

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Магнитогорский государственный технический
университет им. Г.И. Носова»

На правах рукописи



Исаев Михаил Константинович

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОВШЕВОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ ПРИ
ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПОРОШКОВОЙ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩЕЙ ПРОВОЛОКИ

Специальность

2.6.2. Metallurgy of black, colored and rare metals

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель -
доктор технических наук, профессор
Бигеев Вахит Абдрашитович

Магнитогорск – 2026

Оглавление

Введение.....	5
1 Основные технологии получения и применения кальцийсодержащих материалов	17
1.1 Кальцийсодержащие материалы для ковшевой обработки стали.....	17
1.2 Особенности производства кальция металлического	20
1.2.1 Электролитический способ получения металлического кальция	20
1.2.2 Алюмотермический способ получения кальция	23
1.3 Производство силикокальция	29
1.4 Способы ввода кальция в сталь	32
Выводы по главе 1	38
2 Исследование физико-химических свойств кальцийсодержащих материалов и процессов растворения порошковой проволоки в жидкой стали	40
2.1 Исследование термических свойств кальцийсодержащих материалов	40
2.2 Исследование процессов растворения кальцийсодержащей порошковой проволоки.....	51
2.3 Анализ условий возникновения пироэффекта при ковшевой обработке стали	55
2.3.1 Исследования образования пироэффекта при использовании феррокальция	66
2.3.2 Анализ времени растворения и величины пироэффекта с кальцием металлическим	70
Выводы по второй главе.....	72
3 Изготовление и испытание порошковой проволоки с разными кальцийсодержащими наполнителями	74
3.1 Изготовление опытной порошковой проволоки	74

3.2	Физическое моделирование растворения порошковой проволоки.....	75
3.2.1	Методика проведения работ.....	77
3.2.2	Результаты и их анализ.....	80
3.3	Исследования влияния формы наполнителя кальциевой проволоки на эффективность обработки.....	84
3.4	Влияние химического состава стали на эффективность усвоения кальция	89
3.5	Промышленные испытания разных видов кальций содержащей проволоки	90
3.5.1	Результаты испытаний проволоки с наполнителем силикокальций	90
3.5.2	Результаты испытаний проволоки с наполнителем на основе металлического кальция	92
3.5.3	Сравнительный анализ результатов промышленных испытаний кальцийсодержащих проволок.....	95
	Выводы по главе 3	97
4	Разработка получения силикокальция с высоким содержанием кальция .	99
4.1	Особенности системы Ca-Si и обоснование разработки нового сплава ...	101
4.2	Исследование термических свойств СК60 и СК74.....	104
4.3	Современное состояние производства кремния и образование техногенного сырья	120
4.4	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез кальцийсодержащих материалов	123
4.5	Получение нового сплава силикокальция.....	128

4.6 Исследование зависимости скорости горения и потерь Са от давления аргона в СВС реакторе	130
4.7 Исследование зависимости соотношения компонентов на скорость горения при оптимальном давлении аргона. Выявление пределов горения по концентрации Са.	138
4.8 Исследование зависимости исходной плотности образцов на их усадку	142
4.9 Исследование структуры и свойств синтезированного кальцийсодержащего сплава СК60	148
4.10 Применение сплава СК60 в качестве наполнителя порошковой проволоки	151
Выводы по главе 4	156
Заключение	159
Список литературы	162
Приложение 1.....	176

Введение

Актуальность темы исследования

Постоянный рост требований к служебным свойствам металлопроката делает достижение высокой чистоты стали по неметаллическим включениям главенствующей задачей, поскольку для современных прецизионных сплавов в напряженных узлах именно концентрация, фазовый состав и геометрия включений лимитируют механическую прочность. Прямая корреляция этих параметров с ресурсом конечной продукции и устойчивостью разливки с прокаткой очевидна.

Кальцийсодержащие материалы регулируют параметры неметаллических включений на этапе внепечной обработки. Введение кальция в стальной расплав трансформирует высокотемпературные глиноземистые частицы, из-за чего образуются алюминаты кальция с пониженной температурой плавления и сферической морфологией. Интенсифицируется ассимиляция включений шлаковой фазой. Вероятность засорения погружных стаканов падает. Устойчивость непрерывной разливки сохраняется.

Для ковшевой обработки стали применяют кальцийсодержащие реагенты - металлический кальций, силикокальций, порошковые проволоки с разными наполнителями и феррокальций, но кальциевая обработка оказывается малоэффективна. Высокая химическая активность кальция и существенное давление его насыщенного пара при температурах жидкой стали задают главное ограничение: потери элемента значительны. Большая доля вводимого кальция расходуется на реакции с кислородом, серой или шлакообразующими компонентами; частично металл теряет его из-за испарения. Усвоение кальция сталью снижается.

Кальций вводят порошковой проволокой. Результат зависит от состава наполнителя, толщины стальной стенки, массы реагента на метр длины и глубины погружения в расплав. Если оболочка раскрывается на малой глубине, возникает пироэффект. Это ведет к усиленной дегазации, разбрызгиванию жидкой стали и перерасходу кальция.

Степень изученности влияния физико-химической природы кальцийсодержащих реагентов и геометрии порошковой проволоки на кинетику перехода кальция в сталь остается открытым вопросом. Промышленное внедрение этих материалов достаточно широко. Разработка инновационных составов, которые повышают предсказуемость поведения активного элемента при внепечной обработке и увеличивают коэффициент его усвоения жидкой сталью, сохраняет свою актуальность.

Получение материалов на основе кальция из системы Ca-Si с кремнийсодержащим техногенным сырьем - перспективное направление. Эффективность раскисления и модифицирования стали кальцием повышается, поскольку такие соединения вовлекают в цикл вторичные ресурсы металлургического производства. Подобный подход подтверждает приверженность ресурсосбережению и экологической безопасности.

Актуальная задача материаловедения распадается на три направления: синтез кальцийсодержащих композиций для внепечной обработки стали, анализ разрушения порошковой проволоки с кальциевым наполнителем и корреляция между коэффициентом усвоения кальция, характеристиками шихты и конструктивом оболочки. Практическое следствие решения этой технической проблемы - разработка режимов ковшевого рафинирования. От результатов этих изысканий зависят качественные показатели готового металлопроката.

Степень разработанности темы исследования

Вопросы повышения качества стали за счет снижения загрязненности неметаллическими включениями на протяжении многих десятилетий являются одним из наиболее актуальных направлений исследований в области внепечной обработки стали. Существенный вклад в развитие теории рафинирования стали, процессов раскисления, десульфурации и модифицирования неметаллических включений внесли отечественные и зарубежные ученые: А.М. Самарин [1], Д.А. Дюдкин [2-4], В.А. Кудрин [5-7], Бойченко Б.М [8], В.И. Явойский [9], А.М. Бигеев [10], К.В. Григорович [11-12], Л.И. Леонтьев [13], А.Н. Смирнов [14], Г.К. Моисеев [15], Г.Н. Еланский [16], Вдовин К.Н [17-19], С.А. Ботников [20], В.Е. Рощин [21],

Г.М. Ицкович [22], А.Б. Сычков [23-24], Г.И. Бельченко [25], R.J. Fruehan [26-28], Q. Zhang [29-31] и другие исследователи [32-37].

В работах этих исследователей выведены закономерности образования неметаллических включений при выплавке и внепечной обработке стали. Изучено взаимодействие кальция с кислородом, серой и оксидными фазами. Практически подтверждена высокая эффективность кальцийсодержащих материалов при модифицировании тугоплавких оксидов алюминия. Введение кальция в расплав ведет к образованию алюминатов кальция с округлой морфологией - низкотемпературных фаз. Снизилась доля неметаллических включений, одновременно улучшилась разливаемость стали.

Методикам введения кальция в расплавленную сталь посвящена обширная литература. Изучают чистый кальций в компактной форме, сплавы кальция с кремнием, кальция с железом и наполненные кальцием порошковые проволоки. Ввод в нижние горизонты металлической ванны наиболее результативен, по имеющимся данным, именно проволокой с порошкообразным наполнителем. Эта технология минимизирует потери кальция на угар и испарение.

В публикациях А.Д. Хорошилова [38-42], А.И. Зайцева [43-44], Н.В. Алалыкина [45], Е.А. Казачкова [46], И.В. Рябчикова [47-48], Н.А. Зюбана [49-50], И.В. Бакина [51] и ряда других авторов [52-60] отмечен рост числа работ по ассимиляции кальция при внепечной обработке ковшевого расплава. Тема распространена, но многие детали реакции предлагаемых реагентов с жидкой сталью остаются невыясненными. Отсюда потребность в новых исследованиях. Степень усвоения расплавом задана типом кальциевого соединения в наполнителе и его физико-химическими свойствами. Решение проблемы немонотонно: среди факторов, прямо влияющих на итоговые параметры, - концентрация активного элемента в подаваемой проволоке и специфика ее введения в объем металла, причем растворимость вводимых соединений жестко связана с качеством готового стального продукта.

В работах по этой теме авторы сосредоточены на определении итоговых показателей усвоения кальция и влиянии неоднородных наполнителей на свойства

стали. Кинетика растворения кальцийсодержащей порошковой проволоки в расплаве описывается гораздо реже. Влияние толщины внешнего металлического покрытия, погонной массы наполнителя и ферростатического давления жидкого металла на вскрытие проволоки и поведение кальция изучено в наименьшей мере [61-72].

Выделение оптимизации кальций-кремниевых композиций системы Ca-Si в отдельное направление исследовательской деятельности [73] оправдано, поскольку силикокальций марки СК30, широко применяемый в промышленности, изучен недостаточно. Влияние фазового состава, тепловых характеристик, парциального давления паров кальция и поведения этих материалов при внепечной обработке стали остается непроработанным. Сведения о составах, обогащенных кремнием и содержащих стабильные интерметаллиды Ca-Si, для повышения эффективности модифицирования практически отсутствуют.

Научных и технических работ по применению техногенных источников кремния в синтезе кальциевых соединений для металлургии мало. Вовлечение кремниевых отходов в производственный цикл - актуальная научно-техническая задача, от ее решения напрямую зависит повышение ресурсной эффективности металлургии и снижение антропогенного давления на экосистемы.

Обзор предшествующих разработок в изучаемой области фиксирует заметный корпус трудов, связанных с раскислением и модифицированием стали кальцием. Но отдельные звенья этой проблематики отличаются незавершенностью. К ним причислены закономерности диссоциации композитной порошковой проволоки с кальцием, зависящие от ее внутреннего строения; количественные оценки влияния фазовых превращений в препаратах из ряда Ca-Si на итоговый процент поглощения кальция металлом; обоснование изготовления новых сплавов, несущих кальций и полученных из отходов промышленности, насыщенных кремнием. Разрешение этих вопросов соединяется с теоретической и практической важностью - predetermined траектория изложенного в работе поиска.

Цель и задачи исследования

Исследование нацелено на интенсификацию использования кальцийсодержащих реагентов при внепечной обработке. Ассимиляция кальция жидким металлом раскрывается через механизмы взаимодействия. Оптимизируются методы ввода реагента. Это необходимо. Разрабатывается инновационный сплав на основе кальция марки СК60, синтезируемый по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Для достижения поставленной цели в работе были решены следующие задачи:

1. исследовать физико-химические закономерности поведения кальцийсодержащих материалов при вводе порошковой проволоки в жидкую сталь;
2. исследовать влияние состава наполнителя порошковой проволоки и параметров обработки на степень усвоения кальция жидким металлом;
3. разработать новый кальцийсодержащий сплав СК60 на основе метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза;
4. исследовать закономерности протекания СВС-процессов при получении сплава СК60, его структуру и свойства;

Объект и предмет исследования

Объектом исследования являются процессы ковшевой обработки стали кальцийсодержащими материалами, обеспечивающие модифицирование неметаллических включений и повышение качества металлопродукции.

Предметом исследования являются физико-химические свойства кальцийсодержащих материалов системы Ca-Si, закономерности растворения кальцийсодержащей порошковой проволоки в жидкой стали, процессы усвоения кальция металлом, а также технологические параметры получения и применения нового кальцийсодержащего сплава СК60, изготовленного с использованием техногенного кремнийсодержащего сырья.

Научная новизна работы:

1. Установлены закономерности возникновения пироэффекта при вводе кальцийсодержащей порошковой проволоки, обусловленного совместным воздействием нагрева и снижения горячей прочности металлической оболочки,

формирования парогазовой фазы кальция и изменения ферростатического давления по глубине расплава. Показано, что увеличение толщины металлической оболочки с 0,4 до 0,5 мм при соответствующем снижении коэффициента заполнения и линейного содержания кальция обеспечивает увеличение расчетной глубины раскрытия оболочки и высвобождения кальция на 2,48 м в глубину металлической ванны. Промышленными испытаниями подтверждено повышение коэффициента усвоения кальция на 3,1 % и практически полное устранение проявлений пироэффекта.

2. Установлены закономерности влияния формы кальцийсодержащего наполнителя и химического состава стали на эффективность усвоения кальция. Показано, что переход от гранулированного к стержневому кальциевому наполнителю при увеличении коэффициента заполнения проволоки с 18 до 26 % обеспечивает повышение степени усвоения кальция с 42,4 до 72,0 % и снижение его среднего расхода с 7,9 до 5,9 кг на плавку.

3. Разработан новый кальцийкремниевый сплав СК60, получаемый методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза на основе техногенного кремнеземсодержащего сырья и кальция металлического.

