно герметизировано.

Шихтовые материалы обычно подаются на колошник печи с одной стороны. В результате, в воронке малого конуса образуется откос. Длительная Работа доменной печи с перекосом уровня шихты недопустима. Для устранения этого явления приемная воронка и малый конус сделаны вращающимися. После загрузки шихты воронка вместе с конусом поворачивается на угол кратный 60^0 , благодаря чему после разгрузки нескольких подач неравномерность полностью устраняется.

На современных печах могут устанавливаться более сложные по конструкции засыпные аппараты. Вместо большого конуса устанавливается вращающийся желоб, угол наклона которого может регулироваться. Такая конструкция позволяет изменять место подачи материалов по диаметру колошника.

В процессе доменной плавки образуется большое количество газа, который отводится из колошниковой части печи. Такой газ называют колошниковым. Газ содержит горючие составляющие CO и H_2 и, поэтому, используется как газообразное топливо в металлургическом производстве. Кроме того, проходя через столб шихты, газ захватывает мелкие частицы железосодержащих материалов, образуя так называемую колошниковую пыль. Пыль улавливается в специальных газоочистителях и используется как добавка к шихте при агломерации или получении окатышей.

Шахта. На долю шахты приходится большая часть общей высоты и объема печи. Профиль шахты, представляющий собой усеченный конус, расширяющийся к низу, обеспечивает равномерное опускание и разрыхление шихтовых материалов. Значительная высота шахты позволяет осуществлять тепловую и химическую обработку материалов поднимающимися горячими газами.

Распар. Это средняя цилиндрическая часть рабочего пространства печи, имеющая самый большой диаметр. Распар создает некоторое дополнительное увеличение объема печи и устраняет возможные задержки шихтовых материалов.

Запечники. Это часть профиля печи, расположенная ниже распара и представляющая собой усеченный конус, обращенный широким основанием к распару. Обратная конусность запечников соответствует уменьшению объема проплавляемых материалов при образовании чугуна и шлака.

Горн. Это нижняя цилиндрическая часть печи, где осуществляются высокотемпературные процессы доменной плавки. В горне происходит горение кокса и образование доменного газа, взаимодействие между жидкими фазами, накопление жидких продуктов плавки (чугуна и шлака) и периодический их выпуск из печи. Горн состоит из верхней или фурменной части и нижней или металлоприемника. Подину металлоприемника называют *лещадью*.

В нижней части горна расположены чугунные и шлаковые летки, представляющие собой отверстия для выпуска чугуна и шлака. После выпуска чугуна летку закрывают специальной огнеупорной массой при помощи так

называемой пушки, которая представляет собой цилиндр с поршнем. Перед открытием чугунной летки пушку заполняют леточной огнеупорной массой. После окончания выпуска чугуна пушку подводят к летке, и с помощью поршневого механизма леточная масса выдавливается из пушки и заполняет леточный канал. Для вскрытия чугунной летки служит специальная бурильная машина, которая рассверливает в леточной массе отверстие, по которому выпускают чугун.

Шлаковые летки располагаются на высоте 1500 – 2000 мм от уровня чугунной летки и закрываются с помощью шлакового стопора, представляющего собой стальной шток с наконечником. Выходящие из доменной печи чугун и шлак направляются по желобам в чугуновозные и шлаковозные ковши. В настоящее время шлак в основном выпускается вместе с чугуном и отделяется от чугуна специальным устройством на желобе печи (рисунок 14).

Шлак, вытекающий из доменной печи через чугунную летку, отделяется от чугуна на желобе печи с помощью разделительной плиты и перевала, выполняющих роль гидравлического затвора. Чугун, имеющий высокую плотность, проходит в зазор под разделительной плитой, а более легкий шлак отводится в боковой желоб.

При необходимости поставки чугуна другим предприятиям его разливают в слитки (чушки) массой 30 – 40 кг на специальной разливочной машине.

В верхней части горна на расстоянии 2700 – 3500 мм от оси чугунной летки по окружности горна с равными промежутками устанавливаются воздушные фурмы, через которые подают в печь нагретое до 1100 – 1300 °С дутье, а также природный газ и другие топливные добавки (мазут, пылеугольное топливо). Каждая доменная печь обеспечивается дутьем от своей воздуходувки. Нагрев дутья осуществляется в воздухонагревателях регенеративного типа, когда под действием тепла сжигаемого газа вначале нагревается насадка воздухонагревателя из огнеупорного кирпича, а затем через нее пропускается воздух, забирающий тепло от насадки. В период нагрева насадки в камеру горения подается газ и воздух для его горения. Продукты сгорания, проходя через насадку, нагревают ее и уходят в дымоход. В период нагрева дутья холодный воздух поступает в нагретую насадку, нагревается, а затем подается в доменную печь. Как только насадка остыла настолько, что воздух не может быть нагрет до заданной температуры, его переводят на следующий воздухонагреватель, а остывший ставят на нагрев. Насадка воздухонагревателя охлаждается быстрее, чем нагревается. Поэтому блок воздухонагревателей доменной печи состоит из 3 – 4 аппаратов, из которых один нагревает воздух, а остальные разогреваются. Профиль доменной печи характеризуется диаметрами, высотами и углами наклона отдельных элементов. Размеры некоторых печей приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Размеры печей

Размеры, мм	Полезный объем печи, м ³		
	2000	3000	5000
Диаметр:			
горна	9750	11700	14900
распара	10900	12900	16300
колошника	7300	8200	11200
Высота:			
полная	32350	34650	36900
полезная	29200	32200	32200
горна	3600	3900	4500
шахты	18200	20100	19500

Размеры каждой части печи должны быть увязаны между собой и находиться в определенных соотношениях с размерами других частей печи. Профиль печи должен быть рациональным, при котором обеспечиваются важнейшие условия доменного процесса:

- плавное и устойчивое опускание шихтовых материалов;
- выгодное распределение встречного газового потока;
- благоприятное развитие процессов восстановления и образование чугуна и шлака.

Основными величинами, характеризующими размеры рабочего пространства, являются полезный объем печи и полезная высота. Они включают высоту и объем, заполненные материалами и продуктами плавки. При определении этих параметров за верхний уровень берется отметка нижней кромки большого конуса засыпного устройства в опущенном положении, а нижнем уровнем является уровень оси чугунной летки.

3.2 Доменный процесс получения чугуна

Сущность доменного процесса получения чугуна заключается в восстановлении оксидов железа, входящих в состав руды, оксидом углерода, водородом и твердым углеродом, выделяющимися при сгорании топлива в доменной печи.

Доменный процесс относится к типу противоточных. Навстречу поднимающемуся потоку горячих газов, образующихся при сгорании кокса у фурм, опускается столб шихтовых материалов.

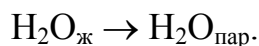
Газовый поток, содержащий CO, CO₂, H₂, N₂ и др., образуется в результате горения углерода кокса. При этом в печи несколько выше уровня фурм развивается температура более 2000 °С. Горячие газы, поднимаясь, отдают теплоту шихтовым материалам, охлаждаются до температуры 200 – 300 °С и выходят из печи через колошник. Отсюда название газа – колошниковый.

Полезный объем доменной печи постоянно заполнен шихтовыми материалами. Опускание шихты происходит под действием ее веса, а условием ее движения является освобождение пространства в нижней части доменной печи в результате сгорания кокса и плавления рудного материала и флюса.

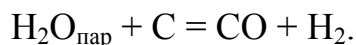
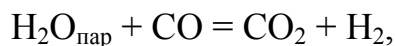
После загрузки в печь шихта начинает нагреваться и по мере непрерывного опускания, последовательно развиваются следующие процессы:

- испарение влаги шихты;
- восстановление оксидов железа и некоторых других элементов;
- диссоциация карбонатов.

Испарение влаги шихты. Шихта, загружаемая в доменную печь, содержит гигроскопическую, а иногда и гидратную влагу. Гигроскопическая влага легко испаряется и удаляется на колошнике, так как температура колошниковых газов выше температуры испарения влаги.



Гидратная влага удаляется при температурах выше 400 °С, и выделяющийся водяной пар, взаимодействует с оксидом углерода или углеродом, обогащая поток газа водородом.

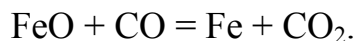
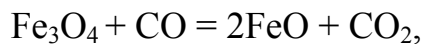
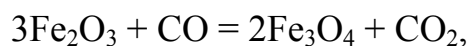


Восстановление оксидов железа и некоторых других элементов. В результате взаимодействия оксидов железа с оксидом углерода и твердым углеродом кокса, а также водородом происходит восстановление железа. Восстановление газами называют косвенным, а твердым углеродом – прямым. Реакции косвенного восстановления сопровождаются выделением тепла и происходят в верхних горизонтах печи. Реакции прямого восстановления сопровождаются поглощением тепла и протекают в нижней части доменной печи, где температура более высокая.

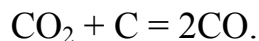
Восстановление железа из руды происходит по мере продвижения шихты вниз в несколько стадий, от высшего оксида к низшему:



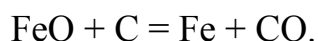
До температур 700 – 900 °С восстановление осуществляется газовым восстановителем (CO) по реакциям:



По мере опускания шихты до горизонтов с температурой 900 – 1200 °С, выделяющийся в ходе восстановления углекислый газ (CO₂) начинает взаимодействовать с углеродом топлива по реакции:

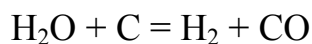


Процесс восстановления существенно изменяется и идет по реакции:

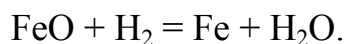
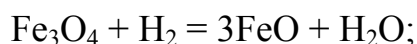
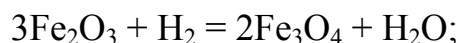


Таким образом, материал, загруженный в доменную печь, начинает восстанавливаться косвенным путем. По мере опускания шихты, выделяющийся в результате восстановления CO_2 начинает взаимодействовать с углеродом твердого топлива и процесс непрямого или косвенного восстановления переходит в прямое восстановление.

Часть оксидов железа руды восстанавливается водородом, образующимся в доменной печи в результате реакции разложения паров воды:



Восстановление оксидов железа водородом происходит также, как оксидом углерода (CO), по стадиям от высших к низшим



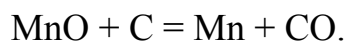
Водород, как реагент-восстановитель, характеризуется более высокой степенью использования. Вследствие меньшего размера молекулы по сравнению с молекулой CO водород проникает в мелкие поры и трещины восстанавливаемого куска рудного материала, в которые молекулы CO не могут проникнуть. Поэтому, несмотря на относительно небольшое содержание водорода в доменном газе, он производит значительную восстановительную работу.

Кроме железа, в доменной печи происходит восстановление и других элементов, входящих в состав шихты.

Марганец. Марганец содержится во всех железных рудах в больших или меньших количествах. В соответствии с принципом последовательных превращений, оксиды марганца восстанавливаются последовательно от высших к низшим:

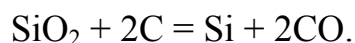


Высшие оксиды марганца в доменной печи восстанавливаются полностью до MnO непрямым путем, взаимодействуя с CO . Оксид MnO восстанавливается только прямым путем, и то, частично по реакции:



Взаимодействуя с твердым углеродом, MnO образует карбид Mn_3C , который растворяется в железе, повышая содержание марганца и углерода в чугунах. Другая часть MnO переходит в шлак.

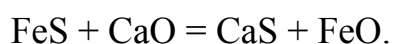
Кремний. Кремний попадает в доменную печь с шихтой в виде SiO_2 . Восстановление его, как и марганца, осуществляется частично при высоких температурах твердым углеродом:



Другая часть SiO_2 переходит в шлак, а восстановленный кремний растворяется в железе.

Фосфор. Фосфор в шихтовых материалах находится в виде соединений $(\text{FeO})_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ и $(\text{CaO})_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. При температурах выше 1000°C фосфат железа восстанавливается оксидом углерода и твердым углеродом с образованием фосфида железа Fe_3P . При температурах выше 1300°C фосфор восстанавливается из фосфата кальция. Фосфор и фосфид железа полностью растворяются в железе. Условия доменной плавки не позволяют удалить из металла фосфор. Весь фосфор, содержащийся в шихте, восстанавливается и полностью переходит в чугун. Поэтому, единственным способом получения малофосфористых чугунов является использование чистых по фосфору шихтовых материалов.

Сера. Сера, наряду с фосфором и мышьяком, относится к вредным примесям чугуна, ухудшающим качество металла. Поэтому, большое внимание уделяется проблеме снижения серы в чугуне, а затем и в стали. Сера может присутствовать в шихтовых материалах в виде органической серы и соединений FeS_2 , FeS , CaSO_4 . Независимо от формы, в которой она присутствует в шихте, большая часть серы растворяется в чугуне в виде FeS . Задача удаления серы из чугуна заключается в том, чтобы максимальное количество серы перевести из металла в другие продукты доменной плавки – газ и шлак. Сера летуча, и поэтому часть ее удаляется с газом при нагреве шихты в печи. Количество серы, удаляющееся с газовой фазой невелико – от 5 до 10% от общего содержания серы в шихте. Большая часть серы переводится в шлак в результате химического взаимодействия серы чугуна с оксидом кальция, что требует повышенного содержания CaO в шлаке:

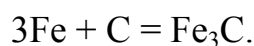


В последнее время используют различные способы внедоменного удаления серы из чугуна (десульфурации чугуна). Сущность всех этих способов заключается в том, что полученный в результате доменной плавки сернистый чугун подвергают обработке после выпуска из печи химическими реагентами, поглощающими серу из чугуна и переводящими ее в шлак. В качестве таких реагентов используют:

- порошкообразную обожженную известь (CaO);
- карбид кальция (CaC_2);
- соду (Na_2CO_3).

Все эти соединения при взаимодействии с серой чугуна дают переходящие в шлак соединения CaS , Na_2S .

Таким образом, шихта, опускаясь в печи, достигает зоны температур $1000 - 1100^\circ\text{C}$. При этих температурах, восстановленное из руды твердое железо, взаимодействуя с оксидом углерода, коксом и сажистым углеродом интенсивно растворяет углерод, образуя карбид железа:



Вследствие этого, температура плавления железа понижается и на уровне распара и заплечиков оно расплавляется. Капли железоуглеродистого сплава, протекая по кускам кокса, насыщаются дополнительно углеродом.

В результате растворения в железе углерода, марганца, кремния, фосфора и серы в доменной печи образуется **чугун**. А в результате сплавления оксидов

пустой породы руды, флюсов и золы топлива образуется **шлак**. Шлак стекает в горн и скапливается на поверхности жидкого чугуна, благодаря меньшей плотности.

Чугун выпускается из печи через каждые 3 – 4 ч, а шлак – через 1 – 1,5 ч.

3.3 Продукты доменной плавки

Продуктами доменной плавки являются:

- чугун;
- шлак;
- доменный (колошниковый) газ.

Чугун является основным продуктом доменного производства, а шлак и доменный газ – побочными.

Выплавляемые в доменных печах чугуны в зависимости от способа дальнейшего использования делятся на три группы:

- передельные;
- литейные;
- специальные (ферросплавы).

Передельные чугуны. Эта группа чугунов является преобладающим видом продукции доменного производства. На его долю приходится около 90% общего производства чугуна. Они предназначены для передела в сталь кислородно-конвертерным или мартеновским способами и обычно содержат:

0,3 – 1,2 % Si;
0,2 – 1,0 % Mn;
0,15 – 0,2 % P;
0,02 – 0,07 % S.

Особую группу составляют фосфористые чугуны, содержащие до 2% P, в зависимости от содержания фосфора применяются различные технологии передела таких чугунов в сталь.

Литейные чугуны. Этот вид чугунов предназначен для производства литых изделий в чугуноплавильных цехах. Характерной особенностью этих чугунов является высокое содержание кремния (2,75 – 3,75% Si), а в некоторых случаях и фосфора. Объясняется это тем, что эти элементы придают расплавленному чугуну высокую жидкоподвижность или способность хорошо заполнять литейную форму.

Специальные чугуны (ферросплавы). Это сплавы железа с повышенным содержанием кремния, марганца и других элементов, используемые в качестве раскислителей или присадки в сталеплавильном и чугунолитейном производствах. К ним относятся:

- ферромарганец (70 – 75% Mn и до 2% Si);
- ферросилиций (9 – 13% Si и до 3% Mn);

- зеркальный чугу́н (10 – 15% Mn и до 2% Si).

В последние годы выплавка ферросплавов в доменных печах сократилась в виду неэкономичности передела. Более выгодно выплавлять ферросплавы в электропечах.

Шлак. Шлак образуется в доменной печи из флюса, золы кокса и железосодержащих материалов. Доменные шлаки применяют в качестве сырья для производства различных строительных материалов (цемент, вяжущие вещества, шлаковая вата и пемза, дорожная брусчатка и др.). Значительную часть шлака подвергают грануляции, заключающейся в быстром охлаждении жидкого шлака водой или воздухом. В результате получают мелкие твердые зерна шлака (гранулы).

Доменный (колошниковый газ). Это газ, выходящий из печи через ее верхнюю часть – колошник. Он состоит из CO , H_2 , CO_2 , CH_4 и N_2 . После очистки от содержащейся в нем пыли, газ используется как топливо для нагрева воздуха, вдуваемого в доменную печь, для отопления котлов и других целей.

3.4 Технология доменной плавки

Современные доменные печи характеризуются продолжительной кампанией работы или периодом непрерывной работы печи, которая составляет в среднем 7 – 10 лет.

Работа доменной печи включает как бы три стадии:

- задувка печи;
- ведение печи;
- выдувка печи.

Задувка печи. После строительства и капитального ремонта доменной печи необходимо ввести ее в действие. Пуск в эксплуатацию доменной печи после постройки или капитального ремонта называют задувкой. Перед задувкой печь испытывают и проверяют все оборудование на работоспособность и тщательно просушивают кладку печи. Сушку огнеупорной кладки проводят в течение нескольких суток. Для сушки отдельных участков кладки может использоваться газ или электроэнергия. Общую сушку кладки осуществляют горячим дутьем.

Составляют задувочную шихту и производят загрузку доменной печи. Особенностью задувочной шихты является ее переменный состав. В нижнюю часть доменной печи загружают кокс. Затем к нему добавляют некоторое количество доменного шлака и известняк. В третью или четвертую порцию задувочной шихты вводят руду, количество которой увеличивают. В течение нескольких первых суток работы рудную нагрузку поддерживают ниже нормальной, пока доменная печь не прогреется. На нормальный эксплуатационный режим доменная печь выходит через 7 – 10 суток.

Ведение печи. Главной задачей управления работой доменной печи является получение максимально возможного количества чугуна заданной марки при минимальном расходе кокса. Для каждой доменной печи находят оптимальный режим плавки, который обеспечивает выполнение этой задачи.

В практических условиях ведется наблюдение за ходом процесса и, в случае необходимости, принимаются меры для его регулирования. Для этого печи

оснащают большим числом контрольно-измерительных приборов, позволяющих проводить измерение и регистрацию следующих параметров:

- давление, температуру, количество и влажность дутья, подаваемого в печь;
- давление, температуру и состав колошниковых газов;
- уровень шихтовых материалов в печи;
- температуру кладки отдельных частей печи;
- расход газа и кислорода, подаваемых в печь;
- содержание кислорода в дутье;
- перепад давления по высоте печи.

На основании показаний этих приборов принимаются меры для предупреждения и ликвидации нарушений процесса плавки.

Основными нарушениями нормального хода печи являются:

- нарушение распределения газового потока в доменной печи;
- нарушение теплового режима доменной плавки;
- нарушение ровного схода шихтовых материалов.

Нарушение распределения газового потока заключается в нерациональном распределении потока в поперечном сечении печи.

Различают:

- периферийный ход, при котором большая часть газа движется вдоль стенок печи;
- осевой ход, когда основная масса газа движется по центральной части печи;
- канальный, при котором газ в больших количествах идет через вертикальный канал вблизи стенки печи с какой-то одной стороны.

Недостатком всех этих режимов движения газа является неудовлетворительное использование тепловой и химической энергии газа вследствие неравномерного распределения газа по сечению доменной печи, что приводит к ее похолоданию.

Мерами по устранению указанных нарушений являются:

- повышение качества гранулометрического состава доменной шихты, что ведет к улучшению газопроницаемости шихты;
- регулирование режима загрузки шихты, позволяющее равномерно распределять шихтовый материал по сечению печи.

Нарушение теплового режима доменной плавки ведет к недостатку тепла (похолоданию) или к избытку тепла в печи (горячему ходу).

Причинами, ведущими к недостатку тепла, могут быть:

- повышение влаги в коксе;
- попадание воды в печь;
- уменьшение выноса пыли;

- неправильное распределение газов в печи и другие факторы.

Для устранения отклонений от нормального хода печи в этом случае принимают меры:

- повышают температуру нагрева дутья;
- уменьшают подачу воздуха;
- снижают влажность дутья;
- снижают рудную нагрузку на кокс (снижают количество рудного материала в расчете на 1 тонну кокса).

Причинами возникновения условий, приводящих к избытку тепла в печи, могут быть:

- возрастание давления дутья;
- снижение скорости опускания шихты;
- повышение температуры доменного газа и другие факторы.

Для ликвидации этих отклонений принимают меры:

- увеличивают рудную нагрузку;
- повышают влажность дутья;
- снижают температуру дутья.

Нарушение ровного схода шихтовых материалов заключается в работе печи с пониженной против обычной скоростью опускания шихты. Эти отклонения называют тугим ходом с подвисаниями и осадками, когда периодически движение шихты прекращается и происходит подвисание. При этом в нижней части печи продолжается горение кокса и плавление рудной части шихты, в результате чего появляется незаполненное свободное пространство и столб шихты падает в освободившееся пространство, происходит осадка шихты.

Причинами такой нестабильной работы доменной печи являются:

- увеличение количества мелочи в шихте;
- снижение прочности агломерата и кокса;
- увеличение количества шлака и другие факторы.

Для устранения указанных отклонений принимают меры:

- добиваются улучшения газопроницаемости столба шихтовых материалов;
- снижают температуру дутья;
- уменьшают расход дутья.

Выдувка доменной печи. Вследствие разрушения огнеупорной кладки наступает момент, когда работа печи должна быть остановлена. Остановка Работы доменной печи с освобождением её пространства от шихтовых материалов и продуктов плавки называется выдувкой. При выдувке прекращают загрузку печи шихтовыми материалами. С опусканием уровня шихты снижают расход дутья. Полностью прекращают подачу дутья, как только поверхность шихтовых материалов достигнет горизонта фурм.

4 Способы внедоменного получения железа

4.1 Роль и назначение прямого получения железа

Под процессами прямого получения железа понимают такие процессы, которые дают возможность получать непосредственно из руды металлическое железо, минуя доменную печь.

Методы прямого получения железа из руд известны давно, но до сих пор они не нашли широкого применения. Опробовано несколько десятков способов получения железа, но лишь немногие из них осуществлены пока в небольшом промышленном масштабе.

Способы прямого получения железа позволяют вести процесс не расходуя металлургический кокс, заменяя его другими видами топлива. Кроме того, они позволяют получать чистый металл благодаря развитию способов глубокого обогащения руд, обеспечивающих не только получение высокого содержания железа в концентратах (до 72%), но и полное освобождение от фосфора, серы и других примесей. При доменной плавке указанные преимущества по чистоте от вредных примесей не могут быть использованы, так как фосфор и особенно сера в больших количествах вносит кокс.

Большой интерес представляет собой прямое получение легированного железа из комплексных руд, содержащих хром, никель, ванадий и другие полезные компоненты. Традиционная двухстадийная технология переработки таких руд на металлургических предприятиях ведется с большими потерями указанных элементов.

Все это, а также уменьшение запасов богатых железных руд и коксующихся углей, экономическая целесообразность маломасштабного производства металла без использования кокса, возможность повышения качества металла благодаря уменьшению примесей цветных металлов, вносимых со скрапом при двухстадийном производстве, и необходимость создания технологий для более полного извлечения полезных компонентов из комплексных руд ставят задачу разработки технологий получения металла прямым способом из руд.

Опыт показал, что прямые способы целесообразно применять для получения губчатого железа, используемого при выплавке стали, а также производства железного порошка.

4.2 Основные способы прямого получения железа

В настоящее время предложено большое количество способов прямого получения железа. Многообразие их объясняется характеристиками перерабатываемого сырья и топлива. Наибольшее распространение получили способы восстановления с использованием различных агрегатов: шахтных печей и реторт, вращающихся печей, движущейся колосниковой решетки, реакторов кипящего слоя. Для процессов прямого получения железа применяют газообразные или твердые восстановители.

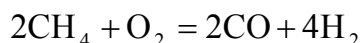
4.2.1 Производство железа в шахтных печах и ретортах

В шахтных печах и ретортах получают губчатое железо газообразными восстановителями в толстом слое железосодержащих окатышей.

В качестве восстановителей применяют конвертированный природный газ, состоящий в основном из водорода (H_2) и оксида углерода (CO).

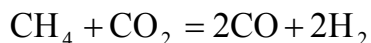
Процесс производства железа осуществляют в противотоке железорудных материалов, загружаемых в агрегат сверху, и нагретых восстановительных газов, подаваемых снизу (рисунок 15). Работа агрегата в противотоке дает возможность достигать высокой производительности при хорошем использовании газа.

Восстановительный газ получают в кислородном реакторе, путем неполного сжигания природного газа в кислороде по реакции:

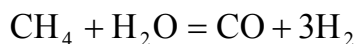


Полученный газ, содержащий 29% CO , 55% H_2 и 13% окислителей (H_2O и CO_2) освобождают частично от окислителей, нагревают, до температуры 1100 – 1150 °С и через фурмы подают в печь. Горячий газ, поднимаясь навстречу опускающимся окатышам, нагревает и восстанавливает их. Процесс восстановления проходит при температуре 850 – 1050 °С в зоне нагрева и восстановления, расположенной над фурмами печи. Ниже фурм расположена зона охлаждения, в которой окатыши охлаждаются обратными газами, предварительно подвергнутые очистке. К обратным газам для охлаждения добавляют небольшое количество природного газа, обеспечивающее частичное науглероживание окатышей (около 1%), что целесообразно для сталеплавильного производства. Охлажденные металлизированные окатыши выгружаются из печи непрерывно и поступают в электропечи для выплавки стали.

Существует несколько разновидностей этого процесса. Главным отличием их от описанного выше является способ конверсии природного газа. В одном случае она осуществляется двуокисью углерода по реакции:



Конвертированный газ содержит в этом случае около 35% CO и 60% H_2 . В другом случае конверсию природного газа проводят водяным паром по реакции:



Получаемый конвертированный газ содержит около 14% CO , 58% H_2 , 21% H_2O и 4 – 5% CO_2 . Перед использованием он подвергается сушке и содержит 16% CO , 73% H_2 и 6 – 7% CO_2 .

Разновидностью способа является процесс в периодически действующих ретортах, используемых в качестве агрегатов восстановления. На установке таких реторт четыре. Емкость каждой реторты 100 – 150 т. Реторты переставляются с одной позиции на другую, что обуславливает циклический характер процесса, состоящего из последовательных операций загрузки, нагрева и восстановления шихты, охлаждения и выгрузки губчатого железа. Реторты загружают и подают

газ сверху. Выгрузку губчатого железа производят снизу с помощью специальных скребков. Губчатое железо поступает на конвейер транспортирующий губку в сталеплавильное отделение.

На установке участвуют четыре реторты, в каждой из которых протекают различные процессы. В одной реторте происходит предварительный нагрев и восстановление шихты газом, выходящим из других реторт. В двух ретортах происходит довосстановление железа подогретым газом получаемым в конверсионной установке. В четвертой происходит науглероживание губчатого железа. Готовое железо поступает на конвейер, а в освобожденную реторту загружают исходную шихту.

К недостаткам метода относят:

- периодичность процесса;
- неравномерность металлизации по высоте;
- низкая степень металлизации в сравнении с процессами осуществляемыми в шахтных печах.

4.2.2 Производство железа на движущейся колосниковой решетке и во вращающихся трубчатых печах

Процесс получения железа на движущейся колосниковой решетке несколько напоминает работу агломерационной машины (рисунок 16).

В этом случае конвертируемый газ проходит сверху вниз через слой шихты. Основным преимуществом этого процесса является возможность подавать для процесса неупрочненные обжигом окатыши. Однако промышленной реализации процесс пока не получил из-за трудностей осуществлять рециркуляцию газа, без которой резко возрастает расход природного газа.

Существует разновидность процесса получения железа на движущейся колосниковой решетке, когда вместо конвертированного газа используют твердый восстановитель (каменный уголь, кокс и т.д.).

В этом случае сырые окатыши в головной части установки сушат рециркулируемыми газами (рисунок 16), после чего окатыши поступают в зону обжига, где в результате просасывания горячих газов происходит нагрев и восстановление оксидов железа. Металлизированные окатыши в нагретом виде поступают в электропечь для выплавки чугуна или полупродукта, используемого в сталеплавильном производстве.

Недостатком этого процесса является загрязнение губчатого железа пустой породой, серой и фосфором твердого топлива.

Другой разновидностью процесса с использованием твердого восстановителя является способ получения железа во вращающихся трубчатых печах.

По этому способу во вращающуюся трубчатую печь (рисунок 17), установленную под небольшим углом к горизонту, загружается шихта, твердого топлива и доломита или известняка. Доломит и известняк используются для десульфурации. Печь отапливается газообразным или жидким топливом при помощи горелок, установленных на разгрузочном конце печи.

По мере продвижения шихты от загрузочного конца печи к разгрузочному, навстречу газообразным продуктам горения, происходит восстановление оксидов железа. Восстановление протекает в основном через газовую фазу при участии

твердого углерода. На разгрузочном конце печи восстановленный материал для предупреждения окисления охлаждается в специальном вращающемся охладителе и после дробления и последующего магнитного обогащения используется в сталеплавильном производстве.

В настоящее время в качестве агрегата для восстановления используют установки, состоящие из последовательно расположенных агрегатов: обжиговая решетка – трубчатая печь – вращающийся трубчатый холодильник. Обжиг на решетке осуществляют газами, выходящими из трубчатой печи, в которую подают также природный газ.

К недостатком метода получения железа во вращающихся трубчатых печах следует отнести усложнение восстановительного процесса из-за неравномерного смешения компонентов шихты, изменения поверхности контакта вследствие сегрегации компонентов, а также из-за колебаний температуры шихты по длине печи, в результате чего возможен перегрев шихты на отдельных участках печи, приводящий к настылеобразованию. Губчатое железо полученное во вращающихся трубчатых печах, содержит значительное количество пустой породы, золу, остатки твердого восстановителя и флюса. Поэтому оно не может быть использовано в сталеплавильных агрегатах без магнитного обогащения.

4.2.3 Производство железа в реакторах кипящего слоя

В основу этого способа положен эффект так называемого кипящего слоя, при котором создаются условия для хорошего контакта мелких железорудных материалов с газообразным восстановителем.

Сущность явления кипящего слоя заключается в следующем (рисунок 18). Если через слой зернистого материала пропускать восходящий поток газа, то при небольших скоростях газа твердые частицы будут оставаться неподвижными. Слой будет выполнять роль фильтрующего пористого элемента (рисунок 18, а).

По мере увеличения скорости газового потока и по достижении критической величины, частички начнут свободно перемещаться. Слой увеличивается в объеме и становится похожим на кипящую жидкость, наступает псевдоожижение частиц.

Состояние псевдоожижения происходит при такой скорости газового потока, при которой статическое давление слоя будет уравновешено гидродинамическим давлением газового потока. Если превысить эту скорость, то слой из псевдоожиженного состояния перейдет в состояние пневмотранспорта и будет уноситься газами (рисунок 18, в).

Для создания кипящего слоя под горизонтальную решетку реактора, на которую загружают исходный железорудный материал, подается горячий восстановительный газ с определенной скоростью. Эта скорость зависит от диаметра и плотности частиц и в первом приближении пропорциональна квадратному корню из произведения диаметра частицы на её плотность.

Процессы получения железа в реакторах кипящего слоя имеют ряд недостатков, которые оказывают значительное влияние на работу установок этого типа. К наиболее существенным из них относятся спекание частиц, нарушающее стабильность псевдоожижения и очень низкая степень использования газа. Для

обеспечения процесса приходится пропускать через реактор большое количество восстановительного газа. В результате восстановительный процесс сопровождается большим расходом газа и тепла.

Чтобы предотвратить спекание восстановленного железа процесс ведется при низкой температуре (около 500 °С). Железо полученное при этой температуре, характеризуется повышенной пирофорностью (самовозгораемостью на воздухе). Для предотвращения пирофорности полученное железо нагревают до 820 – 880 °С с последующим охлаждением в восстановительной или нейтральной атмосфере.

4.2.4 Химико-термический способ получения железа

Метод представляет интерес для получения очень чистого железа из труднообогатимого рудного сырья, содержащего большое количество вредных примесей. Он может быть использован также для получения легированной железной губки из комплексных руд.

Сущность метода заключается в следующем. Железорудный материал подвергается восстановительному обжигу. Полученный продукт обрабатывают технической соляной кислотой, в результате чего железо переходит в раствор в виде хлорида, а пустая порода и другие нерастворимые компоненты остаются в осадке. Раствор отделяют от осадка фильтрацией и подвергают кристаллизации. Полученные кристаллы направляются на восстановление газообразным восстановителем.

Схема технологического процесса получения железа по этому методу включает следующие операции (рисунок 19).

Усредненная на рудном дворе руда поступает в дробильное отделение, а затем в печь обжига. Для ускорения процесса обжиг руды проводится с использованием твердого восстановителя. Для этого приёмные бункеры мельниц оборудуются дозаторами для приготовления шихты, состоящей из руды и твердого восстановителя.

Подготовленная шихта поставляется в печь для восстановительного обжига. Обжиг проводится при температуре 900 – 1000 °С.

После обжига руда поступает в реакторы растворения руды, заполненные соляной кислотой. Начальная стадия растворения происходит очень бурно и сопровождается выделением водорода. По мере снижения концентрации кислоты и сокращения поверхности твердой фазы скорость реакции растворения падает. Для ускорения процесса на конечном этапе реакционный объём подогревается паром с температурой 80 – 90 °С, подаваемом в паровые рубашки реакторов. Выделяющийся при растворении водород после очистки направляется в печь восстановления хлоридов, где используется как газообразный восстановитель. Пары соляной кислоты, сконденсировавшиеся в процессе растворения, поступают в систему сбора кислоты, откуда направляются в реактор растворения.

Полученная в результате растворения пульпа подаётся в фильтры для отделения раствора от нерастворимого остатка. Отфильтрованный раствор поступает в выпарные аппараты, где проводится выпаривание до насыщения по хлористому железу. Далее раствор направляется в кристаллизаторы, из которых смесь кристаллов и раствора подается на центрифуги.

Из центрифуг кристаллы направляются в печь сушки и затем в печь восстановления хлоридов, отапливаемую природным газом. Для восстановления хлоридов используется водород. Температура восстановления составляет 600 – 700 °С.

Отходящий из печей газ, содержащий водород и пары воды, подвергается осушке, очистки и используется как восстановитель при восстановлении хлоридов. Кислота, образующаяся в результате охлаждения и очистки отходящих газов, поступает в систему сбора соляной кислоты, откуда направляется в реакторы растворения руды.

Таким образом, для данного способа характерно обратное использование соляной кислоты и водорода. Потери кислоты восполняются за счет периодического введения в процесс свежей кислоты, а потери водорода за счет введения водорода, вырабатываемого водородной станцией.

По этому способу возможно получение очень чистого губчатого железа, с содержанием железа в губке до 99,5%. Вместе с тем, способ позволяет получать из комплексных руд, переработка которых в настоящее время ведется с большими потерями легирующих элементов, железо с регулируемым составом легирующих, путём селективного восстановления хлоридов, в результате которого происходит почти полное извлечение легирующих.

Однако, способ пока не нашёл промышленного применения. В перспективе способ может быть использован для получения железа непосредственно из месторождения руд. При этом в разведанное месторождение закачивается соляная кислота, железо растворяется, образуя хлориды железа. Раствор поднимается на поверхность, обезвоживается, и полученные кристаллы хлоридов восстанавливаются до чистого железа.

5 Производство стали

5.1 Общие основы и сущность сталеплавильного производства

Сталью называют деформируемый сплав железа с углеродом и другими примесями. Содержание углерода в стали обычно не превышает 1,3 %. Получение железа в чистом виде представляет собой дорогостоящий процесс, и чистое железо используют для специальных целей. В технике и быту используют преимущественно сталь.

Сталеплавильный процесс представляет собой сложную систему, в ходе которого выделяется или поглощается теплота, достигается или нарушается равновесие протекающих реакций, происходят другие энергетические процессы.

Для характеристики состояния системы используют величины, называемые *параметрами состояния*. Параметрами состояния являются давление, объем, концентрация, температура. Величины, характеризующие процесс или изменение системы, связанное с изменением параметров состояния, называют *параметрами процесса*. Ими являются:

- тепловой эффект реакции, Q ;
- изменения свободной энергии, ΔG или изменение изобарного потенциала;
- изменение энтропии, ΔS ;
- изменение энтальпии, ΔH ;
- изменение давления, ΔP .

В сталеплавильной практике обычно приходится иметь дело с процессами, протекающими при постоянном давлении. Поэтому при буквенных символах параметров ставят индекс P (давление). Например, Q_p – тепловой эффект при постоянном давлении, K_p – константа равновесия процесса и так далее.

Характеристикой возможности протекания процесса служит величина изменения свободной энергии системы

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Если величина ΔG меньше нуля, то при данной реакции выделяется энергия, идет самопроизвольный процесс. Если величина ΔG равна нулю, то это означает, что реакция достигла состояния равновесия. Если же величина ΔG больше нуля, то это значит, что самопроизвольный процесс протекать не может, и реакция протекает в обратном направлении.

Величина константы равновесия K_p характеризует в какой степени реакция протекает в ту или иную сторону. Величина ΔG и K_p связаны между собой соотношением:

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_p$$

Можно записать

$$-RT \cdot \ln K_p = \Delta H - T\Delta S$$

или

$$R \cdot \ln K_p = \Delta S - \Delta H/T$$

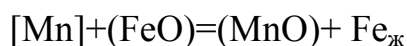
Следовательно, чем больше ΔS и чем меньше ΔH , тем полнее протекает реакция и чем выше температура, тем большее значение величины ΔS (выше энтропийный фактор) и меньшее величины ΔH (энтальпийный фактор).

В сталеплавильных агрегатах в большинстве случаев реакции протекают в растворах или с образованием растворов. Металл и шлак представляют собой растворы. Свойства же веществ в растворах отличаются от их свойств в чистом виде. Обычно для реакций в растворах значения концентраций компонентов заменяют значениями активностей этих компонентов в данном растворе. Активность компонента x обозначается a_x и связана с концентрацией компонента соотношением:

$$a_x = \gamma_x \cdot N_x,$$

где N_x – молярная концентрация компонента,
 γ_x – коэффициент активности.

При рассмотрении реакций, в которых компонент растворен в металле, принято обозначать его в квадратных скобках. Например, углерод $[C]$, растворенный в металле, марганец, растворенный в металле $[Mn]$, и так далее. В тех случаях, когда речь идет о концентрации компонента в шлаке, используют круглые скобки. Например, (MnO) , (FeO) . И реакция, происходящая между растворенным марганцем в металле и растворенным оксидом железа в шлаке запишется в виде:



Основными материалами для производства стали являются:

- переловный чугун;
- сталовой лом (скрап).

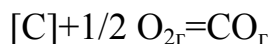
Состав стали отличается от чугуна пониженным содержанием углерода и примесей (таблица 2).

Таблица 2- Состав переловного чугуна и низкоуглеродистой стали.

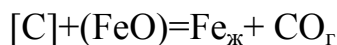
Материал	Состав, %				
	C	Si	Mn	P	S
Переловный чугун	4-4,4	0,75-1,25	До 1,75	0,15-0,3	0,03-0,07
Сталь низкоуглеродистая	0,15-0,2	0,12-0,30	0,40-0,65	0,05	0,055

Поэтому сущностью перелола чугуна в сталь является снижение содержания углерода и примесей путем окисления их и удаления в шлак. В сталеплавильной практике особое значение имеют реакции окисления. Кислород для протекания этих реакций поступает из атмосферы, из железной руды или при продувки ванны кислородом.

Окисление углерода. Углерод, растворенный в металле, окисляется с образованием газа (CO) по реакциям:



кислородом, содержащимся в газовой фазе,



кислородом, содержащимся в оксиде железа шлака,

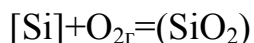


кислородом, растворенным в металле.

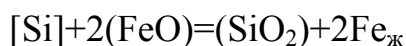
Повышение температуры во всех случаях благоприятствует протеканию реакции окисления углерода.

Реакция окисления углерода занимает особое место в сталеплавильном производстве. Дело в том, что образующаяся при окислении углерода газовая фаза в виде пузырьков CO перемешивает ванну, выравнивает состав и температуру металла, способствует процессу удаления газов и неметаллических включений.

Окисление кремния. Растворенный в металле кремний может окисляться по реакциям:



кислородом, содержащимся в газовой фазе,



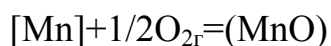
кислородом, содержащимся в оксиде железа шлака,



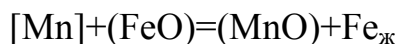
кислородом, растворенным в металле.

Эти реакции сопровождаются выделением большого количества тепла. При повышении температуры могут создаваться благоприятные условия для обратного восстановления некоторого количества кремния, когда в кислых процессах активность SiO₂ в шлаке высока, а окисленность шлака мала. Повышение окисленности шлака способствует процессам окисления и удаления кремния и препятствует его восстановлению. Восстанавливать кремний из кислого шлака могут углерод, марганец, железо.

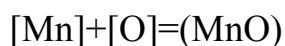
Окисление марганца. Марганец, растворенный в металле может окисляться по реакциям:



кислородом содержащимся в атмосфере,



кислородом, содержащимся в оксиде железа шлака,



кислородом, растворенным в металле.

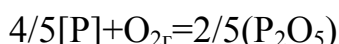
При повышении температуры плавки существует возможность протекания обратного процесса-восстановления марганца и перехода в металл. Марганец могут восстанавливать углерод, кремний, железо.

Температура, при которой прекратится окисление марганца и начнется его восстановление, зависит от состава металла и шлака. При кислом процессе закись марганца (MnO) вступает во взаимодействие с кислотными оксидами шлака и активность ее в кислом шлаке ниже, чем в основном. Поэтому в кислом процессе марганец окисляется легче и более полно, а восстанавливается менее полно, чем в основном.

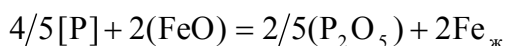
На процессы окисления и восстановления марганца оказывает также влияние окисленность шлака. Чем выше окисленность шлака, тем полнее окисляется марганец и тем более высокая температура требуется для его восстановления.

Окисление фосфора. Фосфор является вредной примесью, ухудшает механические свойства стали при температурах ниже 0°C и вызывает явление, называемое хладноломкостью. Фосфор попадает в сталь в основном из чугуна, так как в процессе доменной плавки он восстанавливается и переходит в чугун.

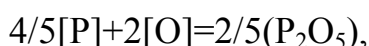
Фосфор, растворенный в металле, может окисляться по реакциям:



кислородом, содержащимся в атмосфере,



кислородом, содержащимся в оксидах железа шлака,



кислородом, растворенным в металле.

При повышении температуры могут создаться благоприятные условия для восстановления фосфора и перехода его снова в металл. Для того, чтобы удалить фосфор из металла и удержать его в шлаке, необходимо снижать активность P_2O_5 в шлаке, путем наведения основного шлака с помощью добавок извести. При взаимодействии металла со шлаком, содержащим оксиды железа и кальция, протекает реакция:



Образующееся прочное соединение $(\text{CaO})_4 \cdot (\text{P}_2\text{O}_5)$ связывает фосфор и переводит его в шлак даже при высоких температурах.

Уменьшить активность P_2O_5 в шлаке и тем самым способствовать удалению фосфора из металла можно путем смены шлака. Шлак, содержащий какое-то количество фосфора, близкое к равновесному с металлом, удаляют из агрегата (скачивают), а вместо него с помощью добавок, не содержащих фосфор, наводят

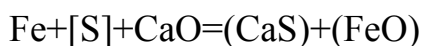
новый шлак. После такой операции некоторое количество фосфора из металла переходит в новый шлак, пока не установится состояние, близкое к равновесию. Операцию скачивания и замены его новым шлаком можно проводить несколько раз до тех пор, пока в металле не останется очень мало фосфора. Такой метод используют при необходимости получить очень низкие концентрации фосфора в металле.

Удаление серы. Сера является вредной примесью, придает металлу красноломкость, связанную с выделением при кристаллизации стали в межзеренном пространстве сульфидов железа, которые с железом образуют эвтектику, плавящуюся при температурах ниже 1000 °С.

Слиток стали, содержащий большое количество серы, разрушается при горячей пластической обработке (ковка, штамповка, прокатка). При этом прослойки, разобщающие зерна стали, находятся в жидком состоянии и способствуют разрушению металла при его деформации.

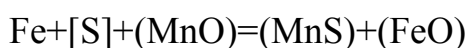
Поэтому в большинстве случаев одной из главных задач при выплавке стали является удаление из металла серы.

В сталеплавильном агрегате удаление серы из расплавленного металла в шлак происходит в результате реакции:



Образующийся при реакции сульфид кальция CaS нерастворим в металле. Реакция протекает на поверхности раздела фаз (металл-шлак) и увеличение этой поверхности (перемешивание металла со шлаком, вдувание в металл CaO в виде порошка и другие способы) ускоряет эту реакцию и способствует более полному удалению серы.

Если шлак, кроме CaO, содержит много MnO, то возможно удаление серы по реакции:



Образующийся сульфид марганца MnS почти нерастворим в металле и переходит в шлак.

Скачивание шлака и наведение нового (чистого по сере) шлака также способствует переходу новых порций серы из металла в шлак.

Таким образом, для удаления примесей в плавильном агрегате для каждой из них создают определенные условия, проводя выплавку стали в несколько этапов.

Первый этап. На этом этапе идет расплавление шихты и нагрев жидкого металла. Температура металла невысока. Начинается интенсивное окисление железа, так как оно содержится в наибольшем количестве в чугунах и по закону действующих масс окисляется в первую очередь. Одновременно начинает окисляться примеси Si, P, Mn.

Образующийся оксид железа (FeO) при высоких температурах растворяется в железе и отдает свой кислород более активным элементам (примесям в чугунах), окисляя их. Чем больше оксида железа содержится в жидком металле, тем активнее окисляются примеси. Для ускорения окисления примесей в сталеплавильном агрегате

плавильную печь добавляют железную руду, окалину, содержащие оксиды железа.

Скорость окисления примесей зависит не только от их концентрации, но и от температуры металла и подчиняется принципу, в соответствии с которым химические реакции, выделяющие теплоту, протекают интенсивнее при более низких температурах, а реакции поглощающие теплоту, протекают активнее при высоких температурах. Поэтому в начале плавки, когда температура металла невысока, интенсивнее идут процессы окисления кремния, фосфора, марганца, протекающие с выделением теплоты, а углерод интенсивно окисляется только при высокой температуре металла.

Наиболее важной задачей этого этапа является удаление фосфора. Для этого необходимо проведение плавки в основной печи, в которой можно использовать основной шлак, содержащий CaO , применяемый для удаления фосфора. В ходе плавки фосфорный ангидрид P_2O_5 образует с оксидом железа нестойкое соединение $(\text{FeO})_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. Оксид кальция CaO более сильное основание, чем оксид железа. Поэтому при невысоких температурах он связывает ангидрид P_2O_5 в прочное соединение $(\text{CaO}) \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, переводя его в шлак. Для удаления фосфора из металла шлак должен содержать достаточное количество оксида железа FeO . Для повышения содержания FeO в шлаке в сталеплавильную печь в этот период плавки добавляют железную руду, окалину, наводя железистый шлак. По мере удаления фосфора из металла в шлак содержание его в шлаке возрастает. В соответствии с законом распределения, когда вещество растворяется в двух несмешивающихся жидкостях, распределение его между этими жидкостями происходит до установления определенного соотношения постоянного для данной температуры. Поэтому удаление фосфора из металла замедляется и для более полного удаления фосфора из металла шлак, содержащий фосфор удаляют, и наводят новый со свежими добавками CaO .

Второй этап. Этап начинается по мере прогрета металлической ванны до более высоких температур, чем на первом этапе. При повышении температуры более интенсивно протекает реакция окисления углерода, проходящая с поглощением тепла. Для окисления углерода на этом этапе в металл вводят значительное количество руды, окалины или вдувают кислород.

Образующийся в металле оксид железа реагирует с углеродом и пузырьки оксида углерода CO выделяются из жидкого металла, вызывая кипение ванны. При кипении ванны:

- уменьшается содержание углерода в металле;
- выравнивается температура и состав ванны;
- удаляются частично неметаллические включения в шлак.

Все это способствует повышению качества металла.

В этот же период создаются условия для удаления серы из металла. Сера в ванне находится в виде сульфида железа, растворенного в металле $[\text{FeS}]$ и шлаке (FeS) . Чем выше температура, тем большее количество FeS растворяется в шлаке или больше серы переходят из металла в шлак. Сульфид железа, растворенный в шлаке, взаимодействует с оксидом кальция CaO , также растворенным в шлаке, образуя соединение CaS , которое растворимо в шлаке, но не растворяется в металле. Таким образом сера удаляется в шлак.

Третий этап. Этот этап является завершающим, в котором производится раскисление и, если требуется, легирование стали.

Раскисление представляет собой технологическую операцию, при которой растворенный в металле кислород переводится в нерастворимое соединение и удаляется из металла. При плавке повышенное содержание кислорода в металле необходимо для окисления примесей. В готовой же стали кислород является нежелательной примесью, так как понижает механические свойства стали, особенно при высоких температурах.

Для раскисления стали используют элементы-ракислители, обладающие большим сродством к кислороду, чем железо. В качестве раскислителей используют марганец, кремний, алюминий.

Существует несколько способов раскисления стали. Наиболее широко применяются:

- осаждающий способ;
- диффузионный.

Осаждающий способ. Раскисление по этому способу осуществляют введением в жидкую сталь раскислителей (ферромарганца, ферросилиция, алюминия), содержащих Mn, Si, Al. В результате раскисления образуются оксиды MnO , SiO_2 , Al_2O_3 , которые имеют меньшую плотность, чем сталь, и удаляются в шлак. Однако часть оксидов не успевает всплыть и удалится из металла, что понижает его свойства. Этот способ называют иногда глубинным, так как раскислители вводятся в глубину металла.

Диффузионный способ. По этому способу раскисление осуществляют раскислением шлака. Ферромарганец, ферросилиций и другие раскислители загружают в мелкоизмельченном виде на поверхность шлака. Раскислители, восстанавливая оксид железа, уменьшают его содержание в шлаке. В соответствии с законом распределения оксид железа, растворенный в стали, начнет переходить в шлак. Образующиеся при таком способе раскисления оксиды остаются в шлаке, а восстановленное железо переходит в сталь, что уменьшает в ней содержание неметаллических включений повышает ее качество.

Ввиду того, что скорость процесса перемещения кислорода из металла в шлак определяется скоростью его диффузии в металле, этот способ имеет и некоторые недостатки. Из-за малой скорости диффузии кислорода в металле процесс удаления кислорода идет медленно, возрастает продолжительность плавки.

В зависимости от степени раскисленности различают стали:

- кипящие;
- спокойные;
- полуспокойные.

Кипящая сталь. Это сталь, выплавленная без проведения операции раскисления. При разливке такой стали и при ее постепенном охлаждении в изложнице будет протекать реакция между растворенными в металле кислородом и углеродом



Образующиеся при этом пузырьки оксида углерода CO будут выделяться из кристаллизующегося слитка, и металл будет бурлить. Такую сталь называют кипящей. Кипящая сталь практически не содержит неметаллических включений, представляющих продукты раскисления. Поэтому она обладает хорошей пластичностью.

Спокойная сталь. Это сталь, полученная после проведения операции раскисления. Такая сталь при застывании в изложнице ведет себя спокойно, из нее не выделяются газы. Такую сталь называют спокойной.

Полуспокойная сталь. Сталь имеет промежуточную раскисленность между спокойной и кипящей. Раскисление ее проводят частично, удаляя из нее не весь кислород. Оставшийся кислород вызывает кратковременное кипение металла в начале его кристаллизации. Такую сталь называют полуспокойной.

Легированные стали. Легированием называют процесс присадки в сталь специальных (легирующих) элементов с целью получить так называемую легированную сталь с особыми физико-химическими или механическими свойствами. Легирование осуществляют введением ферросплавов или чистых металлов в необходимом количестве в сплав.

Легирующие элементы, сродство к кислороду которых меньше, чем у железа (Ni, Cu, Co, Mo), при плавке и разливе практически не окисляются и поэтому их вводят в печь в любое время плавки. Легирующие элементы, у которых сродство к кислороду больше, чем у железа (Si, Mn, Al и др.), вводят в металл после или одновременно с раскислением.

5.2 Основные способы производства стали

Основными способами производства стали являются:

- конвертерный;
- мартеновский;
- электросталеплавильный.

5.2.1 Конвертерный способ

Конвертерный способ включает несколько разновидностей

- конвертерные процессы с донным воздушным дутьем (бессемеровский и томасовский процессы);
- кислородно-конвертерный процесс с продувкой кислородом сверху и снизу.

Сущность конвертерных процессов на воздушном дутье заключается в том, что залитый в плавильный агрегат (конвертер) чугун продувают снизу воздухом. Кислород воздуха окисляет примеси чугуна, в результате чего он превращается в сталь. Тепло, выделяющееся при окислении, обеспечивает нагрев стали до температуры около 1600 °C.

Бессемеровский и томасовский процессы отличаются составом футеровки конвертора.

Бессемеровский процесс (кислая футеровка конвертора) разработан англичанином Г. Бессемером в 1856-1869гг. и позволяет перерабатывать чугун с низким содержанием фосфора и серы и достаточным количеством кремния.

Томасовский процесс (основная футеровка конвертера) был предложен С.Томасом в 1878 г. для переработки чугуна с высоким содержанием фосфора.

Бессемеровский и томасовский конвертеры представляют собой сосуд грушевидной формы (рисунок 20), выполненный из стального листа с внутренней футеровкой. Футеровка бессемеровского конвертера кислая (динасовый кирпич), томасовского – основная (смолодоломитовая).

Сверху в горловине конвертера имеется отверстие, служащее для заливки чугуна и выпуска стали. Снизу к кожуху крепиться отъемное днище с воздушной коробкой. Дутье, подаваемое в воздушную коробку, поступает в полость конвертера через фурмы (сопла), имеющиеся в футеровке днища. В цилиндрической части конвертера имеются цапфы, на которых он поворачивается вокруг горизонтальной оси. Отъемное днище конвертера позволяет заменять его после выработки срока службы.

Плавка в бессемеровском конвертере проводится следующим образом. В конвертер заливают бессемеровский чугун ($0,7-1,25\%Si$; $<0,06\%P$; $<0,06\%S$) при температуре $1250 - 1300\text{ }^{\circ}C$ и продувают его воздухом. За время продувки окисляются углерод, кремний и марганец чугуна и из образующихся оксидов формируется кислый шлак. После того, как углерод окислился до заданного содержания, продувку заканчивают. Металл сливают через горловину в ковш, одновременно раскисляя его. Поскольку шлак кислый при плавке не удаляются сера и фосфор.

Плавка в томасовском конвертере проводится следующим образом. В конвертер загружают известь для образования основного шлака. Затем заливают томасовский чугун ($1,6 - 2,0\%P$; $<0,08\%S$; $0,2 - 0,6\%Si$), имеющий температуру $1200 - 1250\text{ }^{\circ}C$, и ведут продувку воздухом. Во время продувки окисляются углерод, марганец и кремний. В образующийся основной шлак удаляются фосфор и сера. Продувку заканчивают, когда содержание фосфора в металле снизится до $0,05 - 0,07\%$. После этого металл выпускают в ковш, куда вводят раскислители.

Рассмотренным процессам присущ большой недостаток – повышенное содержание азота в стали, вызванное тем, что азот воздушного дутья растворяется в металле. По этой причине бессемеровская и томасовская сталь обладают повышенной хрупкостью и склонностью к старению. Для получения стали с пониженным содержанием азота были разработаны способы продувки снизу парокислородной смесью, смесью кислорода и углекислого газа, а также продувка дутьём, обогащенным кислородом.

Однако бессемеровский и томасовский процессы и их разновидности были вытеснены кислородно-конвертерными процессами с верхней и нижней подачей дутья.

Кислородно-конвертерный процесс это процесс выплавки стали из жидкого чугуна в конвертере с основной футеровкой и продувкой кислородом через водоохлаждаемую фурму.

В России используют в основном конвертеры с подачей кислорода сверху.

Кислородный конвертор представляет собой сосуд грушевидной формы из стального листа, футерованный основным кирпичом (рисунок 21). Вместимость конвертера $50-350$ тонн. В процессе работы конвертер может поворачиваться на

цапфах вокруг горизонтальной оси на 360 градусов для завалки металлолома, заливки чугуна, слива стали и шлака.

Шихтовыми материалами кислородно-конвертерного процесса являются:

- жидкий переплавный чугун;
- металлолом;
- шлакообразующие (известь, полевой шпат, железная руда, бокситы).

Перед плавкой конвертер наклоняют, загружают через горловину металлолом (скрап) и заливают чугун при температуре 1250 – 1400 °С (рисунок 21а). После этого конвертер поворачивают в вертикальное положение (рисунок 21б), вводят водоохлаждаемую фурму и через нее подают кислород. Одновременно с началом продувки в конвертер загружают известь, бокситы, железную руду для образования жидкоподвижного шлака. Кислород проникает в металл, вызывает его циркуляцию и перемешивание со шлаком.

В зоне контакта кислородной струи с чугуном интенсивно окисляется железо, так как концентрация его выше, чем примесей. Образующийся оксид железа растворяется в шлаке и металле, обогащая металл кислородом. Растворенный в металле кислород, окисляет кремний, марганец, углерод и содержание их в металле понижается. При этом происходит разогрев ванны металла теплотой, выделяющийся при окислении примесей.

Благодаря присутствию шлаков с большим содержанием CaO и FeO происходит удаление из металла фосфора в начале продувки ванны кислородом, когда температура ее еще не высока.

В чугунах, перерабатываемых в кислородных конвертерах, не должно быть более 0,15%Р. При повышенном содержании фосфора для его удаления необходимо сливать шлак и наводить новый.

Удаление серы из металла в шлак проходит в течении всей плавки. Однако для передела в сталь в кислородных конвертерах применяют чугун с содержанием до 0,07%S.

Подачу кислорода заканчивают, когда содержание углерода в металле соответствует заданному. После этого конвертер наклоняют, выпуская сталь в ковш через летку (рисунок 21в) и одновременно вводят в ковш раскислители и легирующие добавки. В ковш сливают также небольшое количество шлака, который предохраняет металл в ковше от быстрого охлаждения. Оставшейся шлак сливают через горловину в шлаковую чашу.

Общая длительность плавки в конвертерах емкостью 50 – 350 тонн составляет 30 – 50 минут.

Конвертерный процесс с донной продувкой кислородом. Конвертеры для донной кислородной продувки имеют отъемное днище, а в остальном схожи с конвертерами, применяемыми при верхней продувке кислородом. Емкость этих конвертеров составляет 30 – 250 тонн.

В зависимости от емкости в днище устанавливают определенное количество фурм. Каждая фурма состоит из двух концентрически расположенных труб. По средней трубе подают кислород, а внешняя труба образует кольцевой зазор, через который подается защитная среда, состоящая из газообразных или жидких углеводородов. При донной продувке у фурм в результате окисления здесь примесей чугуна образуются зоны высоких температур и футеровка днища по

этой причине разрушается в течение нескольких минут. Образующаяся кольцевая оболочка предотвращает контакт кислорода с чугуном у фурм, перемещая зону интенсивного окисления примесей чугуна и тепловыделения от фурм в объем ванны. Кроме того, при контакте с жидким металлом углеводороды разлагаются, что сопровождается поглощением тепла и обеспечивает охлаждение околофурменной зоны.

Плавка в конвертере с донной продувкой протекает следующим образом. В наклоненный конвертер загружают стальной лом и заливают жидкий чугун. При заливке конвертер поворачивают в почти горизонтальное положение, чтобы жидкий чугун не заливал фурм. Для защиты фурм от попадания чугуна и шлака через них продувают азот или воздух. Затем подают дутьё и конвертер поворачивают в рабочее вертикальное положение. В начале продувки вдувают порошкообразную известь иногда с добавкой плавикового шпата.

В ходе продувки окисляется избыточный углерод, кремний, марганец. Формируется шлак, в который удаляются фосфор и сера. За счет реакций окисления расплавляется металлолом и нагревается металл.

Продувку заканчивают при заданном содержании углерода в металле.

Особенностью технологии процесса при донной продувке является то, что скорость обезуглероживания металла оказывается выше вследствие более интенсивного перемешивания ванны и увеличения поверхности раздела газ-металл, а также более полного усвоения кислорода.

Технологические преимущества конвертерного процесса с подачей кислорода снизу послужили основанием для разработки вариантов технологии комбинированной продувки металла сверху и снизу.

5.2.2 Мартеновский способ производства стали

Началом осуществления мартеновского процесса считается 1864 г., когда П. Мартен провел на одном из французских заводов первую плавку.