4. Установлены закономерности формирования структуры и фазового состава сплава СК60 в зависимости от параметров СВС-процесса и состава исходной шихты.

Практическая значимость работы

1. Разработаны конструктивные и технологические решения по повышению эффективности применения кальцийсодержащей порошковой проволоки при внепечной обработке стали. Установлены рациональные параметры конструкции проволоки, обеспечивающие повышение степени усвоения кальция и снижение вероятности возникновения пироэффекта.

2. Разработан способ получения кальций-кремниевого сплава СК60 методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и определены рациональные параметры процесса: давление аргона 50 ати, давление формования шихты 5-10 МПа и содержание кальция в шихте не менее 60 %. Полученный сплав

характеризуется содержанием кальция 55-65 % и преимущественным формированием фазы CaSi.

3. На основе сплава СК60 изготовлена кальцийсодержащая порошковая проволока с линейным содержанием кальция 108 г/м против 76 г/м для промышленной проволоки с наполнителем СК30. Промышленные испытания в условиях АО «ЕВРАЗ НТМК» подтвердили возможность снижения расхода проволоки со 110 до 67 кг на плавку и длины вводимой проволоки с 250 до 170 м при сохранении коэффициента усвоения кальция на уровне серийной проволоки.

Положения, выносимые на защиту

1. Разработаны научно-технические решения по повышению эффективности применения кальцийсодержащих материалов при внепечной обработке стали, обеспечивающие повышение степени усвоения кальция и снижение его удельного расхода.

2. Результаты лабораторных и промышленных исследований применения различных кальцийсодержащих материалов для внепечной обработки стали, подтверждающие возможность повышения эффективности усвоения кальция.

3. Технология получения нового кальцийкремниевого сплава СК60 методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

4. Закономерности протекания СВС-процессов при получении сплава СК60, особенности формирования его структуры и фазового состава.

5. Результаты промышленного применения сплава СК60 в составе кальцийсодержащей порошковой проволоки при обработке стали.

Методология и методы исследования

Теоретические представления служат фундаментом. Рассматриваются концепции технологических операций внепечной доводки стали, регламентирующие ход физико-химических превращений. Анализу подвергаются закономерности в металлургических расплавах. Изучаются принципы воздействия кальция на неметаллические включения для их последующей модификации. Положения, раскрывающие механизм перехода кальцийсодержащих реагентов в жидкую стальную фазу, также задействованы.

Методологическая база для решения поставленных задач опирается на три столпа: теоретическое исследование, лабораторный эксперимент и апробацию в цехе.

Рассмотрение российских и зарубежных научно-технических публикаций позволило выполнить обзор текущего состояния изучаемой области. Анализ затронул модифицирование стали кальцием, использование реагентов на его основе и технологические аспекты изготовления порошковой проволоки.

Термодинамический анализ позволил выявить физико-химические параметры кальцийсодержащих материалов. В этом же подходе разобрали фазовые диаграммы системы Ca-Si. Температурные данные по образцам получили из экспериментальной работы.

На основании методов вычислительного моделирования и прикладных расчетов рассмотрен переход кальция из состава порошкообразной проволоки в объем расплава. Оценка базировалась на присущих материалу проволоки температуре и параметрах упругости паров кальция. Учитывался также напор, генерируемый столбом жидкой стали.

На стендах для лабораторных нужд проверяют, как растворяется металлическая проволока. Зафиксировано выделение газов. Высокотемпературные металлургические эффекты регулируют добавками кальция.

В основу композита легла методология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Оценка тепловых характеристик реакции позволила проследить динамику СВС-процессов: фиксировалась скорость продвижения реакционного фронта. Варьируя состав шихты, мы проанализировали устойчивость синтеза.

Методики выявили особенности строения веществ и их фазовое состояние. Для исследования полученных соединений мы объединили металлографию, определение физико-механических параметров образцов и оценку их химического состава.

В ходе опытно-промышленных испытаний и серийного выпуска на действующем сталеплавильном комбинате верифицировали характеристики,

заложенные при внедрении кальцийсодержащих порошковых проволок с разной рецептурой наполнителей. Из-за этого потребовалось оценить ритмичность цикла и параметры модифицирующего воздействия на металл. Эффективность определили по усвоению кальция.

Эмпирические данные обработаны математико-статистическим инструментарием, их источником стал эксперимент. Выполнен компаративный анализ, итоговые показатели визуализированы графически.

Закономерности поведения кальцийсодержащих соединений в ковше опирались не на отдельный метод, а на связку теоретических построений, лабораторных опытов и промышленных проб. Эта тройка позволила проверить режимы обработки по составу металла и неметаллических включений.

Степень достоверности результатов исследования

Сопоставили заключения с актуальными научными концепциями механизма рафинирования стали в ковше. Обобщение охватило итоги теоретических изысканий, результаты лабораторных и опытно-промышленных тестирований. Системный анализ сведений из экспериментальных протоколов подтверждает: выдвинутые гипотезы корректны. Выборка репрезентативна.

Методология опирается на теорию металлургических процессов, термодинамику многокомпонентных систем и понятийный аппарат самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Ее дополнили современные представления о механизмах реакции кальция с жидкой сталью и неметаллическими включениями.

Эксперимент выполнен сертифицированными приборами. Достоверность результатов держится на этой аппаратуре. Зафиксированные показатели не расходятся с опубликованными данными российских и иностранных специалистов, поскольку соотносятся с актуальными концепциями кинетики растворения кальцийсодержащих соединений в расплавах стали.

При эксплуатации металлургических агрегатов провели серию опытно-промышленных и промышленных испытаний порошковой проволоки с кальцием с

наполнителями разных типов. Данные подтвердили корректность ключевых закономерностей, выявленных в лабораторных экспериментах.

Валидность сделанных заключений выводится из отсутствия противоречий в материалах, полученных средствами теоретического анализа, лабораторной проверки и опытного производства. Стабильная воспроизводимость выявленных закономерностей работы порошковой проволоки с кальцием внутри при различных условиях раскисления и модификации стали доказывает дополнительное свойство этого материала. Выводы непротиворечивы.

Выводы и практические предложения родились из обработки значительного массива эмпирических данных, материал накапливали через лабораторные эксперименты и производственные инспекции. Принципиальная обоснованность умозаключений подкреплена опытной проверкой внедренных технологий.

Апробация результатов работы

Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных, всероссийских и региональных научно-технических конференциях, посвященных вопросам металлургии, материаловедения и внепечной обработки стали.

Основные результаты работы были представлены и обсуждены на научно-технических конференциях: «Чистая сталь: от руды до проката - 2020» (Москва, 2020 г.); «Физико-химические основы металлургических процессов (ФХОМП-2022)» (Выкса, 2022 г.); «Современные проблемы электрометаллургии стали» (Челябинск, 2024 г.); Научно-практическая школа для молодых металлургов (Выкса, 2024 г.); «Физико-химические основы металлургических процессов (ФХОМП-2025)» (Екатеринбург 2025); «Актуальные проблемы современной науки, техники и образования» (Магнитогорск, 2026 г.).

Основные результаты исследований получили положительную оценку специалистов научного сообщества и представителей металлургических предприятий, а также были использованы при проведении опытно-промышленных и промышленных испытаний кальцийсодержащих материалов и порошковой проволоки для ковшевой обработки стали.

Отдельные результаты работы использованы при разработке технических решений в области получения кальцийсодержащих материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, что подтверждается патентом Российской Федерации на изобретение «Реактор для получения тугоплавких неорганических соединений и композиционных материалов на их основе» [74].

Публикации по теме диссертации

По материалам диссертации опубликовано 11 научных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Российской Федерации, получен патент по результатам диссертационных исследований по СВС-процессам создания новых кальцийсодержащих материалов.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников и приложений.

Работа изложена на 177 страницах машинописного текста, содержит 48 рисунков, 27 таблиц и одно приложение. Список использованных источников включает 112 наименований отечественных и зарубежных публикаций.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, определены объект и предмет исследования, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе выполнен анализ современного состояния технологий кальцийсодержащих материалов и способов их применения при ковшевой обработке стали, рассмотрены особенности производства кальция и кальцийсодержащих сплавов, а также проведен анализ существующих способов ввода кальция в жидкую сталь.

Во второй главе представлены результаты исследования физико-химических свойств кальцийсодержащих материалов и процессов растворения порошковой

проволоки, разработана инженерная модель поведения кальцийсодержащей проволоки в расплаве стали и исследованы условия возникновения пироэффекта.

В третьей главе приведены результаты лабораторных и промышленных испытаний порошковой проволоки с различными кальцийсодержащими наполнителями, исследовано влияние формы наполнителя и химического состава стали на эффективность усвоения кальция.

В четвертой главе представлены результаты разработки нового кальцийсодержащего сплава СК60, рассмотрены теоретические предпосылки его получения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, исследованы закономерности протекания СВС-процессов, структура и свойства полученного материала, а также результаты его промышленного применения.

В заключении приведены основные результаты выполненных исследований и сформулированы выводы по работе.

1 Основные технологии получения и применения кальцийсодержащих материалов

1.1 Кальцийсодержащие материалы для ковшевой обработки стали

Одним из важнейших признаков качественной стали является содержание в ней неметаллических включений и их вид. Наиболее эффективным способом управления составом и морфологией неметаллических включений при ковшевой обработке стали является применение кальцийсодержащих материалов. Введение кальция в жидкий металл обеспечивает модифицирование тугоплавких глиноземистых включений с образованием более легкоплавких алюминатов кальция, обладающих преимущественно глобулярной формой. В результате снижается склонность к образованию протяженных недеформируемых включений, улучшается технологичность непрерывной разливки стали и повышаются эксплуатационные характеристики металлопродукции.

Кальций, обладающий высокой реакционной способностью, активно связывает кислород, серу и другие неметаллические примеси, стабилизируя расплав [75]. Его главные задачи - модификация оксидных неметаллических включений, десульфурация и сборка окисульфидных комплексов. Из-за этого преобразование тугоплавких частиц Al_2O_3 в жидкоподвижные алюминаты кальция выходит на первый план.

Металлургическая отрасль использует обширную номенклатуру кальцийсодержащих материалов, которые классифицируют по трем признакам: структура, технология синтеза, условия применения [76-81]. В ходу чистый кальций, сплавы с железом и кремнием (силикокальций, феррокальций) и порошковые ленты ряда составов. Выбор реагента диктуется требованиями к химическому составу стали, параметрами рафинирования и уровнем усвоения кальция.

Кальций в металлическом виде известен выраженными модифицирующими возможностями. Упругость его паров при температурах жидкой стали чрезвычайно высока. Из-за этого на этапе введения в расплав элемент интенсивно выкипает и, как фиксируется, заметно теряется (рисунок 1.1). Применение такого реагента сопряжено с рядом производственных сложностей. Металлический кальций сильно восприимчив к кислороду и водяным парам, что создает серьезные ограничения для его хранения и транспортировки [82-83].

Публикуемые сведения охватывают композиты системы Ca-Si, созданные на базе кальция и кремния. Интерметаллические соединения этой системы обеспечивают сплавам более высокую термическую стойкость сравнительно с чистым кальцием (таблица 1.1). Они применены для усиления стабильности кальциевой обработки. Наибольшее распространение для этой цели получил сплав СК30, поступающий в производство преимущественно в формате порошковой проволоки [84-85].

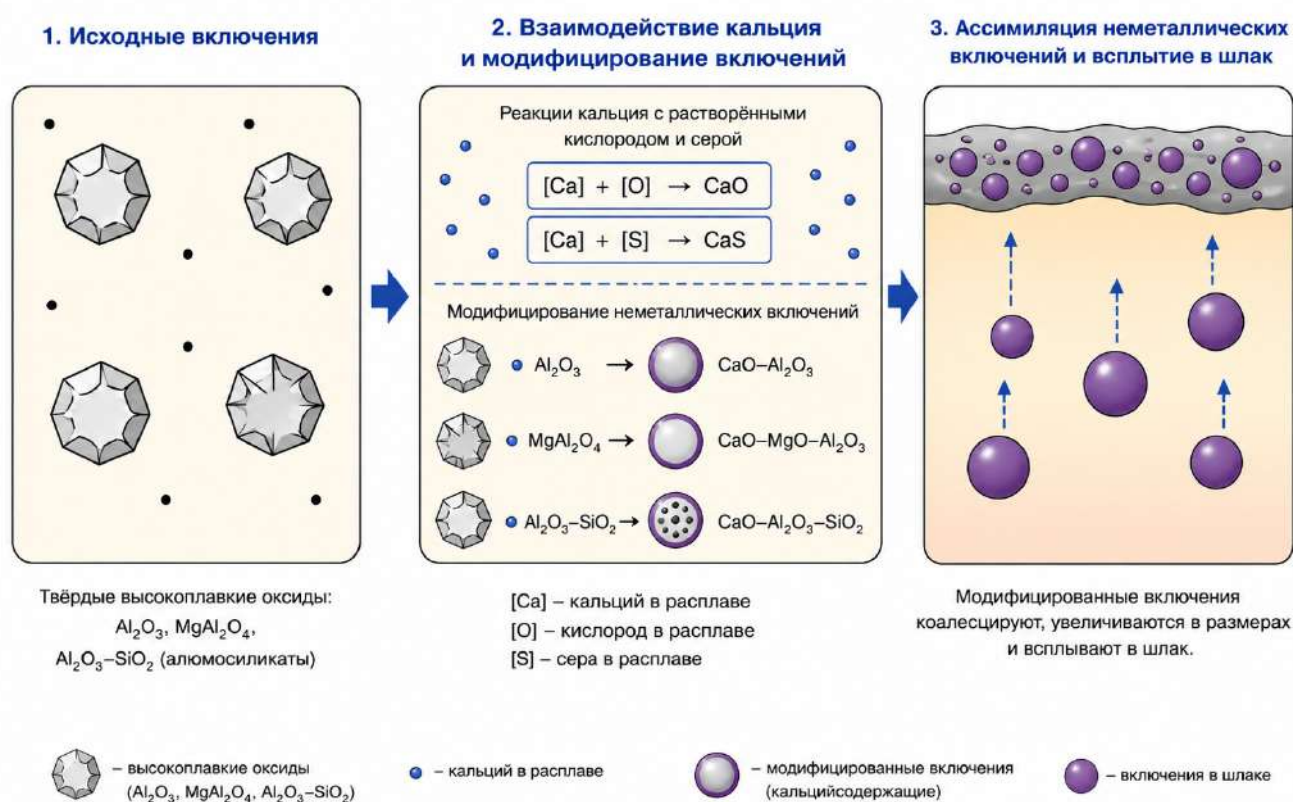


Рисунок 1.1 - Схема модифицирования неметаллических включений кальцием.