Мартеновский процесс ведут на поду пламенной отражательной печи, снабженной регенераторами. В печь загружают шихту, чугун, лом и другие компоненты, которая под воздействием факела сжигаемого топлива плавится. После расплавления в ванну вводят различные добавки с тем, чтобы получить металл нужного состава. Затем готовый металл выпускают в ковш и разливают.

Мартеновская печь (рисунок 22) имеет рабочее плавильное пространство, ограниченное снизу подиной, сверху сводом, а с боков передней и задней стенками. Подина имеет форму ванны с откосами по направлению к стенкам печи. Футеровка печи может быть основной или кислой. Если в процессе плавки в шлаке преобладают основные окислы, процесс называют основным мартеновским процессом, а если кислые шлаки, процесс называют кислым. Основную мартеновскую печь футеруют магнезитовым кирпичом, а кислую — диновым кирпичом.

В передней стенке печи имеются загрузочные окна для подачи шихты, а в задней — отверстие для выпуска готовой стали.

Современные мартеновские печи имеют емкость 200 – 900 тонн жидкой стали.

Принцип работы мартеновской печи представлен на рисунке 22 в положении подачи топлива и воздуха с правой стороны и отвода продуктов сгорания через левые каналы. Проходя через предварительно нагретые насадки регенераторов (воздух через воздушный регенератор, газ через газовый), воздух и газ нагреваются до 1000 – 1200 °С и в нагретом состоянии через головку попадают в печь. При сгорании топлива образуется факел с температурой 1800 – 1900 °С. Пройдя головку расположенную в противоположной стороне печи, раскаленные продукты сгорания направляются в другую пару насадок регенераторов, отдавая тепло им, и уходят в дымоход.

При такой работе насадки регенераторов правой стороны охлаждаются, а насадки левой стороны нагреваются. В момент когда регенераторы правой стороны не в состоянии нагреть воздух и газ до нужной температуры, происходит автоматическое реверсирование пламени. Холодный воздух и газ направляются через хорошо нагретые левые регенераторы, а продукты сгорания уходят в правую сторону печи, нагревая остывшие правые регенераторы. Таким образом, подающая и отсасывающая головки мартеновской печи периодически изменяют функции при помощи переводных клапанов, а факел сгорающего топлива формируют то слева, то справа, поддерживая максимальную регенерацию тепла и избегая перегрева насадок регенераторов.

Газы из регенератора попадают сначала в шлаковик, а уже потом по вертикальному каналу в головку печи. Шлаковики служат для улавливания плавильной пыли и шлаковых частиц, уносимых продуктами сгорания из рабочего пространства, предохраняя насадки регенератора от засорения. Сечение шлаковиков больше сечения вертикальных каналов. Поэтому при попадании дымовых газов в шлаковики их скорость резко уменьшается и меняется направление движения. Это приводит к тому, что значительная часть плавильной пыли оседает в шлаковиках.

При нагреве поступающих в печь газа и воздуха обеспечивается высокая температура факела (1800 - 1900 °С). Факел нагревает рабочее пространство печи и способствует окислению примесей шихты. Чем выше температура поступающих в печь газа и воздуха, тем выше температура факела и тем лучше работает печь. Однако можно добиться достаточно высокой температуры факела без предварительного подогрева газа и воздуха, обогащая воздух кислородом (вплоть до полной замены воздуха кислородом). Это приводит к уменьшению количества продуктов сгорания и уноса ими тепла и соответственно к повышению температуры. В этом случае регенераторы оказываются ненужными.

Из рабочего пространства печи дымовые газы выходят с температурой 1650 – 1750 °С. Попадая в регенераторы, газы нагревают насадку до 1200 – 1250 °С и удаляются в дымоход.

По конструкции мартеновские печи делятся на:

- стационарные;
- качающиеся.

Стационарные печи получили наибольшее распространение.

Качающиеся печи преимущественно распространены в литейных цехах машиностроительных заводов, когда необходимо выпускать металл отдельными порциями или скачивать большое количество шлака.

В зависимости от состава шихты, используемой при плавке, различают разновидности мартеновского процесса:

-скрап-рудный процесс, при котором шихта состоит из жидкого чугуна (55 – 75%), скрапа и железной руды. Процесс применяют на металлургических заводах, имеющих доменные печи;

-скрап-процесс, при котором шихта состоит из стального лома и чушкового переделного чугуна (25 – 45%). Процесс применяют на заводах, где нет доменных печей, но расположенных в промышленных центрах, где много металлолома.

Скрап-рудный процесс плавки стали в основной мартеновской печи. Особенностью основного мартеновского процесса является то что он позволяет получать сталь с низким содержанием вредных примесей (фосфора, серы) из рядовых шихтовых материалов.

Плавку начинают с загрузки твердой составляющей шихты (железная руда, известняк, лом) с помощью завалочной машины. После загрузки твердой части шихты и прогрева ее, заливают жидкий чугун, который взаимодействует с железной рудой и скрапом. С этого момента начинается период плавления шихты, в результате которого за счет оксидов руды и скрапа интенсивно окисляются примеси чугуна (кремний, фосфор, марганец и частично углерод).

Кремний окисляется и переходит в шлак почти полностью в период плавления под действием окислительной атмосферы, а также кислорода вводимого с железной рудой.

Фосфор окисляется одновременно с кремнием и марганцем, когда температура металла еще не высока.

Оксиды кремния (SiO_2), фосфора (P_2O_5), марганца (MnO), кальция (CaO) образуют железисто-углеродистый шлак, способствующий удалению фосфора. При переработке обычного чугуна для понижения содержания фосфора в металле проводят однократное скачивание шлака. Если же перерабатывают фосфористый чугун, то скачивание проводят многократно.

После расплавления шихты, окисления значительной части примесей и разогрева металла начинается период кипения ванны. В печь загружают железную руду или продувают ванну кислородом. Углерод в металле интенсивно окисляется, образуя оксид углерода (CO), выделяющегося в виде газовых пузырей, и вызывая кипение мартеновской ванны. Этот процесс играет очень важную роль, так как выравнивание состава и температуры металла в мартеновской печи осуществляется за счет кипения ванны. При кипении происходит удаление газов из металла, всплывание и поглощение шлаком неметаллических включений, увеличивается поверхность раздела между шлаком и металлом, что способствует ускорению процессов удаления вредных примесей (фосфора, серы).

Ввиду высокой окисленности шлака, удаление серы из металла менее эффективно, чем фосфора. Для удаления серы наводят новый шлак, загружая известь с добавлением боксита или плавикового шпата для уменьшения вязкости шлака. Содержание CaO в шлаке возрастает, а FeO уменьшается, создаются условия для удаления из металла серы. Для получения стали с низким содержанием серы, проводят обработку металла внепечными методами в ковше.

В период кипения ванны интенсивно окисляется углерод. Поэтому при составлении шихты для плавки необходимо предусмотреть, чтобы в ванне к моменту расплавления содержание углерода было на 0,5 – 0,6% выше, чем требуется в готовой стали. Процесс кипения считают закончившимся, когда содержание углерода в металле соответствует заданному, а содержание фосфора минимально.

После этого сталь раскисляют и после отбора контрольных проб выпускают в сталеразливочный ковш через отверстие в задней стенке печи.

Кислый мартеновский процесс. В настоящее время кислый мартеновский процесс имеет ограниченное применение в виду высоких требований к чистоте шихты.

В кислой печи процесс ведут с кислым шлаком, поэтому удаление из металла серы и фосфора невозможно. Для ведения кислого процесса используют высококачественные древесно-угольные или коксовые чугуны, в которых содержание вредных примесей не превышает 0,025%.

Металлический лом, поступающий с других предприятий, переплавляют в основных печах для получения шихтовой заготовки, загружаемой вместо лома и полупродукта, когда металл заливают в кислую печь в жидком виде. Жидкий полупродукт выпускают из основной печи в ковш и затем переливают в кислую печь. Такой процесс называют дуплекс-процессом, так как в нем участвуют два агрегата – основная и кислая мартеновская печи.

Топливо при кислом процессе должно содержать минимальное количество серы.

Стали, выплавляемые в кислых мартеновских печах, содержат меньше неметаллических включений, водорода и кислорода, чем выплавляемые в основной печи. Поэтому кислая сталь имеет более высокие механические свойства, особенно ударную вязкость и пластичность, и ее используют для особо ответственных деталей (коленчатых валов крупных двигателей, артиллерийских орудий, роторов мощных турбин).

Производство стали в двухваннах сталеплавильных агрегатах. Двухванные сталеплавильные агрегаты имеют две ванны, соединенные каналом для перехода из одной ванны в другую (рисунок 23).

Принцип работы двухвальной печи следующий. Когда в одной ванне после заливки чугуна ведут продувку металла кислородом, в другой производят завалку и подогревают твердую шихту отходящими из первой ванны газами. После выпуска металла из первой ванны проводят завалку шихты. Одновременно начинается продувка второй ванны кислородом. Топливо в двухванные агрегаты подается через топливно-кислородные горелки, установленные в своде и торцах печи. Если в шихте содержится жидкого чугуна больше 65%, то двухвальная печь может работать без расхода топлива, так как количество физического тепла и тепла выделяющегося при окислении примесей чугуна, а также окисления CO до CO₂ увеличивается. В этом случае двухвальная печь становится аналогичной кислородному конвертеру.

Качество металла, производимого в двухванных агрегатах не отличается от качества мартеновской или кислородно-конвертерной стали.

Технико-экономические показатели процесса в двухванных сталеплавильных агрегатах характеризуются:

- высокой производительностью;
- низким удельным расходом топлива и огнеупоров.

К основным недостаткам процесса, ограничивающим его широкое распространение, относятся:

- более высокий расход жидкого чугуна по сравнению с мартеновским скрап-рудным процессом;
- более высокий угар железа;
- ограниченность сортамента выплавляемого металла.

5.2.3 Производство стали в электропечах

В настоящее время для выплавки стали широко применяют электропечи. Основными достоинствами электропечей являются:

- возможность быстрого нагрева металла, что позволяет вводить в печь большое количество легирующих добавок;
- возможность создать окислительную, восстановительную, нейтральную или вакуумную атмосферу, что позволяет выплавлять сталь любого состава, раскислять металл с образованием минимального количества неметаллических включений;
- возможность плавно и точно регулировать температуру металла.

Поэтому электропечи используют для выплавки высоколегированных, конструкционных, специальных сталей и сплавов.

Плавильные печи бывают:

- дуговыми;
- индукционными.

Основное количество электростали выплавляют в дуговых печах. Доля стали, выплавляемой в индукционных печах, в общем объеме выплавки невелика.

Дуговая плавильная печь. Дуговая электропечь состоит из рабочего пространства с электродами и токоподводами и механизмов, обеспечивающих наклон печи, удержание и перемещение электродов и загрузку шихты (рисунок 24).

Плавку стали ведут в рабочем пространстве печи, ограниченным куполообразным сводом, снизу сферическим подом и с боков стенками.

Огнеупорная кладка пода и стен заключена в металлический кожух. Она может быть основной (магнезитовой, магнезитохромитовой) или кислой (динасовой). В съемном своде расположены три цилиндрических электрода из графитизированной массы, которые с помощью специальных механизмов могут перемещаться вверх или вниз, автоматически регулируя длину дуги. Печь питается трехфазным переменным током.

Шихтовые материалы загружают на под печи сверху в открываемое рабочее пространство. После их расплавления в печи образуется слой металла и шлака. Плавление и нагрев шихты осуществляется за счет тепла электрических дуг, возникающих между электродами и жидким металлом или металлической шихтой.

Для управления ходом плавки в печи имеются рабочее окно и отверстие для выпуска по желобу готовой стали (летка). С помощью поворотного механизма

печь может наклоняться в сторону сталевыпускного отверстия или рабочего окна. Вместимость дуговых печей может составлять 0,5 – 400 т.

В металлургических цехах используют электропечи с основной футеровкой, а в литейных – с кислой.

В основной дуговой печи можно осуществить плавку двух видов:

- без окисления примесей методом переплава шихты из легированных отходов;
- с окислением примесей на углеродистой шихте.

Плавка без окисления примесей. Шихта для такой плавки должна иметь низкое содержание фосфора и меньше, чем в выплавляемой стали, марганца и кремния. Производят нагрев и расплавление шихты. По сути это переплав. Однако в процессе плавки часть примесей окисляются (алюминий, титан, кремний, марганец).

После расплавления шихты из металла удаляют серу, наводя основной шлак. При необходимости науглероживают и доводят металл до заданного химического состава. Затем проводят диффузионное раскисление, подавая на шлак мелкораздробленный ферросилиций, алюминий, молотый кокс. Плавкой без окисления примесей выплавляют стали из отходов машиностроительных заводов.

Плавка с окислением примесей. Плавку применяют для производства конструкционных сталей и ведут на углеродистой шихте. В печь загружают шихту, состоящую из стального лома (~90%), чушкового передельного чугуна (до 10%), электродного боя или кокса для науглероживания металла и известь (2-3%). Затем опускают электроды, включают ток и начинают плавку. Шихта под действием тепла дуги плавится, металл накапливается на подине печи. Во время плавления шихты кислородом воздуха, оксидами шихты окисляются железо, кремний, фосфор, марганец и частично углерод. Оксид кальция и оксиды железа образуют основной железистый шлак, способствующий удалению фосфора из металла.

После прогрева металла и шлака до температуры 1500 – 1550 °С в печь загружают руду и известь и проводят период кипения. Когда содержание углерода будет меньше заданного на 0,1%, кипение прекращают и удаляют из печи шлак. Затем проводят удаление серы и раскисление металла, доведение химического состава до заданного. Раскисление проводят осаждением и диффузионным методом. После удаления железистого шлака в печь подают раскислители (силикокальций, силикомарганец) для осаждающего раскисления. Затем в печь загружают известь, плавиковый шпат, шамотный бой для получения высокоосновного шлака. После расплавления флюсов и образования высокоосновного шлака на его поверхность вводят раскислительную смесь для диффузионного раскисления (известь, ферросилиций, плавиковый шпат, молотый кокс). Углерод кокса и кремний ферросилиция восстанавливают оксид железа в шлаке и содержание его в шлаке снижается.

В этот период создаются условия для удаления из металла серы, что объясняется высоким содержанием СаО в шлаке (около 60%), низким содержанием FeO (менее 0,5 %) и высокой температурой металла.

Для определения химического состава металла берут пробы и при необходимости в печь вводят ферросплавы для получения заданного химического

состава металла. Затем выполняют конечное раскисление стали и выпускают из печи в ковш.

В дуговых печах выплавляют высококачественные углеродистые стали. Это конструкционные, инструментальные, жаропрочные и жаростойкие стали.

Индукционная плавильная печь. Печь состоит из водоохлаждаемого индуктора, внутри которого находится тигель с металлической шихтой (рисунок 25). Через индуктор от генератора высокой частоты проходит переменный ток повышенной частоты. Ток создает переменный магнитный поток, пронизывая куски металла в тигле, наводит в них мощные вихревые токи, нагревающие металл до расплавления и необходимых температур перегрева. Тигель может быть изготовлен из кислых и основных огнеупоров. Емкость тигля составляет до 25 т.

В соответствии с заданным химическим составом металла при загрузке тщательно подбирают состав шихты. Необходимое для этого количество ферросплавов загружают на дно тигля вместе с шихтой. После расплавления шихты на поверхность металла загружают шлаковую смесь для уменьшения тепловых потерь металла и уменьшения угара легирующих элементов, а также для защиты его от насыщения газами.

При плавке в кислой печи после расплавления и удаления шлака наводят новый шлак с высоким содержанием SiO_2 . Металл раскисляют ферросилицием, ферромарганцем и алюминием перед выпуском его из печи. В печах с кислой футеровкой выплавляют конструкционные стали, легированные другими элементами.

В печах с основной футеровкой выплавляют высококачественные легированные стали с высоким содержанием марганца, никеля, титана, алюминия.

Индукционные печи имеют ряд преимуществ перед дуговыми. Основными из них являются:

- отсутствие электрической дуги, что позволяет выплавлять сталь с низким содержанием углерода, газов и малым угаром элементов;
- наличие электродинамических сил, которые перемешивают металл в печи способствуют выравниванию химического состава, всплыванию неметаллических включений;
- небольшие размеры печей позволяют помещать их в камеры, где можно создать любую атмосферу или вакуум.

К недостаткам этих печей можно отнести:

- недостаточная температура шлака для протекания металлургических процессов между металлом и шлаком;
- малая стойкость футеровки, что приводит к частым ремонтам и остановкам.

Поэтому в индукционных печах выплавляют сталь из легированных отходов методом переплава или методом сплавления чистого шихтового железа и скрапа с добавкой ферросплавов.

5.3 Непрерывные сталеплавильные процессы

В настоящее время все способы производства стали являются циклическими и все используемые сталеплавильные агрегаты (конвертеры, мартеновские, электродуговые и индукционные печи) являются агрегатами периодического действия.

Опыты по замене прерывного процесса непрерывным показывают, что это позволяет:

- увеличить производительность агрегатов;
- снизить эксплуатационные расходы;
- повысить качество продукции;
- уменьшить технологические отходы.

Учитывая, что процессы подготовки железорудного сырья и выплавка чугуна уже являются процессами непрерывными, вся система металлургического производства, включающая подготовку сырья, производство чугуна, стали, её разливку и прокатку приближается к её переводу на непрерывный процесс. Наибольшие трудности при этом возникают в организации непрерывного сталеплавильного процесса. Сложность заключается в том, чтобы найти удобную для практического использования конструкцию для сталеплавильного агрегата непрерывного действия (САНД) и отработать технологию выплавки стали на таком агрегате.

Основные трудности при разработке конструкции САНД представляют собой два направления.

Во-первых, трудности технологического характера, заключающиеся в необходимости организовать одновременное удаление из чугуна очень разнообразных по термохимическим свойствам элементов. Например, для удаления углерода необходимо создание окислительной атмосферы, железистых шлаков, высокого уровня перегрева металла. Для удаления фосфора необходимо наличие железисто-известковых шлаков и умеренных температур. Для удаления серы желательно добиваться энергичного перемешивания основного шлака с металлом при достаточно высоком нагреве ванны и минимальном содержании оксидов железа в шлаке и кислорода в металле. Для удаления кремния необходимо, чтобы были окислительная атмосфера и железистый шлак.

Во-вторых, трудности конструктивного характера, заключающиеся в необходимости создать агрегат, который обеспечивал бы выполнение технологических операций в необходимой последовательности и одновременно отличался высокой стойкостью в условиях высоких температур и непрерывной работы при отсутствии даже кратковременных остановок для проведения профилактического ремонта футеровки, осмотра и ремонта отдельных конструкций.

В настоящее время предложены несколько технологических схем непрерывного процесса выплавки стали. Наибольшее распространение получили многостадийные и одностадийные процессы.

Многостадийные процессы представляют собой процессы, в которых металл перемещается из одной емкости в другую, причем в каждой емкости совершается одна или несколько технологических операций (рисунок 26).

В первых двух камерах проводят удаление серы пылевидной известью в струе азота. В последующих камерах удаляют кремний, фосфор рудой и известью в струе кислорода. Реагенты вводятся с помощью водоохлаждаемых фурм. Образующийся шлак удаляется через шлаковые летки, а газы отводятся через специальные отверстия.

После удаления примесей металл поступает в камеру обезуглероживания, где его продувают кислородом. Обезуглероженная сталь направляется в камеру легирования и затем собирается в ковше.

Одностадийные процессы представляют собой процессы, в которых все операции удаления примесей и превращения чугуна в сталь, протекают одновременно (рисунок 27).

Вокруг падающей струи чугуна создается кольцевая кислородная струя, увлекающая подаваемую в нее тонкоизмельченную известь и разбивающая металл на капельки. Поверхность контакта между металлом, кислородом и флюсом оказывается очень большой, и выгорание примесей происходит мгновенно.

Процесс заключается в том, что струя чугуна, непрерывно поступающая на установку, обрабатывается тонкоизмельченными флюсами и кислородом. Капельки металла и шлака подают вниз, металл собирается под пенящимся шлаком, отстаивается и непрерывно выпускается в ковш. Последующие капельки металла проходят через шлаковый слой, который является дополнительным средством рафинирования металла. Отработанный шлак непрерывно стекает в шлаковую чашу. В окислительной атмосфере струи и при прохождении через слой окисленного шлака интенсивно окисляются углерод, кремний, фосфор. Очень развитая реакционная поверхность позволяет также окислять значительное количество серы.

Меняя состав и интенсивность введения в струю металла флюса, изменяя режим подачи кислорода, состав и температуру чугуна, можно оказать необходимое воздействие на протекание нужных реакций и получать сталь требуемого состава.

Ведутся разработки непрерывных процессов получения стали не из чугуна, а из металлизированных железорудных материалов (рисунок 28).

Металлизированные железорудные окатыши, а также металлический лом непрерывно подаются в агрегат, необходимая температура в котором поддерживается за счет электрических дуг, тепла реакций окисления, а также тепла, выделяющегося при горении топлива, загружаемого вместе с окатышами. Через фурмы подается кислород вместе с порошкообразными флюсами.

Динамическое воздействие кислородно-порошковых струй заставляет металл с большой скоростью двигаться в направлении середины печи.

Агрегат работает по принципу противотока. Обогащенный примесями шлак непрерывно уходит с одной стороны печи, а сталь выпускается с другой.

Рассмотренные схемы, а также некоторые другие опробованы в лабораторных и полупромышленных условиях. Однако пока еще ни один из методов непрерывного сталеварения не достиг использования в промышленности.

5.4 Способы повышения качества стали

Современная техника предъявляет всё более высокие требования к качеству стали. Для многих изделий авиационной, приборостроительной техники, для изготовления конструкций, работающих на крайнем севере, для космической техники требуется сталь, содержащая очень малое количество газов, неметаллических включений и других примесей. Удовлетворить эти требования при обычном ведении плавки в конвертере, дуговой электропечи или мартеновском агрегате в большинстве случаев невозможно.

Поэтому всё большее развитие получают способы выплавки металла ответственного назначения, основывающиеся на использовании следующих технологических приёмов:

- обработка металла вакуумом;
- продувка металла инертными газами;
- перемешивание капель металла со специально приготовленным шлаком;
- продувка металла порошкообразными материалами.

Проведение технологических операций, направленных на повышение качества металла, чаще всего выносят за пределы сталеплавильных агрегатов для исключения снижения их производительности. В последние годы широкое применение находит так называемая внепечная обработка жидкой стали, применяемая с целью выравнивания состава и температуры, раскисления и легирования, удаления газов, неметаллических включений и вредных примесей. Металл обрабатывают одним каким-либо способом или одновременно несколькими способами в сталеразливочном ковше, снабженном устройством для вдувания газопорошковых и газовых струй, или в агрегате типа конвертера.

Способы повышения качества стали можно разделить на две группы:

- способы повышения качества жидкой стали;
- переплавные способы.

5.4.1 Способы повышения качества жидкой стали

Основными способами повышения качества жидкой стали являются:

- обработка металла в условиях разрежения;
- продувка стали инертным газом;
- обработка металла синтетическим шлаком;
- продувка металла газопорошковыми струями.

Обработка металла в условиях разрежения влияет на протекание тех реакций и процессов, в которых принимает участие газовая фаза. Газовая фаза образуется при протекании реакции окисления углерода, процессов выделения растворенных в металле водорода и азота, а также процессов испарения примесей цветных металлов.

В стали всегда содержится определенное количество углерода. При обработке вакуумом кислород, растворенный в металле, реагирует с углеродом с образованием оксида углерода в виде газовых пузырей (CO). Таким образом, происходит удаление кислорода из металла. Если кислород присутствует в виде

оксидных включений, снижение давления сопровождается восстановлением оксидов углеродом.

Обработка металла вакуумом влияет и на содержание в стали водорода и азота. Содержание водорода в металле уменьшается при снижении давления его в газовой фазе. Водород в жидкой стали отличается большой подвижностью, имеет достаточно высокий коэффициент диффузии. В результате вакуумирования значительная часть содержащегося в металле водорода быстро удаляется из металла.

Азот в металле менее подвижен, чем водород, и коэффициент диффузии его в жидкой стали значительно меньше. Поэтому интенсивность очищения расплава от азота под вакуумом гораздо ниже, чем от водорода, и требуется более глубокий вакуум, чтобы достигнуть заметного очищения металла от азота.

Процесс очищения металла от водорода и азота под вакуумом ускоряется протекающим одновременно процессом выделения пузырьков оксида углерода (CO), которые интенсивно перемешивают металл и способствуют удалению неметаллических включений.

Таким образом, при обработке металла вакуумом в нем уменьшается содержание растворенных кислорода, водорода, азота и содержание оксидных неметаллических включений. Кроме того, в тех случаях, когда металл содержит в повышенных концентрациях примеси цветных металлов, значительная часть их под вакуумом испаряется.

В настоящее время применяются ряд способов обработки стали вакуумом. Схемы некоторых из них представлены на рисунке 29.

При вакуумировании в ковше, помещаемом в вакуумную камеру (рисунок 29а), растворенный в металле кислород взаимодействует с растворенным углеродом. Кроме того, из ванны энергично выделяются растворенный в металле водород и частично азот, и ванна вскипает. После дегазации металла из специального бункера вводят раскислители и легирующие добавки в ковш, находящийся в вакуумной камере. Недостатком такого способа является низкая эффективность при обработке большой массы металла, одновременно находящейся в условиях разрежения. Для обработки больших масс металла используют способы циркуляционного и порционного вакуумирования.

При циркуляционном вакуумировании (рисунок 29 б) два патрубка вакуумной камеры опускают в металл. При создании разрежения жидкая сталь поднимается в камеру на определенную высоту. В металл подъемного патрубка через пористую огнеупорную вставку вдувают аргон. В результате получается газо-металлическая смесь меньшей плотности по сравнению со сталью, находящейся в другом патрубке. Эта смесь поступает в камеру, а дегазированный металл вытекает через сливной патрубок в ковш.

При порционном вакуумировании (рисунок 29 в) часть металла по каналу патрубка из ковша, находящегося под атмосферным давлением, всасывается в вакуумную камеру, выдерживается там некоторое время и возвращается в ковш при некотором опускании последнего. При очередном подъеме ковша в пределах погруженного в него патрубка в вакуумную камеру всасывается очередная порция жидкого металла. Повторение этих операций обеспечивает суммарный эффект вакуумирования стали, находящейся в ковше при атмосферном давлении.

Продувка стали инертным газом (рисунок 30) осуществляют в режиме образования пузырей инертного газа, перемешивающих жидкий металл в ковше.

Инертный газ (чаще аргон) вводят различными способами в нижнюю часть ковша. Пузыри инертного газа перемешивают металл, выравнивают состав, если необходимо, то и снижают его температуру до заданного уровня.

Растворенные в металле водород и азот выделяются в газовые полости и удаляются. В результате содержание газов в стали снижается. Вследствие сильного перемешивания металла облегчается удаление в шлак неметаллических включений. Если требуется понизить содержание углерода в металле, то к инертному газу добавляют кислород.

Совмещение продувки инертным газом с выдержкой в условиях разрежения, а также применение синтетического шлака при продувке инертным газом способствуют более эффективному удалению из металла вредных примесей и неметаллических включений.

Обработка металла синтетическим шлаком проводится для интенсификации и повышения полноты перехода в шлак серы, фосфора и кислорода. Обработку ведут перемешиванием металла с жидким синтетическим шлаком в ковше во время выпуска металла из сталеплавильного агрегата. Одновременно из шлакового ковша подают струю жидкого шлака на струю жидкой стали. Синтетический шлак предварительно выплавляют в электродуговой печи и перед обработкой металла выпускают в шлаковый ковш. Расход синтетического шлака обычно не превышает 6% от массы металла. Продолжительность обработки стали синтетическим шлаком ограничивается длительностью выпуска металла из агрегата в ковш. Для повышения эффективности обработки необходимо при выпуске металла из сталеплавильного агрегата отделять технологический шлак, не давая ему попадать в ковш.

При перемешивании металла со шлаком во время обработки состав синтетического шлака изменяется по сравнению с начальным составом. Переходит из металла часть серы, примешиваются продукты раскисления стали, а также иногда нежелательная часть конечного шлака из сталеплавильного агрегата. Это и короткий период перемешивания металла со шлаком не позволяет использовать полностью способность синтетического шлака к удалению серы из металла.

Более полное использование шлака для удаления примесей осуществляют обработкой металла синтетическим шлаком в условиях разрежения. Ковш с жидким шлаком устанавливают в вакуумную камеру, а сверху подают струю металла. Под влиянием разрежения происходит вспенивание шлака и дробление струи металла на мельчайшие капли, что способствует увеличению поверхности взаимодействия шлака и металла.

Продувка металла газо-порошковыми струями осуществляется вдуванием тонкоизмельченных твердых реагентов струей газа. Это ведет к увеличению поверхности контакта твердых реагентов с металлом и интенсивному удалению примесей.

В качестве твердых реагентов используют различные смеси извести, железной руды, плавикового шпата, карбида кальция, графита. Газом-носителем могут являться воздух, кислород, азот, аргон, природный газ.

Для удаления фосфора в струе кислорода в металл вдувают твердую смесь, состоящую из извести, железной руды и плавикового шпата. Для удаления серы в металл вдувают в струе аргона смесь извести и плавикового шпата. Плавиковый шпат вводится в состав смесей для повышения жидкотекучести шлака.

Этот метод применяют для введения в струе аргона в металл сильнодействующих реагентов (кальций, магний), которые из-за больших энергий взаимодействия и выделения большого количества тепла обычными способами вводить в металл нельзя.

5.4.2 Переплавные способы повышения качества стали

Переплавные процессы представляют собой способы переплава слитков или заготовок, предварительно полученных обычными способами выплавки (электропечах, конвертере, мартеновской печи), с целью повышения качества металла. Изменение состава переплавленных заготовок заключается в том, что в них уменьшается содержание вредных примесей и включений.

К переплавным способам повышения качества стали относят:

- вакуумно-дуговой переплав;
- электрошлаковый;
- электроннолучевой;
- плазменно-дуговой.

Наиболее распространены вакуумно-дуговой и электрошлаковый переплавы. Электроннолучевой и плазменно-дуговой пока не стали массовыми и используются в ограниченных масштабах для производства в небольших количествах особо чистых сплавов.

Вакуумно-дуговой переплав (рисунок 31) заключается в том, что под действием высоких температур, возникающих в зоне электрической дуги между переплавляемым электродом и поддоном кристаллизатора, металл на нижнем торце электрода расплавляется и капли расплавленного металла падают в ванну, где под воздействием охлаждения кристаллизатора формируется слиток. Перед началом операции в печи создают вакуум. Вакуумные насосы продолжают работать и в течении всей плавки. Таким образом, капли металла падают через вакуумированное пространство, чем обеспечивается очищение металлов от газов, неметаллических включений и от примесей некоторых цветных металлов, и получается плотный слиток. Слитки отличаются высокой равномерностью химического состава, повышенными механическими свойствами.

Электрошлаковый переплав. Схема электрошлакового переплава представлена на рисунке 32. Электрический ток проходит между расходуемым электродом и слитком через слой расплавленного шлака. Жидкий шлак электропроводен, но обладает высоким сопротивлением. При прохождении тока он нагревается до температуры около 2000 °С. В результате этого погруженный в него расходуемый электрод оплавляется, и металл в виде капель проходит через слой шлака и застывает в ванне кристаллизатора, образуя плотный слиток.

Проходя через слой шлака, капли металла очищаются от серы, в них снижается содержание неметаллических включений и в кристаллизаторе образуется качественный слиток.

5.5 Разливка стали

Разливка стали является важным этапом сталеплавильного производства. Технология и организация разливки часто определяют качество готового металла и количество отходов при дальнейшем переделе стальных слитков. Выплавленную качественную сталь можно испортить неправильно организованной разливкой.

При разливке выплавленную сталь выпускают в разливочный ковш и далее разливают в металлические формы - изложницы или направляют на машины непрерывной разливки. В результате затвердевания получают стальные слитки, которые затем подвергают обработке давлением (прокатке, ковке).

Изложницы представляют собой чугунные формы, используемые для изготовления слитков. Они могут быть с квадратным, прямоугольным, круглым и многогранным поперечным сечениями (рисунок 33).

Слитки квадратного сечения переделывают на сортовой прокат (уголки, швеллеры, двутавровые балки). Слитки прямоугольного сечения переделывают на лист. Из слитков круглого сечения изготавливают трубы, колеса. Многогранные слитки используют для поковок.

Для прокатки отливают слитки массой 0,2-25 т. Для поковок изготавливают слитки массой до 300 т и более. Обычно углеродистые спокойные и кипящие стали разливают в слитки массой до 25 т. Легированные и высококачественные стали - в слитки массой 0,5-7 т, а некоторые сорта высоколегированных сталей - в слитки массой в несколько килограммов.

По форме продольного сечения изложницы бывают двух типов (рисунок 34):

- с уширением кверху (рисунок 34а);.
- с уширением к низу (рисунок 34б).

Изложницы, уширяющиеся кверху, изготавливают с дном и применяют для разливки спокойной стали. Изложницы, уширяющиеся к низу, делают без дна (сквозными), при разливке устанавливают на чугунные поддоны и используют для разливки кипящей стали.

Применяют два основных способа разливки стали:

- разливка в изложницы;
- непрерывная разливка.

Разливку в изложницы подразделяют на два вида:

- разливка сверху;
- сифонная разливка.

Разливка сверху. При разливке сверху (рисунок 35) сталь из ковша непосредственно поступает в изложницы. После заполнения каждой изложницы ковш транспортируют к следующей изложнице и после заполнения ее цикл повторяется.

При сифонной разливке (рисунок 36), основанной на принципе сообщающихся сосудов, сталью одновременно заполняют несколько изложниц (от двух до нескольких десятков). Жидкая сталь из ковша поступает в установленную на поддоне центровую, а из нее по каналам в поддоне в

изложницы снизу. После наполнения всех установленных на поддоне изложниц ковш транспортируют к следующему поддону.

Оба способа разливки широко применяются на практике. Каждый из них имеет свои достоинства и недостатки. Однозначного ответа на вопрос, какой из них является лучшим, до сих пор нет. Благодаря простоте и отсутствию потерь металла с литниками часто предпочитают разливку сверху. Разливка сверху " для рядовых марок стали является более экономичной, чем разливка сифоном. В то же время высококачественные и легированные стали, когда для уменьшения потерь дорогостоящего металла при зачистке важно получить чистую поверхность слитка, разливают преимущественно сифоном.

Непрерывная разливка стали. Сущность способа непрерывной разливки заключается в том, что жидкую сталь непрерывно заливают в водоохлаждаемую изложницу без дна - кристаллизатор, из нижней части которого вытягивают затвердевший по периферии слиток с жидкой сердцевиной (рисунок 37). Далее слиток движется через зону вторичного охлаждения, где полностью затвердевает, после чего его разрезают на заготовки определенной длины. Разливку ведут до израсходования металла в сталеразливочном ковше. До начала разливки в кристаллизатор вводят временное дно, называемое затравкой.

Агрегаты для разливки стали этим методом называют машинами непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) или установками непрерывной разливки стали (УНРС). Существует несколько типов машин непрерывной разливки, из которых наиболее распространение получили вертикальные, криволинейные, горизонтальные (рисунок 38).

В зависимости от количества одновременно отливаемых слитков машины могут быть одноручьевыми, двухручьевыми и многоручьевыми.

На машинах непрерывной разливки отливают заготовки квадратного сечения (блюда), прямоугольного (слябы), круглого и полые круглые заготовки для производства труб.

Главные преимущества непрерывной разливки стали перед разливкой в изложницы заключаются:

- в повышении выхода годного металла (вследствие отсутствия усадочной раковины в заготовках, полученных при непрерывной разливке);
- в отсутствии необходимости строительства и эксплуатации обжимных станов (блюдингов и слябингов);
- в снижении химической неоднородности металла;
- в уменьшении затрат ручного труда;
- в улучшении условий труда при разливке;
- в возможности автоматизации процесса разливки.

5.6 Кристаллизация и строение стальных слитков

Сталь, разлитая в изложницы или кристаллизатор, затвердевает в виде кристаллов древовидной формы, называемых дендритами. Процесс кристаллизации складывается из двух стадий - зарождения кристаллов и последующего их роста.

Зарождение кристаллов происходит в объеме жидкой фазы, а также на межфазной поверхности или на поверхностях неметаллических включений, стенок изложниц и кристаллизаторов. Интенсивность образования зародышей зависит от степени переохлаждения или разности между теоретической и реальной температурами кристаллизации. Чем выше степень переохлаждения, тем выше интенсивность образования зародышей.

Рост кристаллов при затвердевании происходит с образованием дендритов. От вершин кристалла вырастают оси первого порядка (стволы дендрита), на них перпендикулярно направленные оси второго порядка (ветви), на которых аналогичным образом развиваются оси третьего порядка и так далее. При отсутствии направленного теплоотвода оси во всех направлениях развиваются примерно одинаково. При направленном теплоотводе кристаллы принимают вытянутую форму.

Скорость роста кристаллов определяется в основном интенсивностью теплоотвода. Чем больше скорость теплоотвода и чем больше переохлаждение жидкого металла, тем больше скорость роста кристаллов.

Состав кристаллов, образующихся в начале появления твердой фазы, отличается от состава кристаллической фазы, образующейся в конце процесса затвердевания. Это обусловлено ликвацией примесей. Причиной возникновения ликвации является то, что растворимость ряда примесей в твердом железе ниже, чем в жидком.

Вследствие этого растущие при затвердевании оси кристаллов содержат меньшее количество примесей, чем исходная сталь (процесс избирательной кристаллизации). Различают два вида ликваций:

- дендритную;
- зональную.

Дендритная ликвация - это неоднородность стали в пределах одного кристалла (дендрита). Отрицательное влияние дендритной ликвации проявляется в том, что она вызывает появление в готовой стали полосчатой структуры. При прокатке оси дендритов вытягиваются, образуя волокна и полосы. Полосчатая структура, а также вытягивающиеся вдоль волокон неметаллические включения вызывают анизотропию механических свойств металла в продольном и поперечном направлениях относительно оси прокатки.

Зональная ликвация - это неоднородность состава стали в различных частях слитка. Она достигает больших значений, чем дендритная ликвация, вызывает неоднородность свойств в различных частях стальных изделий и, вследствие отклонения состава металла от заданного, может приводить к отбраковке металла.

Возникновению зональной ликвации способствуют процессы, приводящие к перемещению ликвирующих элементов из одной части слитка в другую.

Таковыми процессами являются:

- диффузия примесей из двухфазной области в объем оставшегося жидкого металла;
- конвективные токи металла в изложнице, приводящие к выносу ликвирующих элементов в верхнюю и среднюю части слитка;
- всплывание объемов загрязненного примесями металла вследствие того, что их плотность меньше плотности остального металла.

По этим причинам верхняя и осевая части слитка, кристаллизующиеся в последнюю очередь, обогащаются примесями.

На процесс кристаллизации и строение стального слитка большое влияние оказывает степень раскисленности стали.

Спокойная сталь. Слиток полностью раскисленной спокойной стали имеет следующие структурные зоны (рисунок 39):

- тонкая наружная корка из мелких равноосных кристаллов;
- зона вытянутых крупных столбчатых кристаллов;
- центральная зона крупных неориентированных кристаллов;
- зона мелких кристаллов внизу слитка, имеющая конусообразную форму (конус осаждения).

Наружная зона образуется в момент соприкосновения жидкой стали с холодными стенками изложницы. Резкое переохлаждение металла вызывает образование большого числа зародышей и их быстрый рост. Поэтому кристаллы не успевают вырасти до значительных размеров и принять определенную ориентацию.

В дальнейшем условия теплоотвода изменяются, и формируется новая кристаллическая зона. Уменьшается скорость охлаждения, так как отвод тепла замедляют корка затвердевшего металла и нагрев стенок изложницы.

Теплоотвод остается строго направленным, поскольку тепло отводится перпендикулярно стенкам изложницы.

Вследствие замедления теплоотвода уменьшается переохлаждение и новые кристаллы почти не образуются. Продолжается рост кристаллов корковой зоны, причем растут главные оси кристаллов, направленные перпендикулярно стенке изложницы. Образуется зона столбчатых кристаллов, вытянутых параллельно направлению теплоотвода. Протяженность столбчатых кристаллов возрастает при увеличении перегрева жидкой стали, при росте скорости отвода тепла от затвердевшей части слитка и увеличении поперечного сечения слитка.

В центральной части слитка направленный теплоотвод почти отсутствует, поскольку здесь мала скорость отвода тепла. Кроме того, затвердевающий в этой части слитка металл удален от всех стенок изложницы примерно на одинаковое расстояние. Поэтому образующиеся кристаллы не имеют определенной ориентации и получаются равноосными. Вследствие замедленного теплоотвода количество вновь образующихся кристаллов не велико и имеющиеся кристаллы вырастают до значительных размеров.

В нижней части слитка формируется так называемый конус осаждения. Он образуется в результате опускания на дно изложницы кристаллов, зародившихся в жидком металле у фронта кристаллизации, и обломившихся под воздействием потоков жидкого металла ветвей столбчатых кристаллов. Опускание этих кристаллов происходит из-за разности плотностей затвердевшего и жидкого металла. Это ведет к химической неоднородности или зональной ликвации, и поэтому донную часть при прокатке отрезают и отправляют в переплав.

В верхней части слитка образуется полость, называемая усадочной раковиной. Причиной ее образования является усадка стали в процессе затвердевания или увеличение плотности при переходе из жидкого в твердое состояние. Усадочная раковина в слитке всегда образуется в месте затвердевания

последних порций металла. Часть слитка, где расположена усадочная раковина, отрезают и отправляют в переплав. Величину усадки, характеризующейся природой стали, уменьшить нельзя. Поэтому, чтобы свести обрезь металла к минимуму, усадочную раковину концентрируют в верхней части слитка и стремятся уменьшить глубину ее проникновения в слиток. Для этого прибегают к мерам, обеспечивающим более позднее затвердевание верхней части слитка:

- спокойную сталь разливают в изложницы уширяющиеся кверху. Большая масса жидкого металла в верхней части слитка способствует замедленному его охлаждению;
- теплоизолируют боковые поверхности верха слитка путем установки на изложницу прибыльной надставки, которую при разливке заполняют жидким металлом. Боковые стенки надставки футерованы огнеупорными материалами, благодаря чему охлаждение металла здесь замедляется;
- после наполнения слитка поверхность жидкого металла в прибыльной надставке засыпают теплоизолирующими или разогревающими смесями. В прибыльной надставке горючие компоненты смесей окисляются с выделением тепла, обогревающего жидкий металл, а нейтральные составляющие и продукты окисления образуют теплоизоляционный слой, замедляющий отвод тепла от верха слитка.

Структурная неоднородность слитков, образующаяся в результате разных условий кристаллизации в зонах слитка, затрудняет получение стальных изделий с одинаковыми механическими свойствами из различных частей слитка.

Кипящая сталь. Кипящая сталь раскислена не полностью и содержит некоторое количество растворенного кислорода. Поэтому во время разливки происходит окисление углерода с выделением газовых пузырьков образующегося оксида углерода (СО). Значительная часть пузырей остается в слитке.

В слитках кипящей стали не образуется усадочная раковина. Усадка здесь рассредоточена по многочисленным газовым полостям, и форма слитка, кипящей стали отличается от формы слитка спокойной стали (рисунок 40). Поскольку в слитке отсутствует усадочная раковина нет необходимости применять изложницы, расширяющиеся кверху. Кипящую сталь разливают в сквозные изложницы, расширяющиеся к низу. Это упрощает процесс снятия изложницы с затвердевшего слитка.

Зональная ликвация в слитках кипящей стали развита больше, чем в слитках спокойной стали. При кипении углерод, сера и фосфор потоком металла выносятся в верхнюю часть слитка, от чего свойства стали в этой части слитка ухудшаются. Поэтому при прокатке отрезают только верхнюю часть слитка. Для уменьшения ликвации кипение после заполнения изложницы прекращают, накрывая слиток металлической крышкой (так называемое механическое закупоривание) или раскисляя металл в верхней части изложницы алюминием (химическое закупоривание).

Слиток кипящей стали имеет следующее строение (рисунок 40):

- наружная корка без пузырей;
- зона продолговатых сотовых пузырей;
- промежуточная плотная зона;
- зона вторичных округлых пузырей;

- плотная средняя зона со скоплением пузырей в ее верхней части.

Наружная зона слитка формируется в результате образования большого числа пузырьков СО, всплывающих вверх и создающих поток, интенсивность которого обеспечивает формирование беспузыристой корки.

По мере дальнейшего выделения оксида углерода, формируются вытянутые сотовые пузыри, что связано с образованием в это время зоны вытянутых столбчатых кристаллов. Идет быстрый рост главных осей столбчатых кристаллов, между которыми скапливаются выделяющиеся газовые пузыри.

В верхней части слитка сотовых пузырей нет, так как они вымываются потоком газа, поднимающегося снизу.

Рост сотовых пузырей прекращается из-за снижения скорости отвода тепла и происходит формирование плотной промежуточной зоны, которая состоит из неориентированных кристаллов небольших размеров.

После накрывания слитка крышкой (закупоривание) кипение прекращается, и вследствие прекращения циркуляции формировавшиеся в момент закупоривания пузыри фиксируются на границе затвердевания, образуя зону вторичных пузырей.

Затвердевание центральной части слитка идет без заметного газовыделения. Лишь в результате усадки кристаллизующейся стали создаются условия для образования отдельных пузырей. Скопление их в верхней части слитка обусловлено повышением здесь содержания кислорода и углерода, вследствие ликвации, а также всплыванием пузырей снизу. Это скопление пузырей образует головную рыхлость, которую отрезают при прокатке.

Полуспокойная сталь. Полуспокойная сталь по степени раскисленности занимает промежуточное положение между спокойной и кипящей сталью. Ее разливают в сквозные расширяющиеся к низу изложницы. Раскисление стали проводят частично в печи и ковше и частично в изложнице.

Слиток полуспокойной стали имеет в нижней части структуру спокойной стали, а в верхней - кипящей (рисунок 41). Полуспокойная сталь сохраняет преимущества спокойной и кипящей стали и не имеет их недостатков.

6 Производство ферросплавов

6.1 Назначение ферросплавов и способы их производства

Ферросплавы – это сплавы железа с кремнием, марганцем, хромом, титаном и другими элементами, применяемые при производстве сталей для улучшения их свойств. Использовать нужный элемент в виде сплава с железом удобнее вследствие более низкой температуры его плавления и выгоднее, так как стоимость вводимого элемента в сплаве с железом ниже по сравнению со стоимостью чистого металла.

Исходным сырьём для получения ферросилиция, ферромарганца и феррохрома служат руды, так как в них достаточно высокое содержание указанных элементов. При производстве ферровольфрама, ферромolibдена, ферротитана и других сплавов исходным сырьём является концентрат. Для этого руду ввиду малой концентрации в ней полезного элемента обогащают.

Ферросплавы получают восстановлением оксидов соответствующих металлов. Восстановление большей частью ведется в присутствии железа или его оксидов. В этом случае восстановленный металл образует раствор с железом. Растворяя восстановленный элемент или образуя с ним химическое соединение, железо уменьшает его активность, облегчает условия восстановления, препятствует обратной реакции – окислению. В большинстве случаев температура плавления сплава с железом ниже температуры плавления восстанавливаемого элемента. Поэтому реакция восстановления протекает при более низкой температуре. При выплавке ферросплавов, если исходное сырьё не содержит железа, то его вводят в шихту в виде лома или железной руды.

В зависимости от вида применяемого восстановителя различают три основных способа получения ферросплавов

- углевосстановительный;
- силикотермический;
- алюминотермический.

Углевосстановительный способ применяется при производстве углеродистых ферромарганца, феррохрома и всех сплавов с кремнием (кремний препятствует переходу углерода в сплав). Для восстановления в этом случае используют углерод, который является наиболее дешевым из восстановителей. При восстановлении указанных элементов (Mn, Cr) легко образуются карбиды. Поэтому соответствующие ферросплавы при использовании углерода в качестве восстановителя получаются с высоким содержанием углерода и применяются при производстве углеродистых и малолегированных сталей.

Для выплавки высоколегированных сталей (нержавеющих, жаропрочных и др.) необходимо иметь минимальное содержание углерода в ферросплавах. Для этой цели выплавляют ферросплавы с низким содержанием углерода, например безуглеродистый феррохром, металлический хром и марганец, ферросплавы с титаном, вольфрамом, ванадием и другими металлами. В этом случае при выплавке ферросплавов в качестве восстановителя используют кремний, алюминий или другой элемент, обладающий большим сродством к кислороду по

сравнению с восстанавливаемым. Процесс называется соответственно *силикотермическим и алюмотермическим*.

6.2 Ферросплавная печь

Для производства ферросплавов применяются в основном дуговые печи сталеплавильного типа, так как реакции восстановления в ферросплавных печах идут с большим поглощением тепла.

Печи, применяемые для выплавки ферросплавов, могут быть стационарными или вращающимися, открытыми сверху или закрытыми сводом. Внедряемые в последние годы печи являются закрытыми и вращающимися (рисунок 42). В работающей печи электроды погружены в твёрдую шихту, которую пополняют по мере её проплавления. Сплав и шлак выпускают периодически. Ферросплавные печи работают непрерывно.

Кожух печи выполняют из толстолистового железа и усиливают ребрами и поясами жесткости. Материалы, применяемые для футеровки печи, выбирают в зависимости от выплавляемого сплава. Так, для выплавки кремнистых сплавов и углеродистого ферромарганца рабочее пространство печи выкладывают из угольных блоков, а для выплавки углеродистого феррохрома – из магнезитового кирпича. Верх стен выкладывают шамотным кирпичом.

В большинстве ферросплавных печей рабочим слоем футеровки служит так называемый гарниссаж или настель, образованный из проплавленной руды, шлака и сплава.

Рабочее пространство печи закрыто сводом, в котором расположены электродержатели, отверстия для загрузочных воронок, предохранительных клапанов и газоотводов.

В ферросплавных печах используются самоспекающиеся непрерывные электроды, изготавливаемые в печи в процессе работы. Электроды состоят из железного кожуха, заполняемого специальной электродной массой, состоящей из термоантрацита, литейного кокса, каменноугольной смолы и пека. Электродную массу забрасывают в кожух в холодном состоянии. Под действием тепла печи масса размягчается и плотно заполняет кожух. В процессе работы печи по мере сгорания электрода необожженная часть постепенно опускается и при дальнейшем нагреве электродная масса спекается. Электрод по мере сгорания опускается, а верхняя часть его наращивается.

Для более равномерного проплавления шихты и разрушения образующихся настелей печи оборудованы механизмом вращения ванны. Вращение осуществляется с помощью привода, который находится в зацеплении с зубчатым венцом, закреплённым к железобетонной плите. Нагрузка от печи через железобетонную плиту передаётся на ходовые колёса, опирающиеся на кольцевой рельс. Вращение ванны реверсивное в пределах сектора, соответствующего повороту на 130 °.

6.3 Производство ферросилиция

Ферросилиций с содержанием кремния 18-50 и 60-95% выплавляют в ферросплавных печах. Сплав с содержанием кремния 50-60% не выплавляется,

так как при загрязнении его фосфором и алюминием он рассыпается с выделением ядовитых летучих соединений. Наибольшее распространение получила выплавка 45 и 75%-ного ферросилиция.

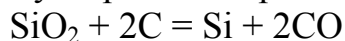
Рудной составляющей шихты являются кварциты, содержащие свыше 95% SiO_2 и небольшое количество глинозёма (Al_2O_3). Кварцит дробят и отмывают от глины.

В качестве восстановителя применяют металлургический коксик. Основные требования, предъявляемые к восстановителю:

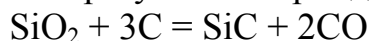
- низкая зольность;
- высокое электросопротивление;
- низкое содержание летучих;
- прочность кусков при нагреве.

Для получения нужной концентрации кремния в сплаве в шихту вводят измельчённую стружку углеродистых сталей. В присутствии железа облегчается ход процесса.

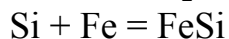
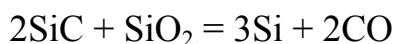
Кремний восстанавливается углеродом по реакции:



При избытке восстановителя образуется и карбид кремния



Наличие карбида кремния нежелательно, так как из-за его тугоплавкости ($T_{\text{пл}} \approx 2700^\circ\text{C}$) загромождается нижняя часть печи и снижается производительность. В присутствии железа карбид кремния разрушается свободным кремнеземом (SiO_2) по реакциям:



Чем больше железа в шихте, тем при более низкой температуре происходит получение ферросилиция.

Несмотря на применение углеродистого восстановителя ферросилиций содержит незначительное количество углерода (менее 0,1%С). Объясняется это тем, что силициды прочнее карбидов. В присутствии кремния растворимость углерода в сплаве уменьшается и чем больше в сплаве кремния, тем меньше сплав содержит углерода.

В процессе плавки, которая ведётся непрерывно, электроды глубоко погружены в шихту. При загрузке шихтовых материалов стремятся создать и поддерживать вокруг электродов шихту в виде конусов. Назначение конусов шихты состоит в том, чтобы затруднить выход газам, образующимся в зоне реакций, уменьшить потери тепла. Чем шире конус шихты, тем больше активная зона печи, лучше оседает шихта, стабильней ход печи.

В зоне дуг в шихте образуется полость с очень высокой температурой. Стенки этой полости непрерывно оплавляются, кремний восстанавливается и растворяется в жидком железе, образуя сплав ферросилиция. Сплав опускается в зону реакций.

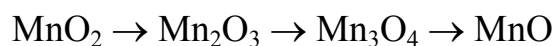
При нормальном ходе печи электроды медленно опускаются по мере сгорания и происходит равномерное оседание шихты вокруг электродов.

Выплавленный ферросилиций выпускают в ковш 12 – 15 раз в сутки и разливают.

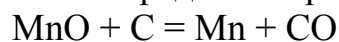
6.4 Производство ферромарганца

Исходными материалами при производстве ферромарганца являются марганцевые руды, коксик и стальная стружка.

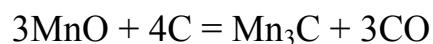
Восстановителем является углерод. Восстановление оксидов марганца протекает достаточно легко при сравнительно низких температурах по схеме от высших оксидов к низшим



Процесс восстановления определяется реакцией



Одновременно в присутствии углерода протекает реакция образования карбида марганца



Таким образом, восстановление марганца ведётся в условиях избытка углерода и выплавляемый ферромарганец содержит высокий процент углерода (до 7,0%С).

Кроме углеродистого ферромарганца в ходе выплавки получают ещё бифосфористый марганцевый шлак (около 50% MnO и 0,04%Р). Такой шлак используют вместо марганцевой руды для выплавки малофосфористых марганцевых сплавов, а также силикомарганца.

Иногда плавку ведут с недостатком восстановителя, чтобы понизить степень восстановления марганца и обеспечить получение оксидов марганца, получая при этом попутный металл, содержащий до 65% Mn. Использование этого металла затруднено из-за высокого содержания фосфора (до 2,0% Р), который восстанавливается и переходит в сплав.

При производстве ферромарганца плавку ведут непрерывно. Электроды погружают глубоко в шихту, вследствие чего над зоной высоких температур находится большой слой шихты. Пройдя такое расстояние, шихтовые материалы попадают в зону восстановления подготовленными, когда из них удаляются летучие и они нагреваются. Этим обеспечивается спокойный ход плавки.

Сплав ферромарганца и шлак выпускают примерно через каждые 1,5 ч. При выпуске шлак отделяется от сплава. Состав ферромарганца марки ФМн75: Mn более 75%, С – меньше 7%, Р – меньше 0,45%, Si – около 1,5%.

Для раскисления и производства сталей необходимы не только углеродистый ферромарганец, но сплав с более низким содержанием углерода. Для производства таких сплавов применяют различные способы. Одним из них является способ выплавки с использованием в качестве восстановителя кремния.

Для этого выплавляют силикомарганец из марганцевых руд с добавлением кварцита и железной руды. Восстановителем служит углерод кокса. Но благодаря тому, что кремний способен уменьшать растворимость углерода, силикомарганец получается с низким содержанием углерода (менее 2,5%С). Таким образом, ферромарганец с пониженным содержанием углерода получают восстановлением марганцевой руды кремнием силикомарганца.

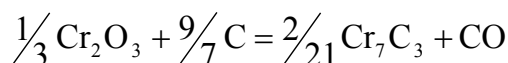
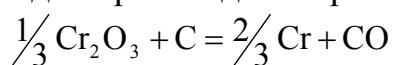
Другим способом является процесс получения металлического марганца, при котором выплавляют отдельно передельный шлак с высоким содержанием

марганца, а также перedельный силикомарганец с повышенным содержанием кремния и низким содержанием углерода. Далее эти продукты применяют для выплавки металлического марганца. Таким образом осуществляется трёхстадийный процесс, который сводится к восстановлению марганца из шлака кремнием перedельного силикомарганца.

6.5 Производство феррохрома

Выпускаемый отечественной промышленностью феррохром может содержать углерода от 0,02 до 8%. Для выплавки феррохрома используют хромовую руду, содержащую до 62% Cr_2O_3 . в качестве восстановителя применяют коксик. В состав хромовой руды входят оксиды железа, необходимые для внесения в сплав требуемого количества железа.

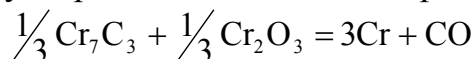
Восстановление оксидов хрома идёт по реакциям



В ходе процесса восстановленное железо растворяет карбид хрома с образованием сложного карбида $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$. В результате чего равновесие сдвигается в сторону восстановления оксида хрома, температура плавления сплава снижается и облегчается процесс плавки.

Восстановления руды начинается до плавления и заканчивается в горячих зонах печи, где хром восстанавливается из оксида хрома шлака.

В ходе восстановления углеродом содержание его в сплаве может возрасти и превышать требуемую норму. Для снижения количества углерода в сплаве проводят частичное обезуглероживание сплава по реакции



Для этого подбирают руду с тугоплавкой пустой породой, чтобы создать над жидким сплавом так называемый рудный слой, богатый оксидом хрома. При выпуске сплава этот слой не выходит из печи, так как имеет очень большую вязкость.

Плавку ведут непрерывно. Шихта в смешанном виде поступает в печь из бункеров и распределяется равномерно по колошнику. При нормальной работе печи по всей поверхности колошника равномерно выделяется желтое пламя.

Плавка заканчивается выпуском сплава и шлака в ковш, в котором сплав оседает вниз, а шлак переливается через носок ковша в шлаковую чашу.

Состав выплавляемых некоторых марок феррохрома приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Состав феррохрома

Марка феррохрома	Содержание, %	
	Cr	C
ФХ 800	более 65	до 8,0
ФХ 650	более 65	до 6,5

Для производства и раскисления сталей требуются сплавы феррохрома с более низким содержанием углерода (от 1,0 до 0,01%С). Для производства таких сплавов применяют специальные способы. Например, смешивание хромоизвесткового расплава с жидким силикохромом. Сущность такого способа состоит в том, что в разных печах выплавляют:

- рудно-известковый сплав, содержащий 28 – 32% Cr_2O_3 , 40 – 45% CaO , около 10% Fe_2O_3 ;
- силикохром, содержащий около 50% Si , около 30% Cr .

Рудно-известковый расплав вливают в ковш, куда затем с определённой скоростью вливают силикохром. Соотношение между количествами расплава и силикохрома выбирают такое, чтобы восстановить кремнием силикохрома весь хром и железо рудно-известкового расплава. Таким способом получают феррохром, содержащий от 0,01 до 0,5% С.

6.6 Производство ферротитана

Основное количество ферротитана используют при производстве нержавеющей стали и при выплавке некоторых конструкционных сталей.

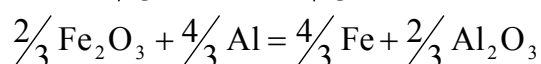
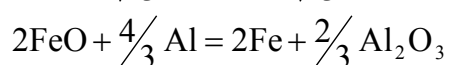
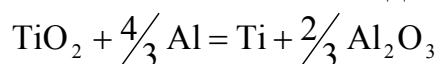
Ферротитан получают алюминотермическим способом, при котором выделяется большое количество тепла, достаточного для образования жидких металла и шлака. Поэтому пользуются внепечным методом получения ферротитана.

Исходным материалом является шихта, состоящая из:

- ильменитового концентрата, содержащего 40 – 42% TiO_2 и 50 – 55% ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$), полученного методом магнитной сепарации титаномагнетитовой руды;
- железной руды с высоким содержанием оксидов железа и малым содержанием кремнезёма;
- алюминия, используемого в качестве восстановителя и в виде порошка;
- извести, содержащей не менее 90% CaO .

Плавильный агрегат представляет собой оборудованную вентиляционной установкой плавильную камеру, в которую вкатывают тележку с поддоном. На поддон устанавливают чугунную разъёмную шахту. На дно шахты насыпают часть шихты и зажигают её запальной смесью, состоящей из магниевой стружки и селитры. Смесью воспламеняют электрической искрой. От тепла сгорающей запальной смеси начинается экзотермический процесс восстановления. В шахту равномерно при помощи лотка или шнека подаётся остальная часть шихты.

Восстановление титана и железа из их оксидов идет по реакциям



Если шихта хорошо измельчена и тщательно перемешана, то процесс протекает с большой скоростью. Образующийся шлак достаточно

жидкоподвижен и корольки восстановленного сплава проходят через слой шлака и собираются в блок на дне шахты.