Таблица 1.1 - Основные кальцийсодержащие материалы, применяемые при ковшевой обработке стали

Материал	Химический состав	Форма	Преимущества	Недостатки
Металлический кальций (Ca)	$\text{Ca} \geq 98,5 \%$	В виде наполнителя порошковой проволоки	Высокая химическая активность и эффективность модифицирования	Высокая летучесть, низкое усвоение при поверхностном вводе
Силико-кальций СК30	$\sim 30 \%$ Ca, остальное Si	В виде наполнителя порошковой проволоки	Стабильное усвоение кальция, технологичность применения	Дополнительное введение кремния в сталь

Сплавы системы Ca-Si, применяемые при ковшевой обработке стали, содержат кальций и кремний в различных соотношениях, оказывающих существенное влияние на физико-химические свойства материалов. Наиболее широкое распространение в металлургической практике получил сплав СК30, характеризующийся своей доступностью с содержанием кальция 30% и обеспечивающий необходимое модифицирование неметаллических включений. Применение подобных материалов позволяет осуществлять ввод кальция в жидкий металл в более стабильной форме по сравнению с использованием металлического кальция.

Металлический кальций является одним из наиболее эффективных элементов для раскисления жидкой стали и модифицирования неметаллических включений благодаря высокому термодинамическому сродству к кислороду и сере. В условиях сталеплавильного производства кальций способен активно взаимодействовать как с оксидными включениями на основе Al_2O_3 и SiO_2 , так и с сульфидами марганца, обеспечивая формирование более стабильных и благоприятных по морфологии фаз. Однако высокая химическая активность кальция одновременно обуславливает сложности, связанные с его получением, хранением и использованием [86].

В промышленной практике металлический кальций получают преимущественно двумя способами - электролитическим и алюмотермическим. Выбор технологии определяет чистоту продукта, содержание примесей,

физическую форму кальция и его пригодность для последующего применения в процессах ковшевой обработки стали. Помимо порошкообразных и гранулированных форм, в последние годы все большее распространение получает кальций в виде стержней, обладающий рядом технологических преимуществ при изготовлении кальцийсодержащей порошковой проволоки.

1.2 Особенности производства кальция металлического

1.2.1 Электролитический способ получения металлического кальция

Электролитический способ является основным и классическим промышленным методом получения металлического кальция высокой чистоты (обычно 98,5-99,9 % и выше после дополнительных стадий очистки). Данный способ получения металлического кальция был разработан в начале XX века и в дальнейшем неоднократно совершенствовался. Его основой является электролиз расплава солей кальция, преимущественно хлорида кальция (CaCl_2), а также смесей на его основе, состав которых подбирают исходя из требований к температуре процесса, электропроводности электролита и условиям эксплуатации оборудования [87].

В специализированных электролизных ваннах идет процесс. Температурный режим для большинства установок зафиксирован в пределах 800-900 °С, но для отдельных технологических вариаций допускают понижение этого параметра до 650-800 °С. Исходное сырье - безводный хлорид кальция, предварительно осушенный и очищенный. Фторид кальция вместе с хлоридами натрия и калия вводят в жидкую фазу, что снижает температуру плавления смеси и повышает ее электропроводность. Ряд технических решений предусматривает включение хлоридов стронция и бария, благодаря которым энергетические затраты на

операцию сокращаются, агрессивное воздействие расплава на металл оборудования ослабевает, а стабильность работы электролизера возрастает.

При восстановлении на катоде ионы кальция закрепляются. $\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$ - уравнение перехода двухвалентного катиона в атомарное состояние. Присоединив пару электронов, катион образует металлический кальций, продукт катодного восстановления. Фиксация идет только в ходе электролизной обработки.

Характер выделения кальция задан конструкцией оборудования и показателями нагрева. Допустимо получить реагент в жидкой фазе. Не исключено и образование на катоде твердого отложения, внешне сходного с короной.

Электрохимическое превращение на графитовом аноде окисляет хлоридные ионы, что высвобождает пару электронов и фиксируется как выделение Cl_2 .

Хлор образуется в газовой фазе, поэтому полученное вещество либо отправляют на переработку, либо возвращают в производственный цикл.

Процесс электролитического разложения CaCl_2 имеет теоретический порог напряжений в коридоре 3,2-3,3 В. На заводах рабочие напряжения кратно выше (20-30 В). Это иной порядок величин. Значения определяются сопротивлением расплавленного электролита, расстоянием между электродами, плотностью тока и компоновкой электролизера. Выход кальция по току колеблется от 70 до 85%; на установках последних поколений эта характеристика достигает 90%. На каждую тонну металла приходится 12-18 МВт·ч энергии. Из-за этого электролитическая схема извлечения кальция считается одной из самых энергоемких.

В составах промышленного электролиза замечены две схемы реализации процесса. Первый вариант: жидкая композиция на основе меди с кальцием задействуется в катоде. Кальций накапливается на этой поверхности, образуя сплав, где его содержание - от 30 до 40 процентов. Чтобы получить кальций в индивидуальном состоянии, сплав приходится подвергнуть вакуумной перегонке - нагреву до 1000-1100° Цельсия при давлении 10⁻²-10⁻³ миллиметров ртутного столба, что позволяет добиться высокой чистоты продукта. Однако энергетическая затратность методики растет из-за дополнительного этапа разделения компонентов сплава, который требует повышенного потребления электричества.

Катод делают из литой стали или железа. Кальций осаждается на его поверхности компактными слоями. После окончания электролиза катод извлекают, а металл отделяют механически. Аппаратурная схема такого подхода - одна из простейших. Однако токовый выход у этой конструкции ниже, и чистота вещества немного уступает другим вариантам.

Для анодных элементов берут графит либо углеродсодержащие композиции, стойкие к хлору. Огнеупорные составы резистентны к расплавленному хлориду кальция. Ими защищают внутреннюю поверхность ванны. Процесс ведут в герметично изолированном объеме или среде инертного газа, что предотвращает активное окисление получаемого кальция.

Электролиз дает металлический кальций повышенной чистоты. Кислород, азот, углерод и сопутствующие примеси в полученном веществе присутствуют в минимальных количествах. Такой кальций применяют при раскислении, обессеривании и модифицировании стальных расплавов, а технология позволяет вовлекать в переработку выделяющийся в процессе хлор. Эта хозяйственно ценная разновидность кальция востребована и при изготовлении специализированных сплавов.

Среди недостатков метода - высокое энергопотребление. Зафиксировано ускорение коррозии оборудования. Повышенная химическая активность кальция ведет к потерям металла при хранении и транспортировке. Форма конечного продукта (гранулы, прутки, порошковая проволока) непригодна для прямого использования в металлургии, из-за чего вводится стадия дополнительной переработки, а она сопровождается очередными материальными потерями.

При всех выявленных недостатках электролиз остается главным промышленным способом синтеза кальция высокой степени очистки. Исследовательская работа сосредоточена на снижении энергоемкости технологии, увеличении токового выхода, модернизации электролизеров и уменьшении потерь кальция при последующей обработке и применении.

1.2.2 Алюмотермический способ получения кальция

Алюмотермическое (алюминиево-термическое) восстановление дает металлический кальций. Реакция оксида кальция (CaO) с алюминием идет при высокотемпературном нагреве, что и составляет суть процесса. Известняк (CaCO₃) берут как сырье для кальция, но с предварительным обжигом. Подготовка заканчивается образованием оксида кальция - негашеной извести.



Восстанавливая окись кальция, алюминий выступает реагентом.



Процесс протекает при температурах 1100-1450 °С (в зависимости от модификации) преимущественно в условиях вакуума при остаточном давлении порядка 5-10 Па. Вакуум способствует смещению равновесия реакции в сторону образования металлического кальция и удалению образующихся паров кальция из реакционной зоны с последующей их конденсацией. Инертная атмосфера (например, аргон) может применяться на отдельных стадиях процесса, в частности для предотвращения контакта полученного кальция с воздухом.

Основные технологические схемы:

- 1) Вакуумно-алюмотермический способ (Pidgeon-подобный для Ca) - Самый распространенный промышленный вариант. Смесь CaO (обоженной извести высокой чистоты) и гранулированного или порошкообразного алюминия (часто в виде порошка или стружки) загружают в реторты (обычно стальные или хромоникелевые) с внутренним футеровочным слоем (магнезит, корунд, иногда графит). Реторты помещают в вакуумную печь, нагревают до 1200-1350 °С. Образующийся кальций испаряется и конденсируется на охлаждаемом коллекторе (холодильнике) в виде кристаллических «крон» или слитков. Побочный продукт - глинозем (Al₂O₃) - остается в остатке в виде шлака. [88]

- 2) Алюмотермия в индукционных или дуговых печах - Менее распространенный вариант, где процесс ведут при атмосферном давлении в инертной атмосфере или под слоем флюса. Кальций получается в жидком виде, но с существенно большим содержанием примесей и более низким выходом [89].
- 3) Непрерывные или полунепрерывные процессы - В последние десятилетия предложены и частично реализованы схемы с непрерывной подачей шихты и отводом конденсата кальция, однако они пока не получили широкого промышленного распространения из-за сложности поддержания стабильного вакуума и температурного режима.

Основные параметры и показатели процесса

Температура: 1150-1400 °С (оптимально 1250-1350 °С).

Вакуум: 0,1-10 Па (1-100 мкм рт. ст.).

Соотношение Al/CaO: 0,4-0,6 (по массе), часто с небольшим избытком алюминия.

Выход по кальцию: 60-85 % (в лучших случаях до 90 %).

Удельный расход электроэнергии: 4-8 кВт·ч/кг Са (значительно ниже, чем при электролизе).

Концентрация алюминия в веществе колеблется от 0,1 до 1,5%. Разброс вызван глубиной очистки исходных компонентов и особенностями процедур конденсации.

В исследованном материале, помимо доминирующего компонента, найдены кислород (0,05-0,5%), азот, железо, кремний и магний. Эти примеси, как полагают, попали из исходного сырья и футеровки.

Преимущества алюмотермического способа

Значительно меньшая энергоемкость по сравнению с электролитическим методом.

Простота оборудования - следствие вакуумно-ретортных печей. В отличие от других способов, их эксплуатация не требует электролизеров со сложным устройством, а системы очистки расплавленных солей не задействуют вовсе. Это ключевое преимущество.

Кальций получают в формах, доступных для последующей переработки: кронах, гранулах, кусках, слитках.

Процесс применим от лабораторных установок до промышленных агрегатов, производительность достигает десятков тонн в год.

Производственный цикл строится на дешевых исходниках: негашеная известь и лом алюминия.

К негативным аспектам относят ограничения, возникающие в ходе реализации.

Алюминий в продукте фиксируется в пределах от 0,1 до 2 процентов. Ему сопутствуют прочие примеси, состав и концентрация которых определяются спецификой технологического процесса изготовления и качественными характеристиками применяемого сырья.

Кальций диктует ход реакции. Различия в элементном составе и кристаллической решетке материала определяют его поведение при растворении в стальном расплаве. Влияние концентрации этого элемента на реакционную способность синтезированного продукта требует обязательного учета.

Чтобы гарантировать стабильность состава и заданные показатели качества, мы формируем требования к исходным компонентам: оксиду кальция и алюминию.

Неизменность параметров цикла - разрежения и температуры - условие повторяемости результатов. Воспроизводимость конечного материала по объему и свойствам обязательна.

Потери кальция фиксируются многократно: на синтезе, сгущении и выделении. Причина в высокой испаряемости элемента и его способности вступать в реакции с компонентами внешней среды.

Кальций необходим для некоторых марок стали с особыми требованиями к качеству. Массу неметаллических включений в нем регламентируют по критериям, установленным к химическому составу сплава.

Применение алюмотермического кальция:

- Алюмотермический кальций востребован как наполнитель для порошковой проволоки в металлургии.

- Выпускают наполнители для инъекционной проволоки кальцийсодержащего типа - смеси Ca-Fe, Ca-Si, Ca-Al-Fe и другие.
- Помол сырьевой смеси применяют для получения многокомпонентных лигатур: CaSi, CaAl, CaBaSi, в частности.

Алюмотермический способ уступает электролитическому по чистоте металла. Но в промышленности он востребован из-за меньших энергозатрат и простоты линии. Этим методом получают кальций в формах, пригодных для внепечной обработки стали как кальцийсодержащий компонент. Электролиз и алюмотермия дополняют друг друга, их совокупность покрывает запросы металлургии на кальций разной чистоты и агрегатных состояний.

Применение ковшевой обработки стали выявило существенные потери активного компонента для гранулированного и порошкообразного металлического кальция. Причина - высокая химическая активность кальция. Окисление и испарение реагента усиливаются его собственной склонностью к этим процессам, а большая удельная поверхность дисперсных частиц и гранул только подстегивает нежелательные потери. Они фиксируются и при хранении, и при транспортировке, и в момент ввода модификатора в жидкую сталь. В итоге эффективность модифицирования падает, а удельный расход реагента растет.

Интенсивная эксплуатация трубчатого кальциевого наполнителя для порошковых проволок последние десятилетия набирает обороты. Этот элемент эффективен при раскислении металла. Подобная конфигурация решает проблему повышения коэффициента усвоения химического элемента и обеспечивает стабильный режим его подачи в расплав. Предельно детальным представляется понятие о параметрах конструкции стержня и себестоимости готовой проволоки с оговоркой на ряд технологических допущений.

Технология производства кальциевого стержня

Процесс производства кальциевого стержня предусматривает прохождение нескольких стадий.

- Ca
- Сырье переплавляют и очищают.

- Затем формуют детали.
- Температуру снижают.
- Готовую продукцию затаривают.

Сплав плавят в индукционных печах, вакуумных камерах или установках с аргонной средой при 850-950 °С. Чтобы снизить объем неметаллических включений, применяют вакуумную дегазацию, фильтрацию через пористые перегородки и флюсовую обработку смесью хлорида с фторидом кальция.

В производственной практике материал непрерывно выдавливается (экструдировается) сквозь формующий канал. Процесс идет под защитой одной из газовых сред.

Отклонение диаметра стержня, полученного экструзией, не выходит за 0,1-0,2 миллиметра. Материал однороден. Для использования стержня в составе порошковых материалов проволочного типа именно эти параметры устойчивости формы и плотности признаны основополагающими (таблица 1.2).

Когда температура падает до пятидесяти градусов Цельсия и ниже, реакцию ведут в атмосфере инертного газа, а стержни сразу помещают в герметичную упаковку. Хранение организуют так, чтобы контакт с воздухом и водяным паром был исключен полностью.

Таблица 1.2 Типичные характеристики кальциевого стержня

Показатель	Значение
Диаметр, мм	7–15 (наиболее распространены 9–11)
Содержание Са, %	≥ 98,5–99,5
Плотность, г/см ³	1,53–1,54
Толщина оксидного слоя, мм	≤ 0,05–0,1
Форма поставки	отрезки или бухты

Применение кальциевого стержня, а не гранул или порошка, приводит к следующим эффектам:

- Потери кальция из-за окисления при производстве проволоки снижаются.

- Геометрические параметры стабильны, масса наполнителя неизменна.
- Интенсивность пиротехнического воздействия падает.
- Коэффициент усвоения кальция растет.

Исследование ищет взаимосвязь между структурными характеристиками кальциевого элемента, методами расчета его рабочих параметров и способами ценообразования на порошковую проволоку, причем эта корреляция анализируется через призму системного подхода.

Расчет веса сердечника и массы стальной оболочки идет через введение в конструкцию кальциевого стержня. Определяем затраты материалов в производстве порошковой проволоки. Инженерная точность, вычисленная этим путем, - максимальная.

Массу, приходящуюся на единицу длины стержня из кальция, находят по известному уравнению:

$$Q_{Ca} = \left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot \pi \cdot \rho_{Ca} \quad (1.1)$$

Символ ρ - масса погонного метра в граммах на метр. Стержень из кальция имеет диаметр d , измеряемый в миллиметрах (таблица 1.3). Плотность металла (обозначение ρ) приравнена к 1,55 г/см³.

Таблица 1.3 - Масса погонного метра стержня

Диаметр, мм	6,0	6,5	7,0	7,5
Масса, г/м	43,8	51,4	59,6	68,4

При производстве порошковой проволоки масса стальной оболочки на погонный метр уменьшается на 15-20 граммов по сравнению с исходной лентой. Это связывают с вытяжкой материала и незначительными потерями металла в районе сварного шва. Такое снижение учитывают при расчете процентного соотношения ингредиентов смеси и оценке материальных издержек на готовую продукцию.

По количеству кальция и толщине стали в обкладке считают затраты на изготовление проволочной продукции. Метод держит эксплуатационные свойства неизменными, что позволяет осваивать выпуск новых типов и сортов.

Производство кальциевого стержня дороже. Рост издержек компенсируется сокращением общих затрат на сталеплавление при включении этого компонента в конструкцию порошковой проволоки, вопреки сравнительной оценке с гранулированными формами кальция. Экономический эффект складывается из трех составляющих: уменьшения расхода кальция, более стабильного течения технологических циклов и снижения числа дефектов, продуцируемых присутствием неметаллических включений.

1.3 Производство силикокальция

В сталеплавающей практике сплавы на основе кальция используют, когда он пребывает в химически либо частично зафиксированном состоянии. Это понижает летучесть элемента и одновременно регламентирует его растворимость в жидкой металлической среде, что гарантирует существенное повышение эксплуатационного эффекта и сокращение доли угара. В этой группе материалов привилегированное место отведено кальций-кремнистым составам, чей востребованный представитель - силикокальций. Эта лигатура применяется при последующем внепечном воздействии на расплав: она подается как порционной кусковой загрузкой, так и порошковой инъекцией.

Снижается ли упругость паров кальция за счет введения кремния в сплав? Такая мера действительно улучшает свойства. Устойчивость к нагреву растет, а выделение активного компонента при контакте с расплавленным металлом переходит в более контролируемый режим. Кальций-кремниевые композиции занимают в ряду модификаторов промежуточное положение между чистым

кальцием и составами для комплексного легирования. Результативность обработки удовлетворительна, а технология получения этих сплавов сравнительно проста.

Сплав, именуемый силикокальцием, образован кремнием и кальцием. В металлургии он востребован для корректировки природы неметаллических включений при выплавке стали и служит источником кальция на стадии внепечной обработки. Самый распространенный в промышленности вариант - СК-30. В нем количество кальция регламентируется рамками от 28 до 32% по массе; все остальное приходится на кремний.

В ходе получения силикокальция в промышленных масштабах восстановление оксидов кремния и кальция ведут в электрических рудотермических печах, работающих в высокотемпературном режиме. В агрегат загружают известь, кварцевое сырье и углеродистые восстановители (антрацит либо кокс). Они запускают и поддерживают процессы восстановления. Технологический цикл предусматривает нагрев до 1600-2000 °С, что связано с высокой термодинамической стабильностью оксидов кремния и кальция.

Восстановительные реакции вводят жидкую фазу сплава Ca-Si. Плавку ведут в рудотермических условиях, где многофакторность физико-химии диктуется высокотемпературным режимом и активным контактом расплава с огнеупорами и шлаком. После слива жидкого силикокальция охлаждение, измельчение и рассев на фракции подстраивают под гранулометрические требования конкретного применения (например, в производстве порошковой проволоки).

Состав и свойства получаемого силикокальция в значительной степени определяются условиями плавки, качеством исходного сырья и режимами восстановления. Вследствие неравновесных условий кристаллизации и высокой скорости охлаждения сплав, как правило, характеризуется фазовой неоднородностью. Кальций в составе силикокальция может находиться как в виде интерметаллических соединений системы Ca-Si, так и в окисленной форме, связанной в виде CaO или сложных оксидных фаз. Наличие кальция в окисленном состоянии снижает долю активного кальция, способного участвовать в модифицировании неметаллических включений в жидкой стали.

Сырье и контакт жидкой фазы с огнеупорной кладкой агрегата поставляют в силикокальций посторонние элементы, меняя его свойства. Термодинамика кальция в стальном расплаве зависит от примесей алюминия, магния, железа и их соединений. Активность кальция модифицируется.

Технологическая специфика производства силикокальция ведет к непостоянству его фазового и химического состава даже внутри одного сорта. Разные поставки материала заметно отличаются долей активного кальция и степенью его усвоения при обработке стали в ковше, из-за чего уверенный прогноз результативности кальциевой обработки затруднен. Воспроизводимость операций по модифицированию неметаллических включений падает. Эта нестабильность критична для выпуска сталей с ужесточенными требованиями к чистоте и однородности свойств.

Фазовая неоднородность силикокальция СК-30, вариативность доли активного кальция в его составе и нестабильность физико-химических параметров - главные причины недостатков этого сплава при всей его технологической доступности и широком промышленном применении. Совершенствования кальцийсодержащих композиций и производственных технологий не избежать. За счет таких мер повышается однородность компонентов и усиливается контролируемость процессов обработки неметаллических включений в расплаве стали.

Кальций вводится в повышенном объеме. Синтез кремнистого материала с усиленной концентрацией этого элемента необходим для результативной обработки стали. Разработка номинирована как СК-40. Характеристики продукта определяются его принадлежностью к композитным наполнителям, которые производят механическим комбинированием силикокальция СК30 с металлическим кальцием.

Можно ли поднять эффективность обработки неметаллических включений, наращивая объемы активного компонента? Рост кальциевой концентрации в кремнистых составах интенсифицирует эти процессы. При введении сплавов активизируется переход фазы в жидкое состояние, но появляются и сопутствующие негативные последствия. Увеличение массовой доли Са целенаправленно снижает

сопротивляемость материала термическим и химическим средам, из-за чего сплавы приобретают чувствительность к регламенту хранения и склонность к окислению. Авторы дополнительно фиксируют гипертрофированную активность при контакте с жидкой сталью.

Автономность механического смешивания предопределяет неравномерность распределения кальциевых добавок по всему объему: зона, где уровень ассимиляции понижен, отличается высокой флуктуацией концентрации. Неоднородность легкоплавкого компонента дестабилизирует рафинирующую способность шлакового расплава. В масштабах крупных плавильных агрегатов проблема воспроизводимости целевых параметров лимитируется. Прогрессирующее усложнение мониторинга и коррекции неметаллических фаз только усугубляет ситуацию.

Таким образом, несмотря на определенные преимущества кремнистых кальцийсодержащих сплавов с повышенным содержанием кальция, они не позволяют полностью устранить проблемы, связанные с нестабильностью химического состава и вариабельностью эффективности кальциевой обработки. Это обуславливает необходимость дальнейшего совершенствования кальцийсодержащих материалов и форм их применения, в том числе за счет оптимизации фазового состава и технологий производства.

1.4 Способы ввода кальция в сталь

Кальций является одним из наиболее эффективных модификаторов неметаллических включений в стали. Однако его применение осложняется высокой химической активностью и сравнительно низкой температурой плавления, составляющей 842 °С. При непосредственном контакте металлического кальция с жидким металлом происходит его интенсивное испарение и взаимодействие с

растворенным кислородом, что приводит к расходованию части элемента и снижению его количества, усваиваемого расплавом [88].

Для повышения степени усвоения кальция была разработана технология его введения в составе кальцийсодержащей порошковой проволоки. Данная технология обеспечивает доставку реагента непосредственно в глубинные слои жидкого металла, минимизируя взаимодействие кальция со шлаковой фазой и атмосферой. В результате повышается коэффициент усвоения кальция, снижается расход модификатора и обеспечивается стабильность металлургического процесса.

Конструкция кальцийсодержащей порошковой проволоки представлена на рисунке 1.2. Проволока состоит из металлической оболочки из низкоуглеродистой стали и наполнителя, в качестве которого могут использоваться гранулированный кальций, кальциевый стержень или кальцийсодержащие сплавы.



Рисунок 1.2 - Конструкция кальцийсодержащей порошковой проволоки

История развития технологии порошковой проволоки начинается в конце 1960-х годов. В период с 1968 по 1972 гг. в металлургической промышленности Европы и Японии проводились исследования по введению кальция в жидкую сталь через металлическую оболочку. Основной целью являлось снижение потерь кальция вследствие его испарения при прямом вводе в расплав [89-90].

В 1973-1975 гг. порошковую проволоку опробовали на заводе с образцами, наполненными силикокальцием (CaSi) и феррокальцием (FeCa). К концу 1970-х эта

технология охватила основной объем продукции на агрегатах непрерывной разливки стали. Популярность росла из-за модифицирующего эффекта на оксидные неметаллические включения и решения проблемы зарастания каналов погружных стаканов машин непрерывного литья заготовок.

Разработка проволоки под товарным знаком FeCa завершилась к исходу семидесятых. Композитная структура этого продукта создана оболочкой из стали, внутри которой размещена смесь гранулированного кальция металлической формы со стальной дробью. Содержание последней выполняло роль баласта. За счет запаса ее тепловой емкости достигалось увеличение времени нагрева кальция до перехода его в жидкое, а затем газообразное состояние. Глубина погружения такого реагента в расплав возрастала, соответственно повышались общий коэффициент ассимиляции и конечная эффективность обработки.

К концу 1970-х внепечная обработка стали кальцийсодержащей порошковой проволокой стала стандартной операцией. Крупные производители Европы, США и Японии уже тогда повсеместно применяли ее на своих предприятиях. Метод распространился при выплавке алюминием раскисленных сталей, а также для низколегированных, подшипниковых и трубных марок.