Шлак внепечной плавки ферротитана очень тугоплавкий, так как содержит большое количество Al_2O_3 . По окончании плавки на поверхность шлака помещают термитную осадочную смесь из железной руды, алюминиевого порошка, ферросилиция и извести. Под действием тепла, выделяющегося при взаимодействии оксидов руды и восстановителей, шлак разжижается. Запутавшиеся в шлаке корольки ферротитана получают возможность осесть на дно.

После затвердевания блок шлака снимают, блок металла охлаждают, дробят на куски и упаковывают в железные ёмкости.

Выплавленный ферротитан содержит 23 – 30%Ti, 6 – 8%Al, 4 – 6%Si, до 0,2%C, до 4%Cu. Медь, алюминий и кремний являются нежелательными, но неизбежными примесями.

7 Перспективы развития производства чёрных металлов

7.1 Перспективы развития доменного производства

Одной из важных проблем современной металлургии является перспектива развития доменного производства, и быстро развивающихся в последние годы способов внедоменного получения железа и стали. Важно определить направление дальнейшего развития производства чугуна и стали. Или продолжать строительство доменных печей, совершенствуя их конструкцию и технологию доменного производства, или отдать предпочтение технически более совершенным устройствам внедоменного получения железа. Для этого необходимо рассмотреть современное состояние доменного производства и способов прямого получения железа.

В настоящее время распространены доменные печи с полезным объёмом около 2000 м³. Наиболее крупной доменной печью является печь полезным объёмом 5580 м³ Череповецкого металлургического комбината. С увеличением объёма возрастает экономичность и производительность печи. В крупных печах не образуется неподвижный осевой столб шихтовых материалов, неподдающихся обработке печными газами, так как возрастает мощность воздуходувных машин и увеличивается склонность к образованию устойчивого осевого потока газов.

Это создаёт реальные возможности для дальнейшего увеличения объёма доменных печей. Кроме того, для строительства печей большого полезного объёма требуются меньшие земельные участки, чем для нескольких малых печей одинакового суммарного объёма. Уменьшается длина газопроводов, кабелей, бункерных эстакад, число воздухонагревателей, пылеуловителей, скиповых подъемников или конвейерных загрузок. Все это позволяет снизить капитальные затраты на строительство доменных цехов.

В настоящее время в некоторых индустриальных зарубежных странах начато проектирование печей полезным объёмом 10000 – 12000 м³, производительностью около 30000 т чугуна в сутки.

Важнейшими показателями работы доменных печей являются среднесуточная производительность и расход кокса на единицу выплавляемого чугуна.

Максимальная производительность доменных печей с применением приёмов интенсификации процесса плавки составляет 12000 т/сутки, а удельный расход кокса на лучших печах в настоящее время составляет 0,4 т/т чугуна.

Для сравнительной оценки производительности доменных печей пользуются коэффициентом использования полезного объёма печи (КИПО), представляющим собой отношение величины полезного объёма печи к её среднесуточной производительности. В настоящее время рекордный коэффициент использования полезного объёма составляет $0,35 \text{ м}^3 \cdot \text{т} / \text{сутки}$.

Основными способами, позволяющими интенсифицировать процесс доменной плавки, являются:

- повышение давления газа на колошнике;

- обогащение дутья кислородом;
- вдувание в горн природного газа и угольной пыли;
- плавка на металлизированной шихте.

Повышение давления газов на колошнике ведёт к увеличению давления их во всём объёме доменной печи. Объём газов уменьшается, понижается скорость движения газов. Это приводит к увеличению времени пребывания их в печи, уменьшению потерь напора при прохождении через столб шихтовых материалов, лучшему использованию тепловой и химической энергии газов. В результате создаются условия для лучшего распределения газового потока по сечению и плавного схода шихтовых материалов по высоте печи.

Обогащение дутья кислородом вызывает ряд существенных изменений в тепловых и физико-химических процессах протекающих в доменной печи, приводит к повышению температуры газов и сосредоточению тепла преимущественно в горне печи. Основным результатом использования обогащённого кислородом дутья является форсирование плавки, обусловленное увеличением скорости горения углерода у фурм и уменьшением потери напора в печи, что приводит к росту производительности доменной печи.

Однако с увеличением содержания кислорода в дутьё возрастает вероятность нарушения ровного хода печи (подвисание, осадки, тугой ход). Это объясняется перераспределением температур по высоте печи.

Вдувание в горн природного газа и угольной пыли связана со стремлением снизить расход кокса и повысить роль водорода как восстановителя.

Улучшение технико-экономических показателей плавки при вдувании природного газа связано главным образом с улучшением условий восстановления в доменной печи. Выходящий из горна газ содержит повышенное количество водорода, который является активным восстановителем оксидов железа. Повышение количества водорода связано с регенерацией его и повторным взаимодействием с оксидами железа.

При вдувании угольной пыли основным эффектом воздействия измельчённого угля на процесс плавки является непосредственная замена углерода кокса углеродом угля. В связи с дефицитностью коксующихся каменных углей для этого могут быть использованы некоксующиеся угли с пониженным содержанием серы и золы.

Доменная плавка на металлизированной шихте в последние годы вызывает всё больший интерес. При этой плавке в процессе окускования шихты в виде окатышей или агломерата или на отдельной стадии после окускования материал подвергается восстановительной обработке с использованием недефицитного восстановителя. Частично восстановленную шихту направляют в доменную печь. При этом уменьшается расход кокса и повышается производительность печи. Главное преимущество плавки на металлизированной шихте заключается в снижении затрат на производство дорогого и дефицитного кокса. Переход на предварительно металлизированную шихту позволяет отказаться от вдувания природного газа в доменную печь и снизить удельный расход кокса до 0,3 т/т чугуна.

Развитие доменного производства в дальнейшем во многом будет зависеть от перехода от работы на коксе к работе на формованном коксе, который может

быть получен практически из любого угля. Промышленное использование такого кокса показало, что его качество полностью отвечает требованиям доменной плавки.

Таким образом, процесс доменного производства постоянно совершенствуется, улучшается профиль и конструкция печей, разрабатываются и внедряются технологические приёмы, позволяющие повысить эффективность доменного процесса. В ближайшие годы доменное производство будет и дальше совершенствоваться и развиваться наряду с развитием новых нетрадиционных методов получения железа и стали.

7.2 Перспективы развития производства стали

Существующая технологическая схема получения чёрных металлов (чугуна и стали) рассчитана на потребление качественного сырья и выплавки металла обыкновенного качества. Но качество природного сырья непрерывно снижается, а требования к качеству металла постоянно повышаются. В будущем разрыв между качеством сырья и металлопродукции будет возрастать. Это связано с тем, что запасы высококачественного сырья истощены или находятся в необжитых районах, а также ухудшением горногеологических условий добычи и необходимостью организации дальних перевозок. Поэтому работа по существующей технологической схеме может привести к дальнейшему снижению эффективности получения чёрных металлов. Необходимы коренные изменения в этой схеме, предусматривающие применение принципиально новых технологических процессов и агрегатов.

Эти изменения потребуют больших затрат и продолжительного времени. Это связано с несколькими причинами. Во-первых, новые технологические процессы получения чёрных металлов пока находятся в стадии разработки, которые ведутся крайне медленно. Во-вторых, основные фонды чёрной металлургии огромны и для их обновления потребуется несколько десятилетий. В ближайшей перспективе наряду с разработкой и промышленным освоением новых процессов необходимо добиться повышения эффективности использования имеющихся основных фондов.

В ближайшие годы эффективность производства чёрных металлов можно повысить за счёт развития следующих направлений:

- снижение стоимости чугуна;
- замена доменного процесса жидкофазным бескоксовым восстановлением железа из дешёвого рудного сырья;
- повышение эффективности кислородо-конвертного производства стали за счёт использования синтетического чугуна;
- использование эффективных методов рафинирования металла.

Снижение стоимости чугуна. Ввиду того, что при традиционной технологии основную долю (60 - 70 %) себестоимости стали составляет стоимость сырья и прежде всего чугуна, являющегося основным видом сырья, любое снижение стоимости его производства ведёт к существенному снижению себестоимости стали. Для этого используются мероприятия (замена части кокса на дешевые виды каменных углей, вдуваемых в виде пыли и др.), ведущие к

снижению стоимости чугуна. Однако, получение чугуна по традиционной технологии в доменных печах, для эффективной работы которых требуется только высококачественное железорудное сырьё (окатыши, агломерат) и топливо (кокс), снижение себестоимости чугуна в будущем не представляется возможным.

Замена доменного процесса жидкофазным бескоксовым восстановлением железа из дешёвого рудного сырья. Этот технологический процесс кроме замены кокса и использования низкокачественного рудного сырья должен включать плавление лома в шахтной печи, отапливаемой технологическими газами процесса жидкофазного восстановления (вторичными энергоресурсами), и непрерывную разливку стали.

Указанная технологическая схема производства металла может обеспечить значительное снижение себестоимости стали благодаря замене дорогостоящих видов первичного сырья дешёвым: кокса - энергетическими углями, агломерат и окатышей - дешёвой железной рудой (без обогащения или после неглубокого обогащения), а также в результате применения вторичных энергоресурсов для плавления лома.

Кроме того, плавление лома в шахтной печи позволяет упростить задачу выплавки высококачественной стали. В этом случае возможна организация выплавки стали двумя отдельными потоками:

- высококачественной из первичного металла (чугуна), отличающегося высокой чистотой по содержанию примесей цветных металлов;
- обычного качества из вторичного металла (лома), как правило, загрязнённого примесями цветных металлов.

Однако, процессы жидкофазного бескоксового восстановления железа и плавления лома в шахтной печи пока находятся на стадии разработки и промышленного испытания. Поэтому в ближайшее время не следует ожидать перевода чёрной металлургии на новую производственно-технологическую схему.

Повышение эффективности кислородно-конвертерного производства стали за счёт использования синтетического чугуна. Новым технологическим процессом, промышленным освоением которого возможно повышение эффективности чёрной металлургии, является плавление лома в шахтной печи с получением синтетического чугуна, используемого в кислородно-конвертерном производстве. В этом случае, при получении синтетического чугуна может быть организовано удаление примесей цветных металлов, в частности меди. Это позволит решить проблему переработки лома, которая становится всё острее, и обеспечить эффективную работу кислородно-конвертерных цехов, дающую повышение производительности при одновременном снижении себестоимости стали и улучшении её качества.

Использование эффективных методов рафинирования металла. Методы рафинирования используются для повышения качества металла. Задача повышения качества стали должна решаться путём расширения применения различных видов ковшовой обработки металла. Из всех видов дополнительной обработки стали, применяемых в промышленности, относительно новым и дающим наибольший эффект повышения качества, является обработка её материалами, содержащими щёлочноземельные и редкоземельные металлы. В

настоящее время наиболее доступным и эффективным способом обработки является обработка силикокальцием.

Эффект повышения качества стали, достигаемый при обработке её кальцийсодержащими материалами, заключается в том, что кальций имеет очень высокое сродство к кислороду и сере и может обеспечивать снижение остаточного содержания этих вредных примесей в жидком металле до очень малых значений (менее 0,001-0,002 %). Кроме того, оксиды и сульфиды кальция, выделяющиеся при кристаллизации металла, образуют мелкодисперсные глобулярные и равномерно распределенные по объёму неметаллические включения, которые оказывают минимальное отрицательное влияние на свойства стали. Такое выделение неметаллических включений принято называть их модифицированием.

В настоящее время обработка стали кальцием имеет недостаточное распространение и сводится в основном к вдуванию порошка силикокальция в ковш. Поэтому важной задачей является расширение использования обработки стали кремнием, обеспечивая тем самым повышение качества металла в рамках существующего производственно-технологического процесса.

Таким образом становится ясно, что поскольку в технологии производства стали длительное время сохранится в металлошихте высокая доля чугуна, полученного из рудного сырья, существующий технологический процесс необходимо переводить на принципиально новую схему, предусматривающего переработку железорудного сырья в агрегатах бескоксового жидкофазного восстановления, плавления лома в шахтных печах с получением синтетического чугуна и выплавку стали в агрегатах непрерывного действия. Интенсификация производства стали возможна лишь при коренной перестройке её структуры.

7.3 Перспективы развития прямого получения железа

Главной причиной быстрого развития методов прямого получения железа следует считать повсеместную нехватку металлургического кокса. По данным ООН мировые запасы коксующихся углей не превышает 15% от общих запасов каменного угля. Кроме того, глубина залегания пластов коксующегося угля в большинстве случаев составляет свыше 300 м, что в значительной степени делает его добычу дорогой.

Новые методы прямого получения железа позволяют использовать в качестве восстановителя и источника тепла дешёвый некоксующийся каменный уголь, а также восстановительные газы, путём конверсии природного газа, попутного нефтяного газа, мазута и нефти. Многие современные методы прямого получения железа не требуют предварительного окучкования пылевидной железной руды и тонкого концентрата при изготовлении агломерата и окатышей. Всё это в ряде случаев оказывает решающее значение на выбор типа металлургического передела.

Однако, следует иметь ввиду, что запасы природного газа и нефти ограничены. Кроме того, эти виды сырья широко используются химической промышленностью и транспортом. Поэтому замена кокса на природный газ в больших масштабах не может рассматриваться как перспектива развития металлургии в целом. Такая замена может быть оправдана в районах интенсивной

добычи нефти и газа при полном отсутствии коксующихся углей. Перспективными могут считаться только методы прямого получения железа на некоксующихся углях и продуктах их газификации.

Сравнение показателей работы доменных печей и наиболее производительных и экономичных установок прямого получения железа позволяет сделать вывод. Производительность доменных печей в несколько раз выше производительности современных установок прямого получения железа, работающих на природном газе, хотя по эффективности использования тепла последние не уступают доменному процессу. В связи с этим такие установки могут сооружаться и эксплуатироваться в странах, располагающих большими запасами природного газа и нефти.

Наиболее серьёзными конкурентами доменных печей следует считать установки для прямого получения чугуна в дутьевых бесшахтных печах, работающих на кислородном дутье и угле. В нижней части таких печей скапливаются чугун и шлак, которые выпускаются через лётки, как это принято в доменном производстве. Над слоем шлака поддерживается температура 1800-2000⁰С за счёт сгорания угля. Сверху печи непосредственно в жидкий шлак загружается шихта, которая состоит из угля, неокускованной руды и флюса. Происходит восстановление и плавление шихты. При вводе в строй и успешной эксплуатации таких печей становятся ненужными коксовые цехи, аглофабрики и фабрики по изготовлению окатышей. Для этих печей не нужны также природный газ и нефть.

В ближайшие годы предпочтение технологии прямого получения железа или доменного производства не будет заметным и вероятнее всего будет происходить параллельное развитие доменного производства и процессов прямого получения железа.

8 Производство цветных металлов

Разделение металлов на черные и цветные является условным. Обычно к черным металлам относят железо, марганец и хром, а остальные металлы – к цветным.

Промышленное значение цветных металлов очень велико и особенно возросло с развитием радиоэлектроники, атомной энергетики, освоением космического пространства. Наиболее массовыми металлами являются медь, цинк, свинец, олово, алюминий, никель, магний, титан.

Методы производства цветных металлов очень разнообразны. Многие металлы получают пирометаллургическим способом с проведением избирательной восстановительной или окислительной плавки. Ряд металлов получают гидрометаллургическим способом с переводом их в растворимые соединения и последующим выщелачиванием. Для получения некоторых металлов применяют металлотермические процессы, используя в качестве восстановителей производимых металлов другие металлы с большим сродством к кислороду. В настоящей главе рассмотрены методы получения некоторых цветных металлов.

8.1 Производство меди

Для получения меди применяют медные руды, а также отходы меди и её сплавы. В рудах содержится 1 – 6% меди. Руду, содержащую меньше 0,5% меди, не перерабатывают, так как при современном уровне техники извлечение из неё меди нерентабельно.

В рудах медь находится в виде сернистых соединений (CuFeS_2 – халькопирит, Cu_2S – халькозин, CuS – ковелин), оксидов (Cu_2O , CuO) и гидрокарбонатов [$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$].

Пустая порода руд состоит из пирита (FeS_2), кварца (SiO_2), различных соединений содержащих Al_2O_3 , MgO , CaO , и оксидов железа.

В рудах иногда содержится значительные количества других металлов (цинк, золото, серебро и другие).

Известны два способа получения меди из руд:

- гидрометаллургический;
- пирометаллургический.

Гидрометаллургический не нашел своего широкого применения из-за невозможности извлекать попутно с медью драгоценные металлы.

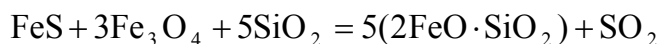
Пирометаллургический способ пригоден для переработки всех руд и включает следующие операции (рисунок 43):

- подготовка руд к плавке;
- плавка на штейн;
- конвертирование штейна;
- рафинирование меди.

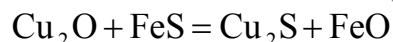
Подготовка руд к плавке. Подготовка руд заключается в проведении обогащения и обжига. Обогащение медных руд проводят методом флотации. В результате получают медный концентрат, содержащий до 35% меди и до 50%

серы. Концентраты обжигают обычно в печах кипящего слоя с целью снижения содержания серы до оптимальных значений. При обжиге происходит окисление серы при температуре 750 – 800 °С, часть серы удаляется с газами. В результате получают продукт, называемый огарком.

Плавку на штейн ведут в отражательных или электрических печах при температуре 1250 – 1300 °С. В плавку поступают обожженные концентраты медных руд, в ходе нагревания которых протекают реакции восстановления оксида меди и высших оксидов железа



В результате взаимодействия Cu_2O с FeS образуется Cu_2S по реакции:



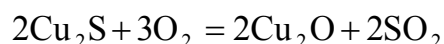
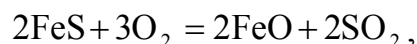
Сульфиды меди и железа, сплавляясь между собой, образуют штейн, а расплавленные силикаты железа, растворяя другие оксиды, образуют шлак. Штейн содержит 15 – 55% Cu; 15 – 50% Fe; 20 – 30% S. Шлак состоит в основном из SiO_2 , FeO , CaO , Al_2O_3 .

Штейн и шлак выпускают по мере их накопления через специальные отверстия.

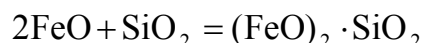
Конвертирование штейна осуществляется в медеплавильных конвертерах (рисунок 44) путем продувки его воздухом для окисления сернистого железа, перевода железа в шлак и выделения черновой меди.

Конвертеры имеют длину 6 – 10 м и наружный диаметр 3 – 4 м. Заливку расплавленного штейна, слив продуктов плавки и удаление газов осуществляют через горловину, расположенную в средней части корпуса конвертера. Для продувки штейна подается сжатый воздух через фурмы, расположенные по образующей конвертера. В одной из торцевых стенок конвертера расположено отверстие, через которое проводится пневматическая загрузка кварцевого флюса, необходимого для удаления железа в шлак.

Процесс продувки ведут в два периода. В первый период в конвертер заливают штейн и подают кварцевый флюс. В этом периоде протекают реакции окисления сульфидов



Образующаяся закись железа взаимодействует с кварцевым флюсом и удаляется в шлак



По мере накопления шлака его частично сливают и заливают в конвертер новую порцию исходного штейна, поддерживая определенный уровень штейна в конвертере.

Во втором периоде закись меди взаимодействует с сульфидом меди, образуя металлическую медь



Таким образом, в результате продувки получают черновую медь, содержащую 98,4 – 99,4% Cu. Полученную черновую медь разливают в плоские изложницы на ленточной разливочной машине.

Рафинирование меди. Для получения меди необходимой чистоты черновую медь подвергают огневому и электролитическому рафинированию. При этом, помимо удаления примесей можно извлекать также благородные металлы.

При огневом рафинировании черновую медь загружают в пламенную печь и расплавляют в окислительной атмосфере. В этих условиях из меди удаляются в шлак те примеси, которые обладают большим сродством к кислороду, чем медь.

Для ускорения процесса рафинирования в ванну с расплавленной медью подают сжатый воздух. Большинство примесей в виде оксидов переходят в шлак (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2), а некоторые примеси при рафинировании удаляются с газами. Благородные металлы при огневом рафинировании полностью остаются в меди. Кроме благородных металлов в меди в небольших количествах присутствуют примеси сурьмы, селена, теллура, мышьяка. После огневого рафинирования получают медь чистотой 99 – 99,5%.

Для удаления этих примесей, а также для извлечения золота и серебра медь подвергают электролитическому рафинированию.

Электролиз ведут в специальных ваннах, футерованных внутри свинцом или другим защитным материалом. Аноды изготавливают из меди огневого рафинирования, а катоды – из тонких листов чистой меди. Электролитом служит раствор сернокислой меди. При пропускании постоянного тока анод растворяется и медь переходит в раствор. На катодах разряжаются ионы меди, осаждаясь на них прочным слоем чистой меди.

Находящиеся в меди примеси благородных металлов выпадают на дно ванны в виде остатка (шлама).

После электролитического рафинирования получают медь чистотой 99,95 – 99,99%.

8.2 Производство алюминия

Алюминий получают электролизом глинозема (Al_2O_3) в расплавленном криолите (Na_3AlF_6) с добавлением фтористых алюминия (AlF_3) и натрия (NaF). Алюминиевыми рудами при производстве алюминия являются бокситы, нефелины, алуниты, каолины. Наибольшее значение имеют бокситы. Алюминий в них содержится в виде корунда (Al_2O_3), гидроокисей ($\text{Al}(\text{OH})_3$, AlOOH), каолинита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

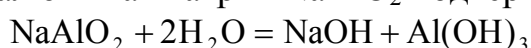
Производство алюминия включает:

- получение безводного, свободного от примесей оксида алюминия (глинозема);
- получение криолита из плавикового шпата;
- электролиз глинозема в расплавленном криолите;
- рафинирование алюминия.

Получение глинозема. Глинозем получают из бокситов путем их обработки щелочью



Полученный алюминат натрия NaAlO_2 подвергают гидролизу



В результате в осадок выпадают кристаллы гидрооксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, который отфильтровывают, промывают и прокаливают до получения чистого глинозема (Al_2O_3).

Получение криолита. Для получения криолита сначала из плавикового шпата получают фтористый водород, а затем плавиковую кислоту. В раствор плавиковой кислоты вводят $\text{Al}(\text{OH})_3$, в результате чего образуется фторалюминиевая кислота, которую нейтрализуют содой и получают криолит, выпадающий в осадок по реакции



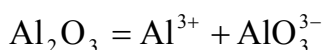
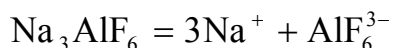
Осадок отфильтровывают и просушивают в сушильных барабанах.

Электролиз глинозема. Электролиз проводят в электролизере, имеющим ванну из углеродистого материала (рисунок 45). Кожух ванны изготавливают из листового железа. Подину и стены ванны выкладывают из углеродистых блоков. В подину вмонтированы медные шины, соединенные с отрицательным полюсом источника тока. В ванне находится расплавленный алюминий, служащий катодом, и жидкий криолит.

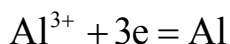
Анодное устройство состоит из угольного анода, погруженного в электролит, состоящего из криолита, глинозема, фтористых алюминия и натрия, добавляемых для понижения температуры плавления электролита.

Перед началом электролиза на подину ванны насыпают тонкий слой молотого кокса. Затем к нему подводят угольные электроды и пропускают ток. Когда угольная футеровка ванны нагреется до определенной температуры, в неё загружают криолит и расплавляют его. После получения в ванне достаточного слоя расплавленного криолита в неё загружают глинозем.

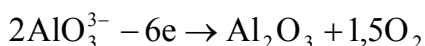
Под действием постоянного тока в расплавленном криолите происходит диссоциация криолита и глинозема



Образующиеся положительно заряженные ионы алюминия разряжаются на катоде в первую очередь, как имеющие более высокий потенциал выделения по сравнению с другими положительно заряженными ионами, и образуется алюминий



Из отрицательно заряженных ионов на аноде разряжаются в первую очередь ионы AlO_3^{3-} , как более отрицательные ионы



Выделяющийся кислород взаимодействует с углеродом анода с образованием смеси газов CO и CO_2 , удаляющейся из ванны через вентиляционную систему.

Алюминий собирается на дне ванны под слоем электролита. Его периодически извлекают, используя специальное устройство. Для нормальной работы ванны на её дне оставляют немного алюминия.

Рафинирование алюминия. Алюминий, полученный электролизом, называют алюминием-сырцом. В нем содержится металлические и неметаллические примеси, газы. Примеси удаляют рафинированием путем продувки

расплава алюминия хлором. Образующийся парообразный хлористый алюминий, проходя через расплавленный металл, обволакивает частички примесей, которые всплывают на поверхность металла и их удаляют. Хлорирование алюминия способствует удалению газов, растворённых в алюминии.

Затем жидкий алюминий выдерживают в ковше при температуре 700 – 730 °С для всплывания неметаллических включений и выделения газов из металла. После рафинирования чистота алюминия составляет 99,5 – 99,8%. Для большинства потребителей алюминия такой чистоты вполне пригоден. Однако, для отдельных отраслей современной техники нужен алюминий более высокой чистоты. Такой алюминий получают электролитическим рафинированием, при котором загрязненный алюминий служит анодом и подвергается растворению и осаждению на катоде, а чистый алюминий является катодом. При таком рафинировании получают алюминий чистотой 99,996%.

При необходимости получить алюминий более высокой чистоты применяют метод зонной плавки или дистилляции алюминия.

При зонной плавки из алюминия электролитического рафинирования отливают прутки и помещают в кварцевую трубку, в которой создают вакуум. Вокруг трубки располагают индуктор, соединенный с источником электрического тока высокой частоты (ТВЧ). Под индуктором прутки расплавляются и возникает зона жидкого алюминия, а остальная часть прутка остается твердой. Индуктор передвигается вдоль прутка с определенной скоростью и зона жидкого алюминия перемещается. При этом примеси концентрируются в расплаве и вместе с ним передвигаются к концу слитка. Затем слиток извлекают и конец отрезают. Оставшаяся часть состоит из алюминия высокой чистоты (99,9999%).

При применении способа дистилляции алюминия рафинирование его осуществляется через так называемые субсоединения путем пропускания парообразных хлористого и фтористого алюминия над расплавленным алюминием при температуре 1000 °С и выше.

Эти субсоединения при охлаждении разлагаются на алюминий и хлористый или фтористый алюминий. Примеси, содержащиеся в черновом алюминии, не перегоняются. Этим способом получают алюминий очень большой чистоты (99,99999%).

Последние два метода рафинирования дороги и малопроизводительны. Они используются для очистки лишь небольшого количества металла, необходимого для изготовления полупроводников и других ответственных изделий.

8.3 Производство магния

Магний получают электролизом из его расплавленных солей.

Основным сырьем для получения магния являются карналлит ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), магнезит (MgCO_3), доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), бишофит ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Наибольшее распространение получил карналлит, который предварительно обогащают и обезвоживают. Безводный карналлит ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl}$) используют для приготовления электролита.

Основной составляющей электролита является хлористый магний. Для снижения температуры плавления электролита и повышения его электропрово-

дности в состав электролита вводят NaCl , CaCl_2 , KCl . Большое распространение получил четырехкомпонентный электролит состава 10% MgCl_2 , 45% CaCl_2 , 30% NaCl , 15% KCl с небольшими добавками NaF и CaF_2 .

Электролиз осуществляют в электролизере, футерованном шамотным кирпичом (рисунок 46).

Анодами служат графитовые пластины, а катодами – стальные пластины. Электролизер заполняют расплавленным электролитом, через который пропускают электрический ток. В результате разложения хлористого магния образуются ионы хлора, которые движутся к аноду. Ионы магния движутся к катоду и после разряда выделяются на поверхности, образуя капельки жидкого чернового магния. Магний имеет меньшую плотность, чем электролит, поэтому он всплывает на поверхность, откуда его периодически удаляют с помощью вакуумного ковша. Чтобы избежать взаимодействия хлора с магнием, а также короткого замыкания анода и катода расплавленным магнием, сверху устанавливают специальную разделительную диафрагму.

Черновой магний содержит около 5% примесей. Поэтому его рафинируют переплавкой с флюсами, состоящими из MgCl_2 , KCl , BaCl_2 , CaF_2 , NaCl , CaCl_2 . Для этого черновой магний и флюс нагревают в электропечи до 700 – 750 °С и перемешивают. В результате неметаллические примеси переходят в шлак. После этого печь охлаждают до температуры 670 °С и магний разливают в изложницы.

8.4 Производство титана

Титан и его сплавы являются ценными конструкционными сплавами. По сочетанию свойств они превосходят многие легированные стали и сплавы металлов. Получение металлического титана затрудняется его очень высокой химической активностью при повышенных температурах. Титан образует химические соединения и твердые растворы со многими элементами. Поэтому при производстве титана требуются особые условия, обеспечивающие достаточную чистоту производимого металла.

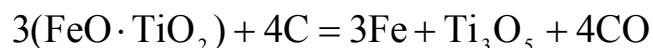
Для получения титана применяют магниетермический способ, который включает операции:

- получение титановых концентратов;
- производство титанового шлака;
- производство четыреххлористого титана;
- восстановление четыреххлористого титана магнием;
- вакуумная сепарация реакционной массы;
- плавка титановой губки в вакуумных печах.

Получение титановых концентратов. Титановые руды подвергают обогащению, в результате которого получают концентраты с повышенным содержанием TiO_2 . Наиболее распространенным сырьем для получения титана является титано-магнетитовые руды, из которых выделяют ильменитовый концентрат, содержащий 40 – 45% TiO_2 , 30% FeO , 20% Fe_2O_3 и 5 – 7% пустой породы.

Производство титанового шлака. Основное назначение этого процесса – отделение оксидов железа от оксида титана. Для этого ильменитовый концентрат

плавят в смеси с древесным углём и антрацитом в электропечах, где оксиды железа и часть титана восстанавливаются по реакции:



Восстановленное железо науглероживается, образуя чугун, который собирается на дне ванны печи, отделяясь от остальной массы шлака вследствие различия их удельных весов. Чугун и шлак разливают отдельно в изложницы. Полученный титановый шлак содержит 80 – 90% TiO_2 .

Производство четырёххлористого титана. Для получения металлического титана используют хлорид титана, полученный путём хлорирования титанового шлака. Для этого титановый шлак измельчают, смешивают с углем и каменноугольным пеком, так как процесс хлорирования может проходить успешно только в присутствии восстановителя, и брикетируют при нагреве до 800 °С без доступа воздуха. Полученные брикеты подвергают хлорированию в специальных печах. В нижней части печи располагается угольная насадка, нагреваемая при пропускании через неё электрического тока. В печь подают брикеты титанового шлака, а через фурмы – хлор.

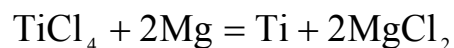
При температуре 800 – 1250 °С в присутствии углерода образуются четырёххлористый титан по реакции:



В качестве побочных продуктов получают также хлориды других металлов (FeCl_2 , MnCl_2 , CrCl_3 , CaCl_2 и др.).

Благодаря различию температур кипения образующихся хлоридов, четырёххлористый титан отделяется и очищается от остальных хлоридов методом ректификации в специальных установках.

Восстановление четыреххлористого титана магнием. Восстановление осуществляется в специальных реакторах при температуре 950 – 1000 °С. В реактор загружают чушковый магний и после откачки воздуха и заполнения полости реактора аргоном внутрь его подают парообразный четырёххлористый титан. Процесс восстановления титана идёт по реакции:



Металлический титан оседает на стенках, образуя губчатую массу, а хлористый магний в виде расплава выпускают через лётку реактора. В результате восстановления образуется реакционная масса, представляющая собой губку титана, пропитанную магнием и хлористым магнием, содержание которых достигает 35 – 40%.

Вакуумная сепарация реакционной массы. Сепарацию проводят с целью отделения титановой губки от магния и хлористого магния. Процесс отделения состоит в том, что реакционную массу нагревают до 900 – 950 °С в герметичном устройстве электронагревательной печи, в котором создаётся вакуум. При этом часть хлористого магния удаляется в жидком виде, а остальная часть хлористого магния и магний испаряются. Титановая губка после очистки направляется на плавку.

Плавка титановой губки в вакуумно-дуговых печах. Плавка губки методом вакуумно-дугового переплава является основным способом переработки её в слитки. Вакуум печи предохраняет титан от окисления и способствует очистке его от примесей. Полученные слитки титана переплавляют вторично для удаления дефектов, используя как расходные электроды. После этого чистота титана составляет 99,6 – 99,7%. После вторичного переплава слитки используют для обработки давлением (ковка, штамповка, прокатка).

9 Производство материалов методами порошковой металлургии

9.1 Общая характеристика методов порошковой металлургии

Порошковой металлургией называют область техники, в которой занимаются изготовлением металлических изделий из спрессованных или сформованных порошков путём спекания без расплавления. Характерной особенностью порошковой металлургии как метода изготовления материалов является применение исходного сырья в виде порошков, которые затем прессуются в изделия заданных размеров и подвергаются термообработке (спеканию), проводимой при температурах ниже температуры плавления основного компонента шихты или с частичным расплавлением наименее тугоплавкой составляющей смеси.

Технологический процесс производства изделий методом порошковой металлургии состоит из следующих основных операций:

- получение и подготовка порошков исходных материалов, которые могут представлять собой чистые металлы или их сплавы, соединения металлов с неметаллами и различные другие химические соединения;
- прессование из подготовленной шихты изделий необходимой формы в специальных пресс-формах;
- термическая обработка или спекание спрессованных изделий, придающее им окончательные физико-механические свойства.

На практике иногда встречаются отклонения от этих типичных элементов технологии. Так, например, процессы прессования и спекания можно совмещать в одной операции или предварительно спечённый пористый брикет затем может быть пропитан расплавленным металлом. Могут быть и другие отклонения от указанной схемы, однако использование исходной порошкообразной шихты и спекание при температуре ниже точки плавления основного элемента остаются неизменными.

Изделия, изготавливаемые методами порошковой металлургии называются спечёнными материалами.

Впервые методы порошковой металлургии применили русские инженеры П.Г. Соболевский и В.В. Любарский, когда в 1826 г. по поручению Российского монетного двора разработали методику изготовления монет и изделий из платинового порошка путём прессования и спекания. Необходимость использования для этой цели методов порошковой металлургии была обусловлена невозможностью достижения в то время температуры плавления платины (1769 °C).

В связи с развитием техники получения высоких температур использование методов порошковой металлургии для изготовления изделий на некоторое время прекратилось. Однако, на рубеже двадцатого века порошковая металлургия снова стала использоваться, как способ производства из тугоплавких металлов нитей накала для электрических ламп, и удельный вес методов порошковой металлургии при изготовлении изделий постоянно возрастает.

В настоящее время трудно назвать отрасль промышленности, где бы не находили применения материалы, полученные методами порошковой металлургии. Например, в обрабатывающей промышленности это твердосплавные инструменты, в горнодобывающей промышленности – армирующие твердые сплавы и алмазно-металлические композиции, применяемые для оснащения бурового инструмента. В сварочной технике это порошки, применяемые для наплавки, специальной резки и изготовления обмазок. В практике машиностроения метод порошковой металлургии используют для изготовления деталей машин и механизмов с высокими износостойкими, антифрикционными и фрикционными свойствами. В современной электротехнике это контактные устройства, обеспечивающие высокую электро- и теплопроводность, хорошую тугоплавкость, высокую степень электроэрозионной устойчивости и прочности в условиях ударных нагрузок.

Основными достоинствами порошковой металлургии, обусловившими её развитие, являются:

- возможность получения материалов, которые трудно или невозможно получить другими способами. Например, некоторые тугоплавкие металлы (вольфрам, тантал), сплавы и композиции на основе тугоплавких соединений (твёрдые сплавы на основе карбидов вольфрама, титана и др.), композиции металлов, не смешивающихся в расплавленном виде, в особенности при значительной разнице в температурах плавления (вольфрам – медь), композиции из металлов и неметаллов (медь – графит, алюминий – оксид алюминия и др.), пористые материалы (подшипники, фильтры, теплообменники и др.);

- возможность получения некоторых материалов и изделий с более высокими технико-экономическими показателями за счет экономии металла и значительного снижения себестоимости продукции. Например, при изготовлении деталей литьём и обработкой резанием до 60 – 80% металла теряется в литниках или идёт в стружку;

- возможность получить материалы с меньшим содержанием примесей и с более точным соответствием заданному составу, чем у литых сплавов, за счет использования чистых исходных порошков.

При одинаковом составе и плотности у спеченных материалов в ряде случаев свойства выше, чем у плавленных в связи с особенностью их структуры. В частности, в спечённых материалах меньше сказывается неблагоприятное влияние предпочтительной ориентировки (текстуры), которая встречается у некоторых литых металлов вследствие специфических условий затвердевания расплава. Большим недостатком некоторых литых сплавов (быстрорежущие сплавы, некоторые жаропрочные стали) является резкая неоднородность локального состава, вызванная ликвацией при затвердевании. В спеченных материалах размеры и форму структурных элементов легче регулировать и можно

получать типы взаимного расположения и формы зерен, которые невозможны для плавленного металла. Благодаря этим структурным особенностям спечённые металлы более термостойки, лучше переносят воздействие циклических колебаний температуры и напряжений, что очень важно для материалов новой техники.

Порошковая металлургия имеет и недостатки, которые препятствуют её развитию:

- сравнительно высокая стоимость металлических порошков;
- необходимость спекания в защитной атмосфере, что увеличивает стоимость изделий;
- трудность изготовления изделий больших размеров;
- сложность получения металлов и сплавов в беспористом, компактном состоянии;
- необходимость применения чистых исходных порошков для получения чистых металлов.

Недостатки и некоторые достоинства порошковой металлургии нельзя рассматривать как постоянно действующие факторы. Они зависят от состояния и развития как самой порошковой металлургии, так и других отраслей промышленности. По мере развития техники порошковая металлургия может вытесняться из одних областей и перемещаться в другие. В то же время основные достоинства порошковой металлургии являются постоянно действующим фактором, который сохранит своё значение и при дальнейшем развитии техники.

9.2 Производство порошков

Технологический процесс производства изделий методом порошковой металлургии начинается с получения металлических порошков. Известно большое количество методов получения порошков. Разнообразие применяемых методов объясняется тем, что качественные характеристики порошков и изделий в значительной степени определяются методом изготовления порошков. Порошок одного и того же металла в зависимости от метода производства резко изменяет некоторые из свойств, определяющих применимость его для той или иной цели.

В практике металлические порошки характеризуются по следующим свойствам:

- физическим;
- химическим;
- технологическим.

К физическим свойствам порошков обычно относят преобладающую форму частиц и гранулометрический состав порошка. Форма частиц в основном зависит от способа получения и может быть сферической, губчатой, осколочной, дендритной, тарельчатой, чешуйчатой. Форма частиц оказывает влияние на плотность, прочность и однородность прессовки. Наибольшую прочность прессовок дают частицы дендритной формы. В этом случае упрочнение порошков при прессовании вызывается действием сил сцепления, заклиниванием частиц, переплетением выступов и ответвлением.

Размер частиц порошков, получаемых различными методами колеблется от долей микрометра до долей миллиметра.

Для получения прочной прессовки необходим порошок с определенными размерами частиц и набором их по крупности. В практике никогда не встречаются металлические порошки с частицами одной крупности.

Гранулометрический состав порошка представляет собой относительное содержание фракций частиц различной крупности. В сочетании с другими свойствами он влияет на удельное давление при прессовании, необходимое для достижения заданных механических свойств спечённых изделий.

К химическим свойствам порошков относят в первую очередь содержание основного металла, примесей и загрязнений. На химические свойства влияет также содержание газов в связанном, адсорбированном или растворенном состоянии. Содержание основного металла в порошках бывает не ниже 98 – 99%, и такая чистота порошковых металлов для большинства спеченных изделий является удовлетворительной.

Вредными примесями для железного порошка являются примеси кремнезёма, оксидов алюминия и марганца. Эти примеси затрудняют прессование порошков, увеличивают износ прессформ.

Присутствие в порошках значительного количества газов (кислород, водород, азот и др.), адсорбированных на поверхности частиц, а также попавших внутрь частиц в процессе изготовления и в результате разложения при нагреве загрязнений увеличивает хрупкость порошков, затрудняет прессование, а интенсивное выделение их при спекании может привести к короблению изделий. Поэтому порошки иногда подвергают вакуумной обработке для отгонки газов.

Под технологическими свойствами порошков понимают:

- насыпная масса порошка;
- текучесть;
- прессуемость.

Насыпная масса порошка – это масса единицы его объёма при свободной насыпке. Она определяется плотностью материала порошка, размером и формой его частиц, плотностью укладки частиц и состоянием их поверхности. Например, сферические порошки с гладкой поверхностью обеспечивают более высокую насыпную плотность.

Текучесть порошка – это способность перемещаться под действием силы тяжести. Она оценивается временем истечения определённой навески (50 г) через калиброванное отверстие (диаметр 2,5 мм). Текучесть зависит от плотности материала, гранулометрического состава, формы и состояния поверхности частиц и влияет на производительность автоматических прессов при прессовании, так как она определяет время заполнения порошком пресс-формы. Текучесть ухудшается при увлажнении порошка, увеличении его удельной поверхности и доли мелкой фракции.

Прессуемость порошка – это способность порошка под влиянием внешнего усилия приобретать и удерживать определённую форму и размеры.

Порошки одного и того же химического состава, но с разными физическими характеристиками могут обладать различными технологическими свойствами, что влияет на условия дальнейшего превращения порошков в готовые изделия.

Поэтому физические, химические и технологические свойства порошков находятся в непосредственной зависимости от метода получения порошка.

Но не только качественные характеристики порошка лежат в основе выбора способа получения порошков. Очень важными при оценке метода производства порошков являются вопросы экономики – себестоимость порошка, размер капиталовложений, стоимость переработки порошка в изделия.

Все это вызвало необходимость разработки и промышленного освоения большого числа различных способов производства порошков. Все способы получения порошков, которые встречаются в современной практике, можно разделить на две группы:

- механические способы;
- физико-химические.

Механическими способами получения порошков считаются такие технологические процессы, при которых исходный материал в результате воздействия внешних сил измельчается без изменения химического состава.

К физико-химическим способам относят такие технологические процессы, в которых получение порошка связано с изменением химического состава исходного сырья в результате глубоких физико-химических превращений. При этом конечный продукт (порошок), как правило, отличается от исходного материала по химическому составу.

9.2.1 Механические способы получения порошков

К механическим способам получения порошков относят:

- дробление и размол;
- распыление расплавленного металла;
- грануляция;
- обработка металлов резанием.

Дробление и размол. Метод наиболее эффективен, когда в качестве сырья для получения порошка используют отходы производства (обрезки, стружки). Этим способом можно получать порошок любого металла. Однако на практике он в основном используется для превращения в порошок губчатых осадков металлов, полученных электролизом или восстановлением газами, а также для измельчения хрупких металлов и сплавов.

С наибольшей эффективностью методы механического измельчения применяются, когда в качестве сырья для размола используются отходы производства (стружка, обрезки, скрап). Однако, иногда механический размол наиболее приемлем, даже если исходное сырьё не является отходами производства. Например, получение порошков из хрупких материалов (кремний, бериллий), порошков бронзы или легированных сплавов заданного химического состава.

В основе измельчения лежит ударное, скалывающее и истирающее действие так называемых мелющих тел, стенок измельчающих устройств и самой размалываемой массы. При дроблении твердых тел происходят упругие и пластические деформации, в процессе которых зарождаются и накапливаются микротрещины, приводящие к образованию новых поверхностей раздела и разрушению тел. Размолу легко поддаются хрупкие непластичные материалы

(кремний, марганец, различные тугоплавкие соединения). Значительно хуже поддаются размолу пластичные металлы (медь, цинк), которые при размолу расплющиваются и даже слипаются.

Общая схема получения порошков механическим измельчением обычно состоит из следующих операций:

- подготовка шихты, состоящая в предварительном грубом дроблении, получении стружки, приготовлении сечки (малых кусков проволоки);
- измельчение шихты в различного вида мельницах;
- отжиг порошка для снятия наклёпа.

Для грубого дробления обычно используются щековые, молотковые, конусные и валковые дробилки, которые ничем не отличаются от дробилок, применяемых в горнорудной промышленности. Размер частиц, получаемых после грубого дробления составляет 1 – 10 мм.

Окончательный размол и получение металлического порошка проводится в шаровых, вибрационных, вихревых, планетарных мельницах.

Простейшим аппаратом, используемым для получения тонких порошков, является шаровая мельница, которая представляет собой металлический цилиндрический барабан, внутри которого находятся размольные тела, чаще всего стальные или твердосплавные шары, и измельчаемый материал. При вращении барабана с различной скоростью возможно различное движение шаров и, следовательно, несколько режимов измельчения (рисунок 47).

При небольшой скорости вращения барабана происходит скольжение шаров по поверхности вращающегося барабана (рисунок 47, положение 1). В этом случае материал истирается между внешней поверхностью массы шаров, которая ведёт себя как единое целое, и стенкой барабана. Эффективность размола при этом мала. Такой режим часто применяется при смешивании разнородных материалов.

При увеличении числа оборотов барабана шары поднимаются на некоторую высоту вместе с вращающейся стенкой барабана, вследствие трения шаров о стенку, и затем скатываются по наклонной поверхности массы шаров (рисунок 47, положение 2). Измельчение материала в этом случае происходит между поверхностями трущихся шаров. Интенсивность истирания материала увеличивается.

При ещё большем числе оборотов шары поднимаются на значительную высоту и падают вниз, производя дробящее действие, которое дополняет истирающее воздействие на материал (рисунок 47, положение 3). Это положение является наиболее интенсивным режимом размола.

При дальнейшем увеличении вращения барабана центробежная сила возрастает, и шары начнут вращаться вместе с барабаном (рисунок 47, положение 4). При этом материал перестаёт измельчаться. Такая скорость вращения называется критической ($V_{кр.}$).

Рассмотренные выше режимы измельчения характеризуются следующими оборотами барабана:

- режим скольжения при $0,2 V_{кр.}$;
- режим перекачивания при $0,4 – 0,6 V_{кр.}$;

– режим наиболее интенсивного измельчения при $0,75 - 0,8 V_{кр.}$.

Приведённые соотношения справедливы при загрузки мельницы размалывающими телами в объёме 40 – 50% от объёма мельницы.

Соотношение между истирающим и дробящим действием шаров определяется отношением диаметра барабана (D) к его длине (L):

- при отношении $\frac{D}{L} = 3 - 5$ преобладает дробящее действие размольных тел;
- при отношении $\frac{D}{L} \leq 3$ – истирающее.

На процесс измельчения большое влияние оказывает общая масса размольных тел. Оптимальным является 1,7 – 2,0 кг. размольных тел на 1 л. объёма барабана мельницы.

Количество загружаемого на размол материала влияет на интенсивность измельчения и должно быть таково, чтобы заполнить объём зазоров между размольными телами. Если материала будет больше, то часть его, не вмещающаяся в зазоры, измельчается менее интенсивно, так как в этом случае она не подвергается истирающему действию размольных тел. Кроме этого, уменьшается объём свободного пространства в барабане и затрудняется свободное падение размольных тел, что также снижает интенсивность измельчения. Практически соотношение между массами размольных тел и измельчаемого материала составляет 2,5 – 3.

Чтобы интенсифицировать процесс размола, особенно при измельчении хрупких материалов, его проводят в жидкой среде, которая препятствует распылению материала и обратному слипанию образующихся тонких частиц. Кроме того, проникая в микротрещины, жидкость создаёт большое капиллярное давление, что способствует измельчению. Количество жидкости при размоле должно составлять 0,4 л. на 1 кг. размалываемого материала.

Длительность размола составляет от нескольких часов до нескольких суток.

В порошковой металлургии в большинстве случаев используются шаровые мельницы с периодической загрузкой и разгрузкой. Могут использоваться мельницы с центральной разгрузкой через полуцапфу (рисунок 48, а), с торцевой разгрузкой через диафрагму, представляющую собой поперечную решетку, установленную у разгрузочного конца барабана (рисунок 48, б), или с периферической разгрузкой через щели в барабане и окружающее его цилиндрическое сито (рисунок 48, в). Иногда применяются шаровые мельницы, работающие по замкнутому циклу совместно с классификатором, отделяющим недоизмельченный продукт после выхода из мельницы и возвращающим его на повторное измельчение.

За последнее время в порошковой металлургии всё чаще стали использоваться вибрационные мельницы (рисунок 49), обеспечивающие тонкое измельчение при минимальной затрате энергии посредством очень частых, но сравнительно слабых ударов по частицам материала. При этом возникают ударные, сжимающие и срезающие усилия переменной величины, приводящие к усталостному разрушению частиц.

Дебалансный вал вибратора при вращении вызывает круговые колебания корпуса мельницы, загруженного на 75 – 90% размольными телами и измельчаемым материалом. Корпус мельницы опирается на пружины, амортизирующие действия инерционных сил. Частота колебаний корпуса соответствует числу оборотов вала, которое составляет 1000 – 3000 об/мин. Размольные тела и измельчаемый материал, получая частые импульсы от стенок корпуса, совершают сложное движение. Под воздействием соударений, вращений и скольжений размольных тел материал интенсивно измельчается. При работе мельницы происходит непрерывная циркуляция размольных тел и измельчаемого материала.

Вибрационные мельницы могут работать периодически и непрерывно. Эффективность размола в них в несколько раз выше, чем в шаровых вращающихся мельницах.

Для тонкого измельчения трудноразмалываемых материалов в настоящее время широко применяют планетарные центробежные мельницы, в которых в качестве размольных тел используются шары (рисунок 50). Основными элементами конструкции мельницы являются корпус-шкив с обоймами, основание и кожух. Корпус-шкив представляет собой сварную конструкцию с центральной осью, вокруг которой расположены шесть гнёзд для подшипников обойм и три для крепления осей промежуточных зубчатых колёс. На концах осей обойм расположены зубчатые колёса, соединенные с промежуточными зубчатыми колёсами, и противовесы, обеспечивающие более равномерное распределение нагрузки на подшипники. Ось корпуса-шкива вставлена в сидение на неподвижном стакане центрального подшипника. На шпонке этого стакана укреплено неподвижное зубчатое колесо. Оси промежуточных зубчатых колёс в корпусе-шкиве закреплены неподвижно. Каждое промежуточное колесо соединено с зубчатыми колёсами двух соседних обойм и передаёт им вращение от центрального неподвижного колеса.

Разлом материала осуществляется следующим образом. Приводится во вращение корпус-шкив, оси промежуточных зубчатых колёс и обоймы. Закреплённые в обоймах барабаны вращаются вместе с корпусом-шкивом и одновременно вокруг своей оси. Во время вращения масса размольных шаров располагается около стенки барабана по сегменту, форма и положение которого не меняется во вращении. Кроме того, каждый шар движется по окружности, центром которой является ось барабана. Таким образом сложное движение шаров, сопровождается их перекачиванием, приводит к интенсивному измельчению материала за счет истирания и ударного воздействия сталкивающихся друг с другом шаров и частиц материала. По сравнению с другими шаровыми мельницами разлом в планетарных центробежных мельницах осуществляется интенсивней в сотни раз.

Для измельчения в порошок пластичных материалов используются вихревые мельницы, в которых предложен процесс, основанный на том принципе, что разрушающие удары производят сами частицы измельчаемого материала. При этом устраняются обычные загрязнения материалом шаров и стенок мельницы.

Мельница (рисунок 51) состоит из рабочей камеры, в которой расположены пропеллеры или билы, вращающиеся в противоположных направлениях при высоких, но обязательно равных скоростях. При этом создаются два противоположно направленных воздушных или газовых потоков, которые

увлекают за собой частицы порошка. Сталкиваясь друг с другом, частицы измельчаются. Измельчаемый материал загружают в бункер, откуда он поступает в рабочую камеру, где размалывается. В рабочую камеру насосом также подается под давление воздух или газ, с помощью которого измельченные частицы удаляются в приемную камеру. Скорость воздушного потока регулируется с таким расчетом, чтобы из рабочей камеры удалялись частицы определенных размеров. В приемной камере крупные частицы оседают на днище и возвращаются вновь в рабочую камеру, где подвергаются повторному измельчению. Мелкие частицы направляются в отсадочную камеру, откуда производится выгрузка.

В результате вихревого измельчения могут получаться очень тонкие и пирофорные порошки. В целях предохранения порошка от самовозгорания в рабочую камеру вводят инертный газ, к которому добавляют до 5% кислорода для образования на частицах защитных оксидных пленок.

Распыление и грануляция жидких металлов является одним из наиболее производительных методов получения порошков. Распыление расплава является относительно простым и дешевым технологическим процессом производства порошков металлов с температурой плавления до 1600 °С.

Сущность измельчения расплавленного металла состоит в дроблении струи расплава газом или водой при определённом давлении (распыление), либо ударами лопаток вращающегося диска (центробежное распыление), либо сливанием струи расплава в жидкую среду, например воду (грануляция).

Принципиально процесс распыления металлической струи потоком газа возможен по нескольким схемам. Распыление может осуществляться потоком газа, соосно обтекающим струю расплава, обтекающим потоком газа, направленным под некоторым углом к оси струи, и газовым потоком, направленным к оси струи под прямым углом.

Наиболее распространено распыление газовым потоком (рисунок 52), при котором на свободно истекающую струю металлического расплава направлен под углом 60° к её оси кольцевой газовый поток, создаваемый соплами, охватывающими струю металла. В месте схождения всех струй газового потока происходит разрушение струи расплава в результате отрыва от неё отдельных капель.

Механизм разрушения струи металла очень сложен и полностью ещё не изучен. На размер и форму образующихся частиц влияют мощность и температура газового потока, диаметр струи, температура, поверхностное натяжение и вязкость расплава. Кроме того, большое влияние оказывает конструкция форсуночного устройства. Например, установлено, что размер образующихся частиц уменьшается с повышением скорости истечения газа – энергоносителя из форсунки с расширяющимся соплом или при повышении давления дутья в форсуночных устройствах с сужающимся соплом.

При повышении температуры дутья возрастает кинетическая энергия газового потока, что способствует дроблению струи расплава на мелкие частицы. Наиболее эффективно распыление при температуре газового потока, совпадающей с температурой расплава, так как вязкость и поверхностное натяжение при этом не претерпевают изменений в процессе дробления струи из-за отсутствия переохлаждения расплава. Однако создать такие условия при распылении расплавов, имеющих высокую температуру плавления (1500 – 1700 °С), очень

сложно из-за трудностей нагрева газового дутья и значительного усложнения и удорожания распылительных установок.

На размер частиц, получаемого порошка, влияет и диаметр струи расплава. Увеличение диаметра струи приводит к снижению количества мелких частиц в порошке, что связано с возрастанием массы расплава, поступающего в зону распыления в единицу времени. На практике, для расплавов с температурой плавления до 1000 °С диаметр струи выбирают в пределах 5 – 6 мм, с температурой плавления до 1300 °С – 6 – 8 мм и при более высокой температуре плавления – 8 – 9 мм.

При заливке в металлоприёмник расплав должен иметь температуру на 150 – 200 °С выше температуры его плавления, что обеспечивает стабильное истечение струи, так как понижение температуры расплава в металлоприёмнике приводит к повышению его вязкости и поверхностного натяжения, в результате чего снижается выход мелких фракций порошка. В современных установках распыления металлоприёмники выполняются с обогревом, позволяя поддерживать оптимальную температуру струи расплава.

Распыление струи расплава водой широко применяют в промышленности. Этот процесс отличается от распыления расплавов газом более высокой плотностью воды, что влияет на увеличение импульса и кинетической энергии потока воды. Высокая плотность воды обеспечивает также сохранение высоких скоростей энергоносителя на больших расстояниях от среза сопла, чем в случаях использования газовых потоков. Это позволяет в широких пределах изменять взаимное расположение струй расплава и воды, облегчая конструирование устройств для распыления.

Кроме того, при контакте водяной струи с расплавом неизбежен процесс интенсивного парообразования как вокруг струи расплава, так и вокруг каждой распылённой частицы. По этой причине распыление струи расплава осуществляется фактически не водой, а перегретым сжатым паром, образующимся в зоне контакта поверхностей воды и расплава.

В установках с центробежным распылением струя металла разрушается ударами лопаток вращающегося диска (рисунок 53).

Образующийся порошок вместе с водой, подаваемой под определенным давлением и по специальной кольцевой трубке, создающей из воды форму воронки, внутри которой находится струя жидкого металла, поступает в приёмник. Воронкообразное оформление водяного узла установки позволяет предохранить струю жидкого металла от преждевременного разрушения (грануляции) водой.

Величина частиц порошка зависит от числа ударов лопаток о струю, удельной подачи металла в камеру распыления и вязкости расплава. Изменяя число оборотов крыльчатки, которое может достигать 4000 об/мин, регулируют набор частиц в порошке по размерам.

Грануляция, как способ измельчения жидких металлов, издавна применяется для изготовления свинцовой дроби. При грануляции струю расплава сливают в воду, получая грубые порошки с размером частиц 0,5 – 1,0 мм и выше. Более мелкие фракции можно получать, если применять интенсивное размельчение струи расплава при помощи движущейся конвейерной ленты с последующим охлаждением капель металла в воде.

В любом из рассмотренных вариантов распыления порошок содержит обычно кислород в виде оксидов. Поэтому порошки, полученные распылением, подвергаются восстановительному отжигу, целью которого является не только восстановление оксидов, но улучшение технологических свойств порошка (прессуемость, спекаемость и т.д.).

В настоящее время все шире используются методы бесконтактного распыления с использованием мощных импульсов тока, когда через твердый (в виде проволоки) или жидкий проводник (распыляемый материал) пропускается мощный импульс тока, и проводник мгновенно нагревается и распыляется, или воздействием электромагнитных полей, когда при пропускании электрического тока по струе расплава распыление осуществляется в виде взрыва проволок.

Производство порошков обработкой металлов резанием на практике используются очень редко. Порошки получают при станочной обработке компактных металлов, подбирая такой режим резания, который обеспечивает образование частиц, а не сливной стружки. При этом образующиеся отходы в виде крупной стружки целесообразно использовать для дальнейшего измельчения в шаровых, вихревых и других аппаратах, а мелкую стружку и опилки с величиной частиц порошка около 1 мм можно использовать для изготовления изделий без дополнительного дробления. В некоторых случаях применение этого метода для получения порошка является почти единственным. Прежде всего, это относится к тем металлам, которые очень активны по отношению к кислороду, особенно в состоянии высокой дисперсности. Например, по этому способу получают магниевый порошок.

9.2.2 Физико-химические методы получения порошков

К физико-химическим методам получения порошков относят:

- восстановление оксидов и солей;
- электролиз;
- диссоциация карбониллов;
- гидрометаллургический способ.

Восстановление оксидов и солей является одним из наиболее распространенных и экономичных способов, особенно когда в качестве исходного материала используют руды, отходы металлургического производства (окалина) и другие дешевые виды сырья.

Восстановлением в техническом смысле этого слова, называют процесс получения металла из его химического соединения путем отнятия неметаллической составляющей (кислород, солевой остаток) при помощи вещества, называемого восстановителем. Процесс восстановления является одновременно и процессом окисления. Если исходное химическое соединение (оксид, соль) теряет неметаллическую составляющую или восстанавливается, то восстановитель вступает с ней во взаимодействие или окисляется.

В общем случае реакцию восстановления можно записать в виде



где Me – любой металл, порошок которого нужно получить;

Б – неметаллическая составляющая (кислород, солевой остаток и др.) восстанавливаемого исходного химического соединения;

Х – восстановитель;

ХБ – химическое соединение восстановителя.

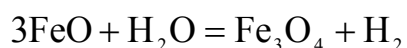
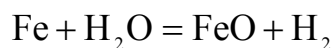
Стрелки означают, что в ходе реакции возможно повторное образование исходного соединения (МеБ) в результате взаимодействия полученного металла (Ме) и соединения восстановителя (ХБ). Для оценки возможности протекания реакции восстановления необходимо сопоставить величины, характеризующие прочность химических связей в соединении металла (МеБ) и образующимся соединении восстановителя (ХБ). Количественной мерой указанных величин служит величина свободной энергии, высвобождающейся при образовании соответствующего химического соединения. Чем больше высвобождается энергии, тем прочнее химическое соединение. Поэтому реакция восстановления возможна лишь в случае, если при образовании соединения восстановителя (ХБ) выделяется энергии больше, чем при образовании соединения металла (МеБ).

Восстановителем может быть только то вещество, которое обладает большим химическим сродством к неметаллической составляющей восстанавливаемого соединения, чем получаемый металл. В порошковой металлургии в качестве восстановителя наиболее распространены:

- водород;
- оксид углерода (СО);
- конвертируемый природный газ;
- диссоциированный аммиак;
- эндотермический газ (эндогаз);
- твердый углерод (кокс, уголь, сажа);
- металлы.

Водород является одним из самых активных газов-восстановителей. В природе в свободном состоянии водород почти не встречается, и поэтому большое значение приобретают рациональные способы его промышленного производства. Практическое значение получили так называемый железо-паровой способ производства водорода и электролиз воды.

В железо-паровом процессе водород получают при обработке раскаленного (около 800 °С) железа водяным паром по реакциям



Получаемый газ содержит до 98% водорода и имеет достаточно высокую стоимость, что ограничивает его применение в порошковой металлургии.

При получении водорода электролизом воды в качестве электролита используются водные растворы щелочей (NaOH, KOH) или кислот (H_2SO_4), так как чистая вода плохо пропускает электрический ток. При пропускании постоянного тока через такие растворы происходит разложение воды на ионы водорода (H^+) и ионы гидроксидов (OH^-) по схеме

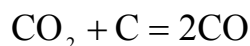
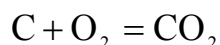


Ионы водорода перемещаются к катоду, где отдают свой заряд, превращаясь в атомы водорода. В результате на катоде выделяется газообразный водород. Ионы гидроксидов отдают свой заряд на аноде, в результате чего на аноде образуется вода и кислород. Получаемый таким способом газ содержит не менее 99,8% водорода.

Применение водорода для целей восстановления сравнительно ограничено из-за высокой его стоимости. Кроме того, необходимо помнить о взрывоопасности водорода и строго соблюдать при работе с ним правила техники безопасности.

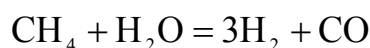
Водородным восстановлением получают порошки вольфрама, молибдена, кобальта, железа, никеля и некоторых других сплавов.

Оксид углерода обычно получают газификацией малосернистого кокса или древесного угля с применением кислородного дутья по реакциям



Образующийся оксид углерода (CO) очищается от пыли, сернистых соединений, угольной кислоты, влаги и после очистки содержит не менее 92% CO. Стоимость получаемого оксида углерода высока, поэтому для производства металлических порошков восстановлением его практически не применяют.

Конверторный природный газ. Природный газ содержит 93 – 98% метана (CH₄). Процесс конверсии заключается во взаимодействии метана с паром при температуре 900 – 1100 °C и в присутствии катализатора по реакции

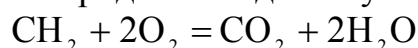


Получаемый в промышленных печах конвертируемый газ содержит 75 – 76% H₂, 22 – 23% CO. Он в 8 – 10 раз дешевле водорода и в зависимости от его качества применяется для восстановления оксидов при производстве железного порошка, порошков среднеуглеродистых и легированных сталей, железоникелевых, железвольфрамовых и других сплавов.

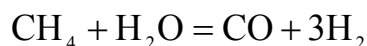
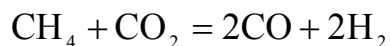
Диссоциированный аммиак является дешевым и хорошим заменителем водорода. Разложение аммиака осуществляют в специальных реакторах (диссоциаторах) при температуре 600 – 650 °C. Диссоциированный аммиак содержит 75% H₂ и 25% N₂ и применяется в качестве восстановителя при производстве порошков кобальта, железа, никеля, вольфрама.

Эндотермический газ получают в результате сжигания природного газа или другого углеводородного газа при существенном недостатке воздуха с подводом тепла извне. Эндотермический газ (эндогаз) в последнее время находит широкое применение в порошковой металлургии, хотя обладает меньшей восстановительной способностью по сравнению с водородом. Это объясняется тем, что он более чем в десять раз дешевле водорода и менее взрывоопасен.

Процесс неполного сжигания природного газа ведут при недостатке воздуха в две стадии. На первой стадии кислород взаимодействует с метаном по реакции



На второй стадии процесса избыточный метан реагирует с образовавшимся CO_2 и H_2O по реакциям



Суммарный тепловой эффект реакций первой и второй стадий отрицательный, в связи с чем для поддержания процесса необходим дополнительный подвод тепла извне.

Эндогаз, получаемый из природного газа, содержит 18 – 20% CO , 38 – 40% H_2 , около 1% CO_2 , остальное N_2 . С применением эндогаза получают порошки железа и среднеуглеродистых сталей.

Твердый углерод при получении порошков восстановлением используется в виде кокса, древесного угля, сажи. Указанные материалы являются сильными восстановителями, так как содержат 93 – 98% углерода. Существенным недостатком этих материалов, используемых в качестве восстановителей, является то, что они содержат нежелательные примеси (сера, зола, влага), переходящие в порошок и ухудшающие его свойства.

Металлы. Процесс восстановления химического соединения металлом называют металлотермическим, основанным на большом сродстве металла-восстановителя к кислороду или другому неметаллическому элементу соединения, чем восстанавливаемый металл. Высоким сродством к кислороду обладают кальций, магний, алюминий, натрий, калий, цирконий и бериллий. На практике для осуществления металлотермических реакций восстановления используют в основном кальций, магний, алюминий, натрий.

К металлам-восстановителям предъявляются требования, чтобы они не образовывали с получаемым металлом, сплавов и других соединений. Избыток восстановителя, а также побочные продукты реакции должны полностью отделяться от восстановленного металла.

Металлотермическим восстановлением получают порошки титана, тантала, ниобия, легированных сталей.

Электролиз. Среди физико-химических методов получения металлических порошков электролитический способ по промышленному распространению занимает второе место после восстановления.

Получение порошков электролизом заключается в разложении водных растворов соединений выделяемого металла или его расплавленных солей при пропускании через них постоянного электрического тока и последующей разрядке соответствующих ионов металла на катоде (рисунок 54).

При электролизе передача электричества в электролите, представляющем собой раствор солей, кислот и оснований, осуществляется движением положительных и отрицательных ионов, образующихся в результате диссоциации молекул указанных химических соединений. Ионы в электролите в отсутствие внешнего электрического поля движутся хаотически. При наложении электрического поля движение ионов становится упорядоченным, и катионы перемещаются к катоду, а анионы – к аноду.

Источник электрического тока является своеобразным двигателем или насосом, перемещающим электроны с одного полюса на другой. В результате такого принудительного перемещения электронов на катоде образуется избыток отрицательно заряженных электронов на катоде образуется избыток отрицательно заряженных электронов и он приобретает отрицательный заряд, а анод, лишившись части электронов, приобретает положительный заряд.

Источником ионов выделяемого металла является анод, состоящий из этого металла, и электролит, содержащий его растворимое соединение. В случае использования нерастворимого анода источником ионов выделяемого металла является только электролит.

Превращение иона металла в атом связано с расходом некоторого количества энергии. Поэтому в первую очередь протекает тот процесс разрядки, который требует меньших затрат энергии. В связи с этим электролиз является и процессом рафинирования, так как не все имеющиеся в электролите катионы при данных условиях могут выделиться на катоде. В этом случае метод электролиза позволяет получать порошки высокой чистоты, допускающий возможность использования даже загрязненных исходных материалов.

В зависимости от условий электролиза на катоде можно получать твердые хрупкие осадки в виде плотных слоёв, губчатые мягкие осадки и осадки рыхлые. Твёрдые и губчатые осадки для получения порошка измельчают, а рыхлые используют как готовый порошок. Основными факторами, влияющими на структуру катодного осадка является:

- концентрация ионов выделяемого металла;
- температура электролита;
- плотность тока.

Концентрация ионов выделяемого металла влияет на количество и качество катодного осадка. При электролизе выделение металла на катоде начинается не по всей его поверхности, а в отдельных местах, в первичных центрах кристаллизации. Повышение концентрации ионов выделяемого металла создаёт ускоренное питание этих центров, в результате чего формируется плотный осадок. Понижение концентрации ионов металла в электролите создаёт условия для образования рыхлого осадка. Однако при слишком малой концентрации в процесс электропереноса будут вовлекаться и другие ионы, что снизит количество катодного осадка.

Температура электролита. При повышении температуры увеличивается подвижность ионов ускоряется их перенос, сохраняется повышенная концентрация катионов у катода. В то же время повышается интенсивность химического взаимодействия выделяемого металла с электролитом, что приводит к снижению количества осадка металла на катоде. Кроме того, возрастает летучесть электролита, ухудшающая условия труда. Практически электролиз водных растворов ведут при температуре электролита 40 – 60 °С, а электролиз расплавов – при температуре ниже температуры плавления выделяемого металла, обеспечивая минимальное протекание побочных процессов.

Плотность тока представляет собой силу тока, проходящего через 1 м² электрода. Она связывает силу тока, являющегося главным фактором,

характеризующим её производительность, с суммарной рабочей площадью катодов или анодов в ванне:

$$\Pi = \frac{J}{S},$$

где Π – плотность тока, A/m^2 ;

J – сила тока, A ;

S – суммарная рабочая площадь катодов или анодов, m^2 .

Катодная и анодная плотности тока в ванне не совпадают, так как суммарные поверхности катодов и анодов всегда различаются между собой в силу ряда причин. При большой плотности тока на единице площади катода разряжаются больше ионов и таким образом создаются много первичных центров кристаллизации. В связи с малой скоростью роста кристаллов образуются мелкие, дисперсные осадки. Однако высокая плотность тока приводит к выделению на катоде побочных элементов и снижает количество осадка выделяемого металла. Кроме того, с повышением катодной плотности тока растёт и анодная плотность тока, в результате чего на аноде начинается разрядка побочных ионов, приводящая к ухудшению технико-экономических показателей. Поэтому плотность тока должна быть максимально допустимой и не превышать оптимальное значение.

Изменение плотности тока осуществляется за счет изменения силы тока на ванне или изменением числа катодов (катодной поверхности) при постоянной силе тока.

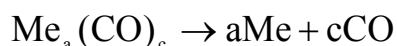
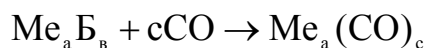
На электролиз и свойства катодного осадка влияют и другие факторы. В частности, расстояние между электродами, длительность наращивания порошка, кислотность электролита, наличие в нем посторонних ионов, скорость циркуляции электролита, форма и состояние поверхности электродов и другие факторы.

Методом электролиза можно получать порошки всех металлов. В настоящее время электролизом получают порошки меди, железа, серебра, цинка, никеля, кадмия, олова, сурьмы, а также их сплавов.

Электролитический метод производства порошков характеризуется невысокой производительностью и довольно высокой себестоимостью получаемого порошка. Однако чистота и высокие технологические свойства электролитических порошков в значительной степени компенсируют недостатки метода.

Диссоциация карбониллов. Карбонилы представляют собой химические соединения металлов с оксидом углерода, которые можно выразить общей формулой $Me_a(CO)_c$. В основе карбонильного метода лежит способность некоторых металлов под воздействием оксида углерода (CO) образовывать комплексные соединения, называемые карбонилами, которые при определённых условиях могут диссоциировать с образованием порошков. Общим требованием к таким соединениям при получении порошков является их легколетучесть и невысокие температуры образования и термического разложения. Основные свойства некоторых карбониллов приведены в таблице 4.

Карбонильный процесс получения порошков проходит в две стадии по реакциям:



На первой стадии исходное сырьё (Me_aB_b), содержащее металл (Me) в соединении с балластным веществом (B_b) взаимодействует с оксидом углерода (CO), образуя промежуточный продукт – карбонил $[\text{Me}_a(\text{CO})_c]$, который отделяется от балластной примеси благодаря высокой летучести и собирается в чистом виде.

Во второй стадии промежуточный продукт (карбонил) при нагреве диссоциирует на металл и оксид углерода, который обычно возвращают на первую стадию процесса.

Первую стадию карбонильного процесса называют синтезом карбонила металла, а вторую – термическим разложением карбонила.

При синтезе карбонила на поверхности исходного материала, который может быть металлоломом, отходами металлообработки, окисленными рудами и др., адсорбируются газообразные молекулы оксида углерода (CO), вступающие затем в химическое взаимодействие с металлической составляющей сырья. Образующееся карбонильное соединение вначале остаётся на поверхности металла, удерживаемое силами сцепления, а затем удаляется с неё в виде газа. Реакция образования карбонила идёт везде, где оксид углерода соприкасается с поверхностью металла в исходном сырье, а именно снаружи твердого тела, в его трещинах и порах. На образование карбонила оказывают влияние температурные условия, а также присутствие веществ, тормозящих или ускоряющих реакцию.

Таблица 4 – Основные свойства некоторых карбониллов.

Карбонил	Цвет и состояние в нормальных условиях	Температура плавления, °C	Плотность г/см ³	Продукты разложения карбониллов
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	Желтая жидкость	– 19,5	1,453 (при 20 °C)	Выше 130 °C) Fe и CO
$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	Золотистые, желтые или оранжевые кристаллы	–	2,085 (при 18,5 °C)	При 100 °C Fe и CO
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	Темно-зеленые кристаллы	–	1,996 (при 18 °C)	При 150 °C Fe и CO
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	Бесцветная жидкость	– 19	1,31 (при 20 °C)	При 0 °C в вакууме и выше 50 °C при избыточном давлении 1 ат. Ni и

				СО
$\text{Co}(\text{CO})_4$	Оранжевые кристаллы	51	1,78	Выше 60 °С Со и СО
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	Бесцветные кристаллы	Возгоняется	1,77	При 200 °С или освещении Сг и СО
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	Бесцветное твердое вещество	Возгоняется	1,96	Мо и СО
$\text{W}(\text{CO})_6$	То же	127	—	W и СО

Термическая диссоциация карбонила на металл и оксид углерода обычно проходит при относительно невысокой температуре. Сначала появляются атомы металла и газообразные молекулы оксида углерода. Порошковые частицы формируются в результате кристаллизации парообразного металла. Сначала образуются зародыши, а затем из них вырастают крупинки порошка различной формы.

На скорость образования зародышей и на скорость формирования металлических кристаллов влияют степень разряжения в аппарате, концентрация паров металла и главным образом температура. При относительно низкой температуре образуется значительно больше зародышей, чем при повышенной. Увеличение концентрации пара металла и снижение вакуума в аппарате благоприятствует образованию зародышей.

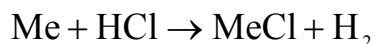
Условия развития зародышей отличны от условий их образования. Скорость роста кристаллов также зависит от температуры процесса и от концентрации паров металла. Однако глубина вакуума влияет на форму и размер частиц металла. В условиях глубокого вакуума образуются очень мелкие частицы с правильно сформированными гранями. В умеренном вакууме образуется смесь правильных кристаллов самых различных размеров, а в неглубоком вакууме появляются дендриты.

В промышленных масштабах карбонильным методом производят порошки никеля, железа, кобальта, хрома, молибдена, вольфрама и некоторых других металлов. Метод позволяет получать и полиметаллические порошки, например железоникелевые, железомолибденовые, железокобальтовые, железоникельмолибденовые. В этом случае термическому разложению подвергают смесь карбониллов соответствующих металлов. Сами карбонилы при этом готовят отдельно. Сплавы можно получать и в том случае, если в аппарат разложения вместе с парами карбонила вводить порошок другого металла. Карбонил разлагается на поверхности порошковых частиц и образуется сплав.

Гидрометаллургический способ. Метод является одним из способов хлорной металлургии, в которой используются активные свойства хлора и хлоридов для получения редких металлов и веществ в высокочистом состоянии, когда другие известные методы не могут быть применены. Метод может быть использован и для получения легированного порошка из комплексных руд, содержащих никель, хром, ванадий и другие легирующие элементы, и

перерабатываемые в настоящее время с большими потерями указанных элементов.

Сущность способа заключается в том, что металлосодержащий материал подвергается процессу восстановления. Полученный продукт обрабатывается соляной кислотой, в результате чего металл переходит в раствор образуя хлориды по схеме:



Нерастворимые компоненты (пустая порода, зола и др.) остаются в осадке. Раствор отделяют от осадка фильтрацией, упаривают до концентрации насыщения и подвергают кристаллизации. Полученные кристаллы хлоридов восстанавливают водородом.

Применительно к комплексным рудам в раствор переходят железо, никель, хром, ванадий, марганец. Нерастворимый осадок имеет самостоятельную ценность, так как после перевода в раствор железа и некоторых легирующих элементов он обогащается другими компонентами.

В термодинамическом отношении, характеризующем возможность получения легированного железа из руд хлоридным методом, представляют интерес три основные операции:

- восстановительный обжиг руды;
- растворение обожженной руды в соляной кислоте;
- восстановление хлоридов.

Расчеты показывают, что при восстановительном обжиге в интервале температур 700 – 1000 °С возможно восстановление оксидов железа и никеля. Оксиды остальных металлов в указанном температурном интервале не восстанавливаются. Однако, в присутствии железа возможно восстановление оксидов хрома и марганца, сопровождающегося образованием твердого раствора (Fe – Me), снижающим сродство восстанавливаемого металла к кислороду.

На рисунках 55 и 56 приведено изменение составов равновесных газовых фаз от температуры и концентрации металла в железе при восстановлении оксидов хрома и марганца.

Из приведённых зависимостей следует, что в присутствии железа равновесный состав газа беднее водородом и оксидом углерода. И образование раствора хрома и марганца в железе существенно облегчает процесс восстановления оксидов хрома и марганца и сдвигает его в область более низких температур.

Следовательно, при восстановительном обжиге комплексных руд возможно восстановление железа, никеля, хрома, марганца и при растворении обожженной руды в соляной кислоте они перейдут в раствор, образуя хлориды. Оксиды остальных элементов, входящих в состав руд, в этих условиях не восстанавливаются и перейдут в нерастворимый остаток.

На рисунке 57 представлено изменение равновесного состава газовой фазы от температуры при восстановлении кристаллов хлоридов водородом, из которого следует, что в диапазоне температур 400 – 900 °С возможно восстановление хлоридов железа и никеля. Хлориды марганца и хрома при указанных температурах не восстанавливаются. Однако, восстановление их в присутствии

металлического железа возможно при температурах 600 – 700 °С с образованием твердого раствора хрома и марганца в железе.

Таким образом термодинамические расчеты показывают на возможность осуществления основных операций хлоридного метода получения легированного железа из комбинированных руд. При обжиге возможно восстановление оксидов железа, никеля при температурах 700 – 1000 °С, а более прочных оксидов хрома и марганца – при 900 – 1000 °С в присутствии металлического железа с образованием твердых растворов этих элементов в железе. При растворении руды в соляной кислоте основные элементы переходят в раствор, образуя хлориды, восстановление которых возможно при температурах 600 – 700 °С.

Технологический процесс получения легированного железа из комплексных руд хлоридным методом представлен на рисунке 58. Усредненная на рудном дворе руда поступает в дробильное отделение. Сюда же подается твердый восстановитель. В процессе размола происходит равномерное перемешивание руды и восстановителя. Приготовленная шихта направляется на восстановительный обжиг. Для ускорения процесса обжиг проводится с использованием газообразного восстановителя. Подвергнутая восстановительному обжигу руда направляется в реакторы растворения, заполненные соляной кислотой.

Начальная стадия растворения происходит бурно, сопровождается интенсивным выделением водорода, который, пройдя системы осушки и очистки, подается на восстановление хлоридов. По мере снижения концентрации соляной кислоты и сокращения поверхности твердой фазы скорость реакции растворения падает. Для ускорения процесса растворения на конечном этапе реакционный объем обогревается паром, подаваемым в паровые рубашки реакторов.

Полученная в результате растворения пульпа, содержащая частицы нерастворимого остатка, подается на фильтрацию, где раствор отделяется от нерастворимого остатка. Отфильтрованный раствор поступает на выпаривание и кристаллизацию.

Кристаллы хлоридов направляются на восстановление, которое осуществляется с помощью водорода. Образующийся в ходе восстановления хлористый водород поступает на регенерацию соляной кислоты.

К числу основных достоинств гидрометаллургического способа следует отнести высокую чистоту порошка и почти полная регенерация водорода и соляной кислоты, образующихся на стадиях растворения металлосодержащего сырья и восстановления хлоридов. Кроме того, нерастворимый осадок имеет свою самостоятельную ценность, так как после перевода в раствор получаемого металла он обогащается другими ценными компонентами.

Для случая использования легированного металлосодержащего сырья можно регулировать состав получаемого порошка путем селективного восстановления сложных хлоридов.

9.3 Прессование металлических порошков

Прессование металлических порошков представляет собой технологическую операцию, в результате которой под действием приложенного усилия из

бесформенного сыпучего порошка получается прочное тело – прессовка по форме и размерам близкая форме и размерам готового изделия.

Сложность явлений, сопровождающих уплотнение порошка и многообразие требований к свойствам готовых изделий вызывают необходимость проведения специальных операций по подготовке порошка к формованию.

Основными операциями при подготовке порошков к прессованию являются:

- отжиг;
- классификация (рассев);
- смешивание.

Отжиг. Этот вид обработки порошков применяют с целью повышения их пластичности, улучшения прессуемости и формуемости. При отжиге снимается наклеп, происходит восстановление оксидов, оставшихся при получении порошка или образовавшихся в результате окисления металла при хранении порошка.

Чаще всего отжигу подвергают порошки, полученные механическим измельчением твердых материалов. Такие порошки содержат значительные количества оксидов, растворенных газов и наиболее наклепаны.

Нагрев осуществляют в защитной среде (восстановительной, инертной или вакуум) при температуре порядка 0,4 – 0,6 температуры плавления металла в проходных или других печах, идентичных используемым при восстановлении и спекании. Для более тщательной очистки порошков от различных примесей часто используют атмосферы с галогенсодержащими добавками. Так, отжиг железного порошка в атмосфере смеси водорода с хлористым водородом приводят к получению порошков, более чистых по кремнию и марганцу, так как наличие хлористого водорода способствует образованию легко испаряющихся хлоридов кремния и марганца.

Классификация. Под классификацией понимают разделение порошков по величине частиц на фракции, используемые затем либо непосредственно для формования, либо для составления смеси, содержащей требуемый процент частиц нужного размера.

Классификация порошков осуществляется обычно в аппаратах, применяемых в химическом производстве и обогательном деле. В практике порошковой металлургии чаще всего применяют ситовую классификацию порошков. Для этого используют различные типы сит, основными из которых являются помещаемые в кожух с вытяжной вентиляцией механические сита с электромагнитным или рычажным вибраторами. Сетки изготавливают из бронзовой или латунной проволоки, шелка или капрона с размером ячеек, аналогичным тем, которые применяются в ситовом анализе.

Часто для классификации порошков применяют многодечные механические вибросита, в которых движение сетчатых дек осуществляется от электродвигателя через клиноременную передачу.

При затруднении свободного просева порошка используют протирочные ситовые устройства, в которых специальное приспособление с небольшим усилием давит на порошок, способствуя его прохождению через сетку.

Классификация порошков с размером частиц менее 40 – 50 мкм осуществляют с помощью воздушных сепараторов, обеспечивающих

высаживание твердых частиц из несущего газового потока под действием на них силы тяжести.

В воздушном сепараторе разделяемый материал в потоке газа поступает в кольцевое пространство, скорость потока в котором снижается в несколько раз, и крупные частицы под действием силы тяжести выпадают и удаляются через патрубок. Воздушный поток далее проходит через тангенциально установленные лопасти, приобретая вращательное движение. Более крупные частицы под действием центробежных сил отбрасываются на стенки корпуса сепаратора, опускаются по ним и выводятся через другой патрубок. Мелкие частицы с газовым потоком поступают в циклон, где происходит их выделение.

Очень эффективными аппаратами для разделения порошков являются циклоны-сепараторы. В корпус циклона по касательной к окружности вводят газовый поток, содержащий твердые частицы, который приобретает вращательное движение. На каждую частицу действуют сила тяжести, увлекающая её вниз, центробежная сила, выталкивающая частицу в радиальном направлении и сила давления потока, заставляющая частицу двигаться по окружности. В итоге частицы движутся по спирали и, достигнув стенки корпуса, перемещаются по конусу к выпускному штуцеру. Мелкие частицы выносятся из циклона и могут быть выделены в следующем циклоне. Работа воздушных сепараторов регулируется изменением скорости газового потока. Производительность циклонов-сепараторов очень высока, а конструкция достаточно проста.

Смешивание порошков. Смешивание является одной из важных операций при изготовлении материалов и изделий из порошков. Оно заключается в приготовлении однородной механической смеси из порошков различного химического и гранулометрического состава. Задачи смешивания – превращение совокупности частиц твердых компонентов в макрооднородную смесь.

Результат смешивания определяется формой и величиной частиц, числом смешиваемых компонентов и соотношением их количеств, коэффициентом трения между частицами, способностью частиц к слипанию и другими факторами.

Наиболее распространенным является механическое смешивание компонентов в шаровых мельницах, аналогичных применяемым при размолу, и смесителях различных типов. При смешивании в шаровой мельнице смешивание сопровождается одновременным измельчением компонентов. Если измельчение при смешивании нежелательно, используют смесители различных типов. Это могут быть барабанные, в том числе так называемые «пьяные бочки», применение которых в настоящее время ограничено из-за их недостаточной эффективности, шнековые, лопастные, центробежные, планетарные, конусные и установки непрерывного действия. Широкое применение нашли двухконусные смесители, схема и принцип действия которых представлен на рисунке 59.

Смешивание в лопастных или шнековых смесителях проводят при приготовлении пастообразных смесей. Такие смесители эффективны при добавке к порошку различных веществ, улучшающих процесс прессования, например раствора каучука в бензине, парафина или его раствора в бензине.

Для улучшения смешивания разнородных компонентов используют планетарные смесители которые представляют собой емкость, совершающую вращение в трех измерениях, создавая вихревое кружение находящихся в ней

компонентов. Качально-трясущееся движение сосуда приводит к чередованию ускорения и замедления в процессе перемешивания частиц, что способствует быстрому и качественному перемешиванию разнородных материалов.

Смешивание порошков может осуществляться в газовой (воздух, инертный газ) или в жидкой (вода, спирт, бензин и др.) средах. В жидкой среде смешивание происходит значительно интенсивнее, чем в газовой. Это объясняется тем, что ввод жидкости в смесь способствует созданию повышенного давления в тонких щелях частиц за счет действия капиллярных сил и распространению трещин в частицах, что приводит к доизмельчению компонентов. Однако, следует иметь в виду, что применение так называемого мокрого смешивания не всегда экономически выгодно. Например, использование воды в качестве жидкой среды вызывает необходимость применения сушки в защитной атмосфере или проведения дополнительного восстановительного обжига из-за возможности окисления металлических порошков. Это ведет к усложнению технологии и повышает себестоимость продукции.

При смешивании компонентов с резко различающимися плотностями используют особые приемы. Например, применяют отдельную загрузку компонентов по частям, перемешивая сначала более легкие с более тяжелым компонентом, а затем к такой смеси добавляют остальные компоненты. В некоторых случаях хорошие результаты достигаются при перемешивании разноплотных компонентов в вакууме. В этом случае поведение компонентов не зависит от их плотности и частицы внутри смесителя движутся с одинаковыми скоростями, что обеспечивает высокую равномерность объемного распределения компонентов в смеси.

В случае плохих технологических характеристик смеси (низкая текучесть, прессуемость) её подвергают грануляции, под которой понимают операцию образования устойчивых комочков сферической формы, состоящих из сравнительно большого числа частиц.

Для улучшения прессуемости и грануляции порошков при смешивании в смеситель вводят пластифицирующие добавки (растворы в органических жидкостях парафина, воска, каучука и др.), которые обволакивают частицы и при прессовании создают дополнительную прочность прессовок, облегчая их трение между стенками пресс-формы и самими частицами. Кроме присадок, улучшающих процесс прессования, в смесь могут вводиться добавки, формирующие те или иные свойства прессовок. Например, поризаторы, обеспечивающие высокую пористость изделий.

Результаты смешивания контролируют либо по физико-технологическим свойствам шихты, определяя гранулометрический состав, насыпную массу, текучесть, прессуемость, либо химическим анализом проб. На практике обычно контролируют часть технологических характеристик смеси и проводят химический анализ проб из неё.

9.3.1 Общие закономерности процесса прессования

Прессование представляет собой формирование металлического порошка путём приложения давления к порошку, находящемуся в закрытой форме или оболочке. Основные закономерности процесса прессования рассмотрены на

примере формования простейшей заготовки в стальной прессформе. (рисунок 60). При формовании в собранную и установленную на плиту пресса прессформу засыпается порция порошковой смеси и устанавливается пуансон, через который от пресса на порошковую смесь передается соответствующее давление и под действием усилия начальный объем сыпучей порошковой смеси уменьшается, происходит деформирование её и формируется брикет, называемый прессовкой, заданной формы и размеров. После выдержки при заданном давлении нагрузка снимается и спрессованная заготовка выталкивается из пресс-формы. Прессование в закрытых пресс-формах может быть односторонним, когда усилие прессования прикладывается к одной из торцовых поверхностей будущей прессовки или двухсторонним – при приложении усилия прессования с двух сторон.

Изменение объема порошковой массы происходит в результате смещения и деформации отдельных частиц и связано с заполнением пустот, образовавшихся при свободной насыпке порошка, при которой частицы в полости пресс-формы располагаются хаотически, образуя так называемые мостики или арки.

Для пластичных металлов деформация вначале ограничена приконтактными участками малой площади, а затем распространяется в глубь частиц. В случае хрупких материалов деформация проявляется в разрушении и дроблении выступов на поверхности частиц.

При прессовании увеличение плотности прессуемого порошка происходит неравномерно. Кривая процесса уплотнения порошка имеет несколько характерных участков (рисунок 61). На первом этапе прессования наибольшее повышение усилия прессования вызывает значительное увеличение плотности прессуемого порошка. При дальнейшем повышении усилия прессования значительного увеличения плотности заготовки не происходит. Это объясняется тем, что в начальной стадии прессования плотность засыпанного порошка равна его насыпной массе, и при приложении даже незначительного усилия прессования приводит к резкому повышению плотности (рисунок 61, участок 1). По мере увеличения плотности и усилия прессования происходит разрушение мостиков и арок, проникновение частиц в поры, перемещение неблагоприятно расположенных частиц в более благоприятные места (рисунок 61, участок 2). Большая часть усилия прессования на этом участке затрачивается на преодоление трения частиц порошка о стенки пресс-формы.

По мере увеличения усилия прессования происходит качественное и количественное изменение границ между частицами. За счет трения между частицами при их смещении относительно друг друга контактные поверхности несколько сглаживаются, окисные пленки снимаются, контакты между частицами в этих местах из неметаллических переходят в металлические. Сближение частиц, а также качественное изменение контактных поверхностей приводит к появлению сил межатомного взаимодействия, в результате чего сопротивляемость порошка внешнему воздействию увеличиваются и повышение плотности прессовок затормаживается.

Прессование при очень больших усилиях вызывает хрупкое разрушение частиц порошков из твердых материалов и пластическую деформацию частиц из мягких металлов (рисунок 61, участок 3). Работа прессования на этом этапе в основном затрачивается на деформацию и разрушение частиц. Нарастание

уплотнения прессовок с увеличением давления происходит медленно и постепенно прекращается.

При прессовании различных материалов величина давления, необходимого для достижения определенной плотности прессовок, будет различной. Чем пластичнее материал порошка, тем при более низких давлениях начинается уплотнение порошков за счет деформации частиц.

В реальных условиях в процессе прессования происходит наложение указанных стадий уплотнения, протекающих практически одновременно. Так, деформация некоторых частиц начинается уже при малых давлениях и в то же время движение отдельных частиц имеет место при значительных нагрузках.

Перемещение частиц порошка, происходящее при прессовании, приводит к возникновению давления на стенки пресс-формы называемом **боковым**. Оно значительно меньше приложенного к порошку давления из-за трения между частицами и других факторов, затрудняющих смещение частиц. Между боковым давлением и давлением прессования существует прямая пропорциональная зависимость. Показатель, соответствующий их отношению, называется **коэффициентом бокового давления**, величина которого может составлять 25 – 40%. Величина его зависит от плотности прессовки, а также физических характеристик порошка (пластичность, дисперсность и форма зерен). Боковое давление изменяется по высоте прессуемых брикетов из-за сил трения, возникающих между движущимися частицами порошка и стенками пресс-формы. Это явление называется **внешним трением**. Часть давления прессования тратится на его преодоление, происходит уменьшение усилия прессования по высоте брикета. Следовательно, уменьшается и боковое давление. Потери усилия прессования на внешнее трение зависят от коэффициента трения в паре материал порошка – материал пресс-формы, качества обработки стенок пресс-формы, наличия смазки, высоты засыпки порошка и размера поперечного сечения пресс-формы. С наличием внешнего трения связано неравномерное распределение плотности в объеме прессовки. Плотность падает по высоте брикета в направлении прессования по мере уменьшения усилия из-за потерь на преодоление внешнего трения.

Одним из способов уменьшения внешнего трения и повышения плотности брикета является применение смазки при прессовании. Используемые смазки могут быть активными и инертными.

Активные смазки изменяют физико-механические свойства порошковых частиц, понижают прочность поверхностных слоев частиц, что облегчает их деформирование и способствует уплотнению. Инертные смазки не оказывают какого-либо воздействия на материал порошка, но способствуют уменьшению сил трения.

В качестве смазок чаще всего используют стеариновую кислоту и её соли, парафин, олеиновую кислоту, глицерин, камфору и другие вещества.

После прессования для удаления брикета из прессформ необходимо приложить некоторое усилие, которое называется **давлением выталкивания**. Оно пропорционально давлению прессования и упругих свойств материала порошка. Возникновение его связано с самопроизвольным увеличением размеров прессовки при снятии с неё давления в результате действия внутренних напряжений, возникающих в процессе уплотнения порошка. Это явление носит название

упругого последствия и имеет место и после выпрессовки брикета из прессформ даже в течение некоторого времени.

Величина упругого последствия зависит от дисперсности порошка, формы и состояния поверхности частиц, механических свойств материала, давления прессования, смазки, упругих свойств пресс-формы и других факторов.

В направлении прессования упругое последствие всегда больше, чем в поперечном направлении, так как усилие прессования всегда больше бокового давления.

Упругое последствие у брикетов из порошков хрупких и твердых металлов больше, чем у брикетов из мягких и пластичных порошков. Это объясняется тем, что при одном и том же давлении прессования прочность прессовки из более твердых материалов меньше и роль упругой деформации для них возрастает по сравнению с пластической.

9.3.2 Основные способы прессования

Разработанные способы прессования порошков позволяют получать продукцию, начиная от готовых изделий и кончая заготовками любой формы и размеров.

Основными способами формования изделий из металлических порошков являются:

- прессование в пресс-формах;
- изостатическое прессование;
- прокатка порошков;
- мундштучное прессование;
- шликерное формование;
- динамическое прессование.

Прессование в пресс-формах наиболее распространено в связи с тем, что оно обеспечивает получение деталей, которые практически не подвергаются механической обработке.

Прессование в пресс-формах может быть односторонним и двухсторонним. Одностороннее прессование применяется при изготовлении изделий простой конфигурации, у которых отношение длины или высоты к диаметру или толщине не превышает 3.

Размеры прессуемого изделия в направлении, перпендикулярном направлению прессования, определяются размерами полости пресс-формы и являются для данной пресс-формы стабильными. Размер в направлении прессования (по высоте) может меняться при каждом очередном прессовании.

Получение изделия заданной высоты можно обеспечить либо прессованием с использованием ограничителей высоты (так называемое прессование до упора), когда ход плунжера пресса ограничивается специальными ограничителями, либо путем контроля давления прессования по индикатору или манометру. Прессование до упора обеспечивает высокую производительность и получение изделий с размерами, которые зависят от колебаний характеристик порошка вследствие влияния последних на упругое последствие. Метод прессования по

давлению основывается на наличии точного соответствия между приложенным давлением и плотностью спрессованного брикета для каждого сорта порошка.

Операция прессования из-за специфических особенностей накладывает ограничения на форму и размеры прессуемых изделий. Например, невозможно получить изделия с боковыми впадинами, которые приходится изготавливать дополнительной механической обработкой. Отверстия, перпендикулярные направлению прессования, необходимо высверливать после операций прессования и спекания.

Наиболее распространенными видами брака спрессованных брикетов являются расслойные трещины (расслой) и осыпание граней. Причинами расслоя являются неправильный режим прессования (высокое давление прессования при использовании непластичных порошков с большим упругим последствием), неправильная конструкция пресс-формы и плохо обработанные стенки её, неравномерная засыпка шихты в полость матрицы и другие факторы.

При горячем прессовании используются графитовые пресс-формы или пресс-формы из жаропрочных сталей. В этом случае процесс прессования обычно совмещается со спеканием, так как применяемые температуры горячего прессования составляют 0,5 – 0,8 от $T_{пл.}$ основного компонента смеси.

Изостатическое прессование. Изостатическим называют прессование в эластичной оболочке под действием всестороннего сжатия. Если сжимающее усилие создается жидкостью, прессование называют гидростатическим, а если газом – газостатическим.

При гидростатическом прессовании порошок засыпается в резиновую оболочку, помещают её в рабочую камеру гидростата, в которой создают требуемое давление жидкостью (рисунок 62) с помощью насоса высокого давления.

В качестве жидкости может использоваться масло, вода, глицерин. При этом виде прессования почти отсутствует трение частиц порошка о стенки оболочки, так как те из них, которые прилегают к оболочке, перемещаются вместе с ней. Равенство и равномерность сжимающих усилий во всех направлениях приводит к тому, что боковое давление равно единице. Плотность различных участков получаемой прессовки практически одинаково.

Порошок, находящийся в оболочке, до приложения к нему давления подвергают вибрации для обеспечения равномерной плотности засыпки и дегазации, так как воздух, имеющийся в порах засыпки, будет препятствовать уплотнению.

Гидростатическим прессованием получают цилиндры, трубы, шары и другие изделия.

К недостаткам гидростатического прессования следует отнести трудности получения брикетов размерами близкими к заданным и необходимость применения механической обработки при изготовлении изделий точных форм и размеров, а также низкую производительность процесса.

Газостатическое прессование пока не получило широкого распространения из-за сложности конструкций прессующих устройств. Оно может проводиться при комнатной температуре или при повышенных температурах. Прессование при высоких температурах совмещается с процессом спекания и позволяет получать

изделия практически любых материалов с относительной плотностью, близкой к теоретической.

Прокатка порошков. Прокатка металлических порошков представляет собой формование в прокатном стане. Сущность метода прокатки заключается в подаче порошка в зазор между двумя вращающимися навстречу один другому валками (рисунок 63).

Силами внешнего трения порошок увлекается в зазор и уплотняется в изделие достаточной прочности, обеспечивающей транспортировку его на спекание. Поступление порошка в валки может быть свободным, когда он поступает в очаг деформации под действием собственной массы, и под давлением, когда порошок в валки подаётся принудительно, с помощью специальных устройств. Например, подача порошка в валки с помощью шнекового устройства, когда давление подпора порошка в очаге деформации создается за счет разности производительности шнека и пропускной способности валков.

Толщина и плотность заготовки зависят от химического и гранулометрического состава порошка, формы его частиц, давления порошка на валки, состояния поверхности валков и других факторов. При прокатке каждая частица в зависимости от усилия прессования и формы частиц будет иметь разную степень деформации и различную плотность. Частицы шаровой формы будут меньше деформироваться, чем частицы дендритной или игольчатой формы и заготовка из этих частиц будет иметь меньшую плотность. Кроме того, заготовка из частиц с сильно развитой поверхностью обладает повышенной плотностью.

Процесс прокатки порошка от начала поступления его в валки и до выхода из валков делится на три периода. В первый период, который называется **начальным неустановившемся**, заготовка имеет переменные толщину и плотность, так как плотность порошка, заполняющего зону деформации, изменяется по высоте. При вращении валков в зазор между ними увлекаются деформируемые частицы порошка, которые вызывают расклинивающее действие, а в очаг деформации поступают новые порции порошка. Когда процесс вовлечения и прессования порошка уравнивается сопротивлением стана упругим деформациям, наступает второй период, называемый **установившимся** периодом прокатки, в котором выходящая из валков заготовка имеет постоянную плотность. В третьем периоде, называемым **нестационарным**, происходят обратные явления в связи с разгрузкой валков стана.

В начальном и конечном периодах параллельно с изменением плотности изменяется давление порошка на валки и в результате упругой деформации стана изменяется толщина заготовки. В связи с этим при прокатке порошков стремятся к максимальному сокращению длительности этих периодов, а концевые участки заготовок подлежат обрезке, так как они обычно неоднородны по плотности.

Порошок можно прокатывать в холодном или горячем состоянии. Прокатка при комнатной температуре наиболее проста, но менее эффективна, чем прокатка подогретого порошка.

Заготовки после прокатки обычно спекают в печах непрерывного действия в защитной атмосфере.

В некоторых случаях после спекания применяют ещё одну или несколько повторных уплотняющих прокаток и спеканий, обеспечивающих получение заготовки с заданными свойствами. При одновременной прокатке нескольких порошков, различающихся по свойствам металлов, или порошка и листового металла получают многослойный прокат.

Прокатка металлических порошков применяется для получения заготовок конструкционных, электротехнических, фрикционных и антифрикционных изделий (лента, листы, проволока и др.), а также в производстве фильтров и других пористых изделий для очистки разных сред.

Мундштучное прессование. Мундштучным прессованием называют формование заготовок путем продавливания смеси порошка с пластификатором через отверстие в матрице (рисунок 64).

При мундштучном прессовании можно продавливать через мундштук либо смесь порошка со связкой, либо предварительно спрессованную заготовку, которую перед продавливанием подогревают.

В качестве пластификатора применяют парафин, поливиниловый спирт, крахмал, бакелит.

Мундштучное прессование эффективно при производстве прутков, труб, уголков и других больших по длине изделий из плохо прессуемых материалов, в том числе тугоплавких металлов и соединений, твердых сплавов и других.

Шликерное формование является способом изготовления изделий путём заливки шликера, представляющего собой однородную концентрированную взвесь порошка в жидкости, в пористую форму с последующей сушкой. При этом процесс формования совершается без приложения внешнего давления. Иногда этот процесс формования называют шликерным литьём.

Для приготовления шликера используют очень мелкие порошки, взвесь которых в жидкости (растворы на основе воды и спирта) однородна и устойчива в течение длительного времени. Шликер содержит некоторое количество добавок (кислоты, щелочи, различные соли), препятствующих скапливанию частиц и улучшающих смачивание частиц порошка и стенок формы жидкостью.

Форму для шликерного формования изготавливают из гипса, пористой керамики, нержавеющей стали и других подобных материалов.

Заготовку получают путем заливки шликера во влагопоглощающую форму, жидкость из которой удаляется через поры. Механизм формования заключается в направленном осаждении твердых частиц на стенках формы под действием направленных потоков жидкости. Потоки возникают в результате впитывания жидкости в поры формы под влиянием разрежения или под воздействием центробежных сил при центробежном шликерном формовании.

Скорость наращивания твердого слоя зависит от скорости удаления жидкости, размера частиц, соотношения между твердой и жидкой фазами в шликере, температуры, количества добавок. Связь между частицами обусловлена в основном механическим зацеплением.

Полученная заготовка извлекается из формы и подвергается сушке и спеканию. Для облегчения удаления заготовки внутреннюю поверхность формы покрывают тонким слоем специального вещества (мыло, графит, бумага, тальк), препятствующего схватыванию с формируемым материалом.

Изделия, полученные шликерным формованием, вследствие большой исходной пористости, которая может достигать 60%, при спекании дают значительную усадку. Однако плотность изделий после спекания получается достаточно большой и равномерной по объёму.

Методом шликерного формования изготавливают изделия сложных форм (трубы, тигли, турбинные лопатки и др.), которые трудно получить традиционными методами прессования, особенно в случае уплотнения хрупких порошкообразных материалов.

Динамическое формование представляет собой процесс прессования с использованием импульсных нагрузок или вибрации. Отличительной чертой такого формования является высокая скорость приложения нагрузки к уплотняемому порошку. В связи с этим его часто называют высокоскоростным.

В качестве источника энергии используют энергию взрыва заряда взрывчатого вещества, ударную волну высокой интенсивности, возникающую при разряде аккумулированной электрической энергии и воздействующую на материал через жидкость, энергию сжатого газа, вибрацию.

При взрывном формовании энергия взрыва сообщает определенную скорость устройству, ударяющему по прессующему пуансону, либо передается на прессуемый порошок через жидкость, либо воздействует на прессуемый порошок, заключенный в эластичную оболочку или тонкостенный металлический контейнер. Такой высокоскоростной вид прессования приводит к выделению тепла и нагреву контактных межчастичных участков, что облегчает процесс деформирования. В результате плотность заготовок достигает большего значения, чем при обычных методах прессования низкоскоростными нагрузками.

Разновидностью динамического формования является динамическое горячее прессование (метод ДГП). Метод основан на предварительном холодном формовании пористой заготовки из порошковой шихты заданного состава, её последующем кратковременном нагреве и допрессовки динамическими нагрузками. Этот метод позволяет получать практически беспористые изделия точных размеров и с высокой чистотой поверхности.

При вибрационном формовании используется эффект благоприятного воздействия вибрации на процесс уплотнения, что связано с разрушением межчастичных связей и улучшением взаимоподвижности частиц. В результате достигается плотная укладка частиц при меньших давлениях прессования и обеспечивается высокая равномерность распределения плотности по объёму заготовки.

Энергия вибрирования расходуется на преодоление инерции и упругого сопротивления вибрирующей системы и на преодоление инерции, сил трения и сцепления уплотняемого порошка. В случае уплотнения порошка небольшой массы основную роль играют инерция и упругие свойства системы. Поэтому для обеспечения наиболее выгодного режима уплотнения следует выбирать частоту вибрирования ближе к собственной частоте колебаний системы. При уплотнении больших масс порошка основную роль будут играть собственная частота колебаний слоя частиц и силы связи между ними. Поэтому частоту вибрирования выбирают ближе к резонансной или по отношению к вибрирующей системе, или по отношению к уплотняемой массе порошка. При правильном выборе частоты,

ускорения и амплитуды вибрирования плотность и прочность прессовок выше, чем при статическом прессовании.

Во всех случаях, требующих высоких давлений при статическом прессовании применение вибрирования будет выгодным. Наиболее эффективно применение вибрации при прессовании порошков непластичных и хрупких металлов, к которым высокие статические давления не могут быть приложены из-за происходящего при этом разрушения брикетов.

9.4 Спекание

Спекание порошковых материалов представляет собой тепловую обработку свободно насыпанного порошка или спрессованных заготовок при температуре $0,7 - 0,9$ абсолютной температуры плавления металла порошка или температуры плавления основного металла в многокомпонентной системе порошков. Это одна из важнейших технологических операций, результатом которой является превращение непрочной заготовки в прочное спеченное тело со свойствами, приближающимися к свойствам литого материала.

При спекании происходит удаление газов, адсорбированных на поверхности частиц, возгонка различных примесей, снятие остаточных напряжений на контактных участках между частицами и в самих частицах, восстановление оксидов и растворение их, перестройка поверхностного слоя в результате диффузии и переноса металла в виде пара с одних мест в другие, качественное изменение межчастичных контактов и формы пор.

Существуют две основные разновидности процесса спекания. Это твердофазное или спекание без образования жидкой фазы и жидкофазное, при котором легкоплавкие компоненты смеси порошков расплавляются.

9.4.1 Основные процессы происходящие при спекании

При твердофазном спекании основными процессами являются:

- поверхностная и объёмная диффузия;
- усадка;
- рекристаллизация;
- перенос атомов через газовую фазу.

Поверхностная и объёмная диффузия является наиболее существенным механизмом при спекании. Все металлы имеют кристаллическое строение, характерной особенностью которого является упорядоченное положение атомов. В узлах кристаллической решетки металла частиц располагаются атомы, которые совершают колебательные движения. Амплитуда этих колебаний с повышением температуры увеличивается и приводит к тому, что положение атомов становится неустойчивым, в результате чего возникает возможность перехода атома из одного узла кристаллической решетки в другой. При переходе атомов из одного положения в другое затрачивается некоторая энергия, и на новом месте атом некоторое время опять совершает колебательные движения, пока его энергия снова не увеличится. Такое перемещение может совершаться как по поверхности тела (поверхностная диффузия), так и в его объёме (объёмная диффузия).

Движение атомов происходит по имеющимся в кристаллической решетке пустотам, представляющим собой не занятые атомами узлы решетки или свободные промежутки в самой кристаллической решетки.

При одной и той же температуре не все атомы частицы обладают одинаковой подвижностью. Атомы, находящиеся на поверхности частиц и особенно на их выступах, обладают большей подвижностью. Поэтому в начальный период спекания перемещения испытывают поверхностные атомы частиц и прежде всего атомы, которые располагаются на их выступах как обладающие наибольшим запасом поверхностной энергии. Такие атомы легко покидают свои места и стремятся занять более устойчивые положения во впадинах частиц. В узких участках межчастичного пространства высокоподвижные атомы концентрируются и начинают принадлежать одновременно нескольким частицам. Такая поверхностная диффузия приводит к увеличению межчастичных контактов и к упрочнению порошковых тел.

Наиболее эффективное проявление поверхностной диффузии наблюдается при низких и средних температурах спекания. При высоких температурах преимущественное значение приобретает объёмная диффузия, выражающаяся в снижении механической прочности частиц, в повышении пластичности и способности их металла к объёмному течению под действием сил поверхностного натяжения. Это вызывает перемещение материала частиц в пространство пор и сокращение суммарного объёма пор, что приводит к сближению центров частиц и в общем случае к усадке.

Усадка – это изменение размеров нагреваемого порошкового тела при спекании. Величина усадки представляет собой выраженное в процентах или долях единицы отношение разности между начальным и конечным параметрами к начальному параметру. Она может быть объёмной или линейной и определяется формулами:

$$Y = \frac{V_1 - V_0}{V_0} \cdot 100, \%$$

или

$$H = \frac{H_1 - H_0}{H_0} \cdot 100, \%$$

где V_0 – объём прессовки до спекания;

V_1 – объём прессовки после спекания;

H_0 – высота прессовки до спекания;

H_1 – высота прессовки после спекания.

Обычно при спекании уменьшается пористость и возрастает плотность изделий. В начальный период спекания (100 – 150 °С) происходит удаление паров и газов адсорбированных на частицах металла, испарение или выгорания смазок и снятие упругих напряжений. С повышением температуры (0,4 – 0,5 $T_{пл.}$) заканчивается снятие упругих напряжений, продолжается дегазация и выгорание смазок и связующих веществ, происходит восстановление оксидных плёнок, в результате чего неметаллические контакты заменяются металлическими и увеличивается их площадь. При температуре 0,7 – 0,9 $T_{пл.}$ заканчивается восстановление оксидов, контакты между частицами становятся полностью

металлическими, происходит сглаживание поверхности частиц, сфероидизация пор и окончательное упрочнение.

Процесс усадки при спекании характеризуется стремлением системы к уменьшению запаса поверхностной энергии, что возможно только за счет сокращения суммарной поверхности порошковых частиц. Поэтому порошки с сильно развитой поверхностью уплотняются при спекании с наибольшей скоростью, как обладающие большим запасом поверхностной энергии. При нагреве прессовки до некоторой температуры и выдержке усадка в начальный момент происходит быстро, а затем замедляется и почти прекращается. При новом подъёме температуры скорость уплотнения снова возрастает и опять замедляется через некоторое время. Это происходит при каждом новом подъёме температуры и связано с тем, что запас поверхностной энергии зависит от величины и состояния поверхности частиц или от количества дефектов на единицу площади. В начальный момент нагрева дефектов много и каждая частица стремится избавиться от них и усадка идет быстро. Затем число дефектов приближается к равновесному для данных условий и усадка замедляется.

При спекании прессовок иногда бывают случаи нарушения процесса спекания, выражающиеся в недостаточной степени усадки или даже увеличении объёма. Это может происходить за счет снятия упругих напряжений, возникших при прессовании, наличия невосстанавливающихся оксидов, фазовых превращений и выделений газов, образующихся при химических реакциях, протекающих при спекании.

Спекание многокомпонентных систем характеризуется рядом особенностей, заключающихся в том, что спекание разнородных материалов является более сложным процессом, в котором наряду с самодиффузией, обуславливающий перенос массы в область контакта частиц, должна происходить гетеродиффузия, обеспечивающая выравнивание концентраций разноименных атомов в пределах образца. В значительной степени на ход процесса спекания таких систем оказывает характер диаграммы состояния компонентов. При неограниченной взаимной растворимости компонентов наибольшее значение имеет объёмная гетеродиффузия. Усадка в этом случае меньше возможной суммарной усадки каждого из компонентов системы и зависит от их концентрации в материале. Это объясняется более низкой подвижностью атомов в твердых растворах по сравнению с чистыми металлами и невозможностью получения при смешивании абсолютно однородной смеси. Поэтому при спекании образуется большое количество контактов, скорость диффузии через которые неодинакова.

Спекание систем с ограниченной растворимостью или при полной нерастворимости компонентов осложняется изолированием однородных частиц от взаимного контакта, что существенно препятствует протеканию самодиффузии, и ухудшает условия спекания.

Рекристаллизация – это образование и рост зерен за счет соседних зерен той же фазы. На первой стадии рекристаллизации из определенных центров образуется новые зерна с более современной структурой за счет исходных зерен с менее совершенной структурой, и процесс называется первичной рекристаллизацией. На второй стадии происходит рост образующихся зерен за счет таких же соседних зерен, и процесс называется собирательной рекристаллизацией. Рост зерен определяется стремлением системы к

уменьшению запаса внутренней энергии. Так как в единице поверхности заключена поверхностная энергия определенной величины, то укрупнение зерна приводит к уменьшению суммарной поверхности и, следовательно, к уменьшению запаса свободной энергии в системе. Практически рост зерен продолжается до их некоторого среднего размера в связи с тормозящим влиянием посторонних включений, находящихся по границам зерен. Это поры, примеси и пленки на поверхности порошковых частиц.

Увеличение размера зерен при сравнительно небольших температурах происходит в поверхностных слоях прессовки и называется поверхностной рекристаллизацией. С повышением температуры рекристаллизация происходит во всем объеме прессовки и носит название межчастичной собирательной рекристаллизации. В общем случае спеченные прессовки характеризуются сравнительно небольшими размерами зерен.

Перенос атомов через газовую фазу при спекании является видом транспортного механизма, при котором происходит испарение вещества с поверхности одних частиц и конденсация его на поверхности других частиц. В связи с зависимостью упругости пара над поверхностью от её кривизны вещество испаряется с выпуклых участков частиц и конденсируется на вогнутой поверхности контакта за счет разности в упругости паров вещества над этими поверхностями. Перенос вещества идет в направлении межчастичного контакта, увеличивая его протяженность и соответственно повышая прочность межчастичного сцепления. Перенос атомов через газовую фазу способствует изменению формы пор, но не оказывает влияния на изменение плотности при спекании.

Влияние явления переноса вещества через газовую фазу при спекании на физико-механические свойства тел возрастает с повышением температуры и в результате химических реакций между спекаемым материалом и газовой атмосферой печи. Например, при восстановлении оксидов образующиеся атомы металла обладают большой подвижностью и легко переходят в газовую фазу, увеличивая концентрацию в ней паров вещества. В процессе выдержки при температуре спекания упругости паров вещества над частицами выравниваются и перенос атомов через газовую фазу прекращается.

Спекание порошковых материалов, когда образуется жидкая фаза, называется жидкофазным, при котором происходят процессы, несколько отличающиеся от процессов твердофазного спекания. В присутствии жидкой фазы, развитие сил сцепления между отдельными частицами порошка облегчается, но только в том случае, если она смачивает частицы, остающиеся твердыми. При плохой смачиваемости жидкая фаза тормозит спекание, препятствуя уплотнению.

Появление жидкой фазы при спекании, образующейся за счет расплавления более легкоплавкого компонента, приводит к увеличению скорости диффузии компонентов и облегчает перемещение частиц твердой фазы относительно друг друга, способствует заполнению пор.

Различают три стадии спекания в присутствии жидкой фазы:

- вязкое течение жидкости и перегруппировка частиц. На этой стадии образовавшаяся жидкая фаза заполняет поры и способствует

- перегруппировке твердых частиц, что приводит к их более плотной упаковке;
- растворение и осаждение, при котором мелкие частицы растворяются в жидкости, а крупные растут за счет вещества, осаждающегося на них из расплава;
 - образование жесткого скелета. На этой стадии твердые частицы срастаются, жидкость уже не может затекать в межчастичные промежутки и усадка связана с процессами, имеющими место при твердофазном спекании. В результате срастания частиц образуется жесткий скелет и уплотнение подчиняется закономерностям твердофазного спекания.

В реальном процессе жидкофазного спекания в зависимости от природы фаз и количества жидкой фазы преобладает та или иная стадия спекания. В общем случае скорость и степень уплотнения увеличиваются при возрастании содержания жидкой фазы. Однако, количество образующейся жидкой фазы не должно быть слишком большим и не превышать объём твердой фазы, так как это ведет к потере изделием формы, полученной при прессовании. Одновременно необходимо иметь в виду, что чрезмерно малое количество жидкой фазы не позволяет в полной мере использовать преимущества спекания с жидкой фазой, так как её объём будет недостаточен для обеспечения требуемой активности соответствующих процессов при спекании.

К жидкофазному спеканию относится метод пропитки жидким металлом, представляющим собой легкоплавкую металлическую составляющую композиции, спрессованного и спеченного пористого каркаса из тугоплавкого компонента. При этом жидкий металл или сплав заполняет поры заготовки из тугоплавкого компонента.

Применяются два метода пропитки:

- метод наложения;
- метод погружения.

Метод наложения заключается в том, что на пористый каркас помещают пропитывающий металл в виде кусочка, объём которого равен объёму имеющихся пор каркаса. После нагрева в печи до соответствующей температуры происходит расплавление легкоплавкого металла и расплав впитывается в поры тугоплавкого каркаса.

Метод погружения состоит в том, что пористый каркас погружают в ванну с расплавленным пропитывающим металлом. Впитывание происходит под действием капиллярных сил. Температура пропитки обычно превышает на 100 – 150 °С температуру плавления пропитывающего металла.

9.4.2 Технологические факторы, влияющие на процесс спекания

Основными технологическими факторами, влияющими на процесс спекания и свойства спеченных материалов являются:

- свойства исходных порошков;
- давление прессования;
- температура спекания;
- продолжительность спекания;

– атмосфера спекания.

Свойства исходных порошков во многом определяют их поведение при спекании. Установлено, что с увеличением дисперсности порошка процесс спекания ускоряется. Так как запас поверхностной энергии тем больше, чем больше суммарная поверхность частиц, то процесс спекания ускоряется с увеличением их дисперсности и шероховатости, а плотность и прочность изделий возрастают. При одной и той же плотности механические и электрические свойства изделий после спекания тем выше, чем дисперснее исходный порошок.

Шероховатость поверхности частиц и дефектность кристаллического строения способствуют усилению диффузионной подвижности атомов, что позволяет получать более плотные и прочные изделия.

Структура спеченных из тонких порошков изделий отличается наличием большого числа крупных зерен, выросших в результате рекристаллизации при спекании.

Интенсификации спекания способствуют оксиды, содержащиеся в большом количестве в мелких порошках и восстанавливающиеся в процессе спекания.

В общем случае на изменение плотности и свойств прессовок при спекании влияют величина и состояние поверхности частиц, содержание оксидов и несовершенства кристаллического строения.

Давление прессования. Увеличение давления прессования приводит к увеличению исходной плотности спекаемых изделий и к уменьшению объёмной и линейной усадок. Это связано с тем, что при большей плотности материал имеет больший коэффициент вязкости или сильнее сопротивляется изменениям объёма под воздействием усилий, возникающих при спекании. Так как плотность прессовок неодинакова по высоте, то при спекании усадка в средней части прессовки больше, чем у её торцов, пористость в которых после прессования меньше. При спекании мелкозернистых порошков наблюдается выравнивание пористости как между прессовками с разной исходной плотностью, так и между местами с неоднородной плотностью у одной и той же прессовки.

Увеличение давления прессования приводит к повышению твердости, сопротивления разрыву и сжатию, т.е. к повышению всех показателей прочности спеченных изделий.

Температура спекания. С повышением температуры спекания плотность и прочность спеченных изделий возрастают и тем быстрее, чем ниже давление прессования.

В области низких температур усадка незначительна, так как происходит испарение влаги, удаление адсорбированных газов и восстановление поверхностных оксидов.

В области высоких температур происходит значительный рост металлического контакта между частицами, уплотнение пор под действием сил поверхностного натяжения и усадка прессовки.

Большое значение имеет скорость подъёма температуры при спекании. При быстром подъёме в крупногабаритных изделиях может наблюдаться местное различие в величине усадки из-за неравномерности прогрева, что приводит к искажению формы изделия.

Продолжительность спекания. Выдержка спрессованных изделий при постоянной температуре спекания вызывает сначала резкий, а затем более медленный рост плотности, прочности и других свойств. Максимальная прочность достигается за довольно короткое время и при дальнейшем увеличении времени изотермической выдержки она практически остаётся неизменной. На практике выдержка при спекании варьируется от нескольких десятков минут до нескольких часов в зависимости от температуры спекания, состава и требуемой плотности изделия, его размеров и других факторов.

Атмосфера спекания существенно влияет на результаты. Сравнение результатов спекания, проводимого в различных средах, свидетельствует о том, что при спекании в восстановительной среде достигается большая плотность, чем при спекании в нейтральной среде. Это объясняется химическим воздействием восстановительной среды на оксидные пленки, приводящим к их уничтожению. Благодаря этому активируется миграция атомов металла к контактным участкам соприкасающихся частиц.

Очень полно и быстро происходит спекание в вакууме, которое по сравнению со спеканием в нейтральной среде в большинстве случаев начинается при более низких температурах и даёт повышенную плотность изделий.

Влияние атмосферы спекания возрастает, если к ней добавить некоторые соединения, активирующие процесс спекания (например, пары галогенидов). В этом случае атомы металла на выступах как наиболее активные реагируют с такими добавками, а образующиеся соединения снова восстанавливаются до металла, атомы которого в свою очередь конденсируются в местах с минимальным запасом свободной энергии (стыки частиц, впадины на поверхности частиц), благоприятствуя переносу вещества через газовую фазу. Активированная атмосфера может благоприятно влиять на процесс спекания и вследствие удаления примесей и рафинирования спекаемого материала.

9.5 Горячее прессование

Горячим прессованием называют одновременное прессование и спекание порошков. Совмещение прессования и спекания в одной операции позволяет реализовать наблюдаемое при повышении температуры увеличение текучести материалов и получать фактически беспористые изделия и изделия из большого класса материалов, для которых применение других методов затруднительно или даже невозможно (например, карбидов, боридов и других сверхтвёрдых материалов).