Способ подачи кальция определялся погружными фурмами. До внедрения порошковой проволоки это оставалось единственной процедурой. Фиксировалось выгорание металла в надковшовой зоне, визуально идентифицировавшееся по интенсивному свечению, а усвоение кальция не превышало 1,5%. Марка FeCa изменила ситуацию: эффективность кальцирования существенно повысилась, что позволило стабильно получать низкокремнистые стали, включая автомобильные сорта [91].

Промышленная эксплуатация проволоки марок FeCa выявила ряд дефектов. Главным недостатком стала неравномерность наполнителя: кальций и железо образовывали механическую смесь, из-за чего концентрация кальция в разных зонах проволоки сильно различалась. Эта вариабельность расстраивала технологический процесс. Проявления оказались двойственными - в одних случаях

при разрыве оболочки наблюдался яркий пиротехнический эффект, в других переход кальция в жидкометаллическую ванну был недостаточным.

Совершенствование технологического оборудования для производства порошковой проволоки толкнуло развитие этого направления. Раньше применяли изделия с наполнителем из феррокальция, а им на смену пришла проволока с оболочкой (толщиной от 0,8 до 1,4 мм), содержащей металлический кальций. Гранулированный кальций уступил место стержневому.

Стержневой кальций стабилизировал геометрию катанки. Площадь контакта модификатора с кислородом меньше, чем у порошка, из-за чего окисление замедляется. Стержень распределяет кальций равномерно по длине мотка, что гарантирует повторяемость итогов передела [92].

Параллельно с отладкой методики кальцирования исследователи детально разбирали, как кальций переходит в жидкую фазу внутри металлического расплава. Из-за этого пришлось также оценить, как условия вскрытия проволочной оболочки влияют на усвоение подаваемого реагента и на эволюцию неметаллических фаз [93-94]. Этот интерес подстегнули заказчики металлопроката, ужесточившие требования к чистоте стали и поверхности листа.

Конструкция кальцийсодержащих проволок со стержневой сердцевинкой и продольным сварным швом сейчас наиболее распространена. Разброс их конфигурации и параметров велик, его определяет специфика технологического регламента, сортамент выплавляемого металла и требования к качеству на каждом предприятии.

Современные кальцийсодержащие проволоки изготавливаются в диапазоне диаметров от 9 до 14 мм при толщине оболочки от 0,5 до 1,4 мм. Несмотря на значительное разнообразие конструкций, основными параметрами, определяющими эффективность проволоки, остаются толщина оболочки и коэффициент заполнения наполнителем.

Практический опыт эксплуатации показывает, что важное влияние на характер протекания процесса оказывает содержание кальция в одном погонном метре проволоки. Для большинства металлургических предприятий предельным

считается содержание около 100 г кальция на метр проволоки, поскольку дальнейшее увеличение приводит к усилению пиротехнического эффекта и ухудшению управляемости процесса обработки.

Установлено, что интенсивность пиротехнического эффекта определяется не только толщиной оболочки и глубиной раскрытия проволоки, но и фактическим содержанием кальция в единице длины. Так, проволока с содержанием 70 г/м кальция в оболочке толщиной 0,6 мм может характеризоваться меньшей интенсивностью пиротехнических явлений по сравнению с проволокой, содержащей 95-100 г/м кальция при толщине оболочки 0,8 мм.

Наряду с проволоками, содержащими металлический кальций, на ряде предприятий продолжают использоваться проволоки с наполнителями СК30 и СК40. Наиболее часто такие материалы применяются при производстве сталей, для которых отсутствуют жесткие ограничения по содержанию кремния, например трубные стали.

Проволоки СК30 и СК40 обычно изготавливаются из оболочки толщиной около 0,4 мм и имеют коэффициент заполнения свыше 55 %. Диаметр таких проволок, как правило, составляет 14 мм. Особенностью проволоки СК40 является использование наполнителя, представляющего собой механическую смесь сплава СК30 и гранулированного металлического кальция, данный вид проволоки так же имеет активный пироэффект, что подтверждает наблюдение чем больше линейное содержание кальция - тем ярче выражен пироэффект.

Основная классификация проволок представлена на рисунке 1.3.



Рисунок 1.3 Классификация видов кальцийсодержащей порошковой проволоки

На рисунке 1.3 зафиксирован основной тренд развития кальцийсодержащих порошковых проволок - отказ от механического смешивания кальциевых наполнителей. Вместо этого внедряют композиции со строго регламентированным составом и повышенной гомогенностью. В промышленных масштабах это означает замену феррокальциевых наполнителей на проволоку с цельным металлическим кальциевым сердечником. Подача реагента становится более равномерной, и именно такое конструктивное решение обеспечивает стабильные условия введения кальция в стальной расплав.

При использовании изделий с наполнителем из металлического кальция взамен феррокальциевых порошковых проволок содержание кальция осталось на сопоставимых уровнях. Критический дефект устранили. Прежние модификации страдали от неоднородности состава - следствия механического смешения компонентов наполнителя. Для изготовления проволоки с феррокальциевым наполнителем требовалось точное и равномерное дозирование нескольких ингредиентов. Колебания в работе оборудования либо вариации условий смешения

провоцировали локальные отклонения химического состава наполнителя по длине проволоки.

Под твердым покрывающим слоем при нагреве порошковый сердечник реагировал с проволоочной оболочкой иначе. Требование стабильного поступления кальция в расплав диктует отказ от привычных гранулометрических составов. Срок хранения инокулятора перед плавкой (после его изготовления) сильнее всего влиял на предсказуемость процесса. Множество частных шихтовочных проблем решили, но производственного регламента, гарантирующего развитие химического механизма с заданной вероятностью, до сих пор нет. Эта ситуация подталкивает проектировщиков оборудования к радикальной смене методологии ввода модификаторов.

Выводы по главе 1

Обзор литературных источников показал, что существующие кальцийсодержащие материалы не позволяют обеспечить устойчивое усвоение кальция в процессе обработки стали, что обусловлено его высокой химической активностью и интенсивным испарением при контакте с расплавом. Вместе с тем анализ литературных данных свидетельствует о недостаточной изученности процессов нагрева, разрушения и растворения кальцийсодержащей порошковой проволоки в жидкой стали, а также влияния фазового состава материалов системы Ca-Si на эффективность усвоения кальция и модифицирования неметаллических включений.

1. Анализ литературных данных показал, что кальций является одним из наиболее эффективных элементов для модифицирования неметаллических включений в стали и повышения качества металлопродукции. Введение кальция способствует переводу тугоплавких оксидных включений в более легкоплавкие

алюминаты кальция, что улучшает разливаемость стали и снижает склонность к зарастанию погружных стаканов.

2. Установлено, что эффективность кальциевой обработки определяется не только химическим составом кальцийсодержащего материала, но и способом его ввода в жидкую сталь. Наиболее распространенным методом является применение порошковой проволоки, обеспечивающей доставку кальция в глубинные слои металлической ванны.

3. Показано, что существующие кальцийсодержащие материалы обладают рядом недостатков, связанных с высокой химической активностью кальция и его интенсивным испарением при температурах ковшевой обработки стали. Это приводит к нестабильности коэффициента усвоения кальция и снижению эффективности модифицирования неметаллических включений.

4. Анализ существующих видов кальцийсодержащих наполнителей показал различия в их физико-химических свойствах и поведении при нагреве. Наиболее перспективным направлением совершенствования кальциевой обработки является создание материалов системы Ca-Si с повышенной термической устойчивостью.

2 Исследование физико-химических свойств кальцийсодержащих материалов и процессов растворения порошковой проволоки в жидкой стали

2.1 Исследование термических свойств кальцийсодержащих материалов

Исследования термических свойств кальцийсодержащих материалов выполнены в научно-исследовательской лаборатории кафедры металлургии и химических технологий ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова».

Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе STA 449 F3 Jupiter фирмы NETZSCH, позволяющем одновременно регистрировать изменения массы образца (ТГ), скорость изменения массы (ДТГ) и тепловые эффекты (ДСК). Экспериментальные исследования выполнялись в атмосфере воздуха и аргона в диапазоне температур до 1200 °С при различных скоростях нагрева в зависимости от поставленных задач.

Исследования были направлены на определение температур плавления и фазовых превращений кальцийсодержащих материалов, оценку их термической стабильности, интенсивности окисления, а также выявление особенностей поведения при нагреве, оказывающих влияние на процессы внепечной обработки стали.

Эффективность применения кальцийсодержащих материалов при ковшевой обработке стали в значительной степени определяется особенностями их поведения при высокотемпературном воздействии. При вводе порошковой проволоки в жидкий металл наполнитель подвергается интенсивному нагреву, сопровождающемуся процессами плавления, испарения, окисления и взаимодействия с компонентами металлического расплава. Характер протекания указанных процессов оказывает непосредственное влияние на степень усвоения

кальция, интенсивность образования парогазовой фазы и эффективность модифицирования неметаллических включений.

Одной из основных особенностей кальция как модифицирующего элемента является его высокая химическая активность и значительное давление насыщенного пара при температурах ковшевой обработки стали. При температурах 1550-1650 °С давление насыщенного пара кальция резко возрастает, вследствие чего в момент раскрытия порошковой проволоки в расплаве возможно интенсивное образование парогазовой полости. Это сопровождается развитием пирометаллургических эффектов, разбрызгиванием металла и уменьшением степени усвоения кальция жидкой сталью.

В настоящее время для обработки стали применяют несколько типов кальцийсодержащих порошковых проволок, различающихся составом наполнителя, коэффициентом заполнения и характером поведения при нагреве. Наибольшее распространение получили проволоки на основе силикокальция СК30, отличающиеся сравнительно спокойным вводом в расплав и менее выраженными пирометаллургическими эффектами. Вместе с тем даже при использовании таких материалов коэффициент усвоения кальция изменяется в широких пределах, что связывают с его интенсивным испарением после раскрытия оболочки проволоки в жидкой стали.

Чистый металлический кальций повышает долю активного компонента, подаваемого в пересчете на один метр проволоки. Интенсификация обработки жидкого сплава - следствие такого решения. В условиях нагрева кальций летуч, поэтому пирометаллургические процессы идут быстрее, чем при обработке проволокой на основе силикокальция. Чтобы затормозить эти процессы, на производстве используют проволоку с усиленной стальной оболочкой толщиной 0,8 мм. Эта мера увеличивает глубину погружения проволоки в расплав до момента ее вскрытия.

В ходе изучения термического поведения кальцийсодержащих материалов проанализированы тепловые характеристики чистого кальция и состава СК30 (рисунок 2.1). Эксперимент поставлен на методах дифференциальной

сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ). Они одновременно фиксируют уменьшение массы образцов и коррелирующие тепловые эффекты при нагреве. Методология информативна.

Термогравиметрия (ТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) в комплексе фиксируют интервалы температур, где у кальцийсодержащих соединений идут фазовые переходы. Определяется интенсивность окисления и скорость испарения металлического кальция. Быстро. Изменение навески образца при нагреве выявляет термогравиметрический анализ. ДСК, наоборот, захватывает эндо- и экзотермические эффекты, сопровождающие эти трансформации. Методы взаимосвязаны и воссоздают полную картину.

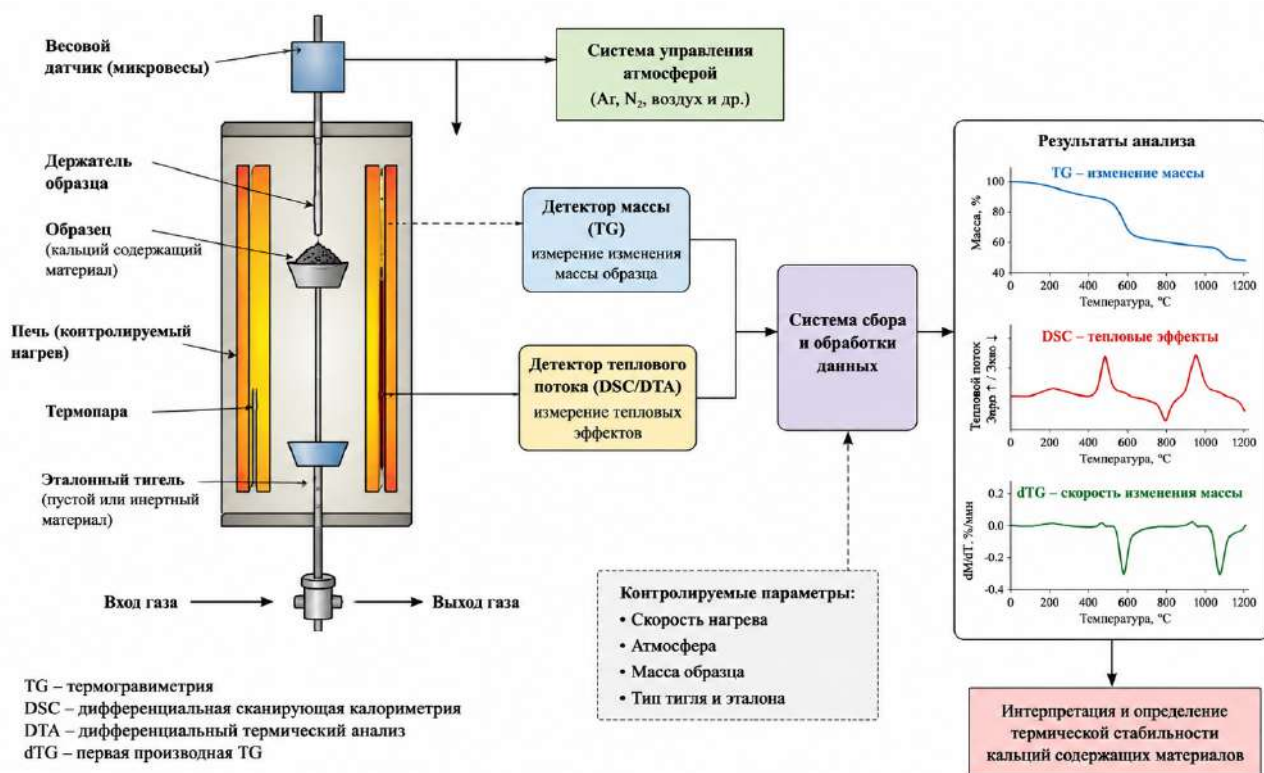


Рисунок 2.1 - Схема проведения термического анализа кальцийсодержащих материалов

Образцы нагревали в заданном интервале, регистрируя изменения массы и тепловые потоки. Искли различия в термическом поведении кальцийсодержащих материалов, поскольку температурный диапазон совпадал с режимами ковшевой обработки стали.