Наиболее существенными достоинствами горячего прессования следует считать максимально быстрое уплотнение материала и получение изделия с минимальной пористостью при сравнительно малых удельных давлениях прессования.

В отличие от холодного прессования выдержка под давлением при горячем прессовании значительно увеличивается, что необходимо для прохождения процесса спекания, время которого при наличии внешнего давления в свою очередь значительно сокращается.

Температуру горячего прессования выбирают в зависимости от природы спекаемого материала, и она составляет $0,5 - 0,9 T_{пл.}$ основного компонента.

Механизм уплотнения при горячем прессовании аналогичен наблюдаемому при спекании и включает образование механического контакта, рост плотности с одновременным увеличением размеров частиц и дальнейший рост частиц при незначительном дополнительном уплотнении.

Свойства горячепрессованных изделий значительно зависят от условий проведения процесса. Обычно такие изделия обладают более высоким пределом прочности, повышенной твердостью, лучшей электропроводностью и более точными размерами, чем изделия, полученные путем последовательного прессования порошка и спекания прессовки. Эти свойства тем выше, чем больше давление прессования. Горячепрессованные изделия отличаются мелкозернистой структурой и нередко по механическим свойствам не уступают аналогичным деталям из литых материалов.

Горячим может быть любой из известных способов формования. Это прессование в пресс-формах, прокатка, динамическое прессование. Наиболее распространено горячее прессование в пресс-формах. Для нагрева обычно используется электрический ток, хотя пресс-форма с порошком или порошок могут быть нагреты и иным способом до приложения давления к порошку. На рисунке 65 представлена схема двустороннего горячего прессования с косвенным нагревом. На практике часто применяется прямой нагрев при подводе тока к матрице или пуансонам, а также индукционный нагрев.

Материалом для изготовления прессформ служат жаропрочные сплавы и графит. В настоящее время всё шире находят применение пресс-формы из тугоплавких оксидов и других химических соединений. Для предотвращения взаимодействия прессуемого материала с материалом пресс-формы внутреннюю её поверхность покрывают каким-либо инертным составом (например, жидким стеклом, эмалью) или металлической фольгой. Кроме того, для предохранения прессуемого материала от окисления применяют защитные среды (восстановительные, инертные или вакуум).

При горячем прессовании важную роль играет способ приложения и снятия нагрузки. Целесообразно сначала быстрее нагреть порошок, а затем прикладывать давление. В этом случае улучшаются условия удаления газов, адсорбированных порошком, что способствует его уплотнению. Снимать давление необходимо после полного остывания спрессованного изделия, что уменьшает потерю плотности из-за упругого последствия.

В промышленности для горячего прессования наиболее широкое распространение получили специальные гидравлические прессы, в которых расположено устройство для нагревания порошка. Давление прессования и температуру в них повышают попеременно до требуемой величины.

Горячее прессование широко применяют в тех случаях, где требуется получить высокие механические и физические свойства (высокую прочность и твердость, хорошую электропроводность и точные габаритные размеры). Горячее прессование часто является единственным методом изготовления крупных и плотных заготовок из некоторых тугоплавких металлов и материалов.

Однако, несмотря на большие достоинства, горячее прессование уступает отдельному процессу прессования и спекания по производительности и по энергетическим затратам из-за сложности оборудования. К недостаткам горячего прессования следует отнести и трудность автоматизации процесса.

9.6 Спеченные порошковые материалы

Разработаны и применяются на практике большое количество спеченных порошковых материалов. Наибольшее применение получили конструкционные спеченные материалы, фрикционные, антифрикционные, пористые, электрохимические и жаропрочные порошковые материалы.

Спеченные антифрикционные материалы применяются при изготовлении подшипников скольжения, работающих в условиях трения. Работоспособность таких подшипников находится в прямой зависимости от скорости скольжения, нагрузки и режимов эксплуатации. Они должны обладать высокими антифрикционными свойствами, характеризующимися самосмазываемостью, хорошей прирабатываемостью, износостойкостью и прочностью.

Долгое время материалами подшипников скольжения являлись литые материалы на основе меди (например, оловянистые бронзы). Однако они дороги и не всегда соответствуют эксплуатационным характеристикам современных машин и механизмов.

В настоящее время существует большое количество спеченных антифрикционных материалов, которые нашли широкое применение в изделиях общего машиностроения, работающих в обычных условиях, и в изделиях специального назначения, эксплуатируемых в сложных условиях. Большое распространение получили подшипники скольжения на основе железа и меди, изготавливаемые по традиционной технологии и на стандартном оборудовании процессов порошковой металлургии. Довольно широко применяются также антифрикционные материалы на основе углерода.

Наиболее распространенными антифрикционными спеченными материалами на основе железа являются:

- пористое железо;
- железографитовые материалы.

Пористое железо является самым простым типом антифрикционного материала, свойства которого приведены в таблице 5.

Технология получения пористого железа состоит в прессовании порошкового железа, спекании, пропитки маслом и калибровании.

Таблица 5 – Свойства пористого железа

Материал	Плотность, г/см ³	Временное сопротивление, МПа	Относи- тельное удлинение, %	Твердость НВ, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²
Пористое железо	5,1 – 6,6	100 – 220	5 – 13	350 – 800	30 – 100

Пропитка машинным маслом изделий является важным технологическим процессом, повышающим триботехнические свойства пористых

антифрикционных материалов. Пропитку проводят погружением и некоторой выдержкой пористого изделия в нагретую до 80 – 120 °С масляную ванну с последующим охлаждением в холодном масле. Хорошие результаты дает пропитка в вакууме, при которой происходит наиболее полное заполнение пор маслом. При пропитке в вакууме содержание масла в изделиях увеличивается по сравнению с обычной пропиткой на 25 – 27%, а продолжительность операции сокращается в 8 – 10 раз. Улучшение пропитки маслом даёт применение ультразвуковой обработки, которая обеспечивает скорость пропитки в несколько раз большую, чем во всех применяемых в настоящее время способах.

Качество пропитки оценивают по массовой и объёмной масловпитываемостью и коэффициентом заполнения пор маслом, которые определяются по формулам:

$$M_{\text{мас.}} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100 \%;$$

$$M_{\text{об.}} = \frac{M_{\text{мас.}}}{a_{\text{м}}};$$

$$K = \frac{m_{\text{м}} \cdot 10^4}{a_{\text{м}} \cdot V \cdot \Pi},$$

где $M_{\text{мас.}}$ – массовая масловпитываемость;

$M_{\text{об.}}$ – объёмная масловпитываемость;

K – коэффициент заполнения пор маслом;

m_1 и m_2 – масса изделия до и после пропитки маслом;

$a_{\text{м}}$ – плотность масла;

$m_{\text{м}}$ – масса масла в изделии;

V – объём изделия;

Π – пористость изделия (обычно 10 – 30%).

Наличие пор создаёт постоянный резервуар масла, которое обеспечивает низкий коэффициент трения. Способность пористых подшипников самосмазываться позволяет в ряде случаев отказаться от подвода масла извне, что очень важно для труднодоступных узлов машин, а также в тех случаях, когда попадание смазки от масленок и трубопроводов на продукцию производства недопустимо (пищевая, фармацевтическая продукция).

Железографитовые материалы нашли широкое применение в машиностроительной и металлургической промышленности, электрической и сельскохозяйственной отраслях для изготовления деталей, работающих в узлах трения.

Основными компонентами железографитовых материалов являются железный порошок, графит и в небольших количествах медь, сера и фосфор. В железографитовых материалах находится от 1 до 4% графита. Графит в этих материалах выполняет двойную роль. Растворившийся в процессе получения деталей графит увеличивает прочность металлической основы, а нерастворившейся – играет роль твердой смазки.

Технология изготовления железографитовых материалов включает традиционные для порошковой металлургии операции. Это приготовление шихты

механическим смешиванием исходных компонентов, прессование, спекание и дополнительная обработка (пропитка маслом, калибрование и др.). Давление прессования выбирается в зависимости от заданной остаточной пористости, качества порошка, величины навески. Спекание изделий проводится в защитной атмосфере или в вакууме в интервале температур 1000 – 1150 °С. В качестве защитной атмосферы применяют водород, диссоциированный аммиак, конвертированный природный газ.

Железографитовые материалы имеют перлитно-ферритную структуру. Соотношение структурных составляющих (феррита и перлита) влияет на эксплуатационные свойства железографитовых материалов. Количество ферритной составляющей зависит от исходного содержания графита, условий спекания и не должно превышать 50%. Наибольшей износостойкостью обладает перлитная структура.

В таблице 6 приведены некоторые свойства спеченных железографитовых материалов.

Таблица 6 – Свойства антифрикционных спеченных железографитовых материалов

Содержание графита, %	Пористость, %	Твердость НВ, МПа	Временное сопротивление на разрыв, МПа	Временное сопротивление на сжатие, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²
0,5 – 0,8	6 – 26	650 – 800	98 – 470	–	200 – 500
0,8 – 1,5	1,4 – 27	600 – 1850	180 – 600	500 – 800	100 – 300
1,5 – 2,3	15 – 35	550 – 1300	80 – 355	400 – 800	50 – 150
2,3 – 3,0	17 – 35	300 – 1450	70 – 280	500 – 700	20 – 100
5,0	16 – 19	800 – 980	230 – 260	500 – 700	70 – 90
7,0	18 – 25	250 – 750	150 – 190	500 – 600	15 – 60

В антифрикционных материалах самосмазываемость происходит за счет масла, выступающего в процессе трения из поровых каналов. Появление масла на поверхность трения объясняется различным объёмным тепловым расширением масла и металлической основы материала. Эффект самосмазывания обуславливает образование на поверхности трения граничных слоёв масла, сплошность которых зависит от температуры процесса. Повышение температуры поверхности трения подшипников, пропитанных маслом до 60 – 70 °С, приводит к неустойчивому режиму трения, к разрыву масляных граничных слоёв и интенсивному износу.

Для железографитовых подшипников существуют максимально допустимые нагрузки, при превышении которых они теряют работоспособность. Стабильными свойствами обладает материал, содержащий 0,8 – 1,0% графита. Предельная скорость скольжения для железографитовых материалов составляет 2 – 3 м/с. При превышении этой скорости коэффициент трения становится нестабильным, и железографитовые материалы теряют работоспособность.

Спеченные железографитовые материалы по триботехническим свойствам приближаются к серым чугунам, а по износостойкости и прочности превосходят бронзы.

Сравнительные свойства антифрикционных материалов приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Механические и эксплуатационные свойства антифрикционных материалов

Материал	Пористость, %	Плотность, г/см ³	Твердость, МПа	Предел прочности, МПа	Показатель $P \cdot V$, МПа · м / с
Пористое железо	20	6,20	530	140	1,7
Железографит с 3% графита	23	6,00	530	180	10
Бронза ОЦС6-6-3	–	8,82	680	150	5
Баббит Б - 83	–	7,40	300	90	–

Длительность работы подшипников из железографитовых материалов обычно составляет 3 – 5 тысяч часов и зависит от условий их работы. Они применяются в узлах трения сельскохозяйственных машин, для изготовления втулок транспортеров, киноаппаратов, деталей автомобилей, металлорежущих станков и других целей.

Повышение свойств железографитового материала достигается легированием и введением различных добавок. Для улучшения тех или иных свойств вводится медь, фосфор, цинк, олово, молибден, свинец. Свойства легированного железографита приведены в таблице 8.

Введение меди в железографитовые материалы улучшает свойства за счет получения более однородной структуры, увеличения твердости, уменьшения усадки.

Легирование цинком, фосфором обеспечивает хорошую спекаемость, мелкодисперсность перлита, более высокую износостойкость.

Добавка молибдена увеличивает вязкость и усталостную прочность, понижает износ и коэффициент трения. Так, материал, содержащий 3% графита и 15% молибдена работоспособен в пределах нагрузок от 0,1 до 20,0 МПа при скорости скольжения 0,1 – 95 м/с в условиях трения в режиме самосмазывания, при ограниченной смазке и без смазки.

Введение свинца или сплавов на основе цветных металлов даёт повышение прочностных и антифрикционных свойств. Введение осуществляют присадками указанных добавок в исходную шихту или пропиткой пористого каркаса расплавленным металлом. Так, материал, состоящий из 60 – 90% железа и сплава, содержащего 85% меди, 5% олова, 5% свинца и 5% цинка, используется для подшипников, работающих при давлениях более 1,0 МПа.

Таблица 8 – Свойства легированного железографита

Легировующий элемент	Количество, %	Пористость, %	Твердость, МПа	Предел прочности, МПа	Коэффициент трения	Микротвердость, МПа
Без добавки	–	16,6	1027	205	0,52	1600
Марганец	0,4	15,8	1287	479	0,63	1460

Хром	0,8	16,9	1050	376	0,52	2200
Медь	5,0	13,7	1358	450	0,45	3660
Цинк	1,0	14,6	1144	424	0,57	5850
Олово	0,4	19,2	1547	456	0,52	1950
Фосфор	0,4	19,5	1301	373	0,45	3700
Свинец	0,8	15,7	1290	411	0,52	1800

Железомедные материалы, содержащие свинец, имеют повышенную пластичность, поэтому их применяют при ударных нагрузках.

В настоящее время все большее применение находят **материалы с твердыми смазками**, работающие в узлах трения с высокими скоростями скольжения, когда даже при небольших нагрузках могут развиваться значительные температуры, которые способствуют удалению смазки из области трения.

Для обеспечения хорошей работоспособности узлов трения в этих случаях создаётся на их поверхности защитная разделительная пленка, исключаящая контакт металлических поверхностей и последующее схватывание. Защитные слои на поверхности металла могут создаваться путём соответствующей обработки при изготовлении деталей.

Для улучшения триботехнических свойств таких материалов используют различные вещества, которые наносят на трущиеся поверхности в качестве твердой смазки методом натирания или распыления из суспензий с летучими растворителями. Веществами, наносимыми на трущиеся поверхности могут быть сульфиды, селениды, хлориды, фториды, йодиды, нитриды и оксиды металлов. Такие слои твердых смазок удерживаются на поверхности силами адгезии частиц твердой смазки с металлами. Долговечность таких пленок невелика. Более высокую прочность и большее сцепление с поверхностью металла имеют пленки твердых смазок со связующими. В качестве связующих используются фенольные и эпоксидные смолы, фторопласт и другие материалы.

Эффективным методом образования стабильной разделительной пленки на трущихся поверхностях является введение твердой смазки непосредственно в материал. Этот метод более технологичен, исключает дополнительные операции по пропитке или натиранию материала твердой смазкой.

Например, материалы, полученные смешиванием железного порошка, легированного хромом, и дисульфида молибдена (MoS_2), имеют свойства:

- твердость HV – 600 – 1000 МПа;
- временное сопротивление при сжатии – 1200 МПа;
- временное сопротивление при растяжении – 170 МПа;
- ударная вязкость – 70 кДж/м²;
- износ – 0,005 мкм/км;
- предельное давление до схватывания – 12 – 15 МПа.

При выборе твердой смазки необходимо учитывать её термостабильность, которая влияет на химическую активность твердых смазок, так как под действием высокой температуры и окружающей среды смазки могут разлагаться, образуя твердые и газообразные продукты. Эти продукты могут вступать в химическую

реакцию с металлической поверхностью тел трения и образовывать соединения, обладающие коррозионной агрессивностью или абразивным действием.

На практике в качестве твердых смазок наиболее широкое применение получили сернистые соединения молибдена, цинка, фторид кальция.

Наиболее распространенными антифрикционными спеченными материалами на основе меди являются:

- оловянистые бронзы;
- бронзографиты.

Спеченные оловянистые бронзы являются первыми порошковыми антифрикционными материалами на основе меди, которые начали применяться в производстве. Они используются для изготовления подшипников, работающих в легких условиях, характеризующихся малыми скоростями скольжения (менее 1,5 м/с) и большими нагрузками (0,5–1,0 МПа). Оптимальными антифрикционными и механическими свойствами, обеспечиваемыми при содержании 9–10% олова, являются:

- пористость – 15 – 35%;
- временное сопротивление на разрыв – 76 – 140 МПа;
- относительное удлинение – 5%;
- показатель $P \cdot V$ – 1,5 – 2,5 МПа · м/с.

Для работы в условиях повышенных давлений и высоких скоростей скольжения используют спеченные высокопористые бронзы, пропитанные фторопластом. А для повышения несущей способности и снижения скорости изнашивания применяют подшипники пропитанные фторопластом с наполнителем – свинцом. Так, подшипники, изготовленные из стальной ленты, на которую нанесен слой пористой бронзы, пропитанной смесью фторопласта и свинца, имеют основные характеристики:

- предел прочности – 310 МПа;
- коэффициент трения при скоростях 0,2 м/с – 0,05 – 0,1;
0,2 – 5 м/с – 0,1 – 0,16;
- предельная нагрузка – 30 МПа.

В качестве легирующих добавок спеченных бронз применяют титан, никель, железо и другие элементы. Для работы при повышенных температурах используют легированный композиционный материал, содержащий дисульфид молибдена. Основные свойства материалов с различным содержанием дисульфида молибдена приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Свойства спеченных бронз с различным содержанием дисульфида молибдена.

Содержание MoS ₂ в бронзе, %	Предел прочности на разрыв, МПа	Плотность, г/см ³	Ударная вязкость, кДж/м ²
10	600 650	7,3	24
20	500–550	6,4	8
30	300–400	5,7	5
40	250–300	5,3	3

Спеченные материалы содержащие дисульфид молибдена (MoS_2), отличаются большой износостойкостью и высокими триботехническими свойствами в широком диапазоне температур (от 40 до 200 °С).

Бронзографиты получили широкое распространение в качестве самосмазывающихся подшипников скольжения из композиций бронза-графит, в которых содержание графита обычно составляет 2 – 4%. Бронзографиты используются для изготовления деталей электродвигателей, швейных и стиральных машин, а также в автотракторном электрооборудовании. Основные механические и триботехнические свойства спеченных оловянистых бронз и бронзографитов приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Механические и триботехнические свойства спеченных оловянистых бронз и бронзографитов

Марка материала	Пористость (ср.) %	Предел прочности на разрыв, МПа	Твердость (ср.) НВ, МПа	Коэффициент трения с жидкостной смазкой	Максимальные допустимые	
					нагрузка, МПа	скорость, м/с
Бр 010	18	60	450	0,05	4	10
БрОГр10-2	18	50	350	0,05	4	10
БрОГр9-3	18	40	400	0,05	4	10
БрОГр8-4	18	35	350	0,05	4	10
БрОСГр1-29-0,5	18	45	450	0,02	–	–
Бр010-ФГ	33	30	350	0,05	5	50
БрОЦ6-6-ФТ	33	30	350	0,05	5	50

Из-за низкой пластичности и недостаточно высоких триботехнических характеристик бронзографиты мало применяют в узлах трения, работающих при ударных нагрузках и при отсутствии жидкостных смазок.

Перспективными триботехническими материалами для подшипников скольжения являются износостойкие спеченные хромооловянистые и хромоникелевооловянистые бронзы с твердыми смазками.

Основные механические и триботехнические свойства хромооловянистых бронз приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Механические и триботехнические свойства спеченных хромооловянистых бронз.

Марка спечённой бронзы	Твердость НВ, МПа	Предел прочности и на разрыв, МПа	Относительное удлинение, %	Коэффициент трения		Износ без смазки, мкм/км
				Без жидкостной смазки	со смазкой в масле	
БрОХ5-10	1150	330	9,5	0,6	0,09	0,05
БрОМс5-10-2	1150	335	2,5	0,2	0,05	0,009
БрОХМс5-10-4	1150	320	1,5	0,16	0,04	0,007
БрОХМсГр5-10-1-1	1150	320	2,5	0,2	0,05	0,01

БрОХМсГр5-10-2-2	1150	310	1,5	0,15	0,05	0,008
------------------	------	-----	-----	------	------	-------

Эти подшипники могут работать в узлах трения при повышенных температурах. (~100 °С) и значительных скоростях скольжения (до 30 м/с) в условиях агрессивных сред и высоких давлений. Хромооловянистые и хромоникелеоловянистые бронзы целесообразно применять для изготовления деталей, работающих в узлах трения без жидкостной смазки при средних и тяжелых условиях эксплуатации, а также в изделиях общего машиностроения, работающих в обычных условиях, с целью повышения их ресурса работы.

Антифрикционные материалы на основе углерода подразделяют на углеродные, углеродные на эпоксиднокремнийорганическом связующем, графитофторопластовые и силицированные графиты.

Углеродные антифрикционные материалы могут быть обожженные и графитизированные. Основным исходным сырьём для их производства являются нефтяной кокс и каменноугольный пек. Технология заключается в связывании отдельных частиц кокса пеком в монолитное твердое тело, для чего порошки кокса смешивают с пеком и прессуют. Спрессованные заготовки подвергают обжигу в газовых печах при температуре до 1100 °С в засыпке из углеродистых материалов. В зависимости от габаритов и качества деталей продолжительность обжига может составлять от нескольких суток до нескольких десятков суток. В процессе обжига происходит карбонизация пека, в результате чего образующийся углерод откладывается на контактных участках, связывая частицы пека.

Последующий нагрев обожженных заготовок путем пропускания электрического тока через заготовки до температуры 3000 °С в течение сотен часов приводит к превращению углерода в графит или процессу графитизации.

Обожженные антифрикционные материалы не подвергают графитизации.

Для уменьшения пористости и улучшения некоторых свойств в технологический процесс вводят операцию пропитки смолой, пеком или металлами.

При работе в одинаковых условиях различные обожженные материалы показывают различные результаты. Так, обожженные материалы (марка АО-1500 и АО-600) в режиме сухого трения по стали со скоростью скольжения 0,24 м/с и нагрузке 0,5 – 1,5 МПа за 100 ч. работы имеют величину износа 10 – 100 мкм, а обожженные материалы с металлической пропиткой (марка АО-1500-СО5) в этих же условиях имеют износ равный 10 – 30 мкм.

Графитизированные антифрикционные материалы имеют маркировку АГ-1500, АГ-1500-3, АГ-600 и АПГ. Эти материалы также пропитывают металлами и сплавами, что повышает их прочность и теплопроводность.

При аналогичных условиях работы, указанных для обожженных материалов, износ графитизированных материалов (марка АГ-1500 и АГ-600) составляет 10 – 50 мкм, а пропитанных металлами (марка АГ-1500-СО5 и АГ-600-СО5) – 10 – 40 мкм.

Изделия из обожженных и графитизированных материалов могут работать в различных средах (окислительных, восстановительных, нейтральных). Область применения обожженных материалов ограничена из-за пониженной

теплопроводности, более низких предельных значений температур при работе в окислительных средах и повышенной хрупкости.

В последнее время разработаны антифрикционные материалы, сочетающие в себе свойства обожженных и графитизированных материалов. После дополнительной пропитки специальным спиртом или соединениями фосфора они могут работать в окислительной атмосфере до 600 °С.

Углеродные материалы на эпоксиднокремнийорганическом связующем представляют собой пластмассовые композиции на основе порошковых углеродных наполнителей и сухих смазок, связанных кремнийорганическими смолами повышенной теплостойкости. Характерными представителями материалов этого класса является АМС-1 (обожженный) и АМС-3 (графитизированный), некоторые свойства которых представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Свойства материалов АМС-1 и АМС-3

Свойство	Материал	
	АМС-1	АМС-3
Твердость НВ, МПа	400	350
Плотность, г/см ³	1,74 – 1,80	1,78 – 1,80
Предел прочности на сжатие, МПа, при температуре, °С		
	20	80 – 110
	200	23 – 32
Водопоглощение, %	0,1 – 0,2	0,01

Материал АМС-1 применяют для уплотнений в узлах сухого трения при нормальной влажности газовой среды и в узлах жидкостного трения в сжиженных газах. Материал АМС-3 применяют для уплотнений при работе в воде.

Графитофторопластовые материалы представляют собой композиции, получаемые на основе политетрафторэтилена (фторопласта-4), углеродных наполнителей и слоистых добавок, состоящих из естественного графита, нитрида бора и других. Наиболее распространенными материалами этого класса являются МВ-2А, АФГМ, АФГ-80ВС, некоторые свойства которых приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Свойства графитофторопластовых материалов

Наименование	Материал		
	МВ-2А	АФГМ	АФГ-80ВС
Плотность, г/см ³	1,9 – 2,0	2,1 – 2,3	2,05 – 2,15
Твердость НВ, МПа	85 – 140	67 – 143	60 – 95
Предел прочности на сжатие, МПа	35 – 58	15 – 26	11 – 19
Водопоглощение, %	0,0 – 0,1	0,0 – 0,2	0,0 – 0,05
Допустимая рабочая температура, °С	250	180	200

Материал МВ-2А применяют для вкладышей радиальных и упорных подшипников скольжения, работающих в жидкостях.

Материал АФГМ и АФГ-80ВС применяют для колец компрессоров, сжимающих воздух, кислород, азот и углекислый газ. Материал АФГМ предназначен для сжатия сухих газов, а АФГ-80ВС – для сжатия влажных газов.

Силицированный графит, используемый в качестве антифрикционного материала, состоит из карбида кремния, графита, оксида кремния и свободного кремния. Известны две марки силицированного графита (СГ-Т и СГ-П), химический состав которых приведён в таблице 14, а основные характеристики – в таблице 15.

Таблица 14 – Химический состав силицированных графитов

Марка графита	Состав, %		
	Карбид кремния	Углерод	Кремний + оксид кремния
СГ-Т	55 – 70	33 – 5	12 – 25
СГ-П	50 – 70	47 – 25	3 – 5

Эти материалы обладают высокой износостойкостью при работе в агрессивных средах. Они могут работать в соляной, серной, азотной и других кислотах, а также в других агрессивных жидкостях.

Силицированный графит может применяться только в паре трения с силицированным графитом или с графитами высокой прочности и твердости. Такие пары обеспечивают хорошую работоспособность уплотнения при давлении среды до 5 МПа, нагрузке до 2,5 МПа, скорости скольжения до 25 м/с и температуре до 250 °С.

Таблица 15 – Основные характеристики силицированных графитов

Марка графита	Свойства		
	Плотность, г/см ³	Предел прочности на сжатие, МПа	Предел прочности на растяжение, МПа
СГ-Т	2,5 – 2,7	300 – 320	40 – 50
СГ-П	2,4 – 2,6	420 – 450	60 – 70

При работе в особых условиях (абразивный износ, агрессивная среда, значительная температура) для узлов трения применяют тугоплавкие металлы и соединения. Так материал на основе карбида вольфрама обладает свойствами:

- твердость, HV – 9,5 – 18 ГПа;
- плотность – 11,5 – 15 г/см³;
- предел прочности на изгиб – 120 – 280 МПа.

Высокой твердостью, прочностью, устойчивостью к абразивному износу, термической стабильностью и инертностью к агрессивным средам обладают

материалы на основе боридов титана, циркония, гафния, в которых содержится 70 – 88% боридов и 12 – 30% порошка этих металлов.

9.7 Фрикционные материалы

К фрикционным относят материалы с высоким коэффициентом трения (более 0,25 при трении без смазки в паре с чугуном или сталью и более 0,5 со смазкой). В настоящее время фрикционные материалы используются в узлах трения машин и механизмов для изменения движения, остановки и маневрирования машин путём применения тормозных устройств.

В связи с жесткими условиями работы тормозных устройств современных машин фрикционные материалы должны иметь:

- устойчивое значение коэффициента трения и низкий износ в широком интервале температур или высокую фрикционную теплостойкость;
- достаточную коррозионную стойкость и способность не вступать в химическое взаимодействие с сопряженными деталями;
- способность сохранять высокие механические свойства при рабочих температурах.

Кроме того, фрикционный материал не должен содержать дефицитных и дорогостоящих компонентов и удовлетворительно обрабатываться на всех видах станочного оборудования. В процессе эксплуатации в них не должно происходить скалывания и расслоения, образование глубоких трещин и выкрашивания компонентов материала.

Из всех известных материалов наиболее полно отвечают этим требованиям порошковые фрикционные материалы, состоящие из металлических компонентов, придающих материалу прочность, и неметаллических, повышающих коэффициент трения. Благодаря таким особенностям эти материалы могут работать при высоких нагрузках и характеризуются высокой износостойкостью по сравнению с другими фрикционными материалами.

В настоящее время основная масса выпускаемых фрикционных деталей работают в масле, наличие которого даёт возможность применять высокие скорости и давления, обеспечивает большую стабильность коэффициента трения и способствует охлаждению рабочих поверхностей, что повышает надежность работы и увеличивает срок службы фрикционных узлов.

Фрикционные изделия, работающие в условиях жидкостного трения, изготавливают из порошковых сплавов на медной основе. Наиболее распространенным представителем этих материалов является материал марки МК-5, химический состав которого и некоторые свойства приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Химический состав и свойства материала МК-5.

Материал	Химический состав, %					Свойства		
	Cu	Fe	Sn	Pb	Графит	Твердость НВ, МПа	Предел прочности на изгиб, МПа	Коэффициент трения при V=20 м/с P=3 МПа, %
МК-5	72	4	9	8	7	450 – 500	100 – 120	0,07 – 0,08

Материалы типа МК-5 наряду с достоинствами (высокие износостойкость и коррозионная стойкость) имеют и недостатки. Например, относительно невысокий коэффициент трения, наличие дорогостоящих компонентов (олово, медь).

В связи с тем, что олово представляет собой дорогостоящий компонент, предложены материалы, в которых олово заменено алюминием. Однако, замена олова другим компонентом не даёт повышения теплостойкости материала. Существенным недостатком материалов на медной основе является невысокая допустимая температура на поверхностях трения (около 300 °С). Так, при работе муфт передельного момента вследствие длительного проскальзывания фрикционных пар происходит значительное повышение температуры, что приводит к выгоранию смазки и выходу из строя всего фрикционного узла.

Для работы в тяжелых условиях эксплуатации применяют порошковые фрикционные материалы на железной основе. Эти материалы имеют более высокие фрикционные и механические свойства по сравнению с материалами на основе меди. Высокие прочность и температура плавления железа обеспечивают возможность работы материалов в условиях трения без смазки, при которых температура на поверхности трения может достигать 900 – 1000 °С.

Наибольшее распространение получили фрикционные материалы на основе железа марок ФКМ-8, ФКМ-11, МКВ-50А и СМК-80, химический состав и свойства которых приведены в таблицах 17 и 18.

Материал марки ФМК-8 благодаря тому, что в нём находятся легирующие элементы (Ni, Cr), имеет высокую износостойкость при температурах трения 500 – 600 °С.

Материал ФМК-11 имеет прочность примерно в 2 раза выше прочности фрикционного материала на бронзовой основе. Он может работать в широком диапазоне нагрузок и скоростей.

Фрикционный материал МКВ-50А имеет высокие эксплуатационные характеристики в условиях работы тяжело нагруженных тормозов.

Технология изготовления порошковых фрикционных изделий включает операции:

- подготовку стальной основы;
- изготовление фрикционных накладок;
- соединение фрикционных накладок со стальной основой;
- механическая обработка.

Таблица 17 – Состав фрикционных материалов на основе железа

Марка материала	Состав, %												
	Fe	Cu	Ni	Cr	W	Cu ₂ S	Ba ₄ C	SiC	SiO ₂	Ba ₂ SO ₄	FeSO ₄	Графит	Асбест
ФМК-11	64	15	-	-	-	-	-	-	3	6	-	9	3
ФМК-8	45	-	25	10	6	7	-	-	-	-	-	7	-
МКВ-50А	64	10	-	-	-	-	5	5	-	-	5	8	3

Таблица 18 – Свойства фрикционных материалов на основе железа

Марка материала	Коэффициент трения, %	Плотность, г / см ³	Предел прочности на разрыв, МПа	Твердость НВ, МПа	Стабильность коэффициента трения	Максимальный износ за одно торможение, мкм
ФМК-8	0,21 – 0,22	6,0	90 - 100	600 - 900	0,50 – 0,55	5 – 8
ФМК-11	0,23 – 0,29	6,0	57	800 - 1000	0,70 – 0,90	22
МКВ-50А	0,28 – 0,37	5,0	34	800 - 100	0,70 – 0,90	10 - 13

Подготовка стальной основы. Наличие стальной основы объясняется невысокими механическими свойствами порошковых фрикционных материалов. Для увеличения прочности фрикционный материал припекают к стальным пластинам или дискам. Прочность соединения материала и стальной основы зависит от состояния поверхности пластины. Подготовка стальной основы заключается в удалении загрязнений с поверхности и предохранении её от окисления. Для этого поверхность обезжиривается и покрывается тонким слоем никеля или меди.

Изготовление фрикционных накладок осуществляется обычным способом порошковой металлургии – перемешиванием смеси порошков в смесителе и прессованием.

Соединение фрикционных накладок со стальной основой происходит путём совмещения процесса припекания со спеканием под давлением.

Механическая обработка проводится после спекания и состоит в нарезании канавок и пазов, служащих для удаления продуктов износа и излишков масла с трущейся поверхности

9.8 Пористые порошковые материалы

Пористые порошковые материалы получили широкое использование в различных областях промышленности, начиная от бытовой техники до атомной энергетики и космического оборудования. Свойствами, характерными лишь для пористых порошковых материалов, являются:

- фильтрующие;
- капиллярные.

Фильтрующие свойства представлены пористостью, проницаемостью, тонкостью фильтрации и грязеемкостью.

Пористостью материала слагается из наружной пористости (открытые поры) и внутренней (закрытые поры). В свою очередь, наружная пористость состоит из сквозных и несквозных (тупиковых) пор. Сквозная пористость определяет количество проходящей через фильтр жидкости или газа и, следовательно, скорость фильтрации. Качество фильтра и его проницаемость для фильтрующей среды определяются только наружной сквозной пористостью.

Проницаемость фильтра определяется расходом жидкости или газа через единицу площади фильтрующей поверхности при равномерном давлении. Проницаемость возрастает при увеличении пористости и числа сквозных пор по сравнению с числом несквозных.

Тонкость фильтрования характеризует качественный процесс очистки жидкости от загрязнений. В общем случае тонкость фильтрования определяется абсолютной и номинальной тонкостью фильтрования и коэффициентами отфильтровывания и полнотой фильтрования.

Абсолютная тонкость фильтрования определяется как максимальный размер частиц загрязнений, пропускаемых фильтром. Номинальная тонкость фильтрования представляет собой минимальный размер частиц, прошедших через

пористый порошковый материал с заранее установленным коэффициентом отфильтровывания, равным обычно 0,97.

Коэффициент полноты отфильтрования характеризует уменьшение массы загрязнений в рабочей жидкости при однократном её пропускании через пористый порошковый материал.

Грязеёмкость фильтра представляет собой массу загрязнений, задержанных на единице площади фильтрующего материала во время повышения давления от начального до предельного.

Капиллярные свойства определяют процессы взаимодействия пористых порошковых материалов с жидкостью. Они характеризуются величиной капиллярного потенциала, представляющего собой произведение максимальной высоты подъёма жидкости в пористом теле на ускорение свободного падения, и краевым углом смачивания.

Спеченные фильтры изготавливают из порошков металлов или сплавов однородной фракции определённого химического состава. Порошки могут иметь как сферическую, так и несферическую форму. Основное преимущество фильтров, изготовленных из несферического порошка состоит в том, что они имеют повышенную механическую прочность за счет лучшего контакта частиц неправильной формы с разветвленной поверхностью по сравнению с точечным контактом сферических порошков. Однако в производстве спеченных фильтров целесообразнее выбирать порошки с частицами сферической формы, так как материал из таких порошков обладает лучшей проницаемостью, подающейся регулировке и регенерации.

Технологию изготовления порошковых фильтров выбирают с учетом требуемой тонкости фильтрации, производительности, размеров фильтров, а также их прочностных свойств.

Фильтры небольших размеров изготавливают методом спекания свободно засыпанного порошка. При этом для равномерного распределения порошка необходимо встряхивание или вибрирование формы. В этом случае сферическая форма частиц порошка не изменяется, что способствует сохранению максимальной проницаемости материала.

Традиционный способ изготовления спеченных фильтров характеризуется деформированием порошка под действием принудительного давления.

Для получения материалов с повышенной пористостью (40 – 75%) и удовлетворительными прочностными свойствами в порошки перед стадией деформирования заготовки вводят специальные добавки, которые предназначены для одновременного увеличения прочности и сохранения высокой пористости. Наполнитель не должен разлагаться при комнатной температуре, не вступать в химическое взаимодействие с металлическим порошком во время спекания. Он должен разлагаться при температуре, лежащей значительно ниже температуры спекания металлического порошка и не давать после разложения твердого или жидкого остатка. В процессе нагрева наполнитель улетучивается, оставляя после себя поры. В качестве наполнителей наиболее распространены двууглекислый аммоний и мочевины. В настоящее время широко используют добавки, которые в процессе нагрева претерпевают изменения, приводящие к увеличению прочности изделий и одновременно к сохранению высокой пористости. Такие добавки при нагреве разлагаются или восстанавливаются атмосферой спекания и за счет

взаимодействия продуктов разложения с основным металлом активируют спекание, дают жидкую фазу, увеличивающую межчастичные контакты. В качестве таких добавок используются галогениды, оксиды или соли металлов.

В связи с многочисленными требованиями, предъявляемыми к пористым материалам, используемых в различных областях техники, способы получения этих материалов могут отличаться от традиционных. В ряде способов получения пористых изделий из металлических порошков применяют их суспензии в воде или в других жидкостях. Для увеличения вязкости суспензирующей среды и смачиваемости порошка в суспензию вводят стабилизирующие добавки. Так, для изготовления спеченного пористого листа на подложку, которой могут служить металлы, пластмассы, бумага, наносят пасту, содержащую порошок металла или сплава, растворитель и отвердитель. После нанесения пасты на подложку её подвергают сушке и при необходимости уплотнению. Толщина получаемых пористых листов может составлять 0,075 – 0,75 мм при пористости до 60%.

Материал с пористостью 70 – 90% из различных марок порошка получают путём равномерного смешивания порошка с органической смолой и гидридами металлов. В процессе нагрева происходит пластификация смолы и вспенивание за счет разложения гидрида металла. Полученная структура фиксируется спеканием.

Высокопористые проницаемые материалы (с пористостью более 70%) получают с использованием металлических волокон. Волокна могут быть мерные и непрерывные.

При использовании мерных волокон получают жгуты проволоки заданной длины, формируют равномерную пористую структуру материала войлокованием с применением осаждения взвеси волокна в вязкой жидкости на перфорируемую матрицу. Прессуют изделие, промывают, сушат и спекают. Этим методом получают пористые материалы на основе никеля, нихрома, коррозионостойкой нержавеющей стали. Пористость регулируется изменением давления прессования, диаметра волокон, их длины.

Способ получения высокопористых материалов с использованием непрерывных волокон заключается в том, что послойно уложенные сетки подпрессовывают и спекают. Для увеличения объёмности материалов используют сетки трикотажного плетения. Такие высокопористые материалы имеют высокую вязкость структуры, повышенную ударную вязкость и прочность.

Разработан метод получения высокопористых ячеистых металлических материалов с пористостью 80 – 98% и проницаемой сетчато-ячеистой структурой. Метод основан на дублировании высокопористой структуры сетчато-ячеистого полимера (например, пенополиуретана) путём пропитки его суспензией металлического порошка, регулировании плотности и однородности пропитанной заготовки, термообработке для сушки и удаления органических компонентов и спекании.

Основные свойства высокопористых ячеистых металлических материалов определяются их пространственной структурой, которая задаётся структурой использованного в качестве моделирующей матрицы сетчато-ячеистого полимера.

Большинство физических и химических свойств спеченных пористых материалов зависит от пористости, размеров и формы пор (таблица 19). Так, электро- и теплопроводность в пористых материалах протекают различно. Электропроводность осуществляется только по матрице, а теплопроводность – по

поровому пространству. В основном электро- и теплопроводность пористых металлов гораздо ниже, чем у их компактных аналогов. Поэтому такие материалы могут быть использованы в качестве теплоизолирующих.

Таблица 19 – Некоторые свойства пористых порошковых материалов из порошка бронзы

Размер частиц, мм	Пористость, %	Средний размер пор, мкм	Максимальный размер пор, мкм	Тонкость фильтрации, мкм
0,6 – 0,8	41,0	195	240	100 – 110
0,5 – 0,6	40,5	161	200	75 – 85
0,4 – 0,5	39,0	117	185	50 – 65
0,2 – 0,25	35,5	43	75	20 – 25
0,080 – 0,125	30,5	16	31	7 – 9

Высокие эксплуатационные свойства пористых материалов обусловили их широкое использование в различных областях техники. Наиболее широкое применение пористые порошковые материалы получили в качестве фильтров и так называемых транспирационных изделий.

Фильтры из пористых порошковых материалов используют для отделения газов и жидкости от посторонних примесей, для очистки газов при их производстве и практическом использовании, отходящих газов в химической, металлургической, атомной и цементной промышленности. Коррозионностойкие фильтры используют для очистки воды, молока, растворов щелочей и кислот.

Транспирационные изделия используют для равномерного распределения газовых или жидкостных потоков по всей площади фильтрации как внутри пористого материала, так и при выходе из него. Их применяют для охлаждения, нагрева и смешивания жидкостей и газов. Для них характерна подача газа через пористую стенку, находящуюся в непосредственном соприкосновении с жидкостью.

Широкое распространение получили изделия из пористых порошковых материалов, называемые капиллярно-пористыми. В основу применения изделий этой группы положена способность пористых порошковых материалов осуществлять транспорт жидкости по поровым каналам под действием капиллярных сил. Применение капиллярно-пористых материалов позволило создать устройства с эффективной проницаемостью для одних жидкостей и непроницаемостью для других, возможностью осуществления в порах фазовых превращений, сопровождающихся поглощением или выделением тепла. Эти свойства обеспечили широкое использование капиллярно-пористых порошковых материалов в самых различных областях техники, в частности, в элементах конструкций теплообменных аппаратов.

9.9 Спеченные конструкционные материалы

Спеченные конструкционные детали являются наиболее распространенными видами спеченных изделий, применяемых в машинах и механизмах. Типовыми

детальями из спеченных конструкционных материалов являются шестерни, звездочки, зубчатые колеса, кулачки, фланцы, седла и корпуса клапанов, детали мерительных инструментов и другие детали. Изделия могут быть получены в виде готовых деталей или заготовок, требующих незначительного объема механической обработки.

В зависимости от основы материала спеченные конструкционные детали подразделяют на детали на основе железа и детали на основе цветных металлов и других сплавов.

На основе железа спеченные конструкционные материалы образуют стали:

- углеродистые;
- медистые;
- кремнистые;
- марганцовистые;
- молибденовые;
- хромистые;
- хромомолибденовые;
- никелевые;
- коррозионностойкие;
- мартенситно-стареющие.

Углеродистые стали получают из железного порошка с добавкой графита и используются для изготовления ненагруженных и малонагруженных деталей. Большое влияние на структуру и прочность углеродистой стали оказывает способ введения графита. Он может вводиться в виде карандашного графита или чугунного порошка. При введении чугунного порошка достигается однородность структуры и свойств.

Повышение свойств углеродистой стали достигают повторным прессованием и спеканием, термической обработкой или динамическим горячим прессованием. Свойства спеченных углеродистых сталей, полученных, при повторном прессовании и спекании приведены в таблице 20.

Таблица 20 – Основные свойства углеродистых сталей.

Содержание углерода, %	Плотность, %	Пористость, %	Твердость НВ, МПа	Предел прочности на растяжение, МПа	Относительное удлинение, %
0,35 – 0,48	7,1 – 7,2	7,5 – 9,5	2100	380 – 400	1,4 – 1,5

Медистые стали являются легированными медью спеченными конструкционными материалами. Основные механические свойства медистых сталей приведены в таблице 21.

Таблица 21 – Механические свойства медистых сталей.

Содержание легирующих элементов, %		Пористость, %	Твердость НВ, МПа	Относительное удлинение, %	Предел прочности на растяжение, МПа
Cu	C				
2,5	1,5	16 – 25	600 – 1800	0,5 – 3,5	120 – 450

2,5	2,0	15 – 32	600 – 1500	3,0	190 – 270
3,0	0,8	20	1400 – 1700	1,0	340 – 470
5,0–10,0	1,1	15	1350 – 1650	0,9 – 1,0	400 – 390

Медь оказывает графитизирующее действие, уменьшает критическую скорость заковки, улучшает прессуемость. Влияние меди на механические свойства стали более эффективно проявляются при низком содержании углерода. Присадка меди к железоуглеродистому сплаву уменьшает обезуглероживание.

Кремнистые стали представляют собой графитизированные стали, полученные введением кремния в порошковые материалы на железной основе. Основные механические характеристики кремнистых сталей приведены в таблице 22.

Кремний является графитизирующим легирующим элементом. В процессе графитизации происходит выделение точечного мелкопластинчатого графита, который благоприятно влияет на повышение триботехнических свойств стали.

Таблица 22 – Основные механические свойства кремнистых сталей

Материал	Предел прочности на растяжение, МПа	Предел прочности на изгиб, МПа	Предел прочности на сжатие, МПа	Твердость HRC
ЖГр1С2	610	1180	2510	43 – 49
ЖГр1С2Д2	710	1070	2350	40 – 45
ЖГр1,5С2	590	1140	2710	40 – 50
ЖГр1,5С2Д2	620	1240	2590	40 – 42

Совместное легирование кремнием и медью обеспечивает получение высоких механических и триботехнических свойств порошковых графитизированных сталей, что позволяет использовать их для изготовления деталей тяжело нагруженных узлов трения.

Марганцовистые стали. Марганец образует с углеродом карбид Mn_3C , который является более устойчивым и прочным, чем карбид железа Fe_3C . При введении марганца в железоуглеродистые сплавы образуются карбиды типа $(Fe, Mn)_3C$, в которых часть атомов железа замещена атомами марганца.

Механические характеристики марганцовистых порошковых сталей полученных механическим смешиванием железного порошка и легирующих элементов приведены в таблице 23. Материалы изготавливали однократным прессованием и спеканием, двукратным прессованием и спеканием и горячей ковкой предварительно спрессованных заготовок. Из перечисленных методов получения порошковых марганцовистых сталей горячая ковка спеченных заготовок является наиболее эффективной, дающая более высокие механические характеристики.

Молибденовые стали. Молибден является карбидообразующим элементом. Он образует железомолибденовые карбиды типа $(Fe, Mo)_3C$, способствующие повышению механических и триботехнических свойств материалов.

Введение молибдена в железорафитовую композицию с последующей термообработкой (закалкой и низким отпуском) приводит к повышению износостойкости и уменьшению коэффициента трения. Комплекс механических свойств возрастает на 15 – 25% по сравнению со спеченным состоянием.

В молибденовых сталях при воздействии скорости и нагрузки наблюдается процесс направленного аустенитно-мартенситного превращения, что приводит к упрочнению в процессе трения.

Таблица 23 – Механические свойства марганцовистых сталей

Свойства материала	Однократное прессование и спекание		Двукратное прессование и спекание		Горячая ковка спеченных заготовок	
	Предел прочности на растяжение, МПа	Относительное удлинение, %	Предел прочности на растяжение, МПа	Относительное удлинение, %	Предел прочности на растяжение, МПа	Относительное удлинение, %
Fe+6%Mn	600	2,5	680	2,6	—	—
Fe+2%Mn+0,8%C	580	2,5	670	2,8	1160	7,0
Fe+2%Mn+2%Cr+0,6%C	640	4,0	670	1,6	630	10,0
Fe+2%Mn+2%Cu+0,6%C	700	2,6	—	—	1000	8,5
Fe+4%(Mn-Cr-Mo)+0,6%C	630	1,5	700	1,5	1470	7,0

Хромистые стали. Хромистые порошковые стали используют как износостойкие материалы. Введение хрома в порошковые стали повышает прочность, износостойкость и придаёт особые физико-химические свойства.

Свойства порошковых хромистых сталей зависят от способа введения хрома, среды и температуры спекания. Так сталь марки 20X13, полученная механическим смешиванием порошка X13 с графитом с последующим прессованием и спеканием имеет:

- предел прочности на разрыв, МПа – 190 – 300;
- относительное удлинение, % – 4 – 6.

После закалки и отпуска прочность стали увеличивается до 590 – 700 МПа, а пластичность уменьшается до 3 – 4%.

Износостойкая сталь, полученная введением в порошок железа углеродистого феррохрома и графита и динамическим горячим прессованием, имеет свойства:

- предел прочности на разрыв, МПа – 880 – 980;
- твёрдость HV, МПа – 6000 – 6200;
- плотность, г/см³ – 7,6 – 7,7.

Наибольшую износостойкость имеют стали, содержащие карбиды типа (Fe,Cr)₂₃C₆.

Хромомолибденовые стали используются для изготовления деталей узлов трения с повышенными триботехническими и механическими свойствами.

Технология получения порошковых хромомолибденовых сталей включает приготовление шихты, прессование, спекание в защитной атмосфере, химико-термическую обработку и термообработку.

Механические свойства некоторых хромомолибденовых сталей после спекания и закалки приведены в таблице 24.

Для сталей, полученных из поликомпонентных шихт, характерна структурная неоднородность, которая повышается с увеличением легированности стали. Неоднородность структуры ведёт к понижению предела прочности на растяжение и ударной вязкости из-за действия концентраторов хрупкого разрушения.

Таблица 24 – Механические свойства хромомолибденовых сталей

Марка сталей	После спекания			После закалки		
	Предел прочности и на растяжение, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²	Твердость HRC	Предел прочности и на растяжение, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²	Твердость HRC
ЖГр1Х2М2	750	160	18 – 25	390	40	48 – 52
ЖГр1Х5М5	440	110	33 – 40	460	26	41 – 45
ЖГр1Х5М10	690	78	37 – 40	460	35	38 – 45
ЖГр1Х12М12	500	140	20 – 37	560	29	34 – 40

Повышение однородности структуры стали достигается проведением цементации с последующей закалкой и низким отпускком. В результате химико-термической обработки понижается коэффициент трения и возрастает нагрузка до схватывания трущихся материалов. Это связано, с одной стороны, со значительным увеличением твердости поверхностного слоя, с другой – с уменьшением гетерогенности структуры.

Никелевые стали. В практике порошковой металлургии для легирования сталей, получаемых методом смешивания порошковых компонентов, могут использоваться три вида никелевого порошка:

- электролитический;
- карбонильный;
- восстановленный (порошок, получаемый восстановлением оксидов никеля).

Сталь, легированная восстановленным никелем, имеет гомогенную структуру, низкую пористость и высокие прочностные свойства.

На свойства порошковых никелевых сталей большое влияние оказывает способ введения углерода, который может вводиться в виде графита, сажи, карбидов и насыщением изделий углеродом из твердого или газообразного карбюризатора. Влияние марки никелевого порошка и способа введения углерода на свойства спеченных сталей приведены в таблице 25. В сталь марки 50Н10К4М углерод вводили в виде мелкого коллоидного графита, а в стали 40Н10К4М в качестве углеродосодержащего компонента использовали железо марки Р-20.

Наличие в составе шихты компонентов, имеющих низкий удельный вес (графит, сажа) вызывает сегрегацию в смеси и приводит к неоднородности структуры стали. Растворение графита в железной основе в процессе спекания сопровождается большой диффузионной пористостью, что снижает механические свойства спеченных сталей.

Отсутствие в составе стали 40Н10К4М графита даёт возможность получить однородную структуру, низкую пористость и более высокие механические свойства.

Таблица 25 – Влияние способа введения углерода и марки никелевого порошка на свойства спеченных сталей

Марка стали	Никелевый порошок	Относительная плотность, %	Предел прочности на растяжение, ГПа	Относительное удлинение, %	Твердость, HRC
50Н10К4М	Электролитический	93	1,12	1,7	45
	Карбонильный	94	1,42	3,7	52
	Восстановленный	95	1,47	4,6	55
40Н10К4М	Электролитический	97	1,64	3,6	54
	Карбонильный	97	1,73	6,5	55
	Восстановленный	97	1,78	7,0	55

Коррозионностойкие стали. В настоящее время освоено промышленное производство порошков хромистых, хромоникелевых и хромоникельмолибденовых сталей типа 12Х19Н10, 12Х18Н9, 12Х18Н15, Х30 и других.

Антикоррозионные и механические свойства порошковых коррозионностойких (нержавеющих) сталей характеризуются их плотностью, химическим составом и структурой, которые в свою очередь зависят от давления прессования, температуры и длительности спекания, защитных сред, в которых проводится спекание. Химический состав, режимы изготовления и механические свойства некоторых спеченных коррозионностойких сталей приведены в таблице 26.

Технология спекания порошковых коррозионностойких сталей имеет ряд особенностей, связанных с высоким сродством хрома к кислороду и необходимостью применения высокоосушенных защитных сред и высоких температур. Спекание коррозионностойких сталей проводят в водороде, вакууме, диссоциированном аммиаке при температурах 1150 – 1300 °С.

Спекание в атмосфере высокоосушенного водорода и в вакууме обеспечивает рафинирование сталей от оксидов и других вредных примесей и позволяет получать коррозионностойкие стали с высокими прочностными и пластическими характеристиками.

Значительная часть деталей, изготовленных из коррозионностойких сталей, работают в условиях трения. С целью повышения триботехнических свойств таких сталей проводят их сульфидирование и сульфоборирование. А для повышения коррозионной стойкости проводят пропитку пластиками или стеклом.

Мартенситно-стареющие стали представляют собой группу сталей, конечное значение прочности в которых приобретает в результате превращения аустенита в мартенсит и последующего старения мартенситной основы. В качестве легирующих элементов применяются титан, молибден, кобальт.

Состав мартенситно-стареющих сталей имеет свои особенности, заключающиеся в том, что содержание углерода должно быть не более 0,03%, кремния и марганца в сумме не более 0,2%, серы и фосфора не более 0,01% каждого. Дело в том, что увеличение содержания углерода приводит к образованию в структуре стали карбидов (TiC , Mo_2C), что, в свою очередь, ведет к уменьшению прочности материала.

Введение легирующих элементов может осуществляться различными способами. Это может происходить в виде добавления гидридов или галоидных соединений с последующим восстановлением их при спекании или в виде отдельных металлических порошков. Однако наибольшее распространение получил способ поликомпонентного легирования, при котором элементы вводят в виде отдельных компонентов.

При правильной технологии получения порошковые мартенситно-стареющие стали при поликомпонентном легировании по свойствам практически не уступают компактным.

Наиболее распространенным способом получения заготовок из мартенситно-стареющих сталей является прессование смеси порошков в стальных пресс-формах при комнатной температуре и последующем спекании.

Таблица 26 – Химический состав, режимы изготовления и механические свойства некоторых спеченных коррозионностойких сталей.

Марка стали	Технология изготовления	Химический состав спеченной стали, %						Плотность стали, г/см ³	Предел прочности на разрыв, МПа	Относительное удлинение, %
		Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C			
12X18H9	Однократное прессование и спекание при 1250°С в водороде	20,3	8,0	–	–	–	0,1	7,05	433	12,5
12X18H15	Однократное прессование и спекание при 1350°С в водороде	18,7	14,6	–	0,10	0,10	0,07	7,58	515	31,5
X17H2	Свободная ковка спеченных заготовок в интервале 800 – 1200°С	17,5	1,8	–	–	–	0,18	–	848	1,8
X30	Однократное прессование и спекание при 1250°С в водороде	–	–	–	–	–	–	6,50	300	10,0

Спекание играет определяющую роль в процессе формирования комплекса физико-механических свойств мартенситно-стареющих сталей. Для получения высоких прочностных свойств спекание проводится при 1250 – 1300 °С при продолжительности не менее 4 ч.

Структура сталей после спекания представляет собой твердый раствор – безуглеродистый мартенсит, характерный для компактных сталей и отличающийся лишь наличием пористости.

Механические свойства порошковых мартенситно-стареющих сталей после спекания и старения при 480 °С приведены в таблице 27.

Данные, приведенные в таблице, показывают, что с увеличением содержания титана степень упрочнения после старения возрастает. В тоже время, после операции спекания увеличение прочности сопровождается снижением пластичности и ударной вязкости. Это обусловлено тем, что происходит легирование мартенсита титаном, а также понижение температурного интервала мартенситного превращения, что приводит к фазовому наклепу мартенсита и повышению дисперсности его структуры.

Молибден в меньшей мере снижает пластичность и вязкость мартенсита при старении. Эти характеристики практически не снижаются. Кобальт как легирующая добавка не вызывает старения мартенсита в этих сталях. Его присутствие в стали с другими добавками увеличивает степень упрочнения.

Таблица 27 – Механические свойства порошковых мартенситно-стареющих сталей.

Марка стали	Режим спекания и старения	Предел прочности на разрыв, ГПа	Ударная вязкость, кДж / м ²	Относительное удлинение, %
H14K7M5T	1250 °С, 4 ч.;	0,9	760	7
	1250 °С, 4 ч. + 480°С, 4 ч.	1,38	630	5,2
H14K7M5T2	1250 °С, 4 ч.;	1,09	550	5,0
	1250 °С, 4 ч. + 480°С, 4 ч.	1,78	400	3,0
H18K9M5T3	1250 °С, 4 ч.;	1,14	450	4,5
	1250 °С, 4 ч. + 480°С, 4 ч.	1,96	300	2,0
H18K9M5T	1250 °С, 4 ч. + 480°С, 4 ч.	1,34	290	1,6
H18K9M5T1	1250 °С, 4 ч. + 480°С, 4 ч.	1,47	290	1,3

Наряду с конструкционными материалами на основе железа в настоящее время широко используются спеченные конструкционные материалы на основе цветных металлов и сплавов. К классу этих материалов относят:

- спеченные титановые сплавы;
- порошковые алюминиевые сплавы.

Спеченные титановые сплавы являются перспективными конструкционными материалами. В настоящее время получение изделий из

титана и его сплавов проводят путем смешивания порошков чистых металлов и получения сплава в процессе спекания.

Для легирования титановых сплавов используются алюминий, марганец, кремний, молибден, ванадий, ниобий, кобальт, цирконий и другие.

Хорошее сочетание прочности и пластичности титановых сплавов достигается при смешивании композиций в вакууме с добавлением мелющих тел с последующим прессованием и спеканием в вакууме.

Свойства сплавов титана, легированных алюминием, марганцем, молибденом, цирконием и оловом, спеченных при температуре 1300 °С в течении 4 ч., приведены в таблице 28, а свойства сплавов, легированных алюминием ниобием, молибденом, ванадием, хромом и кобальтом, спеченных с течением 4 ч. При 1300 – 1500 °С – в таблице 29.

Из таблицы 28 следует, что при повышении содержания алюминия и циркония в сплавах прочностные характеристики их повышаются. Так, при увеличении содержания алюминия с 2 до 4%, а циркония с 0 до 4% (сплавы ТЮ2Г1 и ТЮ4М2Ц4) механические характеристики увеличились и составили:

– сплав	– ТЮ2Г1; ТЮ4М2Ц4;
– предел прочности, МПа	– 580; 1050;
– относительное удлинение, %	– 7; 5;
– относительное сужение, %	– 1,5; 14.

Таблица 28 – Свойства спеченных титановых сплавов легированных алюминием, марганцем, молибденом, цирконием.

Состав и марка сплава	Предел прочности на разрыв, МПа	Относительное удлинение, %	Относительное сужение, %
ТЮ2Г1	580	6 – 8	1,5
ТЮ4М2	800	5	18
ТЮ4М2Ц2	910	9	15
ТЮ4М2Ц4	1050	5	14
ТЮ4М2Ц4О1	1140	0,5	2,5
ТЮ4М2Ц4О2,5	850	0	0
ТЮ4М2Ц4О5	630	0	0
ТЮ4М2Ц2О2,5	820	12	12
ТЮ2М2Ц6О2,5	980	7	8
ТЮ2М2Ц8О2,5	870	3	1,5
Примечание: Т – титан, Ю – алюминий, М – молибден, Г – марганец, Ц – цирконий, О – оксид.			

Испытания на длительную прочность двойных сплавов при температуре 450°С и нагрузке 200 МПа показали, что сплав с 1,5% марганца не разрушается в течение 7 ч., а сплав с 2,5% марганца – 12 ч.

Таблица 29 – Свойства спеченных титановых сплавов легированных алюминием, молибденом, ванадием, хромом, кобальтом и оксидом циркония.

Состав композиций	Предел прочности на разрыв, МПа	Относительное удлинение, %	Относительное сужение, %
ТМЗБ2Х1	840	5 – 9	9 – 17
ТМЗБ2Х1+1% ZrO_2	940	5 – 8	10 – 17
ТЮ4МЗФ3	1030	5 – 6	6 – 13
ТЮ4МЗФ3+1% ZrO_2	730	0,2	0,5
ТЮ4Ф3К3	900	1 – 5	2,7
ТЮ4Ф3К3+3% ZrO_2	520	0	0

Максимальной прочностью характеризуются сплавы при одновременном легировании алюминием, цирконием и молибденом.

Данные таблицы 29 свидетельствуют об увеличении прочности при одновременном легировании сплава алюминием, молибденом и кобальтом (ТЮ4МЗФ3). С введением оксида циркония (ZrO_2) прочность сплава снижается, уменьшается пластичность композиций.

Разработан ряд современных порошковых сплавов (ВТ3, ВТ5, ВТ6, ВТ9, ВТ20), соответствующих по химическому составу компактных сплавов и не уступающим им по механическим свойствам.