Выбор металлического кальция как объекта на начальном этапе работы позволил выявить особенности его поведения в свободном состоянии под действием высокой температуры. Эксперименты проводили в аргоновой атмосфере при 30-1000 °С. Даже в инертном газе кальций реагировал с остаточным кислородом, который находился как в газовой смеси, так и внутри рабочего объема установки. Поведение металла оказалось неожиданным.

Термограмма на рисунке 2.2 снята для образца металлического кальция. Ее изучение выделяет несколько термических интервалов, которыми описывается нагрев. На графике три типа кривых: термогравиметрическая (ТГ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и ее производная (dДСК). По оси абсцисс отложена температура нагрева. Изменения массы и тепловых потоков вынесены на оси ординат.

При термическом воздействии на образец термогравиметрическая кривая отражает трансформацию массы. В заданном интервале температур устойчиво повышается масса; за порогом 650-700 °С динамика усилилась. Итоговый прирост массы к исходной величине достиг примерно 21%. Это увеличение - следствие взаимодействия металлического кальция с остаточными окислителями в газовой среде. Возникающие продукты весят больше исходной массы кальция.

Термические эффекты, сопутствующие нагреву, фиксирует кривая дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Первый пик зарегистрирован при 359,2 °С. На термогравиметрической (ТГ) кривой в этом интервале констатируется плавное увеличение массы. Такое поведение трактуют как начальную стадию контакта кальция с газовой средой при сравнительно щадящих температурах. Изменения теплового сигнала принимают более равномерный характер при нагреве вплоть до 650-680 °С, но масса растет непрерывно.

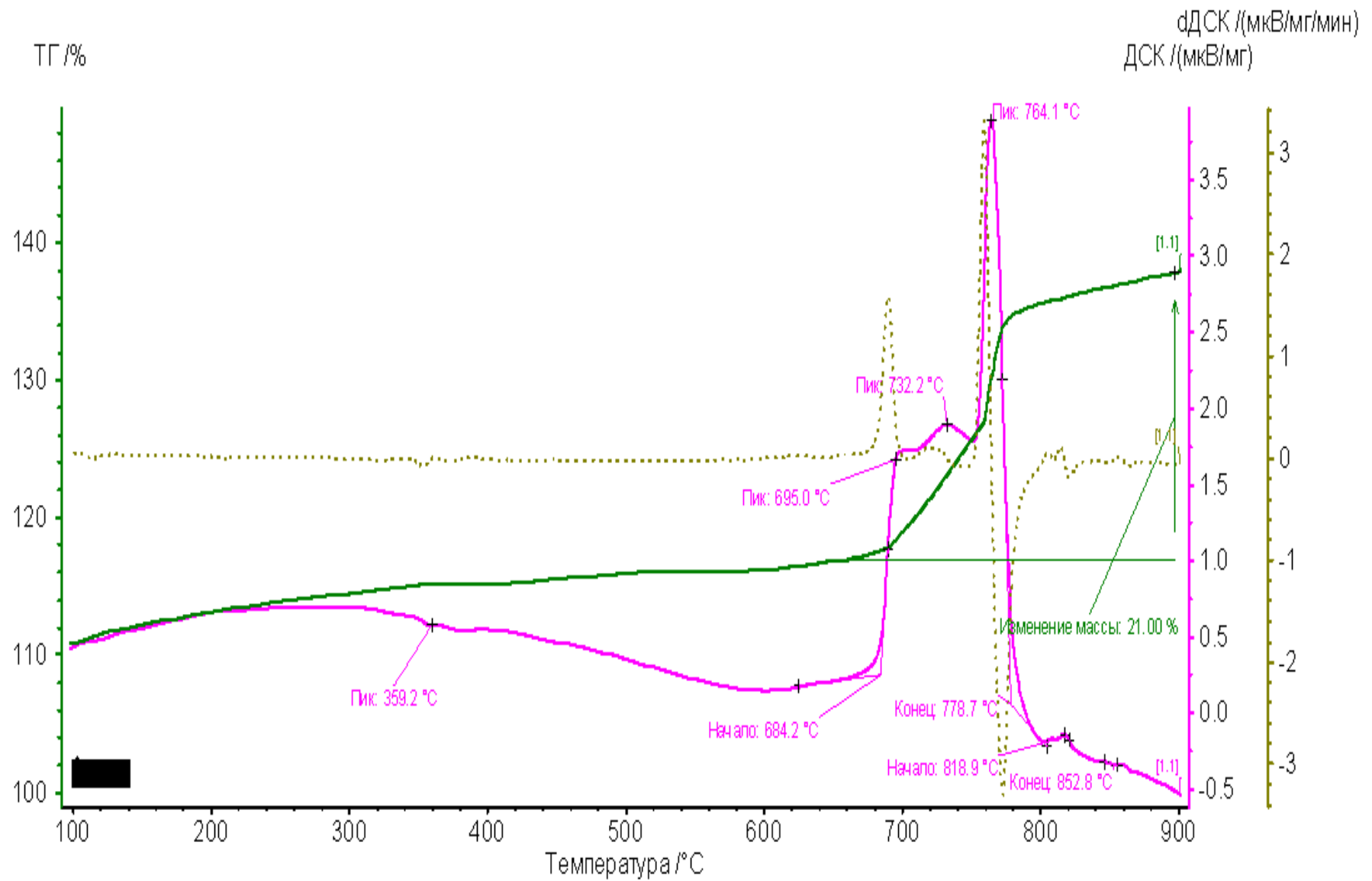


Рисунок 2.2 - Термограмма металлического кальция

При повышении температуры тепловые процессы интенсифицируются, и первичный из них, судя по данным программного анализа, фиксируется при 684,2 °С. Из-за этого на кривой ДСК в интервале от 684,2 °С детектируются серийные экстремумы - 695,0, 732,2 и 764,1 °С. Пик у 764,1 °С свойственна наивысшая интенсивность тепловыделения. Единый сложносоставной термический феномен на отрезке от 684,2 до 778,7 °С складывается из этой совокупности сигналов. Резкое смещение угла наклона кривой ТГ происходит синхронно с тепловой активностью, что указывает на крутой рост скорости изменения массы.

Кривые ДСК неоднозначны. Несколько пиков в одном температурном интервале - еще не доказательство трех независимых реакций. Такое предположение широко распространено, но ошибочно. Подобная форма термограммы обусловлена суперпозицией явлений, протекающих одновременно или последовательно. Зафиксированные экстремумы правомерно интерпретировать как температурные области с пиковой интенсивностью соответствующих тепловых эффектов.

В интервал 818,9-852,8 °С попадает фиксация дополнительного теплового сигнала. Этот участок шкалы не случаен: именно тут обнаруживается температура, при которой переходит в жидкое состояние металлический кальций. Зарегистрированный тепловой эффект, по всей видимости, вызван этим фазовым переходом - плавлением кальция. Однозначно приписать природу конкретных тепловых событий затруднительно. Для их верификации нужно учитывать потенциал сопутствующих химических взаимодействий и вероятные вариации элементного состава исследуемого материала.

Дифференцирование кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (dДСК) локализует экстремумы и границы температурных диапазонов точнее, чем анализ исходного сигнала. На производной зависимости пиками отражаются изменения теплового потока, протекающие с максимальной скоростью, что уточняет точки заметных сдвигов термического эффекта. Пределы - 680-780 °С. При сопоставлении результатов ДСК и dДСК здесь сосредоточены ключевые

трансформации состояния препарата. Другой тепловой процесс выявляется в промежутке 820-850 °С.

При температурах, едва превышающих точку плавления, металлический кальций взаимодействует с компонентами газовой фазы. Пик тепловых всплесков и привеса массы приходится на 680-780 °С - прямое свидетельство крайне высокой реакционной способности элемента к окислителям. Неоднозначность зафиксированного комплекса превращений под действием термической обработки подтверждают скачки тепловыделения и динамика изменения веса нагреваемой навески.

На рисунках 2.3-2.5 зафиксированы итоги исследования тепловых свойств сплава СК30. Динамика изменения массы и тепловые эффекты, в сравнении с чистым кальцием, заметно сложнее. Кривая термогравиметрии (ТГ) регистрирует плавное увеличение массы образца, причем эта тенденция отчетливо усиливается после пересечения порога 800 °С. Первоначальная масса возросла на 13,62 процента в пределах исследуемого температурного диапазона.

На кривой ДСК выделено две термических зоны. Первый участок ограничен 823,9 °С (начальная точка), 855,7 °С (пиковое значение) и 905,2 °С (момент окончания). В том же интервале на термограмме ТГ масса растет, причем темп ускоряется с ростом температуры. Совокупность показателей трактуется как свидетельство высокотемпературных реакций внутри образца - с поглощением или выделением тепла и регистрируемым изменением массы.

Второй термический отклик регистрируется в пределах отрезка от 1010,7 °С до 1116,6 °С. На дифференциально-сканирующей калориграмме идентифицирован локальный экстремум при 1019,1 °С, а следом фиксируется пик на отметке 1060,3 °С. Несколько экстремальных значений в границах единого температурного диапазона трактуется аналитиками как показатель многоступенчатого характера переходов, включая потенциальную суперпозицию некоторых последовательных либо одновременно реализуемых реакций.