Порошковые алюминиевые сплавы характеризуются малой плотностью, высокими тепло- и электропроводностью, коррозионной стойкостью, хорошей пластичностью и обрабатываемостью резанием, высокими триботехническими свойствами.

Перспективными порошковыми алюминиевыми материалами являются сплавы на основе смесей алюминиевых порошков с легирующими добавками. Основными легирующими добавками являются железо, хром, магний, марганец, медь, цинк.

При создании порошковых алюминиевых сплавов двойной системы наиболее распространенными легирующими элементами являются железо и хром, которые имеют малую растворимость и низкий коэффициент диффузии в алюминии и образуют с ним мелкодисперсные частицы интерметаллических соединений.

Сплав, содержащий 12,8% железа имеет следующие механические характеристики:

- временное сопротивление при растяжении, МПа – 380;
- предел текучести, МПа – 310;
- относительное удлинение, % – 4.

При введении в алюминиевый сплав хрома в пределах не более 7% достигаются наилучшие свойства:

- предел прочности на растяжение, МПа – 300 – 320;
- относительное удлинение, % – 15 – 20.

Среди многокомпонентных порошковых материалов на основе алюминия, наиболее распространены сплавы, совместно легированные магнием, марганцем, медью, хромом, титаном, ванадием. Эти сплавы обладают дополнительной прочностью при применении термической обработки.

Одним из самых прочных порошковых алюминиевых сплавов является сплав марки ПВ90, свойства которого в сравнении с деформированным сплавом марки В95 приведены в таблице 30.

Кроме того, сплав ПВ90 отличается высокими триботехническими свойствами, характеристики которых приведены в таблице 31.

Сплав ПВ90 мало чувствителен к концентрации напряжений при одноосном растяжении, отличается высоким сопротивлением срезу, хорошо обрабатывается давлением в горячем состоянии и из него могут быть получены изделия методами прессования, штамповки и прокатки.

Известны также алюминиевый сплав, легированный титаном и вольфрамом, имеющий механические свойства:

- прочность при растяжении, МПа – 420 – 490;
- предел текучести, МПа – 350 – 390;
- относительное удлинение, % – 7;

Таблица 30 – Механические свойства алюминиевых сплавов ПВ90 и В95.

Состояние	Предел прочности на разрыв, МПа	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение, %
Сплав ПВ90			
Закаленный и искусственно состаренный по режимам:			
N1	780	740	4
N2	640	590	6
Сплав В95			
Закаленный и искусственно состаренный по режимам:			
N1	600	560	8
N2	550	470	9

Таблица 31 – Триботехнические свойства сплавов ПВ90 и В95

Сплав	Коэффициент трения		Износ, мг · см ²	
	При сухом трении	При трении сос смазкой	При сухом трении	При трении сос смазкой
ПВ90	0,10	0,05	6,0	5,0
В95	0,35	0,10	22,0	20,5

и сплав, легированный магнием, хромом, марганцем и имеющий характеристики:

- прочность при растяжении, МПа – 480 – 500;
- предел текучести, МПа – 370 – 410;
- относительное удлинение, % – 7 – 12.

9.10 Электротехнические порошковые материалы

Порошковые электротехнические материалы используются в электромашиностроении, радиотехнике и других отраслях промышленности благодаря своим специальным свойствам. Наиболее широкое использование они нашли для изготовления электрических контактов и магнитных изделий.

9.10.1 Материалы электротехнических контактов

В настоящее время имеется большое количество разработанных материалов для электрических контактов различного назначения. Однако, проблема создания высоконадежных контактов полностью не решена, так как требования, предъявляемые к материалу контактов, непрерывно возрастают и изменяются.

Материалы должны быть термически, химически и механически стойки, иметь малое электросопротивление, обладать высокими теплопроводностью и эрозионной стойкостью при воздействии электрической дуги и сопротивляемостью свариваемости или мостикообразованию при замыкании и размыкании контактов.

Существуют различные способы производства электрических контактов методом порошковой металлургии, обеспечивающие возможность получения изделий не только заданного химического состава, но и с заданной структурой, определяющей оптимальное сочетание свойств.

Схема производства контактов заключается в приготовлении смесей в нужных пропорциях, прессовании заготовок изделий и высокотемпературном спекании их в восстановительной или окислительной среде или в вакууме.

Для достижения необходимых свойств материала часто в эту схему вводят различные способы регулирования распределения составляющих, в том числе в заданных направлениях, что обеспечивает некоторое упрочнение и анизотропию свойств.

В электротехнической промышленности применяются в основном два типа контактов:

- разрывные;
- скользящие.

Разрывные электроконтакты используются для замыкания электроцепей в различных электрокоммутирующих аппаратах и приборах. Наиболее подходящими материалами для них являются вольфрам, молибден, тантал, рений. Они имеют высокую температуру плавления и электроэрозионную стойкость, повышенные прочностные характеристики, отсутствие склонности к мостикообразованию.

Ценными свойствами как составляющие контактных материалов обладают серебро, медь, золото, платина. Они имеют высокую электро- и теплопроводность, коррозионную стойкость, низкое контактное сопротивление.

Состав и свойства некоторых контактных материалов приведены в таблице 32.

На свойства материалов влияет дисперсность структуры, которая в свою очередь определяется дисперсностью исходных материалов. Регулирование дисперсности исходных составляющих осуществляют путем смешивания шихты в вибромельнице или применением химического смешивания компонентов. Для этого из водных растворов совместно осаждают гидраты, карбонаты или оксалаты серебра, меди, или никеля. Осадок фильтруют, промывают, сушат и прокаливают в восстановительной атмосфере при температуре, обеспечивающей формирование смеси требуемой дисперсности и химического состава.

Таблица 32 – Состав и свойства некоторых контактных материалов

Марка контактов	Состав	Физические свойства		
		Плотность, г/см ³	Твердость НВ, МПа	Удельное электросопротивление, мкОм·м
КМК-Б20	W–Cu–Ni	12,1	1300	0,070
КМК-Б21	W–Cu–Ni	14,0	1950	0,08
КМК-Б22	W–Cu–Ni	15,0	2400	0,100
КМК-Б23	W–Cu–Ni	8,0	5300	0,104
КМК-А60	W–Ag–Ni	13,5	1200	0,041
КМК-А61	W–Ag–Ni	15,0	1900	0,045
КМК-ЖМ	70%Fe+30%Cu	7,8	1200	0,015
КМК-ЖМВ	70%Fe+27%Cu+3%Bi	7,6	800	0,016

Изготовление контактов из материалов каркасного строения осуществляют методом капиллярной инфильтрации пористого каркаса из тугоплавкого компонента легкоплавкой составляющей. Инфильтрация может проводится по методу наложения или методу погружения.

При проведении инфильтрации по методу наложения спеченный пористый каркас из тугоплавкого компонента вместе с помещенным на нем твердым инфильтруемым материалом загружают в печь с защитной атмосферой и соответствующей температурой.

При инфильтрации методом погружения пористый каркас вводят в предварительно расплавленный легкоплавкий компонент. Полученный материал практически не содержит пор.

Повышение механических свойств можно обеспечить, если каркас под инфильтрацию готовить не из специального порошка, а из волокон или нитей тугоплавкого металла. При этом повышается не только прочность, но и эрозионная стойкость, что приводит к повышению износостойкости контактов.

Скользящие электроконтакты представляют собой пару трения, в которой наряду с хорошим электрическим контактом должен обеспечиваться низкий коэффициент трения. При этом контактная пара не должна состоять из однотипных материалов, так как в этом случае будет происходить схватывание трущихся поверхностей в условиях эксплуатации.

Твердость материалов, составляющих контактную пару, также должна быть различной. Обычно материал токонесущего элемента должен быть более твердым, чем подвижный контакт.

Для улучшения антифрикционности и обеспечения соотношения твердостей в состав материала вводят твердые смазки в виде дисульфида молибдена, сульфида цинка, графита и других добавок. Иногда вводят легкоплавкие металлы, которые становятся жидкими при работе контактной пары.

В качестве основы материала скользящего контакта чаще всего используют медь или серебро.

Скользящие контакты на основе меди надежны в эксплуатации и применяются для изготовления пантографов, токосъёмников. Представителями этого вида контактов являются бронзографитовые контакты, содержащие 70 – 80% меди, олова, железа, никеля и 2 – 5% графита. Их используют для изготовления коллекторных пластин для электродвигателей, пантографов электропоездов.

Для улучшения свойств меднографитовых материалов применяют графит, плакированный медью. Это приводит к повышению твердости, предела прочности, электропроводности, снижению коэффициента трения.

Иногда при изготовлении меднографитовых скользящих контактов необходимо создать медный каркас, придающий материалу максимальную электропроводность. Для этого в пористый графит инфильтрацией вводят расплавленную медь.

Скользящие контакты на основе серебра готовят из смеси порошков соответствующих компонентов. В качестве легирующих добавок могут использоваться олово, никель, кадмий, кобальт и другие элементы. Кроме того, для повышения антифрикционных свойств могут вводиться присадки в виде дисульфида молибдена (MoS_2) сульфидов вольфрама (WS) и цинка (ZnS).

Контакты на основе серебра могут работать при значениях токов от микроампер до единиц ампер в различных климатических условиях.

В настоящее время в качестве материалов скользящих электроконтактов предложен ряд материалов на основе железа и никеля. Так, контактные пластины токоприёмников и пластины коллекторов изготавливают из сплавов на основе железа, содержащих (в процентах):

- никель – 1 – 10;
- медь – 5 – 10;
- олово – 1 – 5;
- свинец – 8 – 20;
- нитрид вольфрама – 1 – 10.

Заготовки после спекания пропитывают сплавом олова и свинца.

Для токосъёмников высокоскоростного электротранспорта в сплав железа вводят 0,5 – 5,0% Ni; 0,1 – 0,2% C; 0,5 – 5,0% Cu и пропитывают свинцом.

9.10.2 Магнитные материалы

Магнитные материалы широко используются в электротехнике, радиоэлектронике, приборостроении. К магнитным материалам относят:

- магнитно-мягкие материалы;

- магнитно-твердые материалы;
- магнитодиэлектрики;
- ферриты.

Магнитно-мягкие материалы должны иметь высокую начальную и максимальную магнитную проницаемость и низкую коэрцитивную силу. Кроме этого, они должны обладать незначительными потерями при перемагничивании на вихревые токи, обладать малой площадью петли гистерезиса и сравнительно высоким электрическим сопротивлением.

Изготовление магнитно-мягких изделий литьём трудоёмко и связано с большими потерями материала. Себестоимость магнитно-мягких спеченных деталей гораздо ниже себестоимости тех же деталей, изготовленных путём обработки на металлорежущих станках из компактного материала. При этом в ряде случаев требования промышленности настолько высоки, что выполнение их на базе существующей технологии изготовления магнитно-мягких материалов невозможно.

Наиболее широко применяемыми магнитно-мягкими материалами являются чистое железо, сплавы железа с никелем (типа пермаллоя), с кремнием и алюминием (типа альсифера), с хромом или алюминием и другими. Порошок железа, применяемый как основа магнитно-мягких материалов, должен содержать углерода не более 0,07%.

Состав и свойства некоторых магнитно-мягких материалов приведены в таблице 33.

Таблица 33 – Состав и свойства некоторых магнитно-мягких материалов

Состав материала, %	Удельное электросо- противле- ние ρ , мкОм · см	Магнитные свойства в статических полях		
		Остаточная магнитная индукция B_{800} , Тл	Коэрцитивная сила H_c , А/м	Максимальная магнитная проницаемость $\mu_{max} \cdot 10^3$
99 Fe	10,0	1,30	76,0	3,80
99 Fe, 1P	41,0	1,35	75,0	5,00
97 Fe, 2Si	44,6	1,00	120,0	1,90
96 Fe, 4Si	70,5	1,00	128,0	2,10
94 Fe, 6Si	146,9	0,90	72,0	4,40
88 Fe, 12Al	95,0	1,30	36,0	8,20
50 Fe, 50 Ni	40,0	1,55	5,8	40,20
14 Fe, 72 Ni, 14 Cu	29,0	0,62	4,0	48,00
22 Fe, 78 Ni	—	0,90	4,8	72,50

При изготовлении магнитно-мягких материалов из железного порошка необходимое количество его смешивают с определенной дозой стеротекса (цинковая соль стеариновой кислоты) для улучшения прессуемости порошка. Затем проводят прессование и спекание в атмосфере водорода. Охлаждение после спекания осуществляют в холодильнике печи также в атмосфере водорода. После

спекания изделия подвергают допрессовке, после которой проводят повторное спекание в водороде (отжиг).

В результате такой обработки получают изделия, имеющие характеристики:

- остаточная магнитная индукция B_{800} , Тл – 0,9
- максимальная магнитная проницаемость $\mu_{\max}$, мГн/м – 3400 – 3500
- коэрцитивная сила H_c , А/м – 96–104

Чистое железо имеет низкое электросопротивление. Поэтому для изделий из него характерны большие потери на вихревые токи. Для снижения этих потерь применяют сплавы железа с кремнием, кремнием и алюминием или другими легирующими добавками. Лучшие свойства достигаются при содержании кремния 4–6 %. Сплавы с большим содержанием кремния имеют высокую твердость, повышенную хрупкость и плохую обрабатываемость.

Сплавы типа пермаллоя можно получать как из механической смеси порошков, так и из порошков полученных путем совместного осаждения карбониллов железа и никеля. Сплав, получаемый совместным легированием карбониллов, имеет более высокие свойства, чем полученный механическим смешиванием отдельных компонентов. Так, в первом случае коэрцитивная сила $H_c = 0,537$ А/м, максимальная магнитная проницаемость $\mu_{\max} = 6,62$ мГн/м, а во втором соответственно $H_c = 0,0417$ А/м, $\mu_{\max} = 3,49$ мГн/м.

В настоящее время разработан электролитический метод получения порошковых магнитно-мягких сплавов типа тройного пермаллоя (Ni–Fe–Mo) и четверных супермаллоев (Ni–Fe–Mo–Mn и Ni–Fe–Mo–Cu) с высокими магнитными свойствами. Из-за высокой твердости частиц такие порошки плохо прессуются. Для улучшения прессуемости в состав вводят определенное количество пластмассы, которая при спекании в водороде полностью удаляется и не влияет на магнитные свойства.

В ряде случаев для улучшения свойств магнитно-мягких материалов проводят терромагнитную обработку, которая заключается в нагреве магнитных изделий до температуры порядка 710 °С с выдержкой при этой температуре и последующем охлаждением в магнитном поле. Магнитная проницаемость после такой обработки повышается.

Магнитно–твердые материалы применяются для изготовления постоянных магнитов, обладающих высокими значениями коэрцитивной силы и большой остаточной магнитной индукцией.

За последние годы появились новые виды магнитно-твердых материалов, которые могут быть получены только из порошков. К ним можно отнести магниты на основе сплавов кобальта с редкоземельными металлами, магниты на основе ферритов, на основе высокодисперсных порошков железа и его сплавов с кобальтом, магниты на основе сплавов марганца с висмутом и алюминием.

Постоянные магниты характеризуются высокими магнитными свойствами, получаемыми в результате образования гетерогенной структуры, которая достигается в процессе спекания или последующей термической обработки.

В качестве исходных материалов для производства постоянных магнитов используют чистые порошки железа, никеля, кобальта и меди. Обычно это порошки, полученные электролизом или карбонильным методом. Алюминий вводят в виде порошка железоалюминиевой или никельалюминиевой лигатуры,

который получают размолот литого сплава или распылением расплава. Использование лигатур дает возможность снизить температуру спекания за счет образования жидкой фазы. При производстве постоянных магнитов в качестве исходных материалов могут использоваться и порошки сплавов металлов. При использовании порошков сплавов уровень достигаемых магнитных свойств бывает выше. Широкое распространение получили сплавы на основе железа типа Fe –Ni –Al –Co с добавками различных элементов.

При получении магнитов исходные порошки смешивают и из смеси прессуют заготовки. Для улучшения прессуемости в смесь вводят в качестве смазки незначительное количество стеротекса. Прессовки спекают в атмосфере очищенного от кислорода и азота водорода. Температуру спекания выбирают в зависимости от состава, формы и размера спекаемых заготовок. Обычно она составляет 1280–1350 °С. Структура спеченного материала зависит от скорости охлаждения и последующей термической обработки, которую проводят по режимам обычным для литых магнитов из сплавов аналогичного состава. Магниты типа альни (Fe –Ni –Al –Cu) подвергают закалке на воздухе, типа альнико (Fe –Ni –Al –Co –Cu) – закалке на воздухе и отпуску, типа магнико (Fe –Ni –Al –Co –Cu) – закалке на воздухе с одновременным наложением магнитного поля и отпуску. Для сплавов альни и магнико термическая обработка после спекания обязательна.

Свойства порошковых магнитно–твердых материалов приведены в таблице 34.

Таблица 34 – Свойства порошковых магнитотвердых материалов

Наименование материала	Марка	Химический состав шихты, %				Магнитные свойства (средние значения)		
		Ni	Al	Co	Cu	Магнитная индукция B_c , Тл	Коэрцитивная сила, H_c , кА/м	Магнитная энергия, $B_r \cdot H_c$, кДж/м ³
Альни	ЮНДЧ	25,0	13,0	–	4,0	0,55	39,90	8
Альнико	ЮНКДЗ	24,5	13,0	3,0	4,0	0,57	47,90	9
Магнико	ЮНДК24Т1	15,0	8,0	24,0	3,0	0,97	47,90	22

При легировании сплавов альни кобальтом повышается остаточная индукция и коэрцитивная сила. Сплавы в зависимости от содержания кобальта получили название альнико или магнико. В силовых магнико содержание никеля и алюминия уменьшено, а содержание кобальта увеличено до 20 –25%. В этих сплавах за счет термомагнитной обработки, сущность которой состоит в том, что магнит, нагретый до температуры около 1300 °С, охлаждают в магнитном поле с определенной напряженностью, достигается коэрцитивная сила величиной 40 –48 кА/м при магнитной индукции 1,2 –1,5 Тл.

Большой интерес представляют магнитнотвердые материалы, полученные из мелкодисперсных порошков, имеющих размер частиц 0,05 – 0,50 мкм. Порошки железа или смесь порошков железа и кобальта прессуют, прессовки пропитывают раствором бакелитовой смолы и нагревают для полимеризации.

В тонкодисперсном железном порошке содержатся оксиды, которые способствуют значительному повышению коэрцитивной силы.

Магнитодиэлектрики представляют собой металлопластические магнитные материалы, состоящие из многокомпонентных композиций на основе смеси ферромагнитных порошков с вяжущими веществами, являющимися изоляторами.

Они характеризуются постоянством магнитной проницаемости, большим удельным электросопротивлением, низкими потерями на вихревые токи и на гистерезис и широко используются в электро – и радиотехнике.

В качестве исходных магнитных материалов применяются карбонильные или электролитическое железо, пермаллой, железкремнийалюминиевые (альсифер) и железоникелькобальтовые сплавы и другие ферромагнетики. В качестве диэлектриков, изолирующих ферромагнитные частицы порошков, используют различные искусственные смолы типа бакелита стирола, аминопласта. А также силиконы, пластмассы, силикаты, жидкое стекло и другие материалы, хорошо покрывающие частицы ферромагнетика и образующие сплошную изолирующую пленку.

Смешивание ферромагнетика со связующим в виде твердого порошка осуществляют в обычных смесителях, а с жидким – в подогреваемых реакторах при непрерывном перемешивании до осаждения изоляционной пленки на частицах сплава. Иногда с целью повышения механической прочности проводят многослойную изоляцию, нанося на частицы ферромагнетика несколько слоев диэлектрика.

Некоторые свойства магнитодиэлектриков приведены в таблице 35.

Таблица 35 – Свойства магнитодиэлектриков

Материал	Размер зерен, мкм	Магнитная проницаемость μ	Удельное электросопротивление, мкОм·м
Карбонильное железо	3 – 20	15 – 60	0,1
Пермаллой	5 – 25	75 – 85	0,05 – 0,25
Молибденовый пермаллой	4 – 80	125	0,4 – 0,5
Альсифер	10 – 100	10 – 60	0,8

Параметрами, характеризующими структуру магнитодиэлектрика, являются коэффициент объемного заполнения ферромагнитной фазой, общая поверхность частиц ферромагнетика, средняя толщина прослоек между частицами или толщина диэлектрической пластинки и объемная концентрация диэлектрической фазы.

Ферриты представляют собой класс магнитных материалов, состоящих из оксидов железа (Fe_2O_3) и других металлов (NiO , MgO , ZnO , MnO , CuO , BaO и др.). Состав ферритов можно записать формулой



где Me – двухвалентный металл.

Компоненты, входящие в ферриты, образуют между собой обширные области твердых растворов, в которых присутствуют магнитные материалы с очень широким диапазоном свойств. Эти материалы могут быть магнитно-твердыми и магнитно-мягкими.

Процесс производства ферритов представляет собой сложный комплекс технологических операций, так как электромагнитные свойства ферритов изменяются при незначительных отклонениях от состава шихты, зернистости порошков, удельного давления при прессовании, температуры и времени спекания.

Процесс производства ферритов состоит из следующих этапов:

- составление, смешивание, помол и отжиг шихты;
- введение пластификаторов, второе смешивание с помолом и протирка шихты;
- прессование и спекание.

В зависимости от состава ферритов их спекание проводят при температурах от 900 до 1400 °С в воздушной среде. Однако в некоторых случаях применяют инертную среду. После обжига изделия проверяют на отсутствие трещин, сколов, сохранение конфигурации и размеров, а также на электромагнитные параметры.

Магнитные свойства ферритов зависят от химического состава, условий спекания и режима последующего охлаждения. В зависимости от этих условий ферриты могут иметь начальную магнитную проницаемость от единицы до 4000. Индукция насыщения ферритов бывает не высокой. Так при полях в 8–12 кА/м индукция насыщения составляет не более 0,4 Тл. Ферриты трудно намагничиваются, и полное магнитное насыщение у них наступает при очень сильных полях.

Удельное электрическое сопротивление ферритов колеблется в пределах $0,1 \cdot 10^5$ Ом·м, в то время как у металлов оно составляет не более 10^{-6} Ом·м.

Ферриты представляют собой соединения сложного структурного строения. Наиболее распространены ферриты типа шпинели, у которых элементарные ячейки аналогичны природному минералу $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Имеются ферриты с гексагональной решеткой, строение которых аналогично природному материалу $\text{Pb}(\text{Fe} \cdot \text{Mn})_{12}\text{O}_{19}$. Кроме того существуют ферриты с элементарной ячейкой, подобной природному минералу – гранату и ферриты типа перовскита, аналогичные по структуре природному минералу $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$.

Ферриты применяют для изготовления деталей радиоприемников, телевизоров, запоминающих и вычислительных устройств, систем магнитной записи и в качестве конструкционного материала для построения элементов связи.

Новыми перспективными магнитными материалами являются постоянные магниты на основе редкоземельных металлов, и аморфные магнитные материалы.

Магниты на основе редкоземельных металлов представляют собой соединения редкоземельных элементов с кобальтом типа:



где – R–Sm, Pr, Cd, Ce.

Они имеют высокую магнитную энергию (250 – 290 мДж/м³) и применяются в микроволновых устройствах, авиационной, космической и других отраслях техники.

Аморфные магнитные материалы имеют состав, который можно описать формулой:



где T – Fe, Co, Ni (могут быть микродобавки других металлов);

M – P, C, B, Si, Al.

Аморфные материалы не имеют границ зерен, и величина коэрцитивной силы в них исчезающе мала (порядка 0,5 А/м). Они используются для изготовления магнитных экранов, головок магнитнозаписывающих устройств, сердечников реле и других изделий.

9.11 Жаропрочные, жаростойкие и композиционные материалы

Развитие авиационной и ракетной техники, космонавтики и ядерной энергетики предъявляет все наиболее высокие требования к свойствам материалов, способных выдерживать повышенные эксплуатационные нагрузки при высоких температурах (до 300 °С и выше). К таким материалам относятся:

- тугоплавкие металлы;
- спеченные сплавы тугоплавких металлов;
- дисперсно-упрочненные материалы;
- волокнистые композиционные материалы.

Тугоплавкие металлы. К тугоплавким металлам относятся цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, хром, молибден, вольфрам, рений. Наибольшее применение в качестве высокотемпературных конструкционных материалов нашли вольфрам, молибден, тантал, ниобий. В последнее время все шире применяются хром, ванадий и рений, которые хотя и менее тугоплавки, но благодаря своим специфическим свойствам начинают играть большую роль в производстве жаропрочных материалов.

Технология получения тугоплавких металлов включает получение порошков, формование заготовок и дальнейшая обработка.

Так, изделия из спеченного вольфрама изготавливают из порошка, полученного восстановлением водородом вольфрамового ангидрида или карбонильным методом. Порошки прессуют в стальных пресс-формах. Для улучшения прессуемости к порошку добавляют смазывающие и склеивающие вещества. Процесс спекания изделий проводят в две стадии. Первую стадию осуществляют в водороде при сравнительно для вольфрама, невысоких температурах (1100 –1300 °С). Вторую стадию спекания проводят при

температурах 2900 –3000 °С, которая создается пропусканием электрического тока через изделие, упрочненное предварительным спеканием. Эту стадию спекания, получившую название «сварка», осуществляют в водороде в специальных печах, которые называют сварочными аппаратами. Режим спекания в этом случае обычно контролируют не измерением температуры, а величиной пропускаемого тока. Крупногабаритные заготовки спекают в индукционных печах при температурах 2400 –2500 °С.

Аналогичная технология изготовления изделий из порошка молибдена. Порошок, полученный восстановлением молибдена водородом прессуют, как правило, со смазкой. Предварительное спекание проводят в водороде при 1100 – 1200 °С. Затем изделия подвергаются сварке при силе тока, составляющей 90% от силы тока переплавки, что соответствует 2200 –2400 °С.

Спекание крупных заготовок можно проводить в вакуумной методической печи с графитовыми нагревателями, позволяющей обеспечить одновременно предварительное и окончательное спекание при температурах 1900 –1950 °С.

При изготовлении танталовых изделий исходный порошок, полученный натриетермическим восстановлением или электролизом, прессуют в заготовки. Перед прессованием в порошок тантала вводят раствор глицерина в спирте или какую-нибудь другую жидкую связку, которая при спекании удаляется полностью. Спекание заготовок проводят в вакууме. Заготовки предварительно спекают при 1000 –1200 °С. Спеченные заготовки охлаждают вместе с печью. Сварку проводят в вакууме, подбирая режим таким образом, чтобы обеспечить полное разложение и испарение примесей. При температуре сварки 2600 –2700 °С делают выдержку до полного удаления всех газов.

Заготовки после сварки охлаждают в вакууме и проковывают. Затем проводят вторичное спекание (отжиг) в вакуумном сварочном аппарате. В результате такой обработки получается беспористая заготовка с плотной структурой.

Аналогично рассмотренному получают спеченный ниобий и рений.

Изделия из порошков циркония и ванадия изготавливают по схожим технологиям. Порошки прессуют в пресс-формах и заготовки спекают в вакууме. Циркониевые заготовки спекают при 1200 – 1300 °С, а ванадиевые – при 1400 – 1700 °С.

Спеченные сплавы тугоплавких металлов обладают более высоким комплексом механических свойств при повышенных температурах чем чистые тугоплавкие металлы. Повышение этих свойств достигается легированием.

Структура большинства жаропрочных сплавов на основе тугоплавких металлов представляет собой гетерогенные сплавы, основой которых является твердый раствор. Упрочнение при легировании объясняется тем, что в результате взаимодействия растворенных атомов с дислокациями происходит закрепление или блокирование дислокаций. В многих сплавах на основе тугоплавких металлов, содержащих повышенное количество примесей внедрения, образуются избыточные фазы типа карбидов, нитридов и других соединений, которые также способствуют упрочнению сплавов.

Повышение свойств сплавов тугоплавких металлов достигается также применением термической обработки, заключающейся в закалке с высоких

температур с последующим старением при температурах, близких к рабочим. В этом случае карбиды, нитриды и другие химические соединения, образуемые металлами (титан, цирконий, тантал, ниобий) с элементами внедрения, выполняют роль фаз - упрочнителей.

Известны порошковые вольфрамоникелевые сплавы, применяемые для изготовления ракетных сопел, а также ванадиевые сплавы, используемые для изготовления деталей, работающих при температурах до 1250 °С. Свойства сплавов приведены в таблице 36.

Таблица 36 – Свойства спеченных ванадиевых сплавов.

Состав	Твердость	Предел прочности, МПа при температуре, °С		
		20	1100	1200
V+20%Nb+5%Ti+0,5%C	3400	–	235	140
V+20%Nb+5%Ti+0,5%C+0,1%B	4800	760	280	225
V+20%Nb+3%Ti+0,5%C+0,1%B	3900	–	363	179
V+10%Nb+7%Ti+10%Ta+5%Mo+0,5%C	3400	670	405	–

Высокотемпературная прочность спеченных ванадиевых сплавов не уступает прочности литых аналогичного состава, а в некоторых случаях и превосходит их.

Дисперсноупрочненные материалы представляют собой композиционные спеченные материалы, содержащие искусственно вводимые в них высокодисперсные, равномерно распределенные частицы фаз, не взаимодействующих с матрицей и не растворяющихся в ней до температуры ее плавления (рисунок 66).

Наиболее эффективное упрочнение обеспечивается при содержании упрочняющей фазы в количестве 3 – 15%, размере ее частиц до 1мкм и среднем расстоянии между ними 0,1 – 0,5 мкм.

Дисперсноупрочненные материалы сохраняют микрогетерогенное строение и дислокационную структуру, а следовательно, и работоспособность до 0,9–0,95 $T_{пл}$ матрицы. Высокая работоспособность дисперсноупрочненных материалов при повышенных температурах объясняется тем, что при наличии в матрице второй фазы скольжение дислокаций в зернах металла становится возможным при больших напряжениях, границы зерен блокируются, а рост зерен затормаживается практически до температуры плавления матрицы.

При создании дисперсноупрочненных материалов выбирают фазу–упрочнитель и способ введения ее в матрицу.

Фаза–упрочнитель должна иметь высокую термодинамическую прочность, малую величину скорости диффузии компонентов фазы в матрицу, высокую чистоту и большую суммарную поверхность частиц. К упрочняющим фазам с такими свойствами относятся оксиды некоторых металлов (чаще всего Al_2O_3 , SiO_2 , ThO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3), карбиды, нитриды и другие соединения.

Способ введения частиц фазы–упрочнителя в матрицу влияет на структуру дисперсно-упрочненного материала, которая может быть дисперсной (рисунок

66а) или агрегатной (рисунок 66б). Способами введения фазы–упрочнителя и получения смеси является:

- механическое смешивание порошков оксидов металла и упрочняющей фазы с последующим восстановлением оксидов основного металла;
- механическое смешивание порошков металла матрицы и упрочняющей фазы;
- поверхностным окислением порошка основного металла;
- химическое смешивание, предусматривающее совместное осаждение солей и их последующее восстановление с образованием металла и сохранением фазы–упрочнителя;
- внутренним окислением или азотированием порошков.

Первые три метода приводят к образованию агрегатной структуры, а последние два – к дисперсной.

В настоящее время разработаны и применяется целый ряд дисперсно-упрочненных материалов. В различных отраслях техники успешно используются алюминиевые, вольфрамовые, молибденовые, железные, медные, кобальтовые, хромовые, никелевые, бериллиевые, платиновые сплавы.

В алюминиевых сплавах в качестве упрочняющей фазы используется оксид алюминия Al_2O_3 , легко образующийся в результате высокой склонности алюминия к поверхностному окислению и позволяющий получать равномерное распределение его в матрице. Содержание упрочняющей фазы (Al_2O_3) обычно находится в пределах 4 – 14%.

Длительная прочность дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов, называемых сплавами САП (спеченные алюминиевый порошок), при повышенных температурах превосходит прочность всех деформируемых алюминиевых сплавов. Все сплавы хорошо обрабатываются, их можно сваривать и паять.

Алюминиевые сплавы применяются в авиационной технике (обшивка гондол силовых установок в зоне выхлопа, жалюзи).

Вольфрамовые сплавы упрочняют обычно оксидами тория (ThO_2) в количестве 0,75–2,0%. Для повышения прочности и пластичности при низких температурах вводят рений в количестве 3–5%.

Дисперсно-упрочненные вольфрамовые сплавы широко используют в ракетно–космической технике.

Молибденовые сплавы упрочняют карбидами, нитридами, оксидами. Карбидное упрочнение дает возможность получить сплавы с высоким пределом прочности при температуре 1400 °С. При температурах выше 1500–1600 °С эти сплавы сильно разупрочняются из-за рекристаллизации.

Упрочнение сплава оксидом тория (ThO_2) дает высокий эффект даже в рекристаллизованном состоянии, а легирование вольфрамом и упрочнение карбидом тантала (TaC) дает возможность получения сплава с высокими механическими свойствами при температурах 1600–2000 °С.

Дисперсно-упрочненные молибденовые сплавы применяются в авиационной технике.

Упрочненные железные сплавы получают введением в железо около 6% Al_2O_3 . Это обеспечивает хорошие прочностные характеристики сплавов при

температурах 650–950 °С. Более высокие свойства имеют дисперсноупрочненные стали. Так, хромоалюминиевая сталь, упрочненная Al_2O_3 , и сложнолегированная, упрочненная TiO_2 , имеют характеристики при температуре 650 °С почти вдвое выше, чем упрочненные железные сплавы.

Дисперсно-упрочненные стали превосходят литые по длительной прочности. Кроме того, в них снижается эффект охрупчивания под действием облучения. Поэтому они используются в реакторостроении, даже если они не имеют преимуществ перед стандартными материалами по прочности.

Медные упрочненные сплавы получают путем введения оксидов алюминия, бериллия и тория. Для сохранения электропроводности и пластичности содержание оксидов не должно превышать 1,5–2,0%.

Дисперсно-упрочненная медь обладает высоким сопротивлением ползучести и высокой жаропрочностью, что позволяет использовать ее для изготовления деталей, работающих при повышенных температурах (детали теплообменников, электровакуумных приборов). Медь, содержащая включения тугоплавких соединений, применяется для изготовления электродов точечной и роликовой сварки.

При получении кобальтовых сплавов в качестве упрочняющей фазы применяют в основном оксид тория (ThO_2) с содержанием последнего 2–4%. Так, временное сопротивление кобальтовых сплавов с 2% ThO_2 составляет 1020 МПа при 25 °С и 140 МПа при 1090 °С.

Для повышения пластичности сплавы кобальта легируют никелем, а для повышения окалиностойкости – хромом.

Никелевые сплавы получают путем упрочнения никеля оксидами тория (ThO_2) или гафния (HfO_2). Содержание упрочняющей фазы составляет 2–3%.

Дисперсно-упрочненные сплавы никеля очень технологичны. Их можно ковать, штамповать, вытягивать в широком интервале температур. Они обладают хорошей жаростойкостью и используются для изготовления деталей газовых турбин.

При получении дисперсно-упрочненных хромовых сплавов следует иметь в виду, что хром при комнатной температуре имеет повышенную хрупкость, и температура перехода в пластичное состояние зависит от количества и формы примесей внедрения и размера зерна. Измельчение зерна при введении дисперсной фазы положительно влияет на технологические свойства хрома.

В качестве упрочняющей фазы могут использоваться оксиды тория (ThO_2) и оксиды магния (MgO).

Положительно влияют на жаропрочность дисперсно-упрочненного хрома добавки марганца, молибдена, тантала, ниобия.

Дисперсно-упрочненные бериллиевые сплавы получают путем введения оксида бериллия (BeO), используя склонность к поверхностному окислению промышленных бериллиевых порошков.

Высокое сопротивление ползучести достигается при упрочнении сплавов карбидом бериллия (Be_2C). При содержании 2,5% Be_2C величина σ_{100} возрастает в 3 раза при 650°С по сравнению с чистым бериллием.

Дисперсно-упрочненные бериллиевые сплавы обладают высокой прочностью, высоким модулем упругости и большим коэффициентом рассеивания нейтронов.

Платиновые сплавы хорошо работают при высоких температурах в окислительной среде. Упрочнение их осуществляется оксидами (ThO_2) или карбидами (TiC), содержание которых для сохранения пластичности должно быть минимальным.

Дисперсно-упрочненные платиновые сплавы используются для изготовления нагревателей, термопар и термометров сопротивления.

Волокнистые композиционные материалы состоят из матрицы, которая содержит упрочняющие элементы в форме волокон (проволоки) или нитевидных кристаллов.

В волокнистых материалах матрица скрепляет волокна в единый монолит, защищая их от повреждений. Она является средой, передающей нагрузку на волокна, а в случае разрушения отдельных волокон перераспределяет напряжения.

Особенность волокнистой композиционной структуры заключается в равномерном распределении высокопрочных волокон в пластичной матрице. Объемная доля волокон может колебаться от 15 до 25%. Поверхности раздела в волокнистых композиционных материалах рассматриваются как самостоятельный элемент структуры в которой происходят процессы растворения, образования и роста новых фаз. Здесь формируется связь между упрочняющим волокном и матрицей. От совершенства такой связи зависит уровень свойств волокнистых композиционных материалов.

В качестве методов получения композиционных материалов используются горячее прессование, пропитку жидким металлом, электроосаждение, экструдирование и прокатку, сварку взрывом, эвтектическую кристаллизацию.

В настоящее время наиболее широко применяются волокнистые композиционные материалы на основе алюминия, магния, титана и никеля.

На основе алюминия можно получить волокнистые композиции алюминий-сталь, алюминий-молибден, алюминий-карбид кремния, алюминий-углерод и другие.

Композиционный материал алюминий-сталь получают сваркой взрывом или горячим прессованием. Упрочняющим материалом является высокопрочная стальная проволока.

Разработана технология получения композиционных материалов на основе алюминия, легированного магнием и кремнием, армированного нитевидными кристаллами.

Технология получения композиции алюминий-углерод состоит в пропитке волокон углерода жидким металлом. Для обеспечения смачивания и ограничения взаимодействия между матрицей и волокном используют покрытия из боридов титана, никеля, меди, тантала и других соединений. Покрытые волокна протягивают через расплав. Композиционные материалы, полученные пропиткой волокон углерода, покрытые боридом титана имеют $\sigma_b = 1120$ МПа.

Композиционные материалы на магниевой основе получают методами горячего прессования или диффузионной сварки, непрерывного литья, пропитки

жидким металлом, плазменного напыления с последующим прессованием, методом сварки взрывом.

Для армирования магния применяют высокопрочную стальную и титановую проволоку, волокна бора и углерода, нитевидные кристаллы карбида кремния.

Магниевого сплавы как матрицы композиционных материалов практически не реагируют с основными классами армирующих волокон, что позволяет применять для получения композиционных материалов жидкофазные технологии и является большим преимуществом этих сплавов.

Материал магний–бор (Mg–B), полученный методом непрерывного литья, заключающегося в пропускании армирующих волокон бора через ванну расплавленного магния и последующего формирования заготовки путем прохода пучка покрытых волокон через кристаллизатор-фильеру, имеет $\sigma_B = 963$ МПа при объемной доли волокон 0,30 и $\sigma_B = 1330$ МПа при объемной доле 0,75.

Титановые композиционные материалы изготавливаются при довольно высоких температурах (800–1000 °С). Наиболее распространенными упрочнителями для титановой матрицы являются волокна бора, молибдена, бериллия, карбида кремния, оксида алюминия.

Композиционный материал Ti–B, полученный методом диффузионной сварки при температуре 800–880 °С имеет $\sigma_B = 900$ МПа при объемной доли волокон 0,36.

Никелевые композиции изготавливают методами обработки давлением, пропитки раствором и порошковой металлургии.

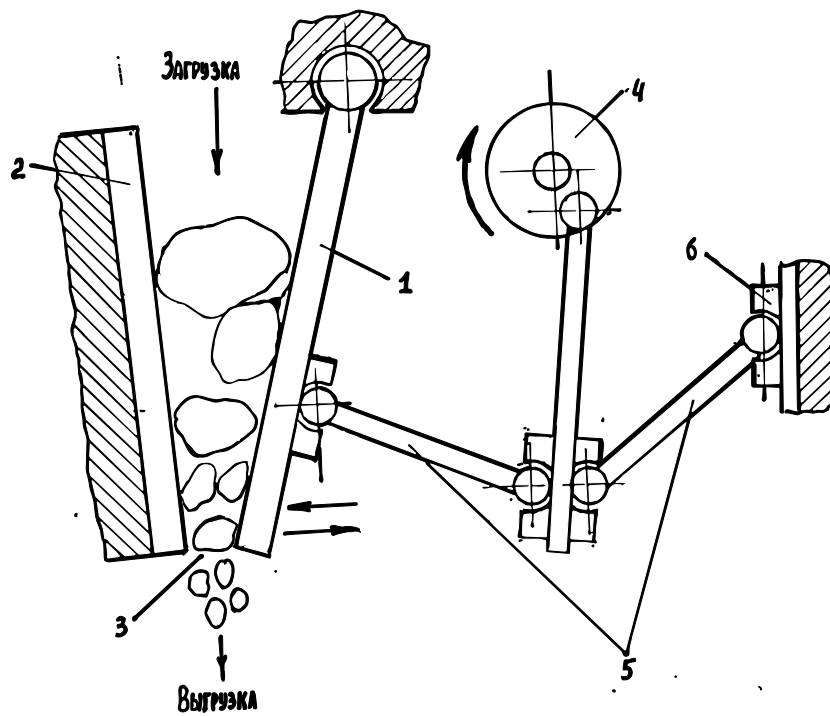
В качестве матрицы чаще всего служат жаростойкие никелевые сплавы типа ХН60В и ХН77ТЮР, а упрочнителей – вольфрамовые волокна. Наиболее распространенным методом изготовления никелевых композиционных материалов является горячая прокатка.

Список использованных источников

1. Металлургия чугуна. /Вегман Е.Ф., Жеребин Б.Н., Похвиснев А.Н. и др. – М.: Металлургия, 1989.-502 с.
2. Доменное производство: Справочное издание: В 2-х томах. – Т. I
Подготовка руд и доменный процесс. /Под ред. Е.Ф. Вегман – М.:
Металлургия, 1989. – 496 с.
3. Рамм А.Н. Современный доменный процесс. – М.: Металлургия, 1982. – 304 с.
4. Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М. Общая металлургия. – М.: Металлургия, 1985. – 479 с.
5. Кожевников И.Ю., Разич Б.М. Окускование и основы металлургии. – М.: Металлургия, 1991. – 303 с.
6. Бигеев А.М. Металлургия стали. Теория и технология плавки стали. – Челябинск: Металлургия. Челябинское отделение. – 1988. – 479 с.
7. Коротич В.И., Братчиков С.Г. Металлургия черных металлов. – М.: Металлургия, 1987. – 239 с.
8. Кудрин В.А. Металлургия стали. – М.: Металлургия, 1989. – 559 с.
9. Машины и агрегаты металлургических заводов: В 3-х томах. – Т. I.
Машины и агрегаты доменных цехов. – М.: Металлургия, 1987. – 440 с.
10. Материаловедение и технология металлов. /Фетисов Г.П., Карпман М.Г., Малютин В.М. – М.: Высшая школа, 2002. – 640 с.
11. Шульц Л.А. Элементы безотходной технологии в металлургии. – М.: Металлургия, 1991. – 174 с.
12. Общая металлургия. /Под. ред. Е.В. Челищева – М.: Металлургия, 1971. – 479 с.
13. Крамаров А.Д., Соколов А.Н. Электрометаллургия стали и ферросплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 327 с.
14. Развитие бескоксовой металлургии. /Под. ред. Н.А. Тулина – М.: Металлургия, 1987. – 352 с.
15. Новое в технологии получения материалов. /Под. ред. Ю.А. Осиньяна – М.: Машиностроение, 1990. – 448 с.
16. Ойкс Г.Н. Производство стали. – М.: Металлургия, 1974. – 440 с.
17. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения: Справочник /И.М. Федорченко, И.Н. Францевич, И.Д. Радомысельский и др. – Киев: Наукова думка. – 1985. – 624 с.
18. Либенсон Г.А., Панов В.С. Оборудование цехов порошковой металлургии. – М.: Металлургия, 1983. – 264 с.
19. Порошковая металлургия и напыление покрытия /Под ред. Б.С. Митина. – М.: Металлургия, 1987. – 790 с.
20. Ничипоренко О.С., Найда Ю.И., Медведовский А.Б. Распыление металлические порошки. – Киев: Наукова думка, 1980. – 240 с.
21. Силаев А.Ф., Фишман Б.Д. Диспергирование жидких металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1983. – 144 с.
22. Перельман В.Е. Формование порошковых материалов. – М.: Металлургия, 1979. – 232 с.

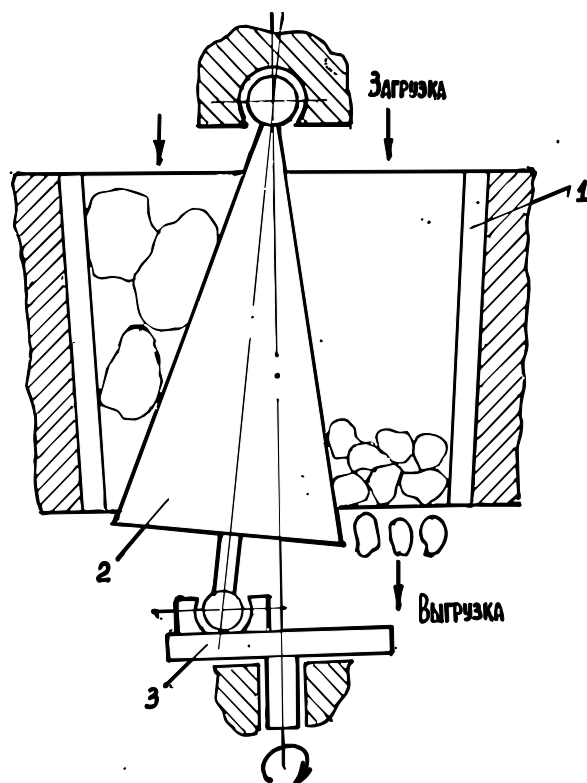
23. Скороход В.В., Солонин С.М. Физико-металлургические основы спекания порошков. – М.: Metallurgy, 1984. – 159 с.
24. Шибряев Б.Ф. Пористые, проницаемые спеченные материалы. – М.: Metallurgy, 1982. – 168 с.
25. Спеченные материалы для электротехники и электроники. /Под ред. Г.М. Гнесика – М.: Metallurgy, 1981. – 343 с.
26. Порошковая металлургия и высокотемпературные материалы. /Под ред. Рамакришнана. – Челябинск: Metallurgy. Челябинское отделение. 1990. – 352 с.

Рисунки



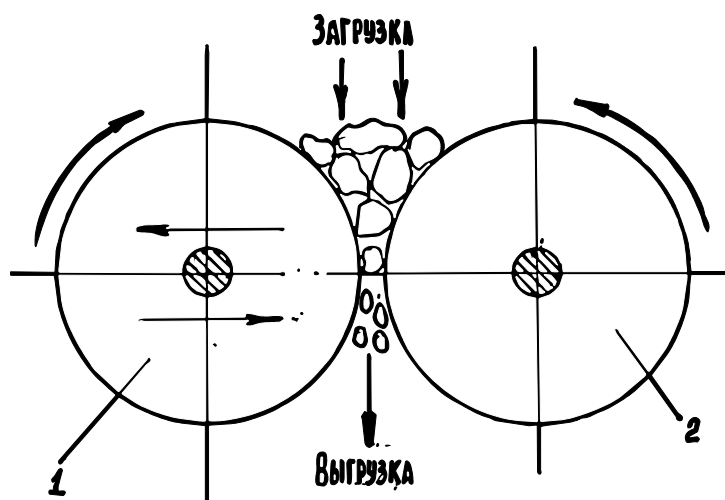
1 – подвижная щека; 2 – неподвижная щека; 3 – разгрузочное отверстие; 4 – привод; 5 – распорные плиты; 6 – регулировочное устройство

Рисунок 1 – Схема щековой дробилки



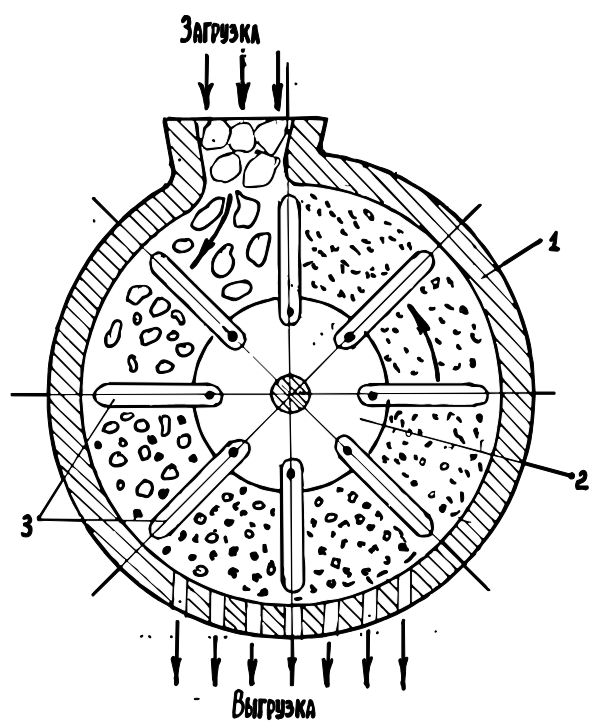
1 – неподвижный конус; 2 – подвижный конус; 3 – привод

Рисунок 2 – Схема конусной дробилки



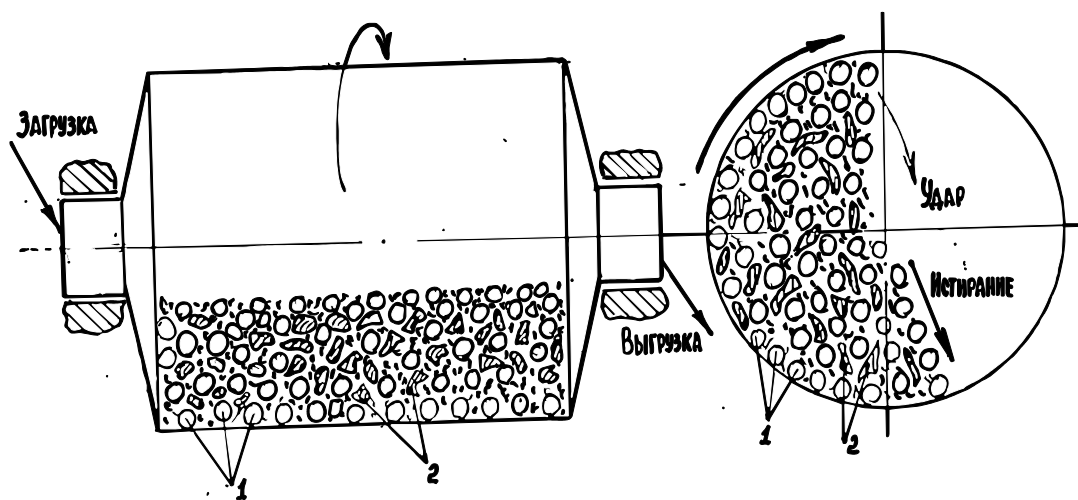
1 - неподвижный валок; 2 – подвижный валок

Рисунок 3 – Схема валковой дробилки



1 – корпус; 2 – ротор; 3 – молотки

Рисунок 4 – Схема молотковой дробилки



1 – стальные шары; 2 – кусочки руды

Рисунок 5 – Схема шаровой мельницы

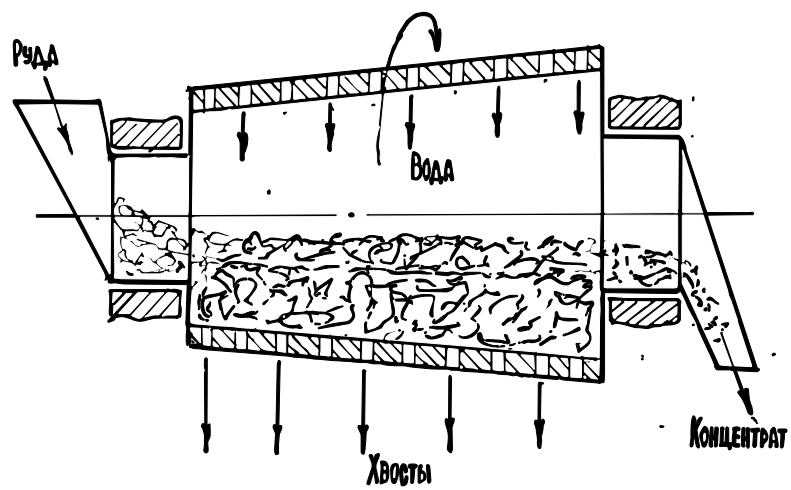
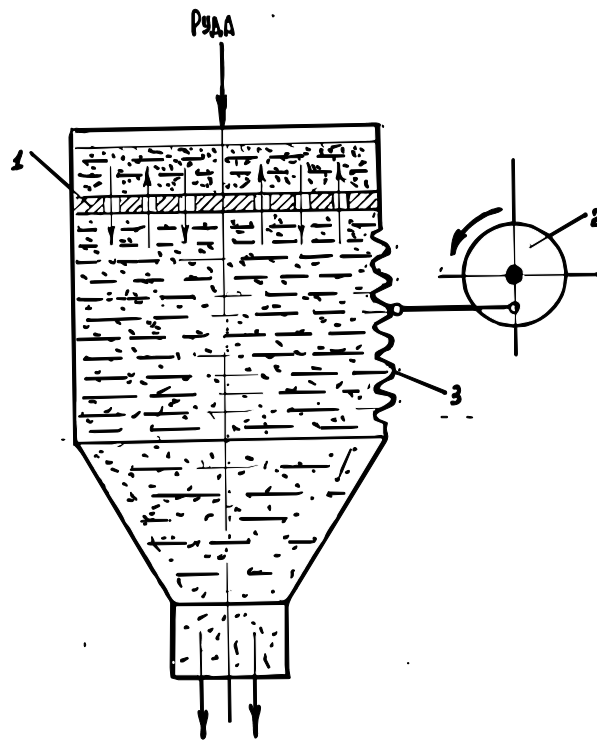
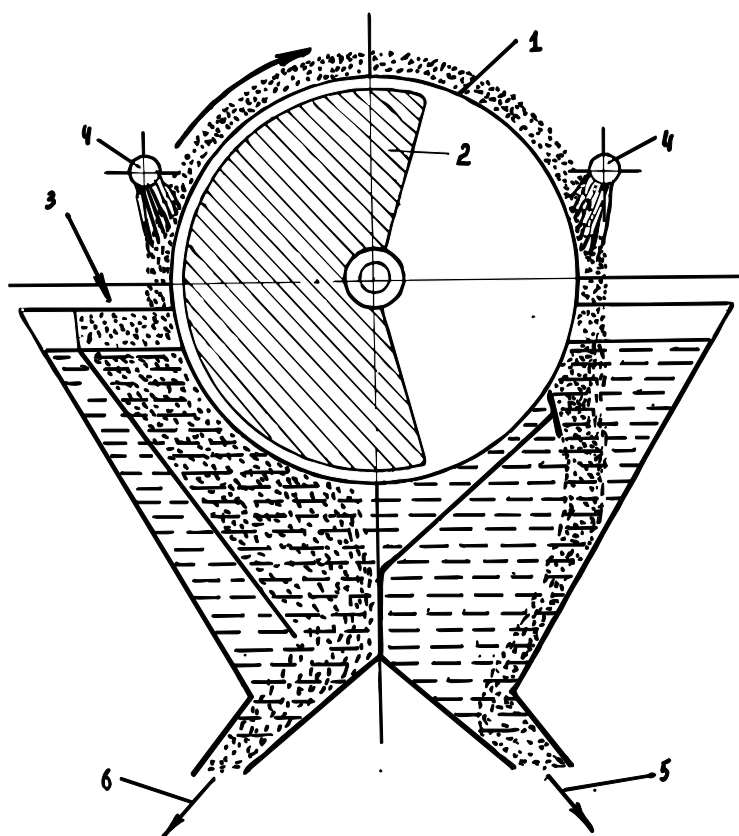


Рисунок 6 – Схема конической бутары



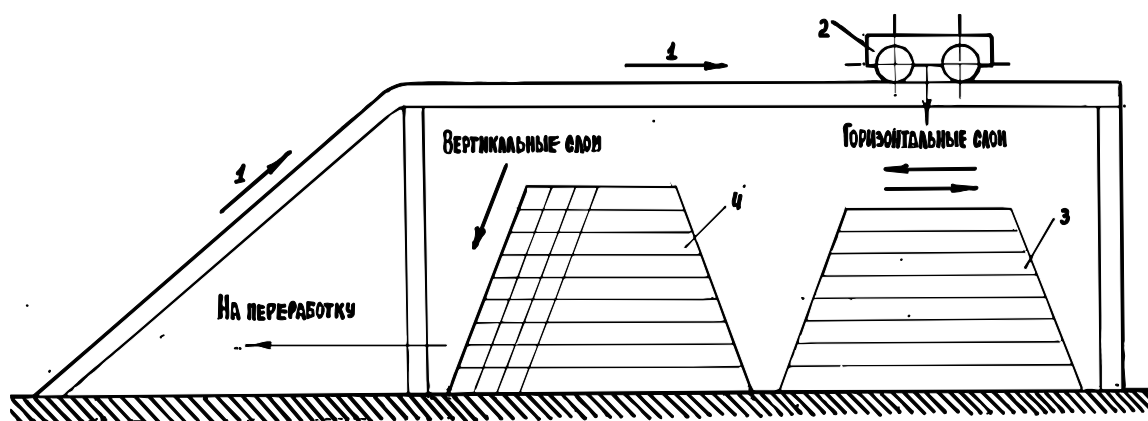
1 – решетка; 2 – привод диафрагмы; 3 – диафрагма

Рисунок 7 – Схема отсадочной машины



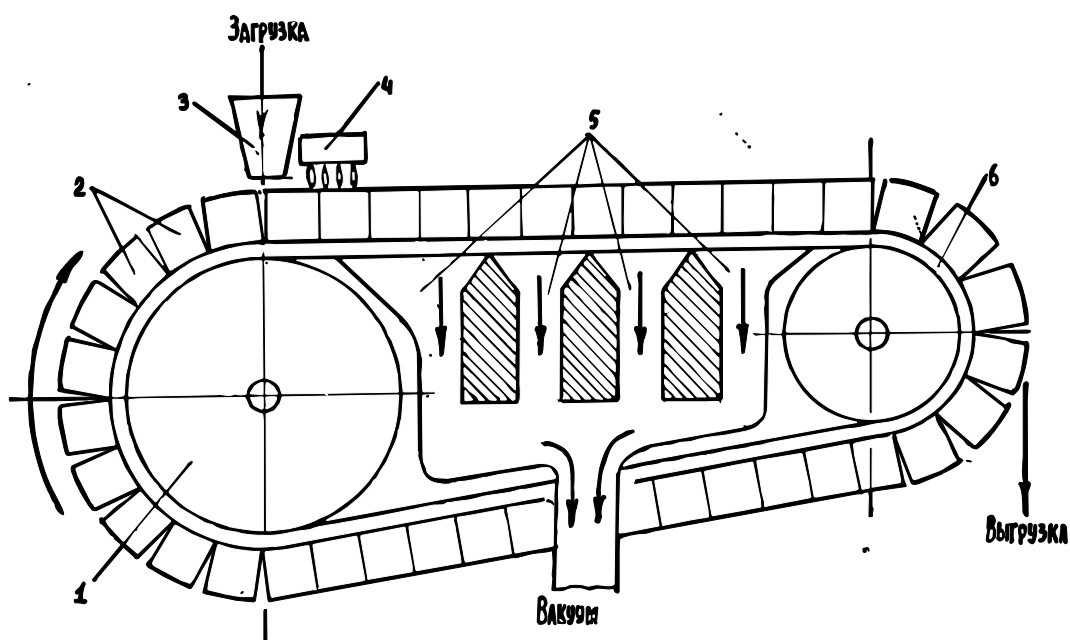
1 – барабан; 2 – электромагнит; 3 – пульпа (измельченная руда с водой); 4 – водяные форсунки; 5 – концентрат; 6 – хвосты