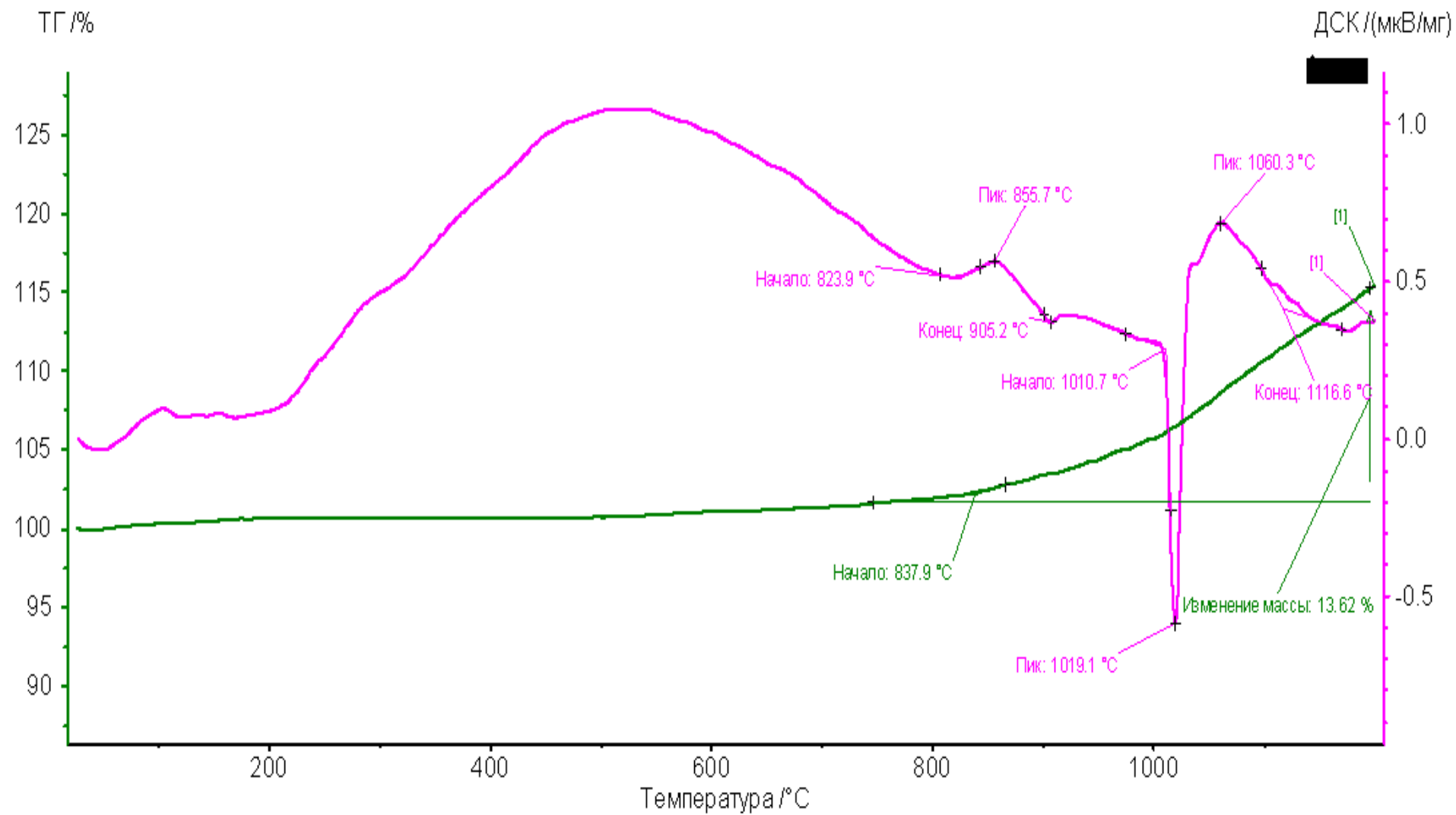


Рисунок 2.3 - Термограмма нагрева сплава СК30

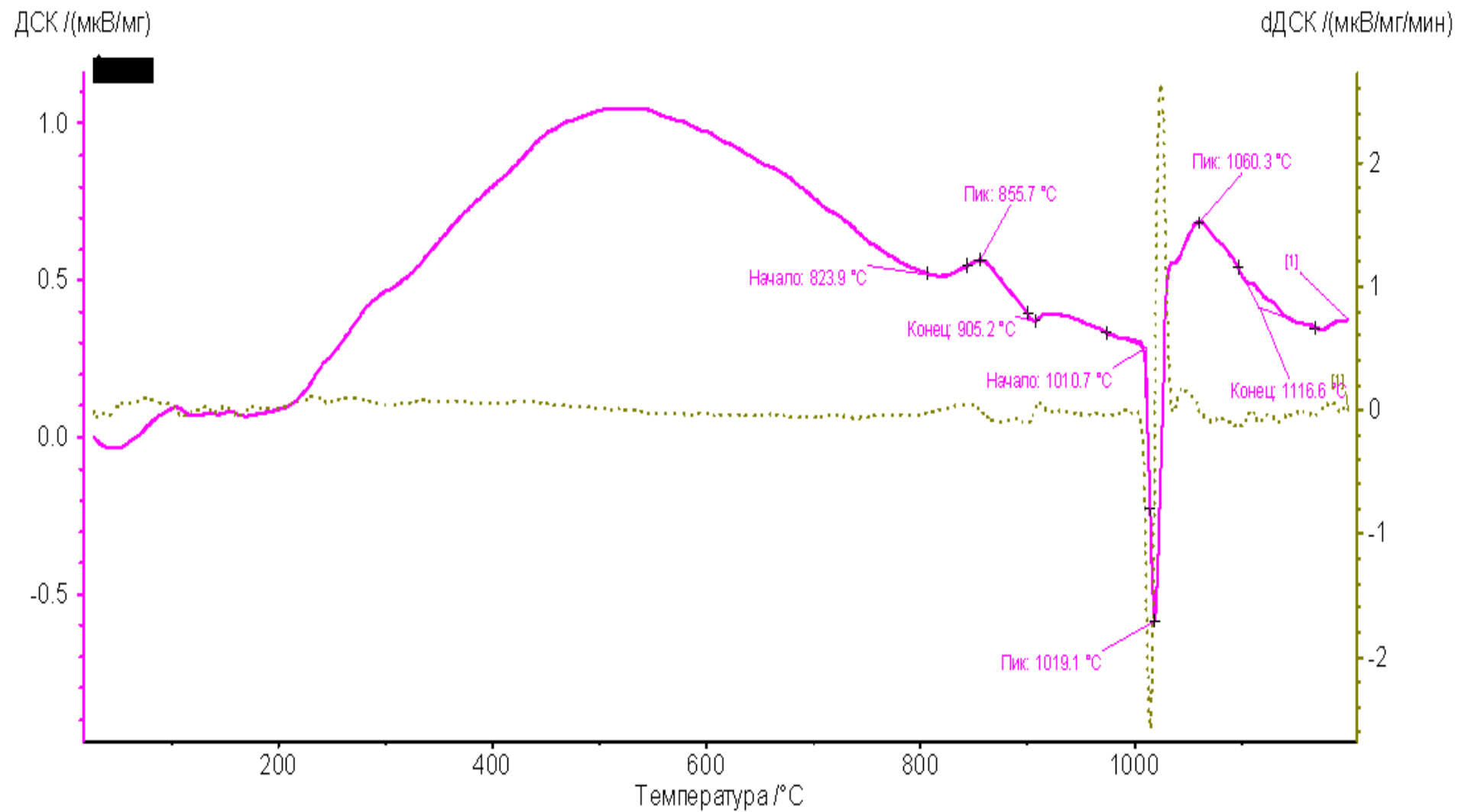


Рисунок 2.4 - Результаты ДСК-анализа сплава СК30

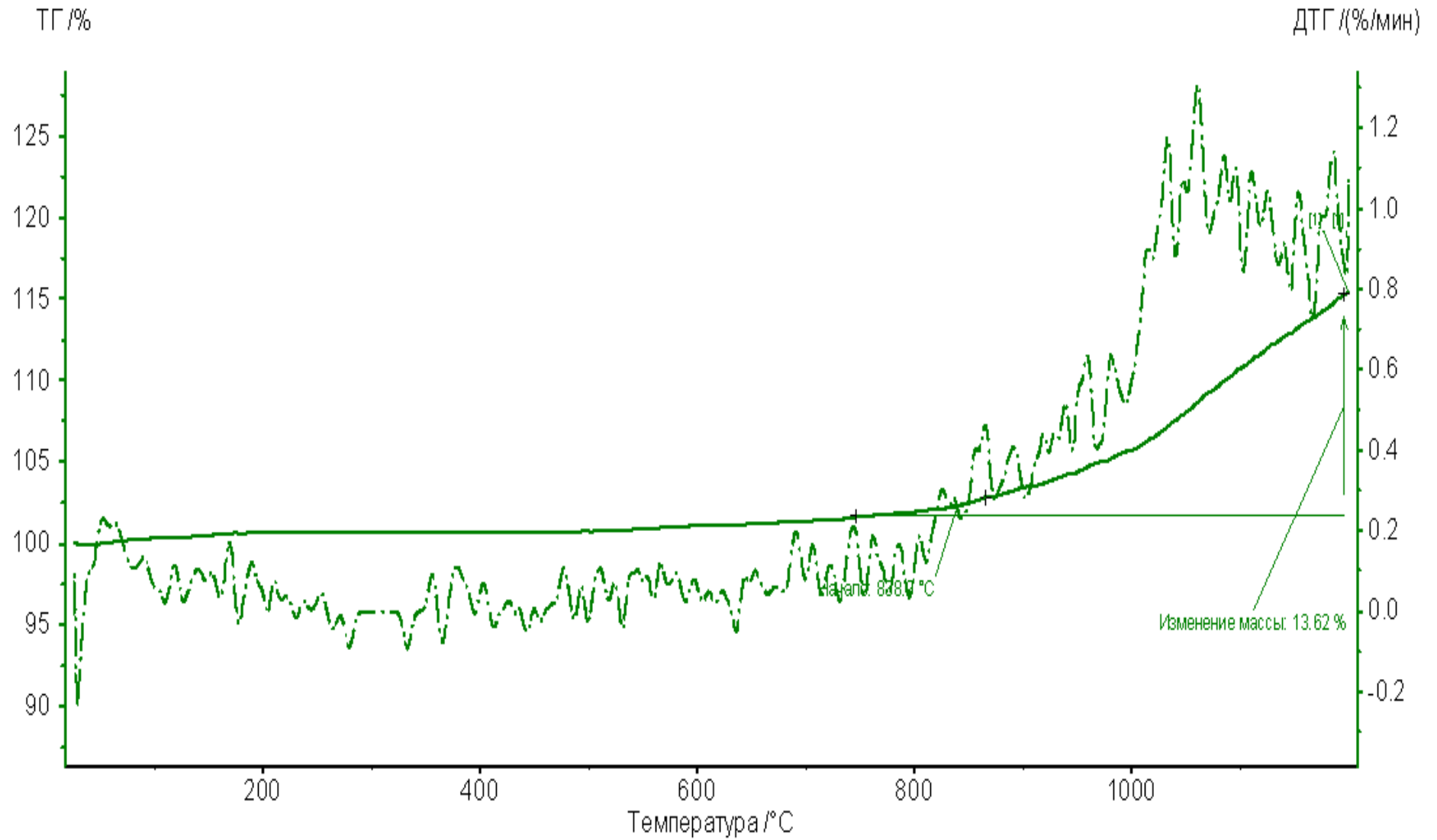


Рисунок 2.5 - Дифференциальные термогравиметрические кривые сплава СК30

В диапазоне 1010-1117 °С проявляется высокотемпературный эффект. Промышленная марка СК30 относится к системе «кальций - кремний» и плавится в интервале 1030-1050 °С. Наблюдаемый пик отражает совокупность фазовых превращений и процессов плавления кальцийсодержащих компонентов.

Уточнение температурных зон проявления максимума теплового сигнала основано на профиле первой производной, вычисленном по кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (рисунок 2.4). Наиболее существенная трансформация ДСК-сигнала фиксируется при приближении к отметке 1019 °С. Вокруг этой точки возникает заметный пик на зависимости dДСК. Второй участок структурной перестройки образца подтверждается пиком ДСК при 1060,3 °С. Стеклование при 1019 °С.

По данным дифференциальной термогравиметрии (рисунок 2.5), кривая потери массы образца показывает крайне низкую скорость вплоть до интервала 800-850 °С, и только при 837,9 °С процесс убыли массы заметно активизируется. Наивысшие амплитуды флуктуаций сигнала ДТГ попадают на зону 950-1100 °С. Термогравиметрическая кривая указывает не на уменьшение, а на рост массы навески. Эту динамику не объяснить одним испарением кальция. Зафиксированное изменение массы - результат ряда конкурирующих превращений: газофазного взаимодействия кальциевых форм с компонентами атмосферы печи и полиморфных перестроек структуры от нагрева.

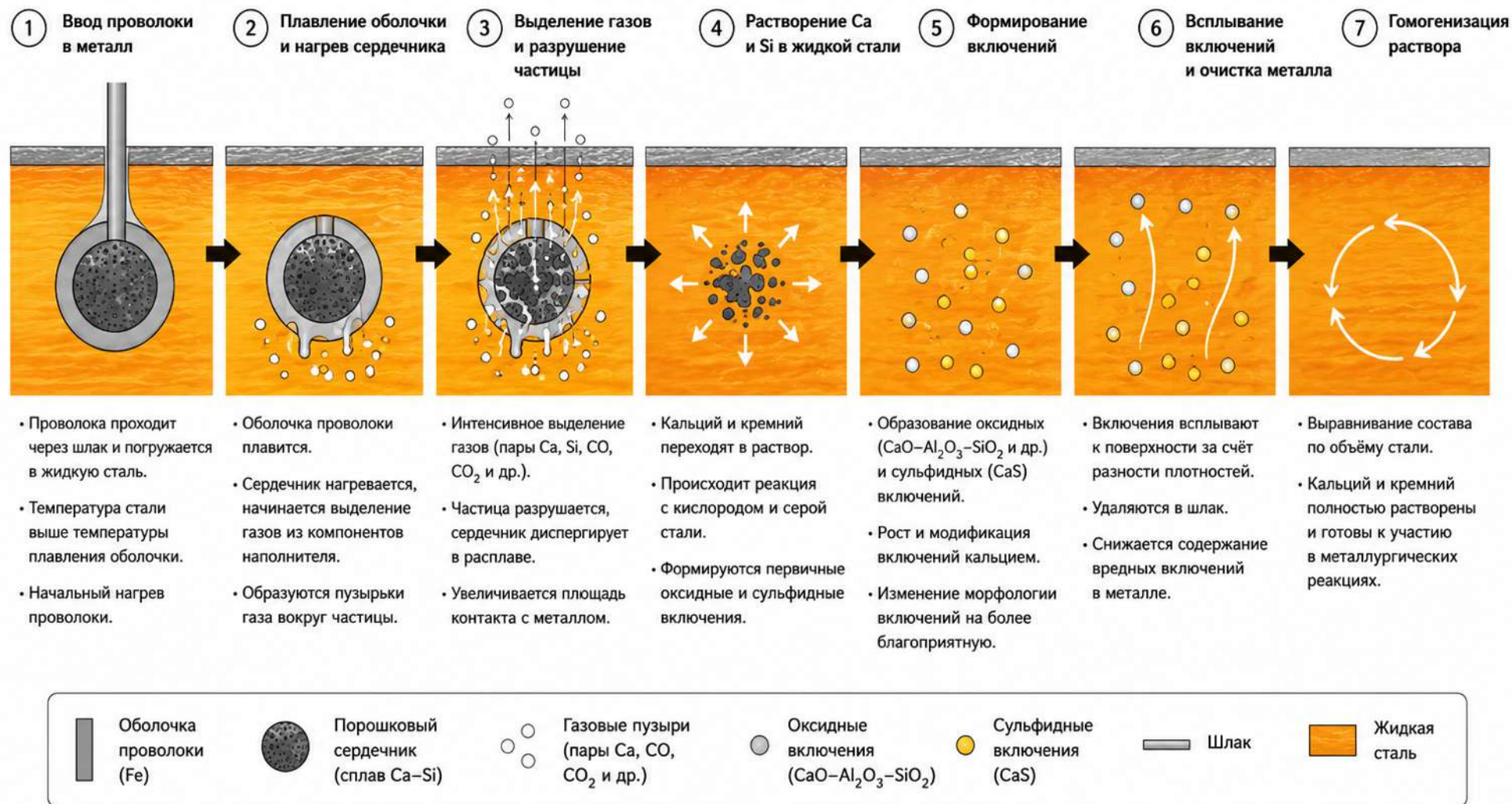
Результаты термического анализа кальция и композиции СК30 при сопоставлении вскрыли принципиальные отличия в распределении интервалов тепловых аномалий, поскольку для чистого кальция первое заметное преобразование показано при 359,2 °С, а совокупность эффектов выявлена в полосе 684,2-778,7 °С, тогда как у сплава СК30 первичная зона термоактивности зафиксирована от 823,9 до 905,2 °С, вторая же, высокотемпературная - в пределах 1010,7-1116,6 °С. Масса кальция при нагреве возросла примерно на 21%, для системы СК30 это повышение составило 13,62%. Связыванием кальция с кремнием вызвано смещение пиков в сторону высоких температур, чем обеспечивается рост термостойкости кальцийсодержащей системы.