Рисунок 8 – Схема барабанного магнитного сепаратора для мокрого обогащения



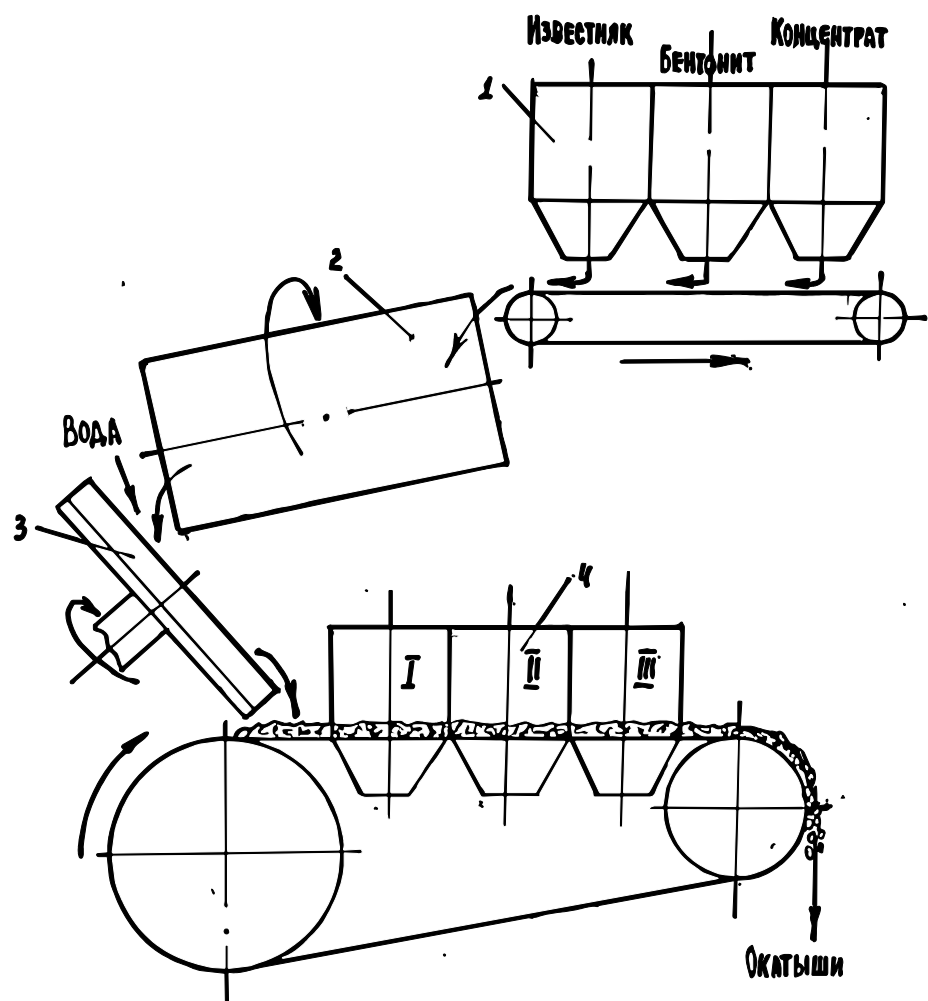
1 – подающий конвейер; 2 – саморазгружающаяся тележка; 3 – формируемый штабель; 4 – штабель под разгрузкой

Рисунок 9 – Схема усреднительного склада



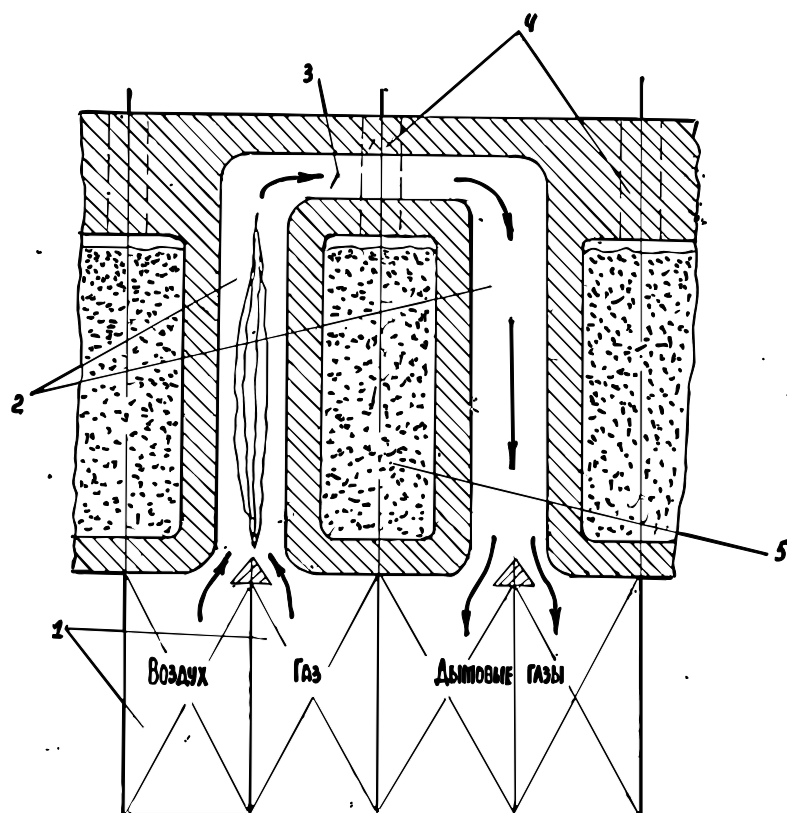
1 – привод; 2 – палеты; 3 – загрузочное устройство; 4 – зажигательное устройство; 5 – вакуум-камеры; 6 – направляющие движения палет

Рисунок 10 – Схема конвейерной агломерационной машины



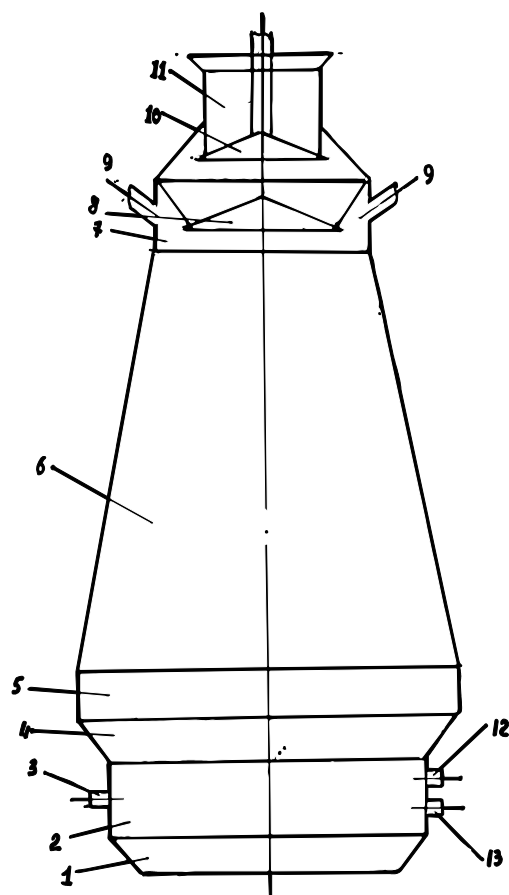
1 – дозирочное отделение; 2 – смеситель; 3 – тарельчатый гранулятор; 4 – обжиговая машина (I – зона сушки, II – зона обжига, III – зона охлаждения)

Рисунок 11 – Схема производства окатышей



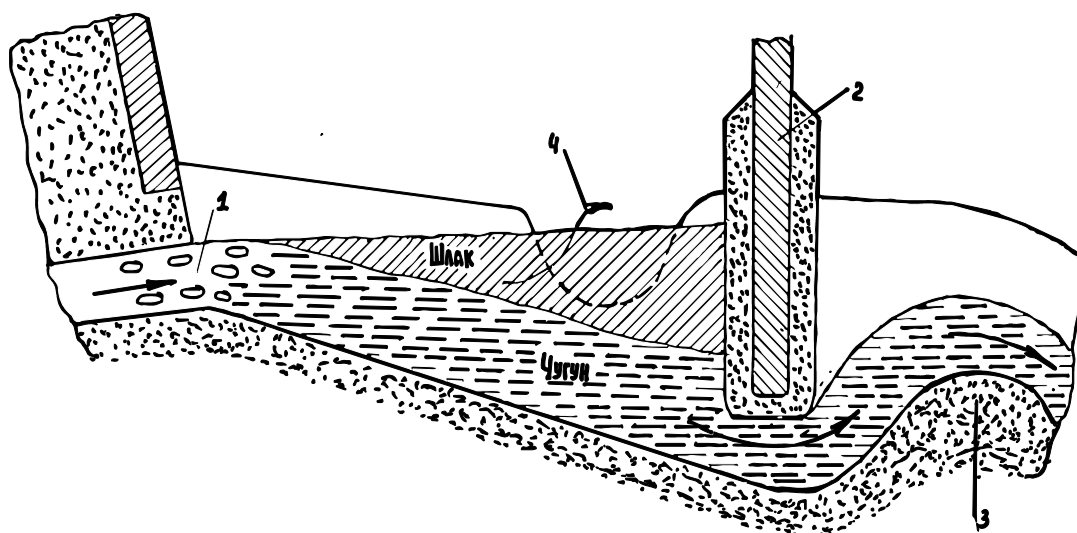
1 – регенераторы; 2 – обогревательные простенки; 3 – обводной канал; 4 – отверстия для загрузки шихты; 5 – камера коксования

Рисунок 12 – Схема коксовой батареи



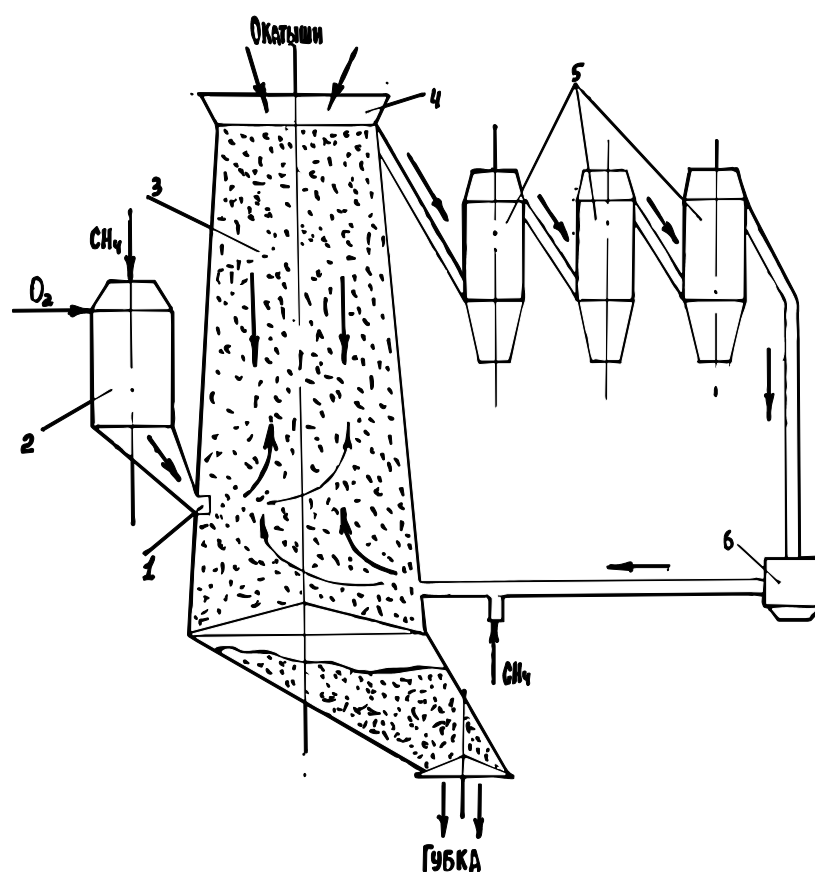
1 – лещадь; 2 – горн; 3 – фурма; 4 – заплечики; 5 – распар; 6 – шахта; 7 – колошник; 8 – большой конус; 9 – газоотводы; 10 – малый конус; 11 – приемная воронка; 12 – шлаковая лётка; 13 – чугунная лётка

Рисунок 13 – Схема доменной печи



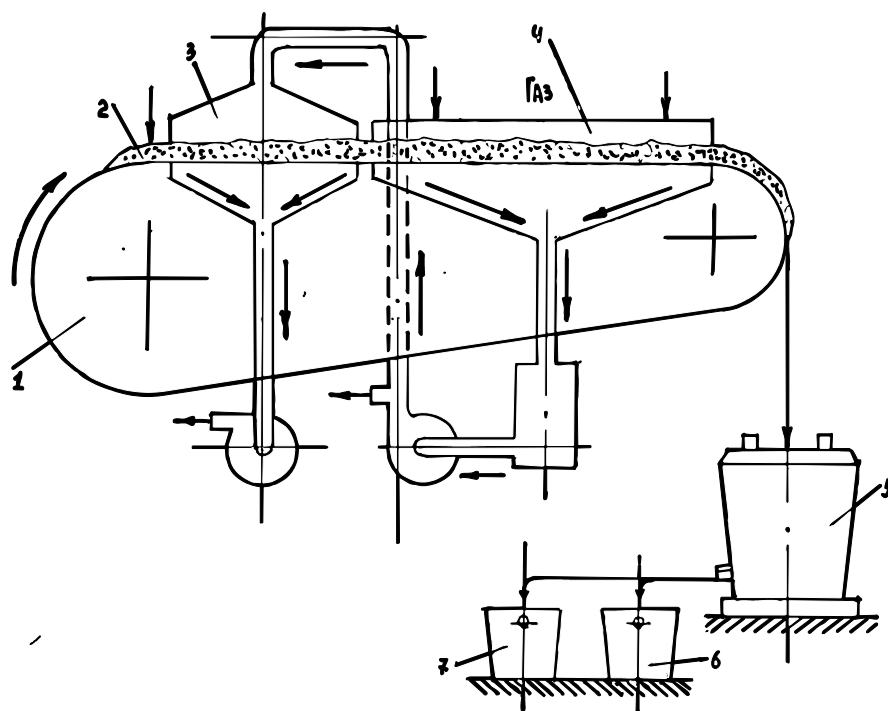
1 – чугунная лётка; 2 – разделительная плита; 3 – перевал; 4 – отводной желоб для шлака

Рисунок 14 – Схема устройства для отделения шлака от чугуна на выпуске из доменной печи



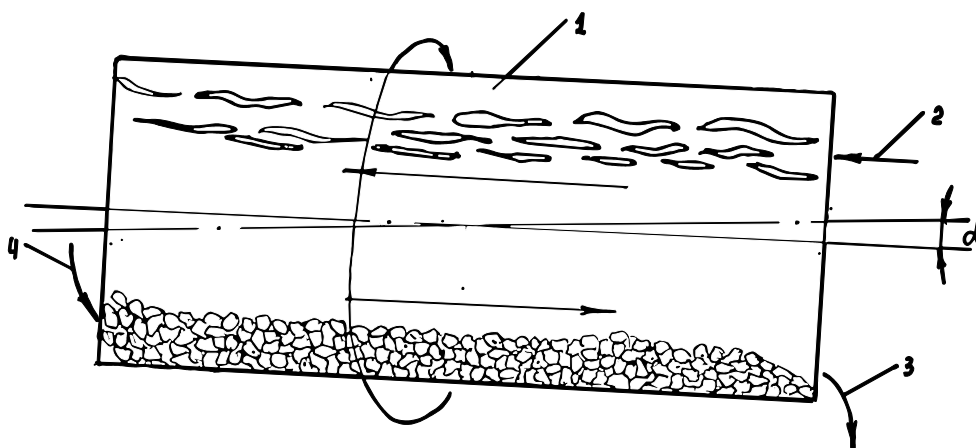
1 – фурмы; 2 – реактор конверсии природного газа; 3 – шахтная печь; 4 – засыпное устройство; 5 – система очистки газа; 6 – компрессор подачи обратных газов

Рисунок 15 – Схема процесса прямого получения железа в шахтной печи



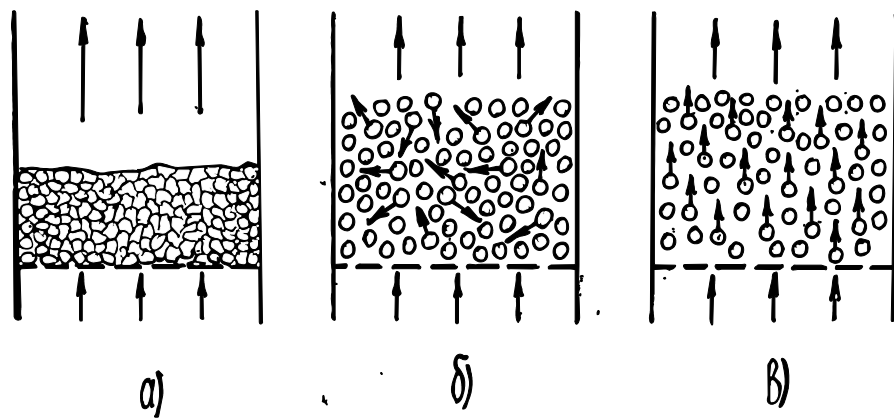
1 – обжиговая конвейерная машина; 2 – шихта; 3 – зона сушки; 4 – зона обжига и восстановления; 5 – электропечь; 6 – ковш для жидкого металла; 7 – ковш для шлака

Рисунок 16 – Схема процесса получения железа на движущей колосниковой решетке



1 – трубчатая вращающаяся печь; 2 – топливо; 3 – металлизированные окатыши

Рисунок 17 – Схема процесса получения железа во вращающейся трубчатой печи

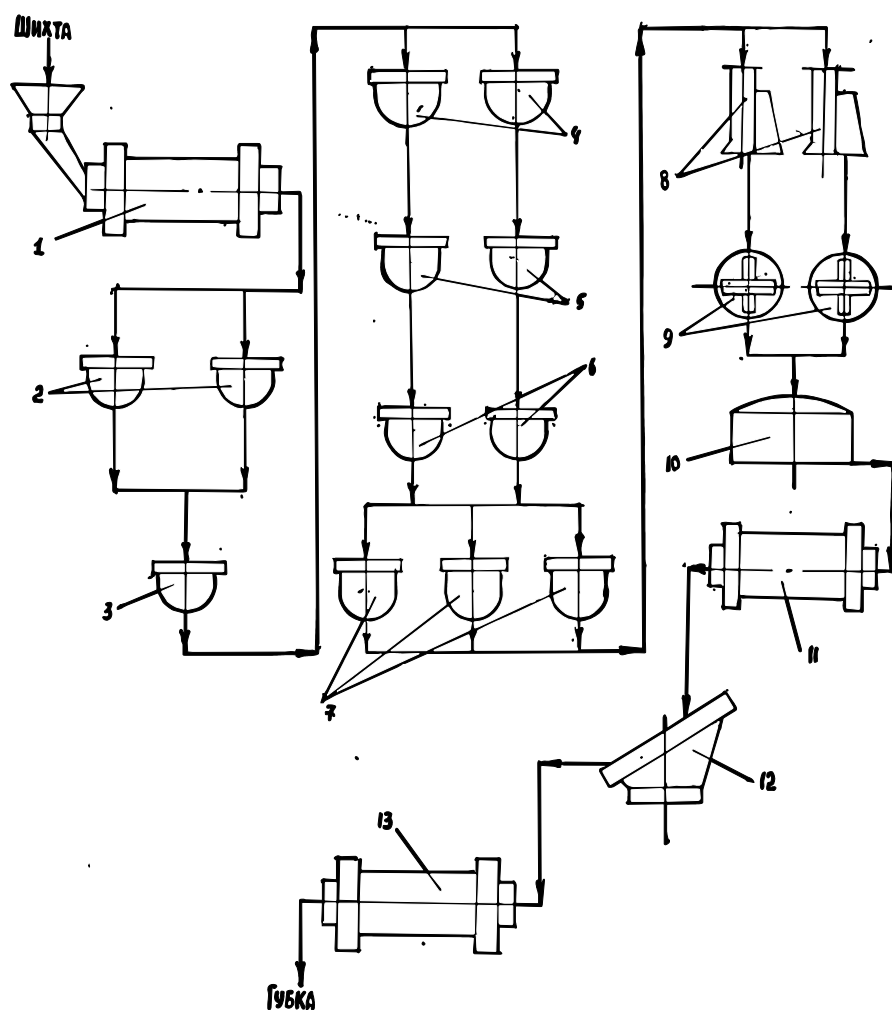


а – неподвижный слой;

б – кипящий слой;

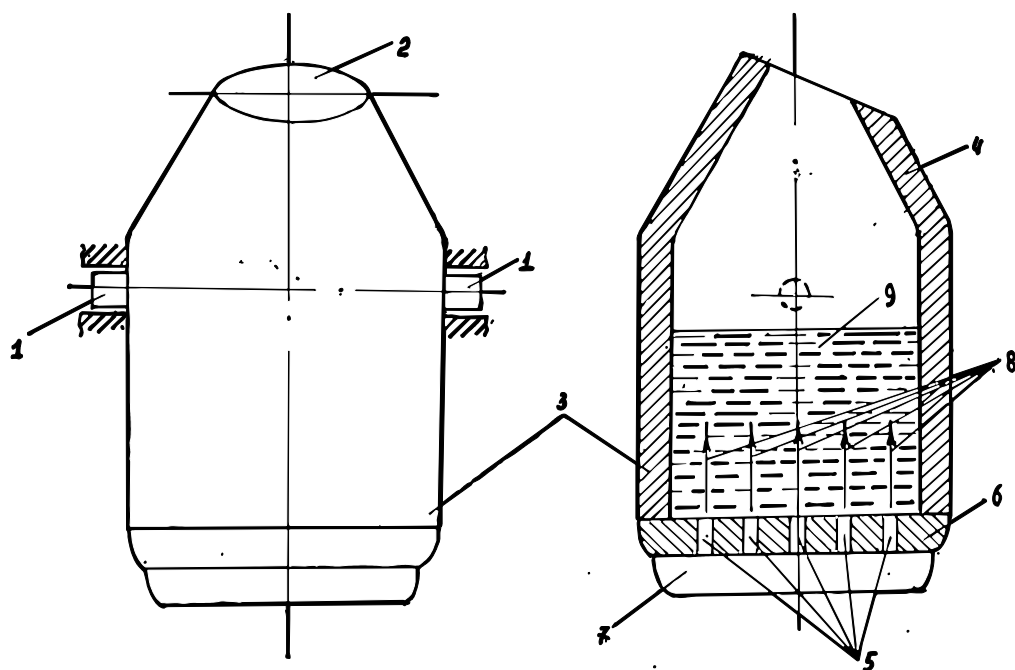
в – состояние пневмотранспортного слоя (унос частиц газом)

Рисунок 18 – Схема слоя зернистого материала при прохождении через него газового потока



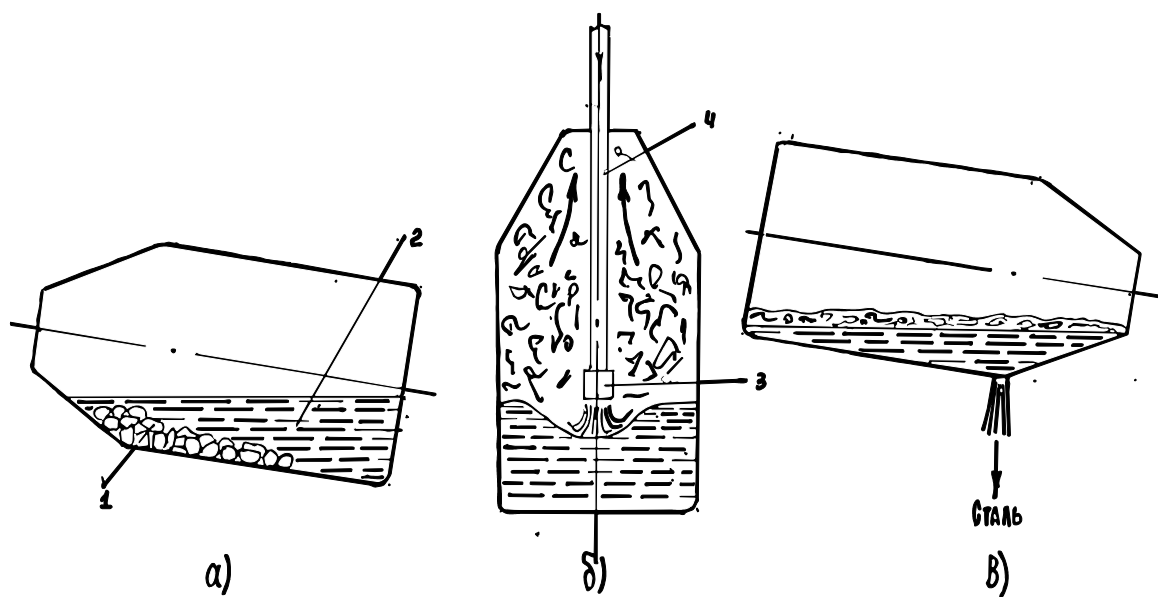
1 – печь восстановительного обжига; 2 – реакторы растворения; 3,5 – промежуточные емкости; 4 – фильтры; 6 – выпарные аппараты; 7 – кристаллизаторы; 8 – центрифуга; 9 – вакуум-сушилка; 10 – печь сушки хлоридов; 11 – печь окисления хлоридов; 12 – гранулятор; 13 – печь восстановления

Рисунок 19 – Схема технологического процесса прямого получения железа химико- термическим способом



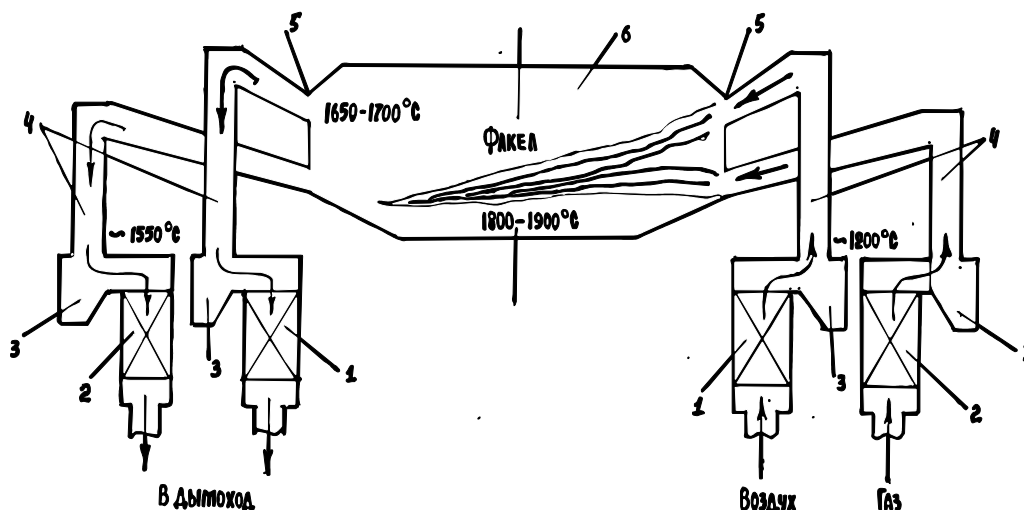
1 – цапфы; 2 – отверстие горловины; 3 – корпус; 4 – футеровка; 5 – сопла; 6 – отъемное днище; 7 – воздушная коробка; 8 – сжатый воздух; 9 – чугун

Рисунок 20 – Схема бессемеровского конвертера



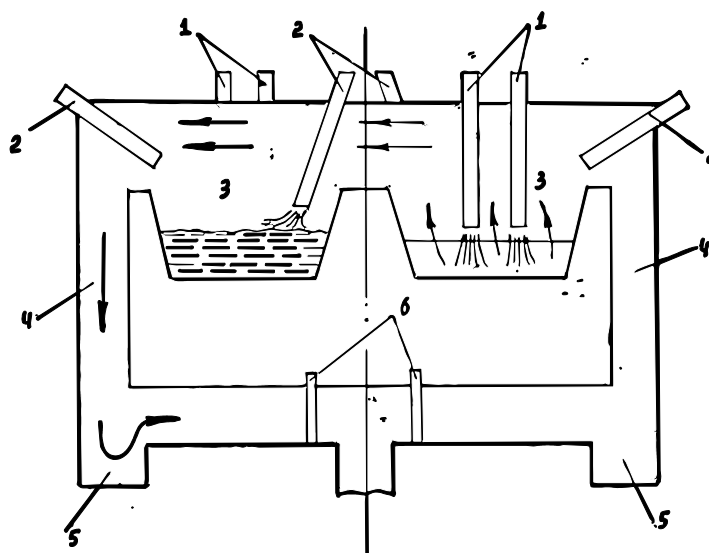
1 – металлолом; 2 – жидкий передельный чугун; 3 – водоохлаждаемая фурма; 4 – трубопровод для подачи кислорода; а – загрузка металлолома; б – продувка чугуна кислородом; в – выпуск стали

Рисунок 21 – Схема технологических операций кислородно-конвертерной плавки



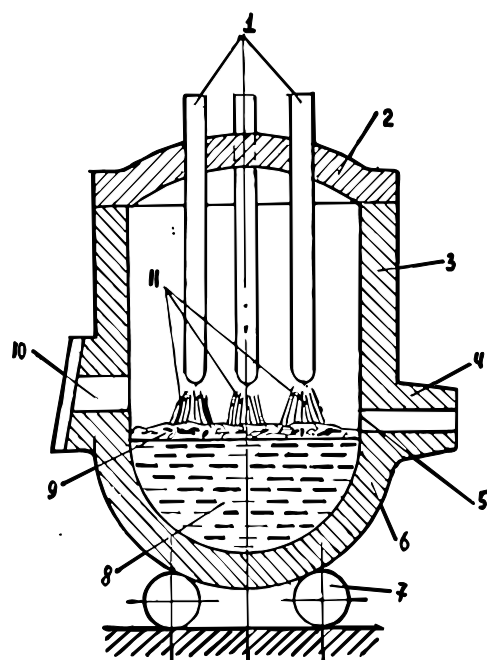
1 – воздушный регенератор; 2 – газовый регенератор; 3 – шлаковики; 4 – вертикальные каналы; 5 – головка; 6 – рабочее пространство

Рисунок 22 – Схема мартеновской печи



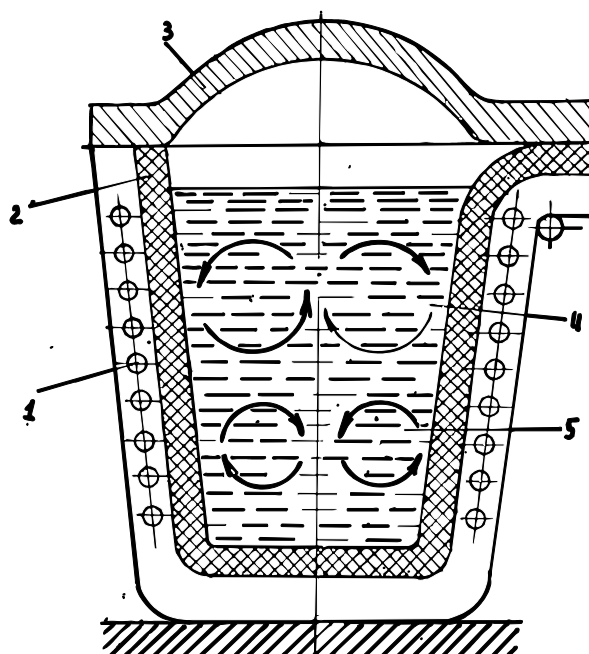
1 – кислородные фурмы; 2 – газокислородные горелки; 3 – рабочее пространство печи; 4 – вертикальные каналы; 5 – шлаковики; 6 – шиберы для реверсирования продуктов сгорания

Рисунок 23 – Схемы двухванного сталеплавильного агрегата



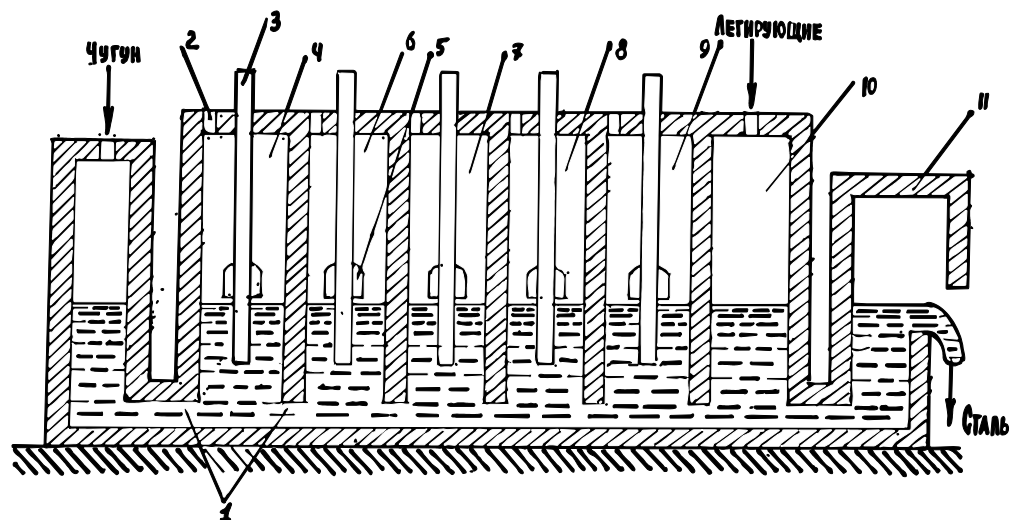
1 – электроды; 2 – свод печи; 3 – стенка печи; 4 – желоб печи; 5 – отверстие для выпуска стали и шлака; 6- под печи; 7 – механизм наклона печи; 8 – сталь; 9 – шлак; 10 – рабочее окно; 11 – электрическая дуга

Рисунок 24 – Схема дуговой плавильной печи



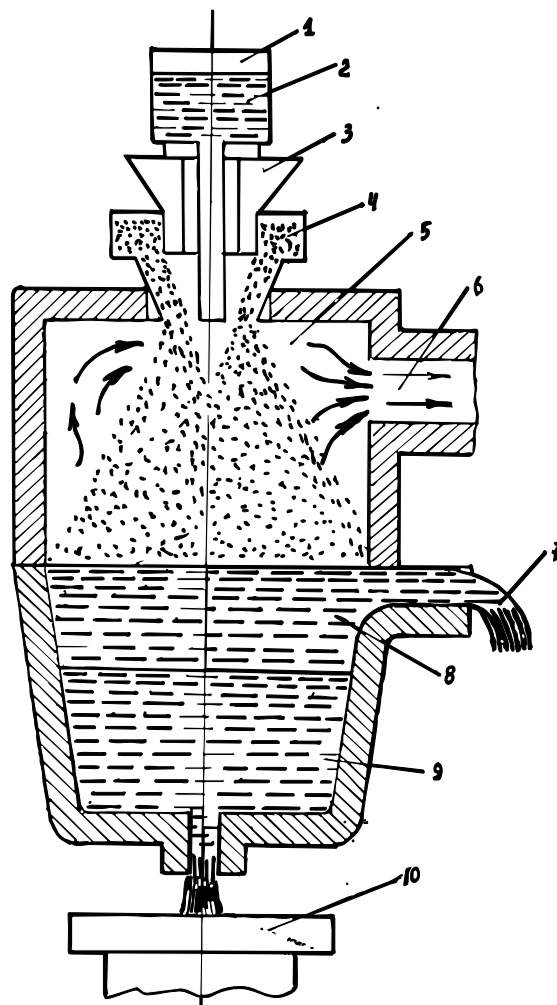
1 – водоохлаждаемый индуктор; 2 – тигель; 3 – свод; 4 – металл; 5 – вихревые токи

Рисунок 25 – Схема индукционной тигельной плавильной печи



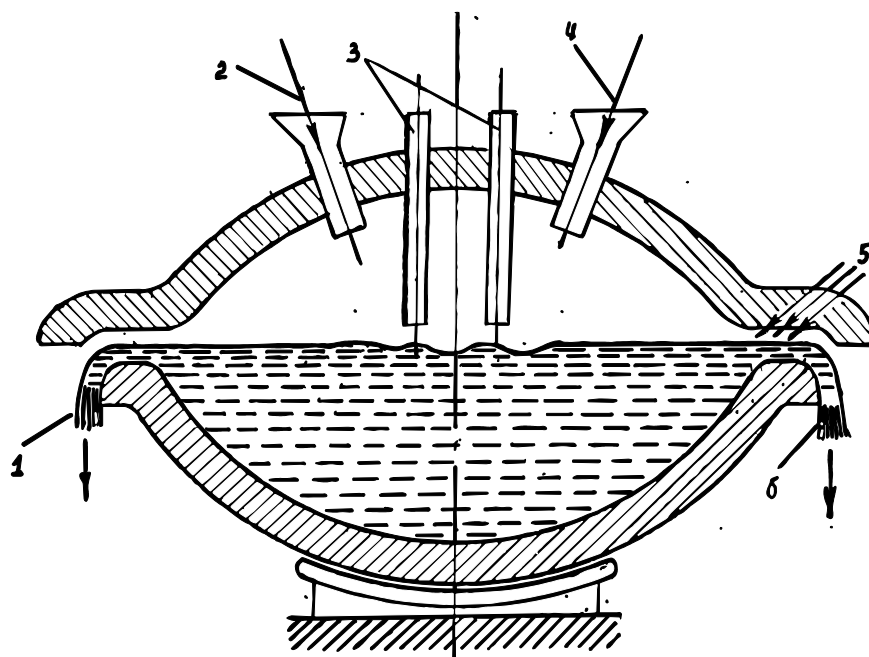
1 – отверстия подачи металла из камеры в камеру; 2 – отверстия для выхода газов; 3 – фурмы; 4 и 6 – камеры для удаления серы; 5 – шлаковые лётки; 7 и 8 – камеры для удаления кремния и фосфора; 9 – камера обезуглероживания; 10 – камера легирования; 11 – ковш

Рисунок 26 – Схема многостадийного сталеплавильного агрегата непрерывного действия



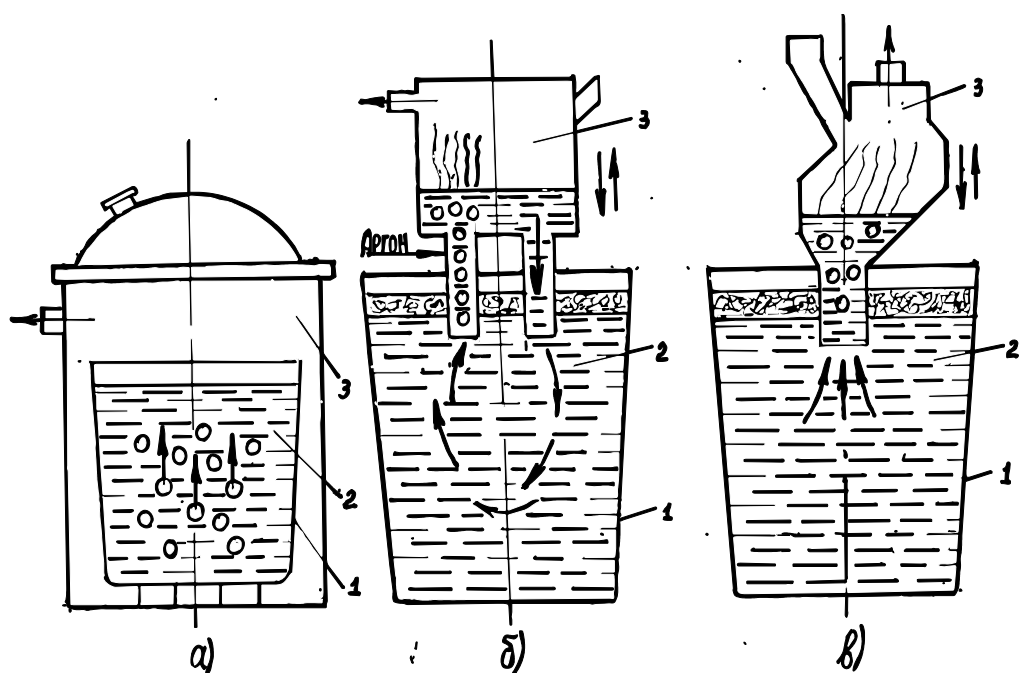
1 – промежуточное устройство; 2 – чугу́н; 3 – кислоро́д; 4 – изве́сть; 5 – реакционная камера; 6 – отходящие газы; 7 – шла́к; 8 – отстойник; 9 – ста́ль; 10 – ковш

Рисунок 27 – Схема одностадийного непрерывного сталеплавильного процесса



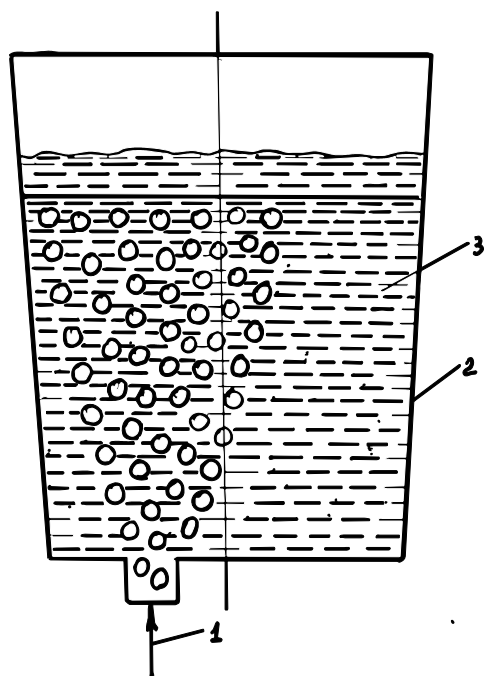
1 – шлак; 2 – горячая металлизированная железорудная шихта и топливо; 3 – электроды; 4 – скрап; 5 – кислород и известь; 6 – сталь

Рисунок 28 – Схема непрерывного процесса получения стали из металлизированных железорудных материалов



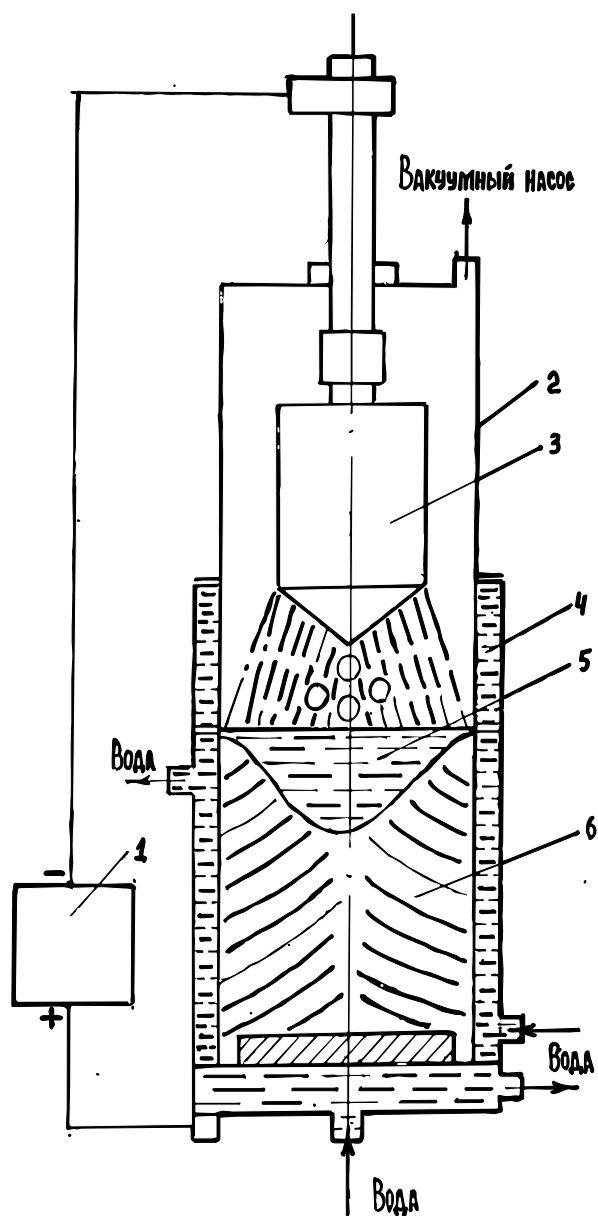
а – в ковше, устанавливаемом в стационарной камере; б – с применением циркуляционной камеры; в – с применением камеры для порционного вакуумирования 1 – ковш; 2 – металл; 3 – вакуумная камера

Рисунок 29 – Схемы установок вакуумирования стали



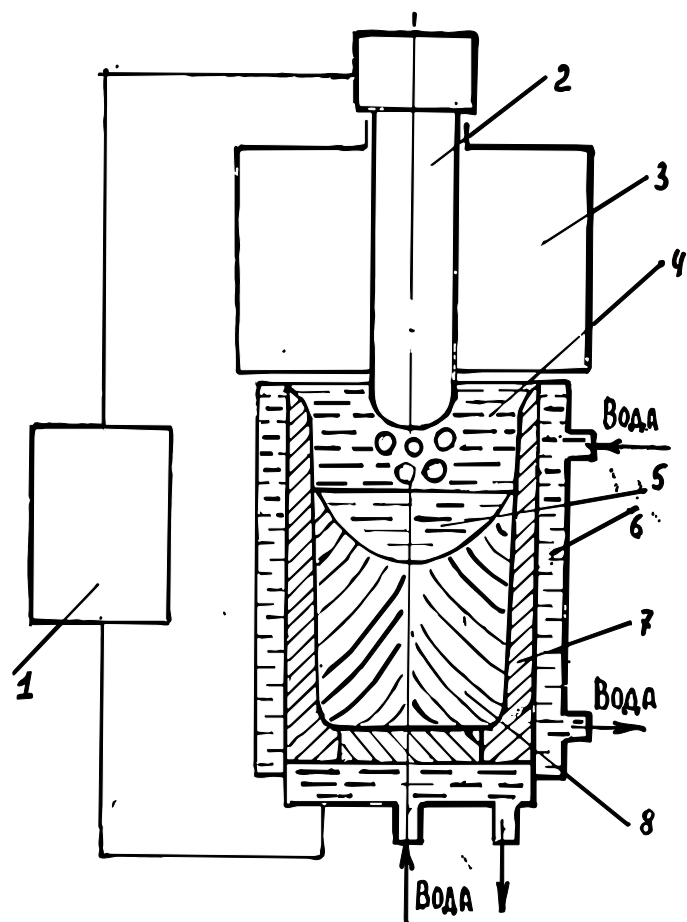
1 – инертный газ; 2 – ковш; 3 – жидкий металл

Рисунок 30 – Схема продувки металла инертным газом в ковше



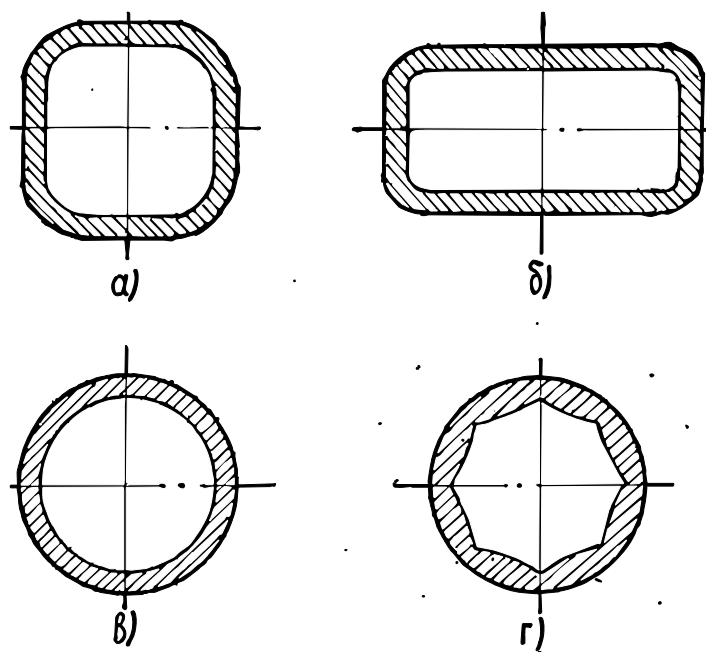
1 – источник питания; 2 – герметизированная камера; 3 – электрод (переплавляемая заготовка); 4 – кристаллизатор; 5 – шлаковая ванна; 6 – слиток

Рисунок 31 – Схема вакуумно-дугового переплава

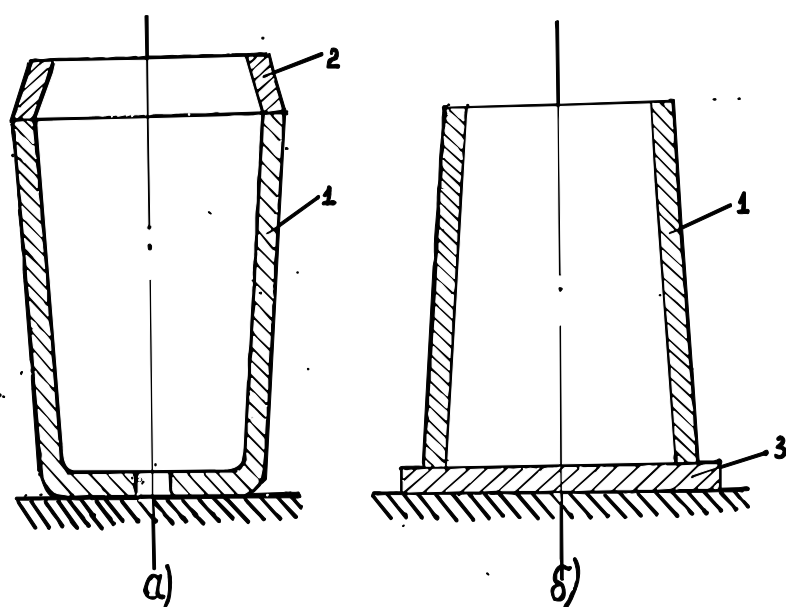


1 – источник питания; 2 – электрод (переплавляемая заготовка); 3 – герметизированная камера; 4 – шлаковая ванна; 5 – ванна расплава; 6 – кристаллизатор; 7 – огнеупорный тигель; 8 – слиток

Рисунок 32 – Схема электрошлакового переплава

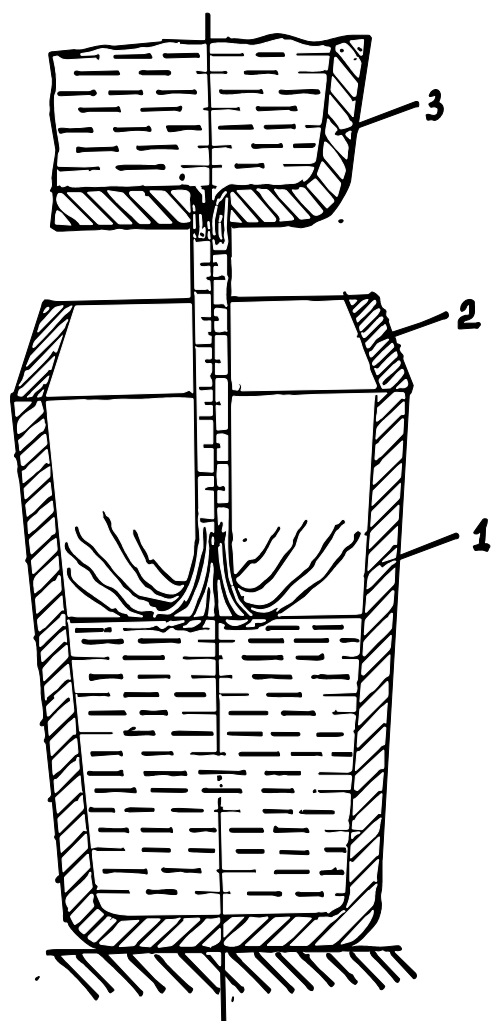


а) – квадратная; б) – прямоугольная; в) – круглая; г) – многогранная
Рисунок 33 – Основные формы поперечного сечения изложниц



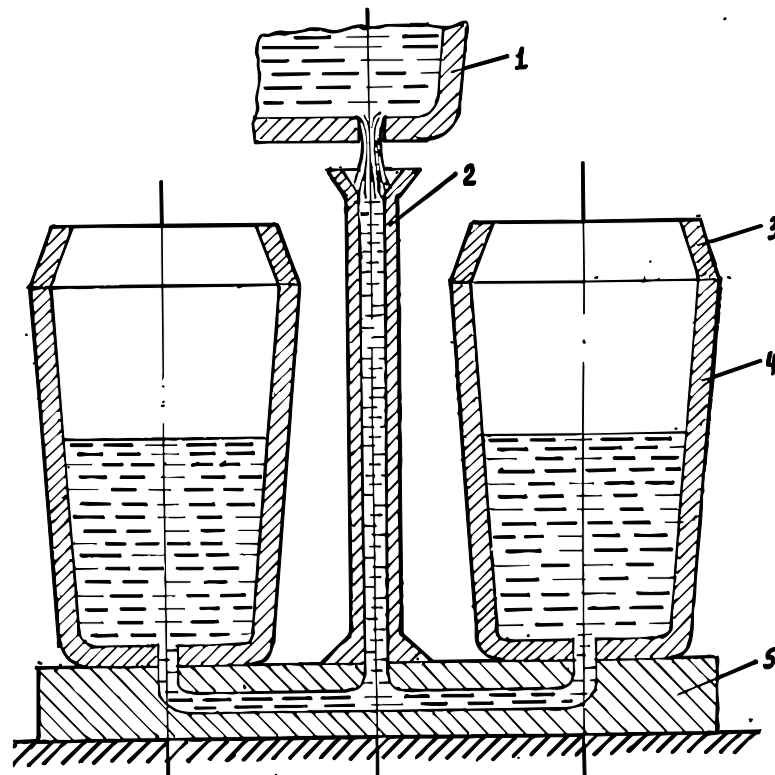
а – уширяющаяся кверху для разливки спокойной стали; б – уширяющаяся к низу для разливки кипящей стали 1 – изложница; 2 – прибыльная надставка; 3 – поддон

Рисунок 34 – Форма изложниц



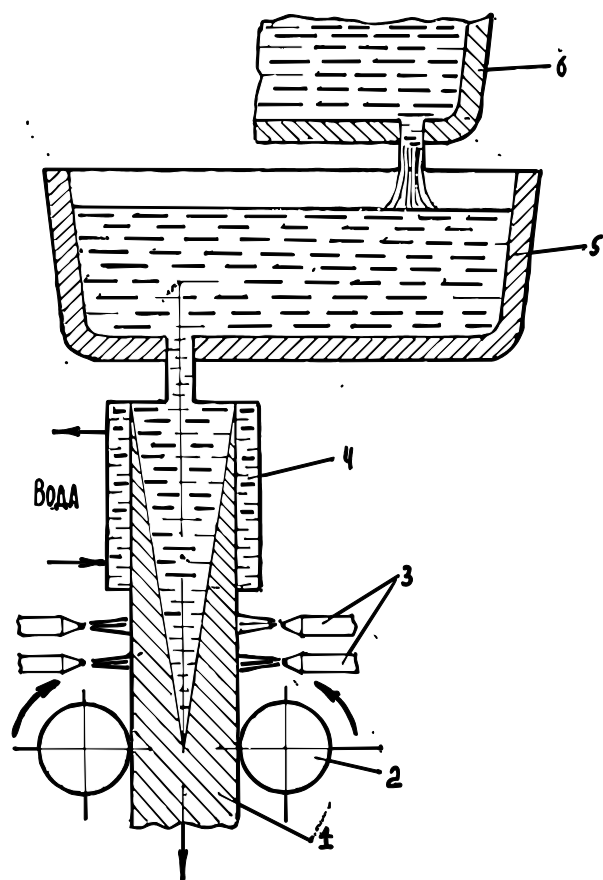
1 – изложница; 2 – прибыльная надставка; 3 – сталеразливочный ковш

Рисунок 35 – Схема разливки стали сверху



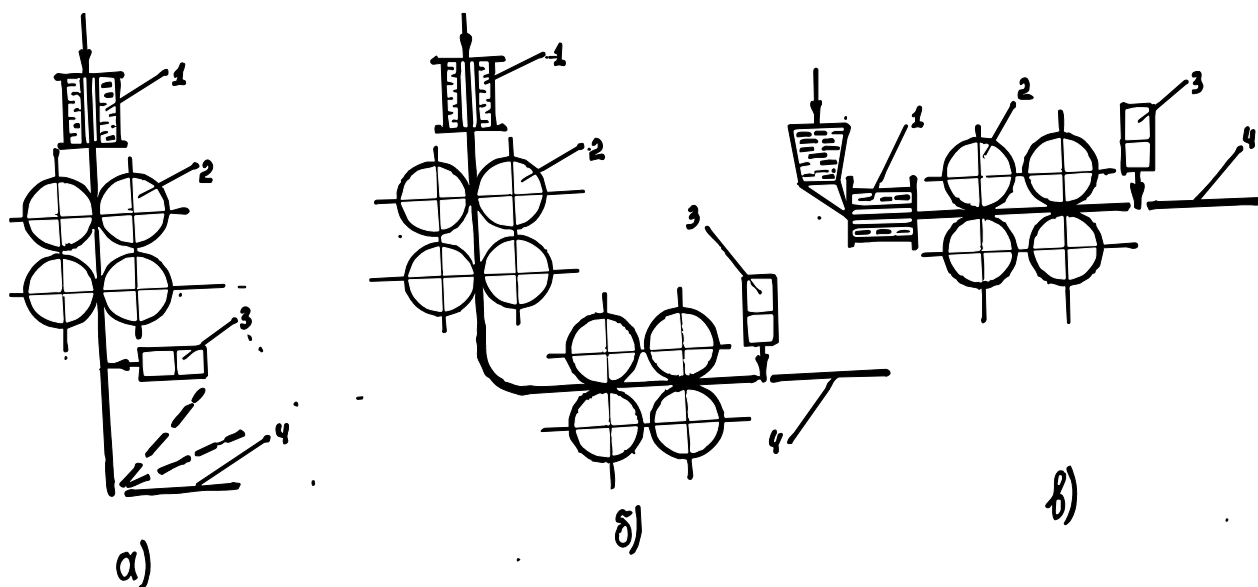
1 – сталеразливочный ковш; 2 – центровая; 3 – прибыльная надставка; 4 – изложница; 5 – поддон

Рисунок 36 – Схема сифонной разливки стали



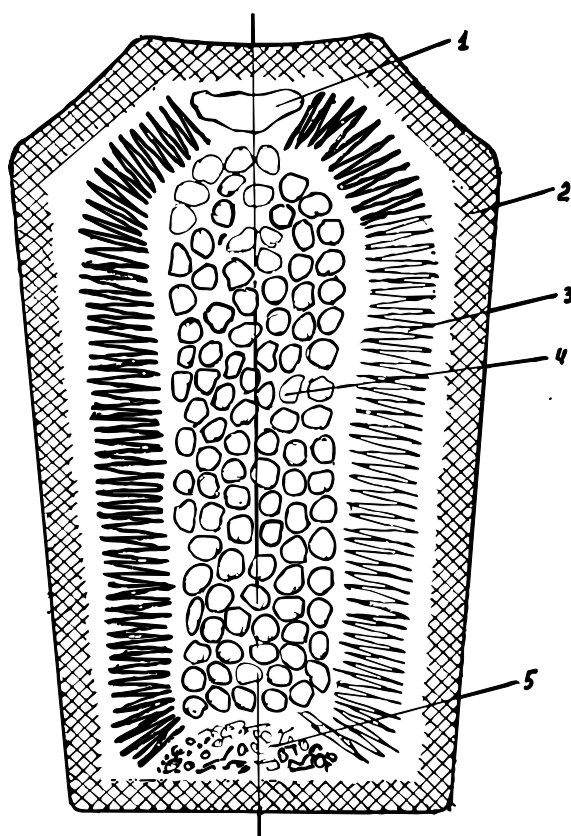
1 – слиток; 2 – механизм вытягивания слитка; 3 – форсунки; 4 – водоохлаждаемый кристаллизатор; 5 – промежуточный ковш; 6 – сталеразливочный ковш

Рисунок 37 – Схема процесса непрерывной разливки стали



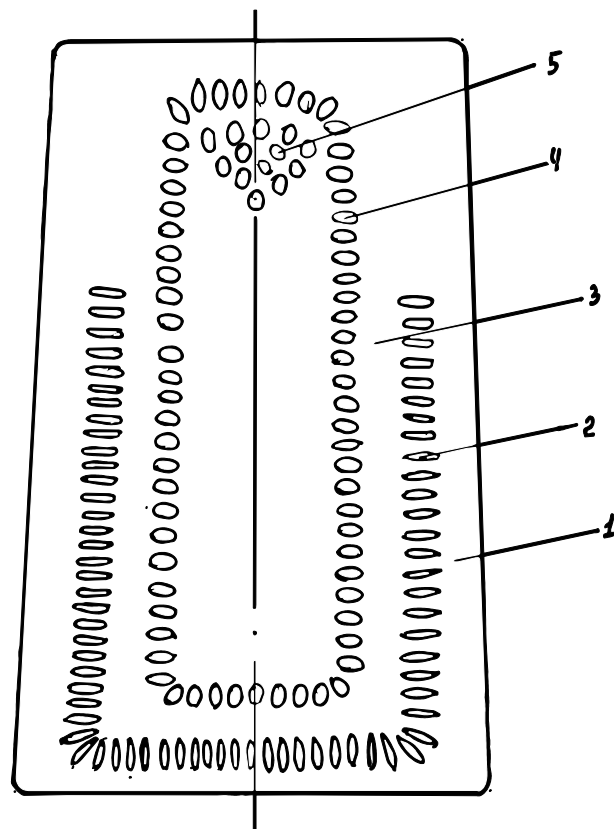
а – вертикального; б – криволинейного; в – горизонтального типов
 1 – кристаллизатор; 2 – механизм вытягивания слитка; 3 – резак; 4 – слиток

Рисунок 38 – Схемы машин непрерывного литья заготовок



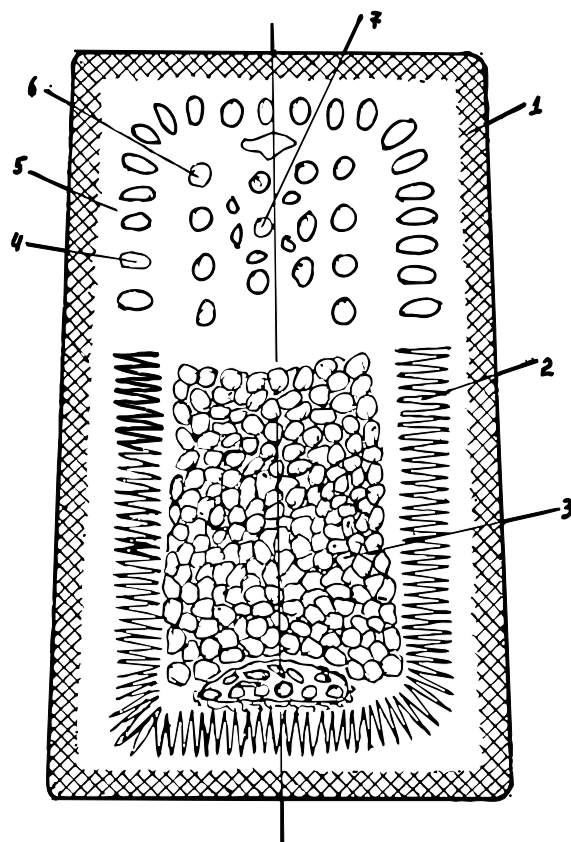
1 – усадочная раковина; 2 – зона поверхностных мелких равноосных кристаллов; 3 – зона столбчатых кристаллов; 4 – внутренняя зона крупных равноосных кристаллов; 5 – конус осаждения

Рисунок 39 – Схема строения слитка спокойной стали



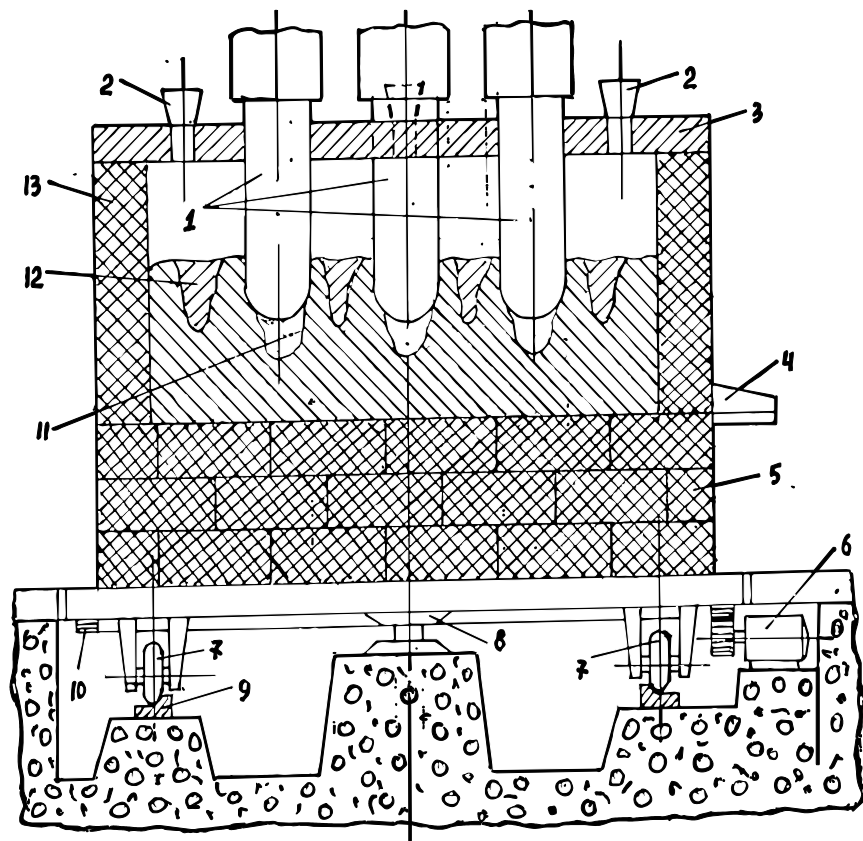
1 – плотная наружная корочка; 2 – зона сотовых пузырей; 3 – промежуточная плотная зона; 4 – зона вторичных пузырей; 5 – скопление газовых пузырей

Рисунок 40 – Схема строения слитка кипящей стали



1 – зона мелких равноосных кристаллов; 2 – зона крупных столбчатых кристаллов; 3 – зона крупных неориентированных кристаллов; 4 – зона сотовых пузырей; 5 – зона неориентированных кристаллов; 6 – зона вторичных круглых пузырей; 7 – средняя зона

Рисунок 41 – Схема строения слитка полуспокойной стали

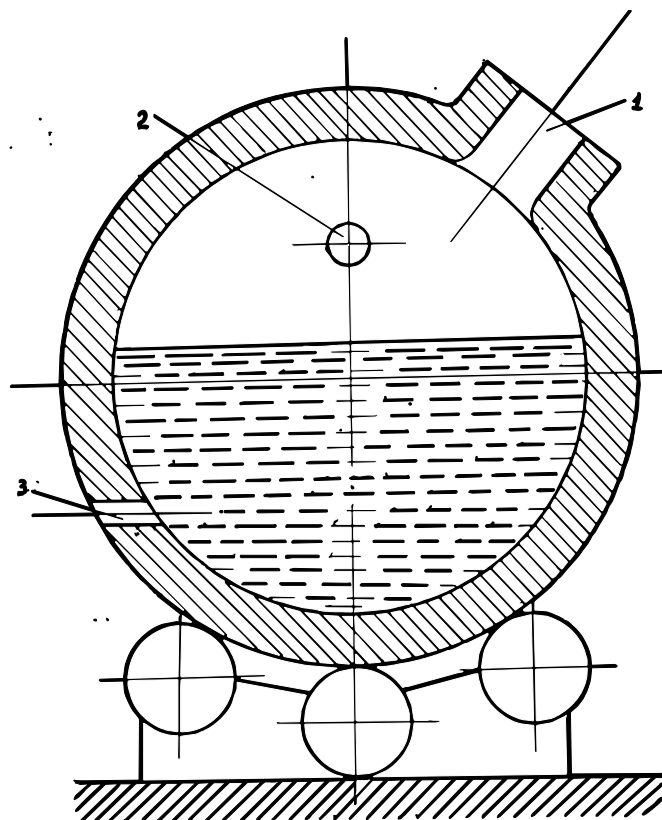


1 – электроды; 2 – загрузочные лётки; 3 – свод; 4 – сливной желоб; 5 – угольная футеровка; 6 – механизм вращения; 7 – ходовые колеса; 8 – пята; 9 – кольцевой рельс; 10 – зубчатый венец; 11 – полость в шихте; 12 – конус шихты; 13 – шамотная футеровка

Рисунок 42 – Схема закрытой ферросплавной печи

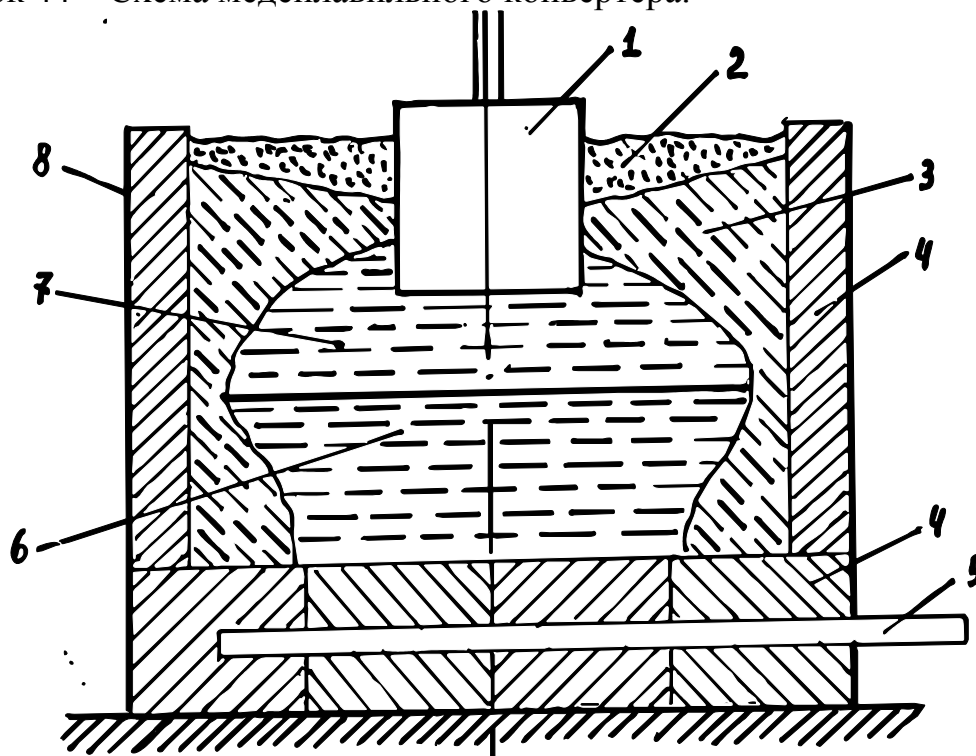


Рисунок 43 – Схема пирометаллургического способа производства меди



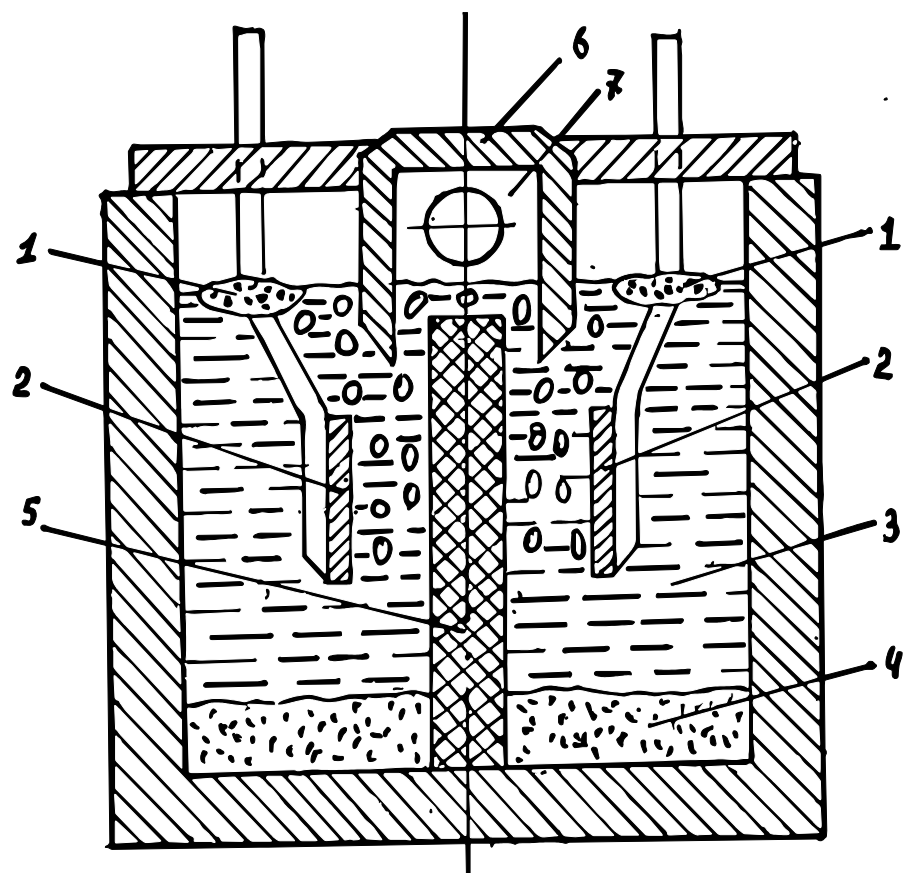
1 – горловина для заливки штейна; 2 – отверстие для пневматической загрузки флюсов; 3 – отверстие для воздушных фурм

Рисунок 44 – Схема медеплавильного конвертера.



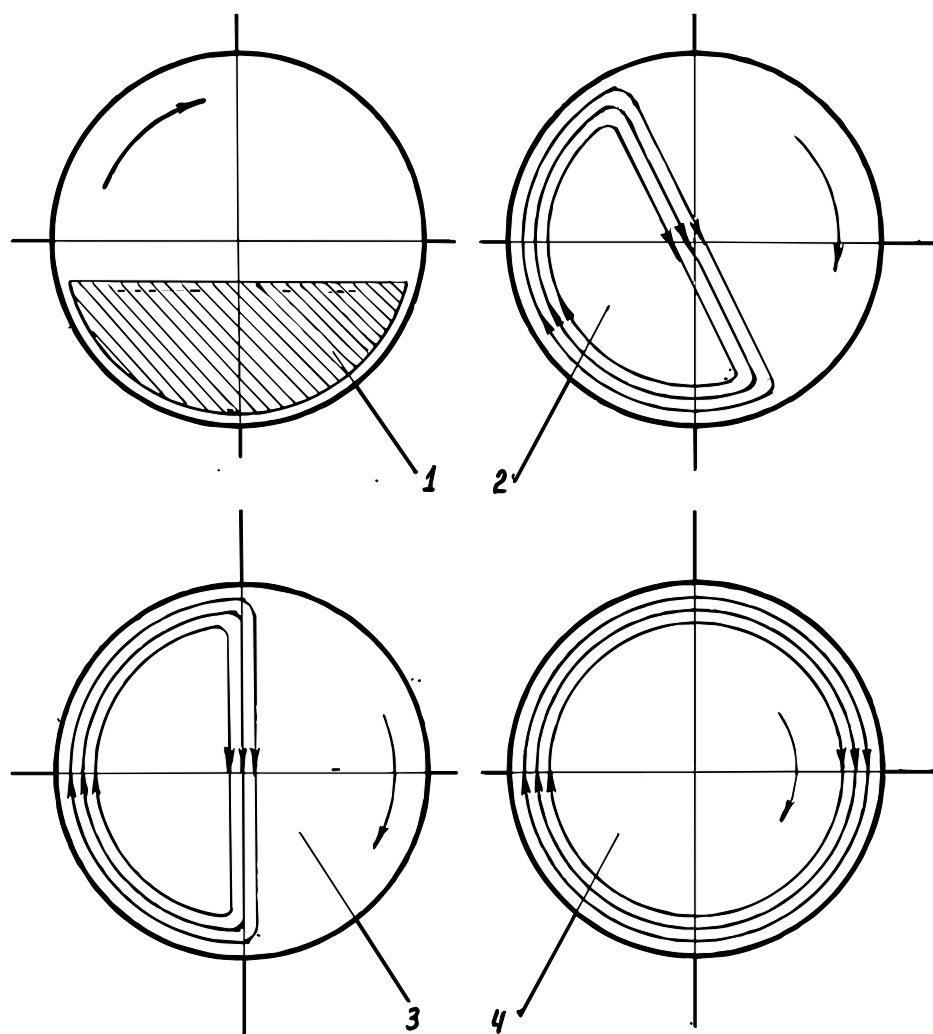
1 – анод; 2 – глинозем; 3 – твердая корка электролита; 4 – углеродистые блоки; 5 – медная шина; 6 – алюминий; 7 – электролит; 8 – кожу

Рисунок 45 – Схема электролизной ванны для получения алюминия



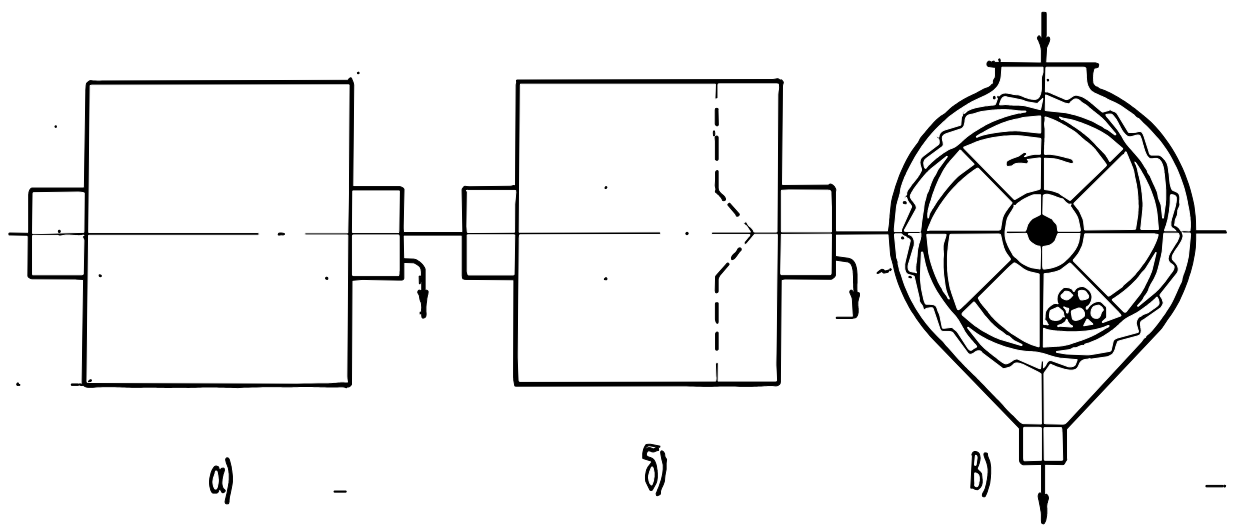
1 – магний; 2 – катоды; 3 – электролит; 4 – шлам; 5 – аноды; 6 –
разделительная диафрагма; 7 – хлор

Рисунок 46 – Схема магниевого электролизера



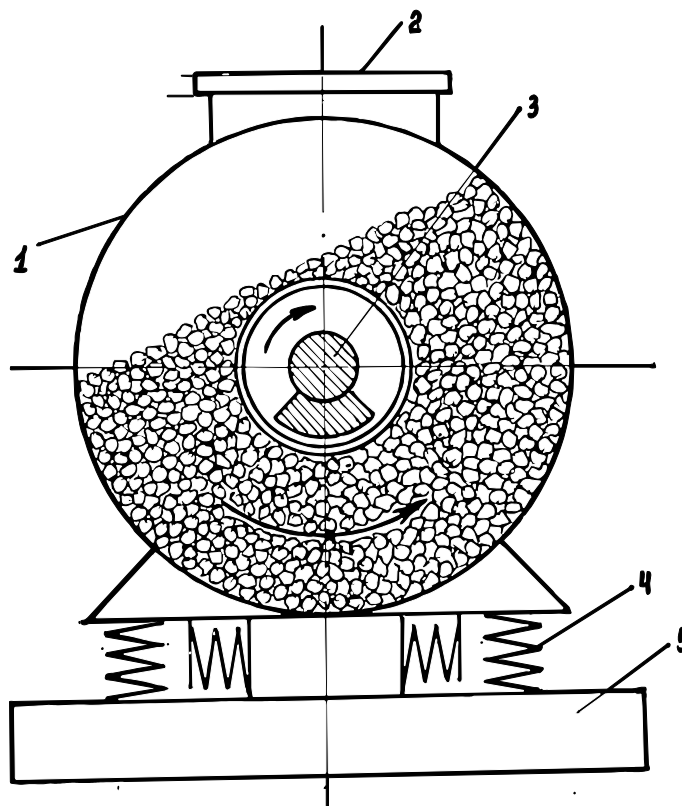
1 – режим скольжения; 2 – режим перекатывания; 3 – режим свободного падения; 4 - движение шаров при критической скорости вращения

Рисунок 47 – Схемы движения шаров в мельнице



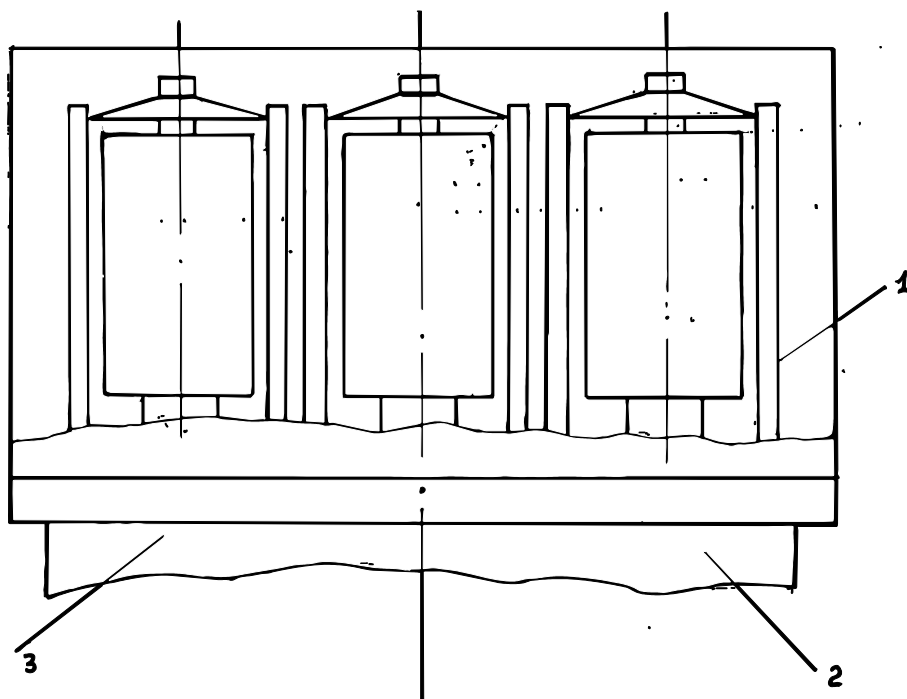
а – с центральной разгрузкой через цапфу; б - с торцевой разгрузкой через диафрагму; в – с периферической разгрузкой через сита

Рисунок 48 – Схемы вращающихся шаровых мельниц



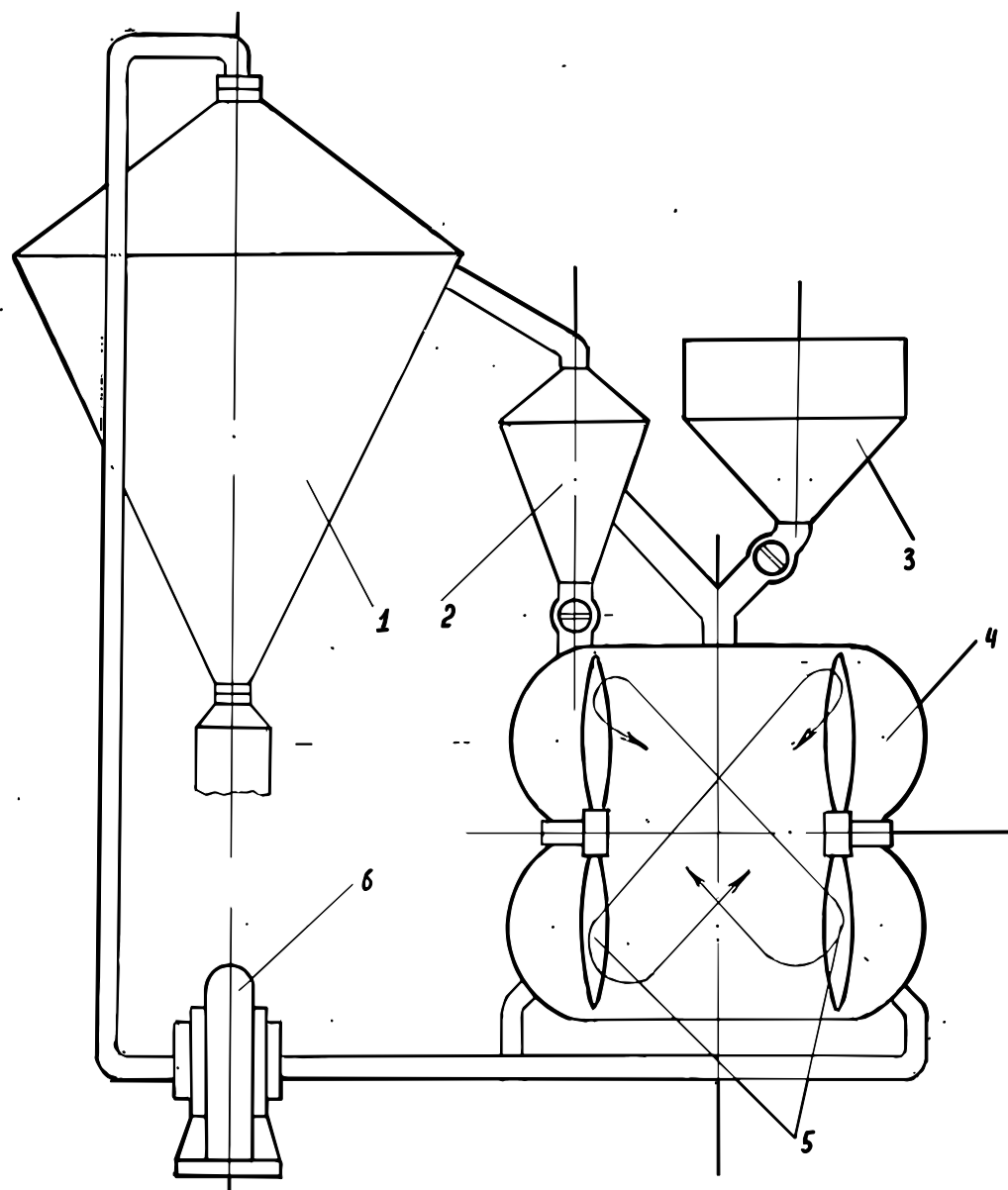
1 – стальной кожух; 2 – загрузочный люк; 3 – вибратор; 4 – спиральные пружины; 5 – неподвижная рама

Рисунок 49 - Схема вибрационной мельницы



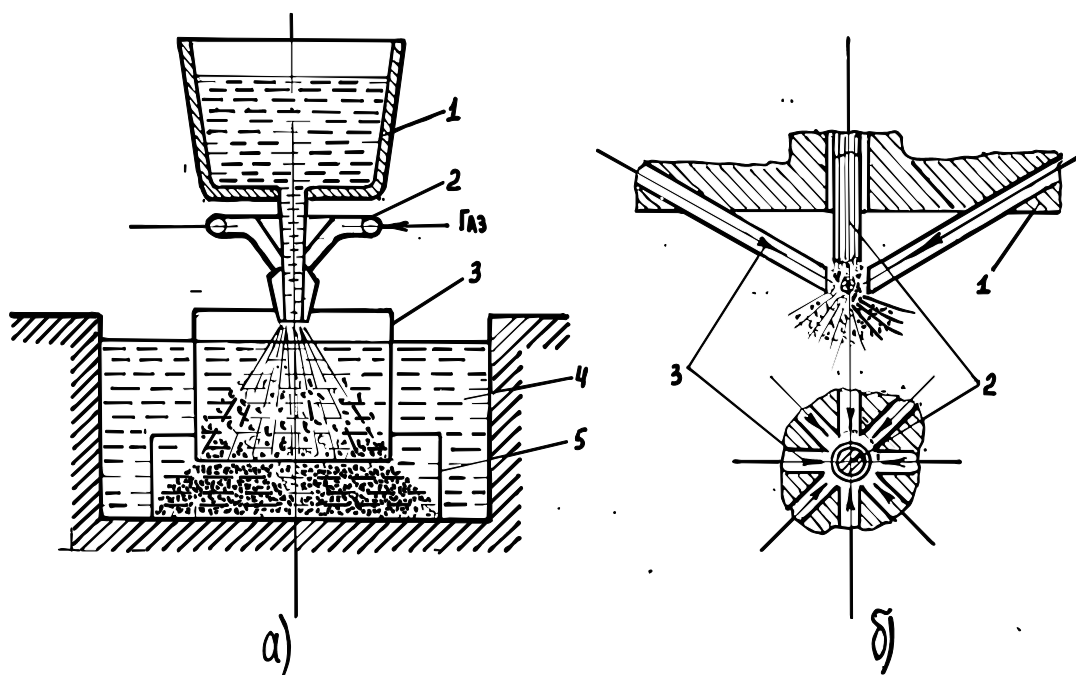
1 – корпус-шкив с обоями; 2 – основание; 3 – кожух

Рисунок 50 – Схема планетарной центробежной мельницы



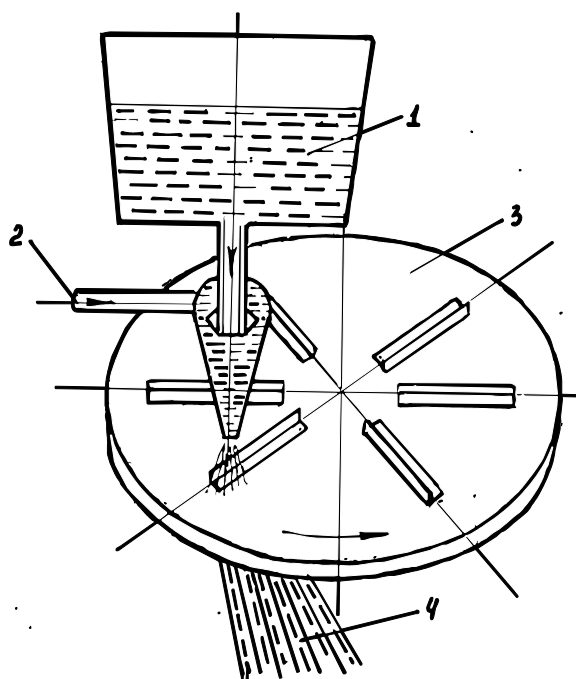
1 – рабочая камера; 2 – пропеллеры; 3 – насос; 4 – отсадочная камера; 5 – приемная камера; 6 – бункер

Рисунок 51 – Схема вихревой мельницы



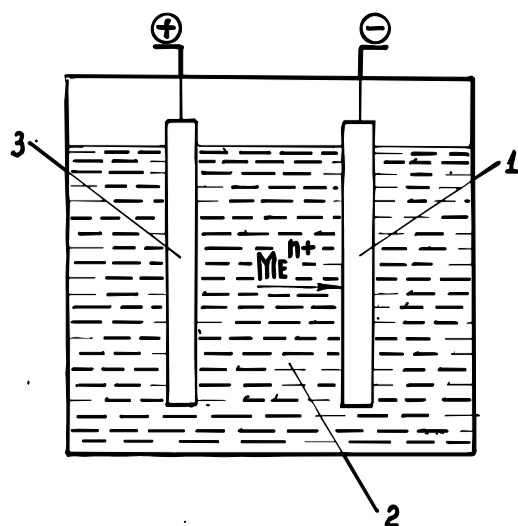
а – схема получения порошка; 1 – металлоприемник; 2 – форсуночное устройство; 3 – экран; 4 – вода; 5 – контейнер; б – схема форсунки; 1 – сопло; 2 – струя жидкого металла; 3 – струя газа

Рисунок 52 – Схема распыления жидкого металла газом



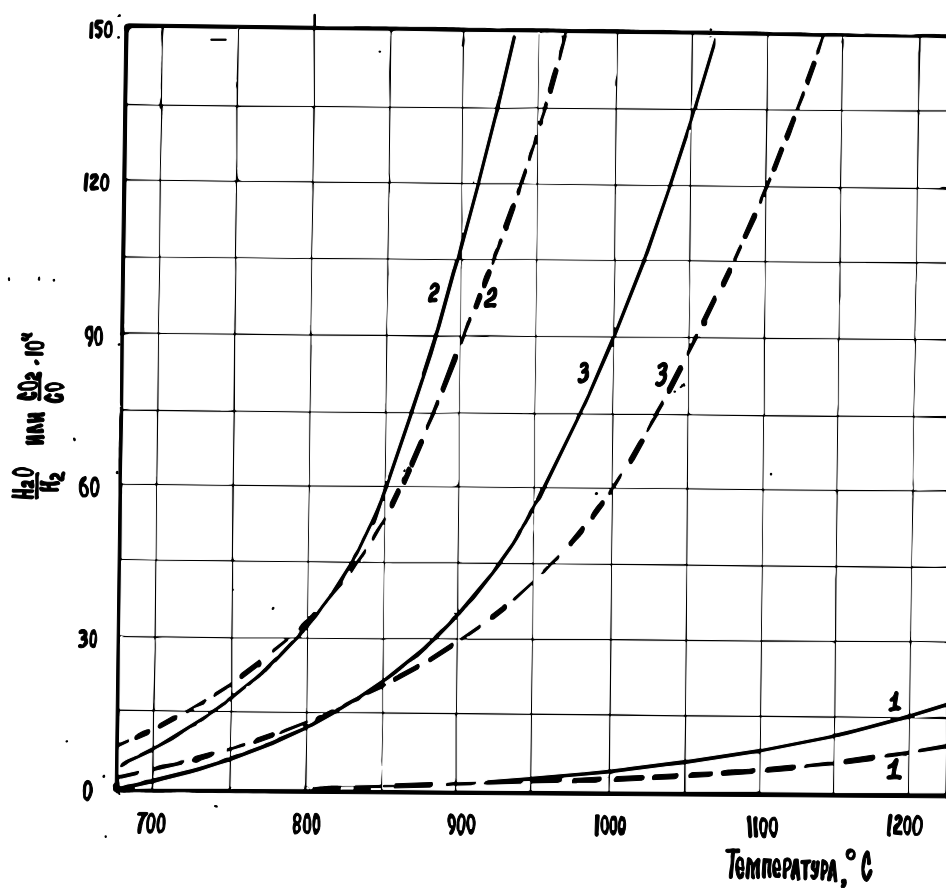
1 – металлоприемник; 2 – вода; 3 – диск с лопатками; 4 – порошок

Рисунок 53 – Схема центробежного распыления жидкого металла



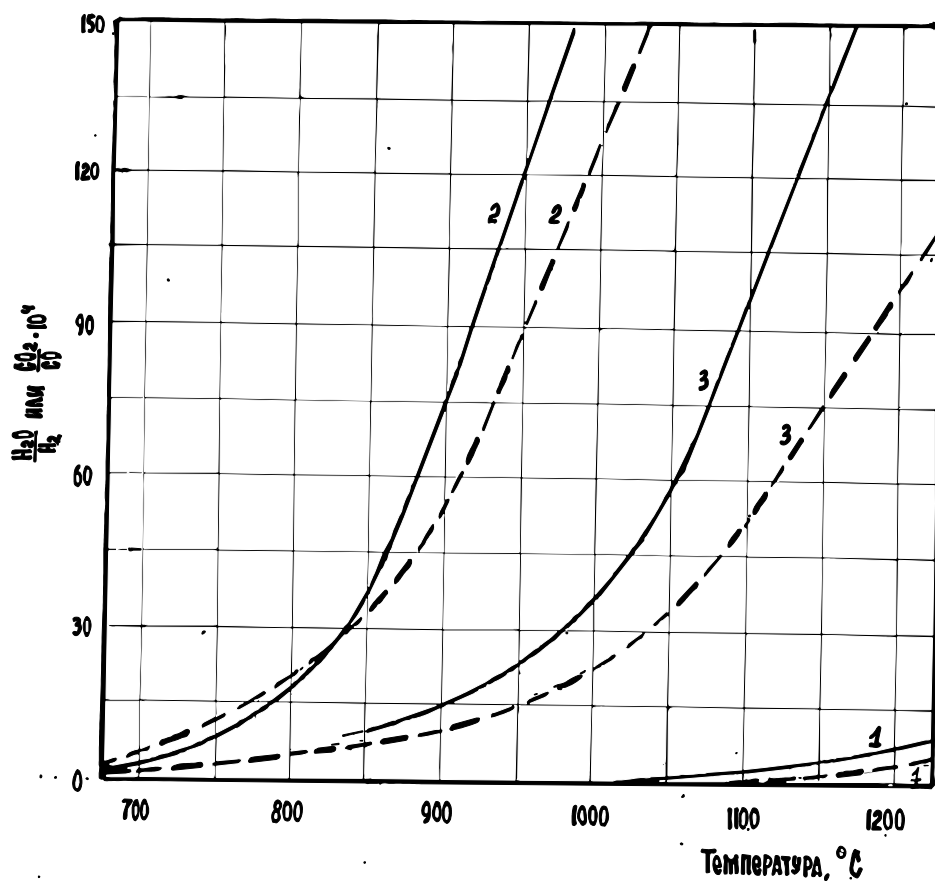
1 – катод; 2 – электролит; 3 – анод

Рисунок 54 – Схема процесса электролиза



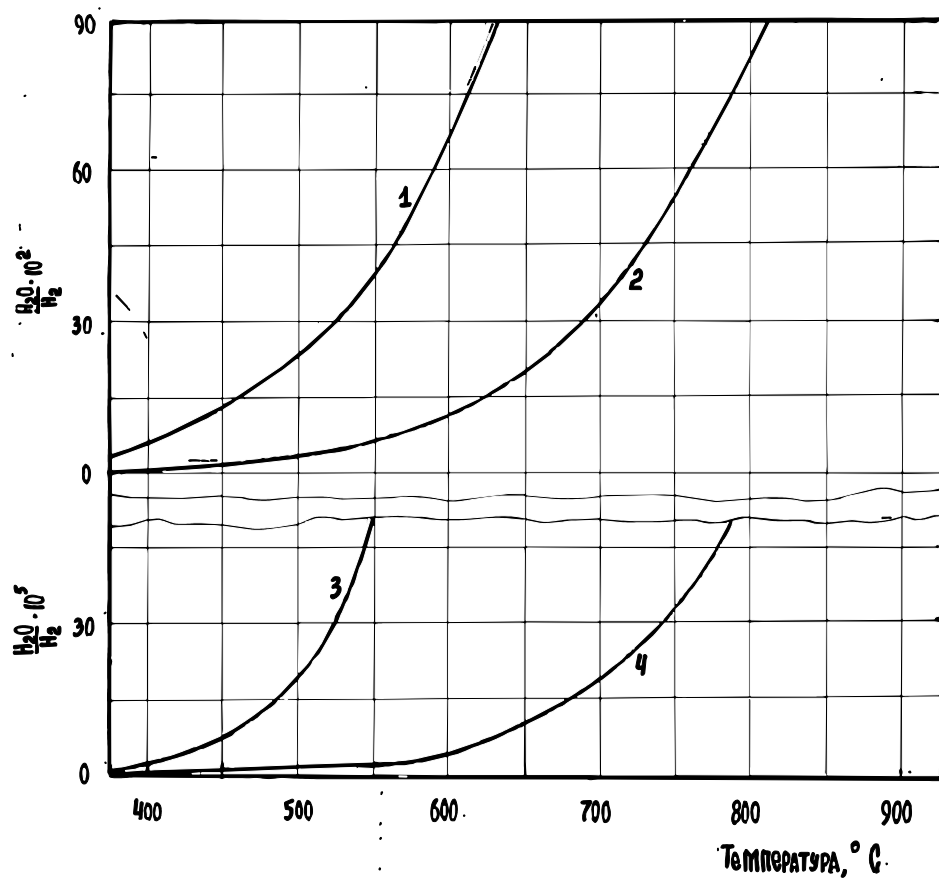
1 – при отсутствии раствора; 2 – с образованием раствора хрома в железе при концентрации 0,1%; 3 – то же при 0,5%

Рисунок 55 – Зависимость состава равновесной газовой фазы от температуры и концентрации хрома в железе в реакциях восстановления оксида хрома водородом (сплошные линии), оксидом углерода (пунктирные линии)



1 – при отсутствии раствора; 2 – с образованием раствора марганца в железе при концентрации 0,1%; 3 – то же при 0,5%

Рисунок 56 – Зависимость состава равновесной газовой фазы от температуры и концентрации марганца в железе в реакциях восстановления оксида марганца водородом (сплошные линии), и оксидом углерода (пунктирные линии)



1 – при восстановлении никеля; 2 – то же железа; 3 – то же хрома; 4 – то же марганца

Рисунок 57 – Зависимость состава равновесной газовой фазы в реакциях восстановления кристаллов хлоридов водородом

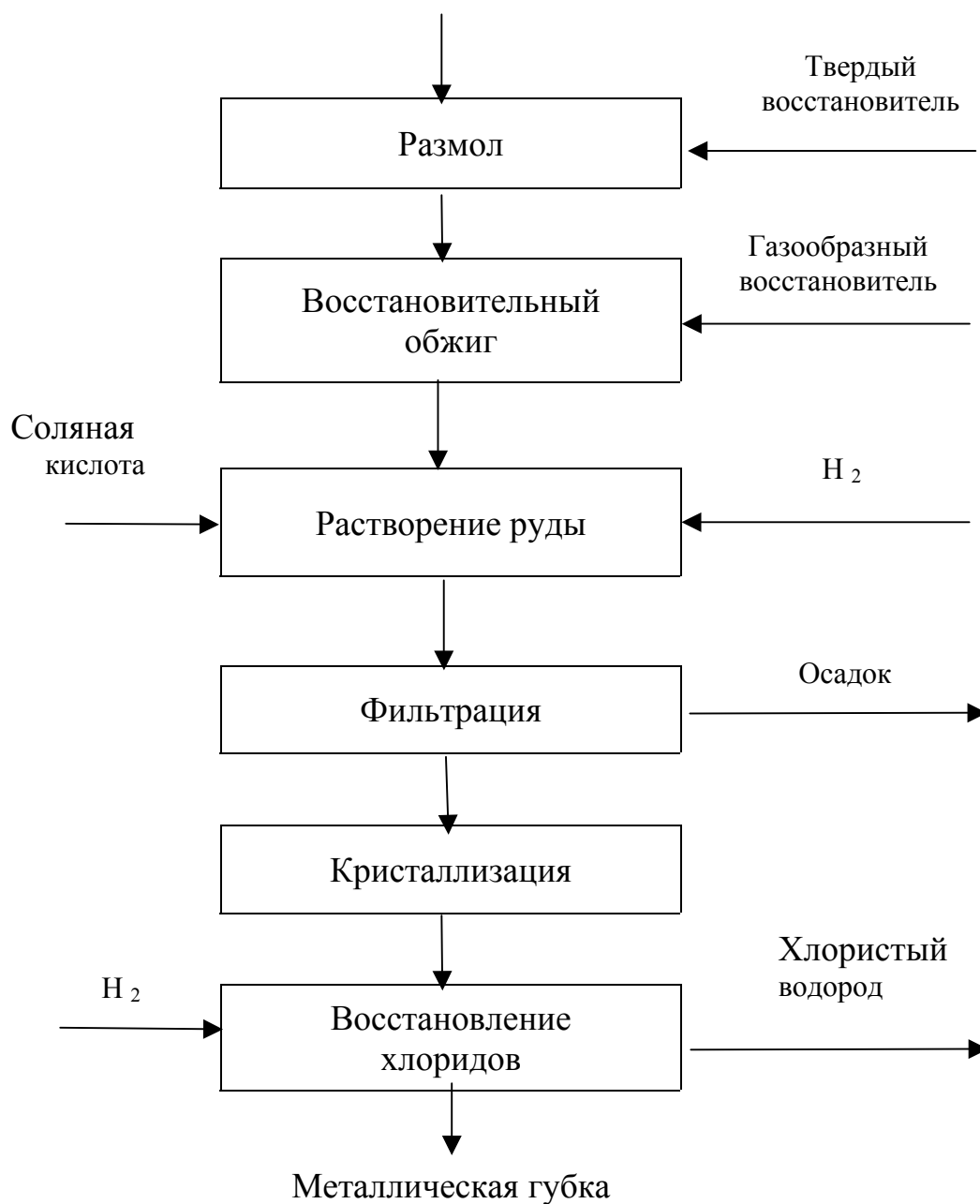
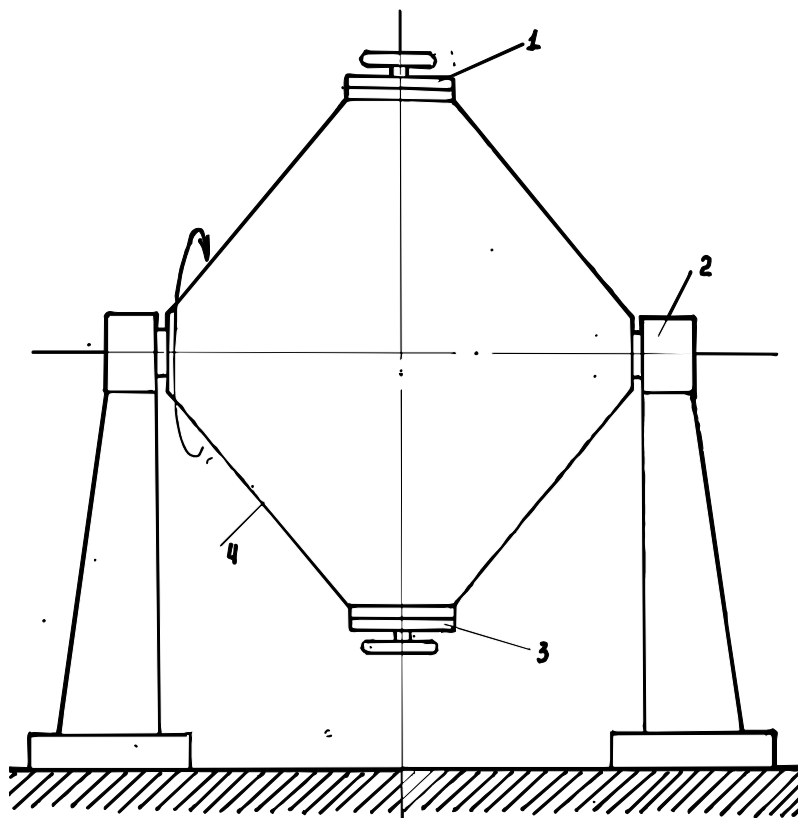
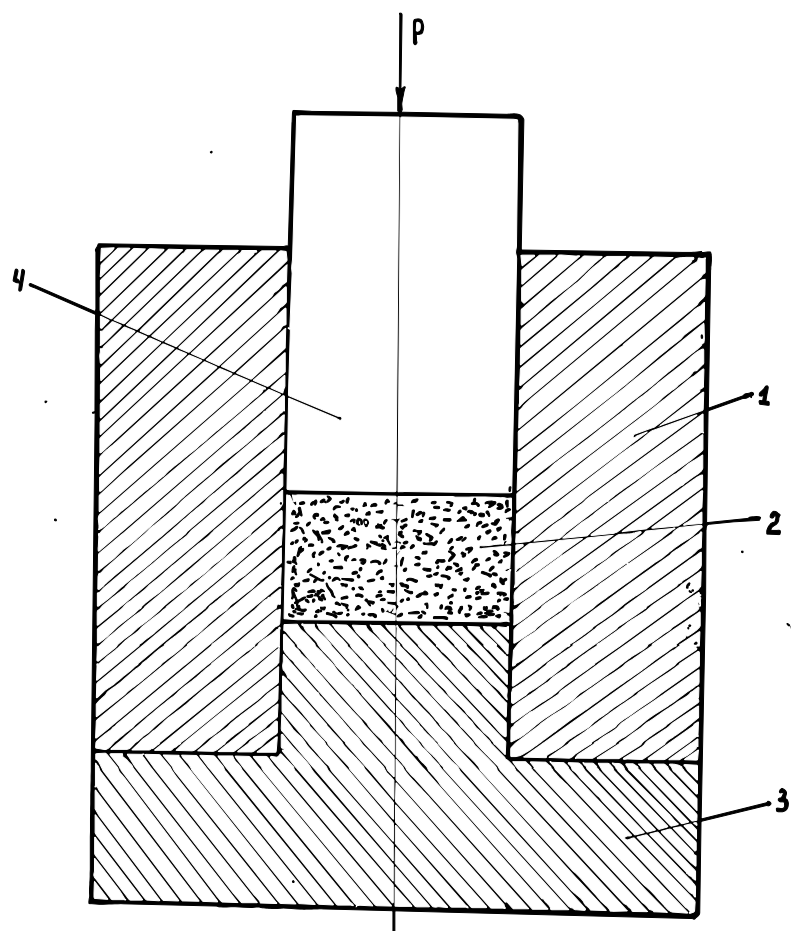


Рисунок 58 – Схема технологического процесса получения легированного железа хлоридным методом



1 – загрузочный люк; 2 – подшипник; 3 – разгрузочный люк; 4 – корпус смесителя

Рисунок 59 – Схема двухконусного смесителя



1 – матрица; 2 – порошок; 3 – нижний пуансон (подставка); 4 – верхний пуансон

Рисунок 60 – Схема прессования заготовки в стальной прессформе

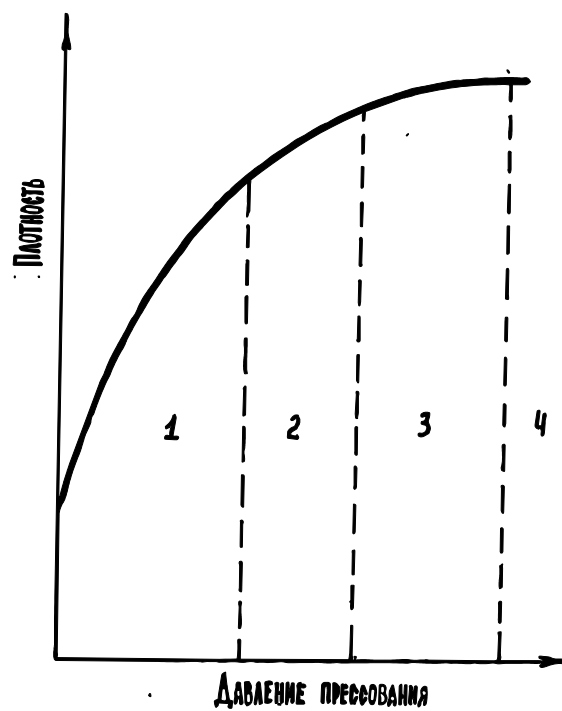
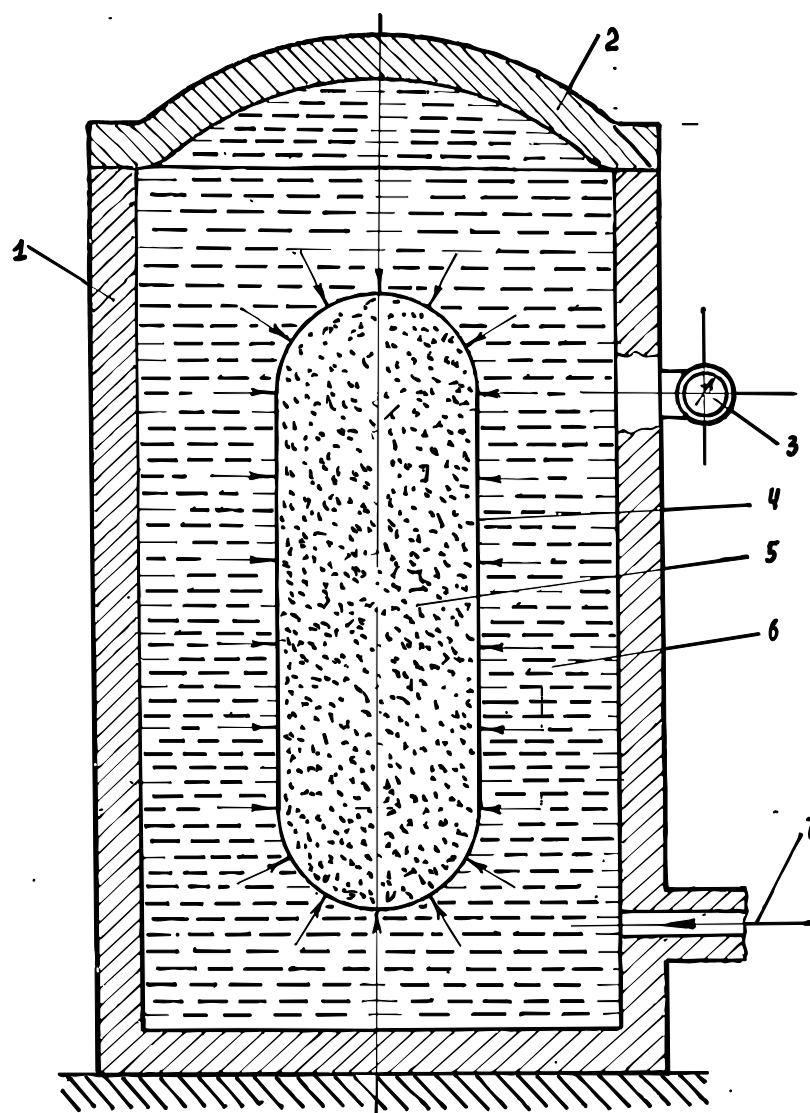
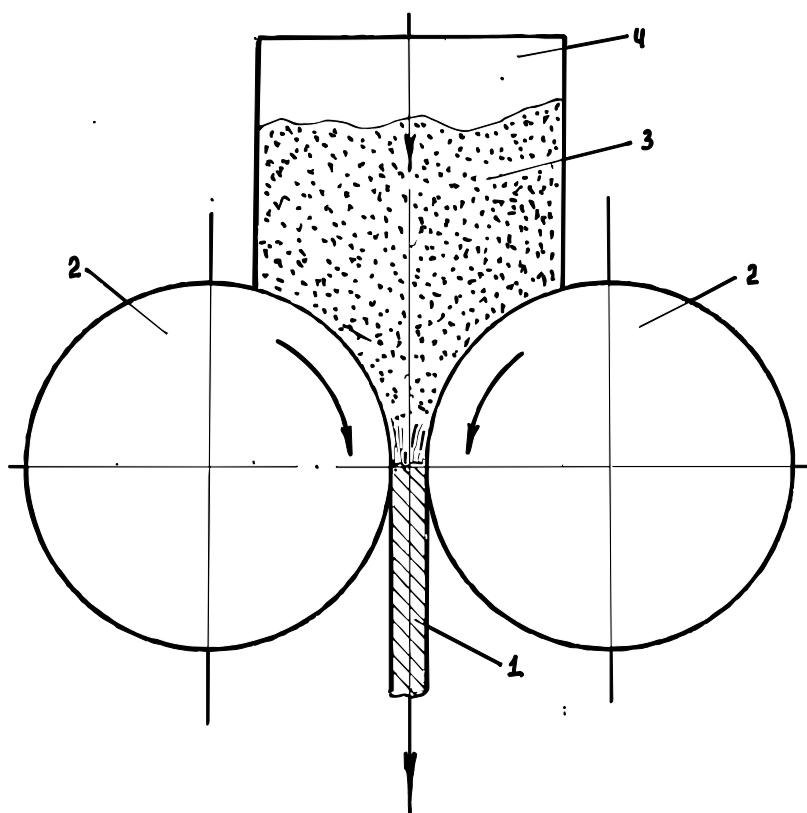


Рисунок 61 – Зависимость плотности заготовки от давления прессования



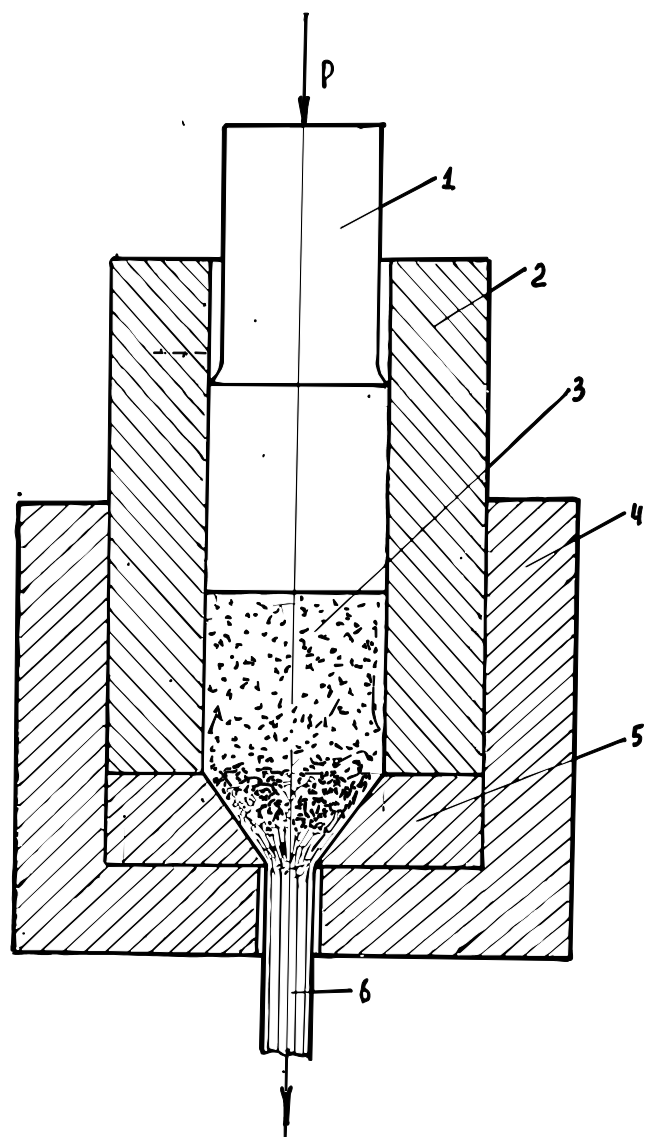
1 – корпус камеры гидростата; 2 – крышка; 3 – манометр; 4 – эластичная оболочка; 5 – порошковая шихта; 6 – жидкость; 7 – подача жидкости от насоса высокого давления

Рисунок 62 – Схема гидростатического прессования порошков



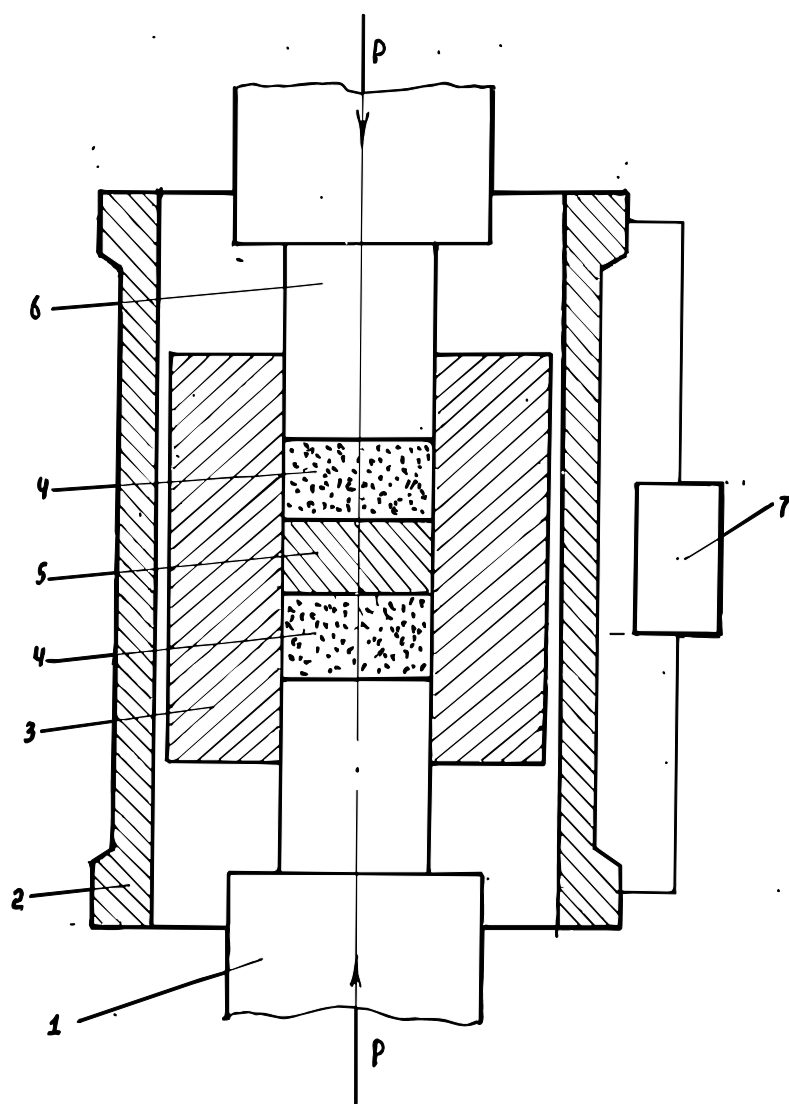
1 – порошок; 2 – валки; 3 – порошок; 4 – бункер

Рисунок 63 – Схема прокатки металлических порошков



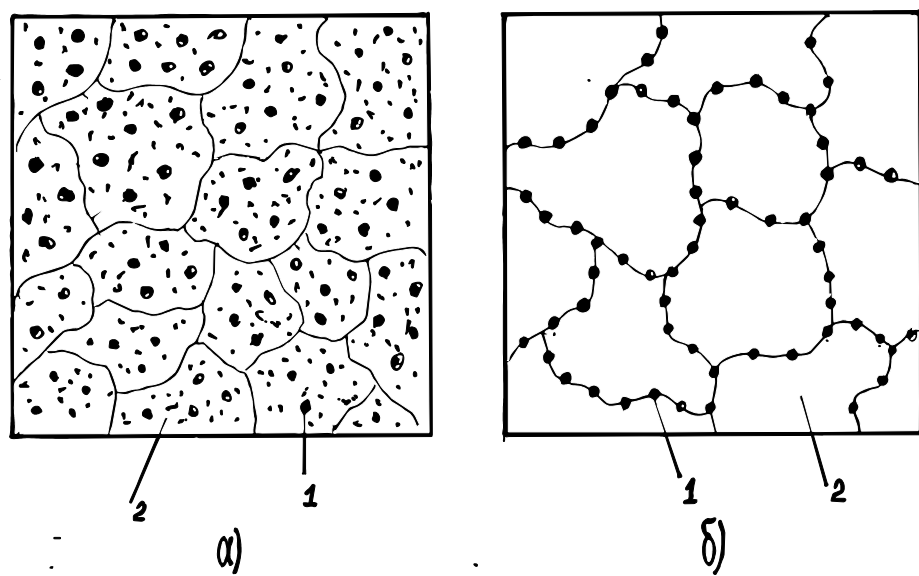
1 – пуансон; 2 – корпус; 3 – порошок; 4 – матрица; 5 – конус; 6 – заготовка

Рисунок 64 – Схема мундштучного прессования порошков



1 – низкий пуансон; 2 – нагреватель; 3 – матрица; 4 – порошок; 5 – прессовка; 6 – верхний пуансон; 7 – источник питания

Рисунок 65 – Схема двустороннего горячего прессования в прессформе с косвенным нагревом



а – дисперсная; б – агрегатная; 1 – фаза-упрочнитель; 2 – матрица

Рисунок 66 – Схемы структур, образующихся в дисперсноупрочненных материалах