Выявленное различие имеет практическую ценность: термостойкость СК30 выше, чем у металлического кальция. Кальцийсодержащие соединения сохраняются при повышенных температурах сразу после раскрытия порошковой проволоки, из-за чего реагент глубже проникает в объем жидкометаллической ванны. Это сокращает вероятность преждевременного перехода восстановителя в газовую фазу внутри зоны разворачивания стержня. Высокотемпературные тепловые эффекты и флуктуации массы указывают на сложность и неоднозначность термических характеристик СК30. Эту многогранность нужно учитывать при выборе параметров подачи и расчете степени усвоения элемента в ходе рафинирования стали.

2.2 Исследование процессов растворения кальцийсодержащей порошковой проволоки

При ковшевой обработке интенсивность растворения порошковой проволоки в расплаве задает степень усвоения кальцийсодержащих реагентов. Металлическая оболочка разогревается и плавится, наполнитель эмитируется, после чего следует химическое взаимодействие со стальным расплавом. Все это происходит на фоне интенсивного тепло- и массообмена. Газопаровая фаза образуется как неизбежное сопутствующее явление.

Порошковая проволока проходит сквозь расплавленную сталь, последовательно переживая несколько стадий нагрева (рисунок 2.6). Сначала металлическая оболочка прогревается за счет теплоотдачи от жидкой среды. Продвигаясь в глубь расплава, она набирает температуру, из-за чего ее механическая прочность падает. Это высвобождает наполнитель.



Примечание: схема носит обобщённый характер; реальные процессы зависят от состава проволоки, температуры, скорости ввода и условий рафинирования.

Рисунок 2.6 - Схема стадий растворения кальцийсодержащей порошковой проволоки в жидкой стали

Разрушение внешней оболочки открывает прямой контакт кальцийсодержащего компонента с расплавом. Наполнитель прогревается быстрее. Плавление, газификация и химическое взаимодействие кальция со средой ускоряются. Поведение материала потом определяют и свойства наполнителя, и то, как именно вводят проволоку в металл.

Сплошная проволока с кальциевым наполнителем при нагреве образует зону, заполненную парами и газом, которая разрушает металлическую оболочку. Прогрев наполнителя вызывает энергичное парообразование. Температура перехода кальция в газовую фазу мала, из-за чего давление паров внутри оболочки растет неизбежно. Стальная оболочка, размягчаясь от тепла, теряет сопротивление нагрузкам. Давление насыщенных паров кальция достигает величины, достаточной для разрыва прогретого материала - при условии, что ферростатический напор недостаточен. Внешняя оболочка разрушается, процесс завершается ярко выраженными пирометаллургическими эффектами.

Когда порошковая проволока заглублена слабо, оболочка тонка, а кальция в ней много, описанные явления выражены наиболее ярко. В таком сочетании кальций переходит в газ быстрее, чем растворяется в стали, из-за чего рафинирование металла становится нестабильным.

Давление ферростатического столба расплава (рисунок 2.7) - главный фактор, определяющий режим работы порошковой проволоки. С глубиной погружения электрода воздействие жидкой фазы на парогазовую зону растет прямо пропорционально, из-за чего интенсивность газовыделения падает. Это создает условия, благоприятные для ассимиляции кальция.

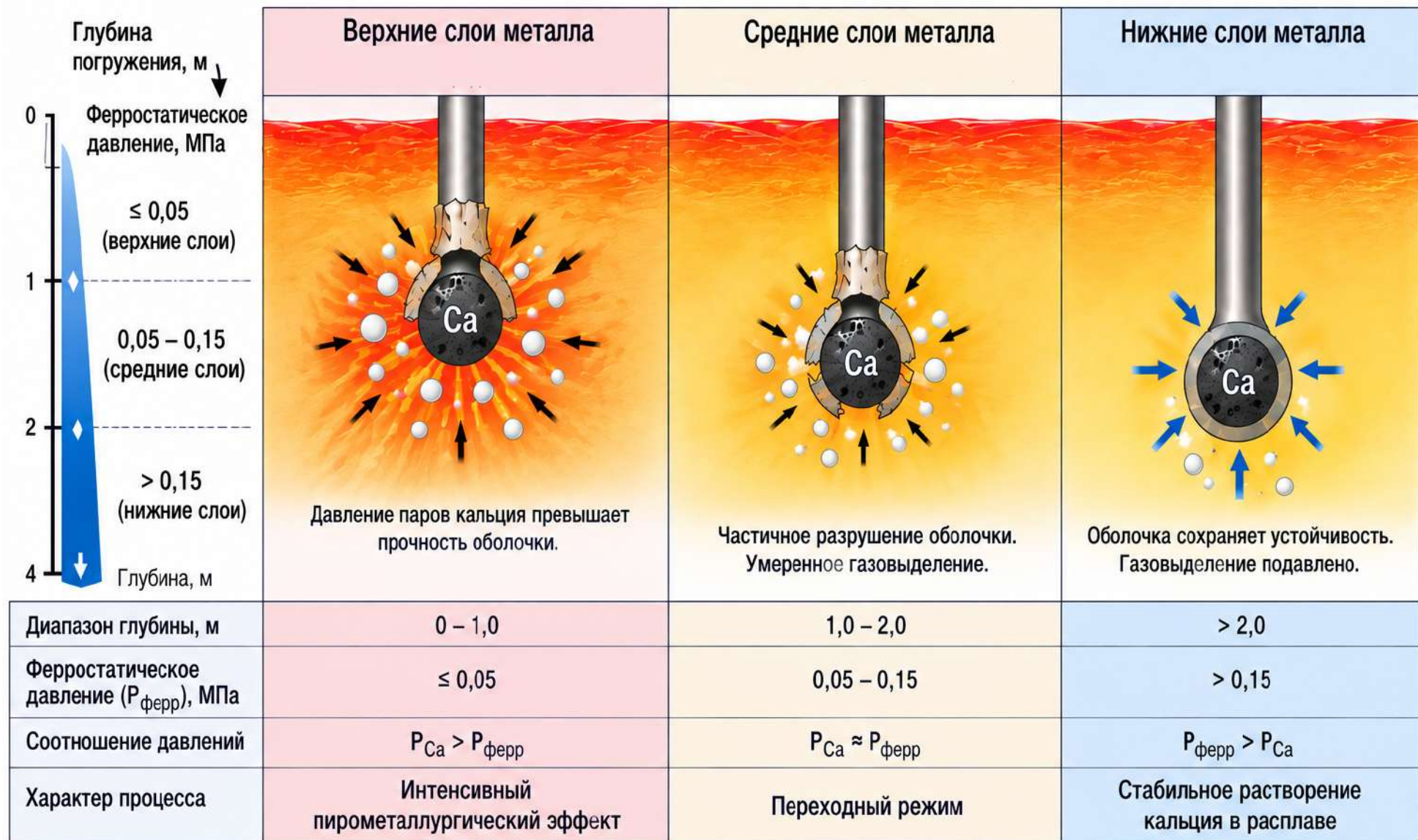


Рисунок 2.7 - Влияние ферростатического давления на процессы растворения порошковой проволоки

Расширение парогазового пузыря понижает внешнее давление. Из-за этого в объеме металлического расплава возникают локальные гидродинамические неустойчивости. На производственном уровне они проявляются как выплескивание жидкой стали, всплески расплавленной массы и активное выделение дыма в зоне подачи проволочного материала.

Оценка влияния фазовых изменений в системе Ca-Si на динамику растворения кальцийсодержащего порошкового материала опирается на результаты термического анализа. Это воздействие заметно. Качественная перестройка кристаллических решеток запускает череду микроструктурных эффектов.

2.3 Анализ условий возникновения пироэффекта при ковшевой обработке стали

Специфика взаимодействия кальцийсодержащей проволоки с жидкой сталью при подаче в ковш определила валидность раскисления и модифицирования кальцием. В ряде ситуаций введение кальция провоцирует интенсивное газообразование и локальные выбросы расплава. Это снижает степень усвоения кальция и ухудшает технологические критерии обработки. Подобный феномен в металлургии обозначают термином «пирометаллургический эффект».

При вводе порошковой проволоки в расплав стали разогревается ее внешняя металлическая оболочка. Нагрев вызывает плавление и растворение этого слоя в определенной последовательности. Одновременно повышается температура внутреннего кальцийсодержащего наполнителя. Интенсивность этих процессов зависит от температуры жидкой ванны, толщины и состава оболочки, объема наполнителя и скорости подачи.

При нагреве наполнителя с кальцием атомы элемента уходят в газовую фазу. Каждый скачок температуры усиливает этот переход. Дальнейшее поведение Ca

определяет химия его контакта с жидкой сталью. Когда высвобождение идет у границы металла с атмосферой, доля кальция, испаряющегося прямо из расплава, растет. Если же эвакуация происходит на глубине, контакт со стальной ванной становится длиннее, из-за чего Са успевает и раствориться, и вступить в реакции с компонентами расплавленной среды.

После разрушения защитной оболочки и перехода кальция в раствор регистрируется его непосредственное соприкосновение с расплавленной сталью. На этой фазе запускаются реакции кальция с компонентами жидкого металла - кислородом, серой, а также неметаллическими включениями. Объем потребленного кальция различен. Скорость этих процессов влияет на равновесие между количеством элемента, усвоенного ванной, и потерями за счет испарения с последующим взаимодействием с окружающей средой.

Наращивание толщины оболочки удлинит стадии нагрева и плавления. Высвобождение кальциевого наполнителя смещается в область больших глубин. Из-за этого потери кальция от испарения могут снижаться, а эффективность его усвоения - расти. С увеличением содержания кальция на единицу длины проволоки растет и объем реагента, поступающего в ванну расплава. Прямо пропорционального увеличения степени его поглощения нет: эффективность зависит от того, как высвобождается кальциевый компонент и как он контактирует с жидкой сталью.

Таким образом, конструктивные параметры порошковой проволоки и режим ее ввода оказывают взаимосвязанное влияние на поведение кальция после погружения проволоки в металлическую ванну. Для повышения эффективности обработки необходимо обеспечить условия, при которых после разрушения оболочки кальций получает достаточное время для взаимодействия с жидкой сталью при минимизации его потерь вследствие испарения.

Существенное влияние на условия разрушения оболочки оказывает также ферростатическое давление жидкой стали. По мере погружения проволоки в металл давление окружающего расплава возрастает пропорционально глубине и препятствует расширению парогазовой полости внутри проволоки. Вследствие

этого вероятность возникновения пироэффекта определяется балансом между скоростью роста внутреннего давления и скоростью снижения прочности оболочки при нагреве.

Для количественной оценки влияния указанных факторов в настоящей работе предложен упрощенный расчетный подход к оценке условий реализации пироэффекта при вводе кальцийсодержащей проволоки в жидкую сталь. В основу расчетного подхода положено условие, согласно которому реализация пироэффекта при погружении проволоки определяется соотношением между расчетным внутренним давлением кальция и расчетным сопротивлением металлической оболочки внутреннему давлению. При этом влияние ферростатического давления жидкой стали учитывается при расчете изменения сопротивления оболочки по мере увеличения глубины погружения.

Для описания процессов, протекающих при вводе кальцийсодержащей проволоки в жидкую сталь, были приняты следующие допущения:

- скорость подачи проволоки остается постоянной в течение всего времени ее движения в расплаве;
- температура металла в рассматриваемом объеме ковша считается постоянной;
- нагрев оболочки происходит непрерывно и приводит к постепенному снижению ее расчетного сопротивления внутреннему давлению;
- расчетное внутреннее давление кальция внутри проволоки возрастает во времени по мере нагрева наполнителя;
- ферростатическое давление жидкой стали определяется глубиной погружения проволоки и возрастает пропорционально данной глубине;
- разрушение оболочки происходит при достижении критического соотношения между расчетным внутренним давлением кальция и расчетным сопротивлением оболочки внутреннему давлению

Фактор, меняющий жидкометаллическую среду при принятых допущениях - время нахождения в ней проволочного элемента. Отрезок начинается с соприкосновения проволоки с расплавом. Конец фиксируется по моменту утраты

оболочкой целостности. При вертикальном движении проволочного элемента в расплаве вариабельность параметров возникает одновременно: меняются температурный режим оболочки, характеристики ее механической прочности, расчетное внутреннее давление кальция и величина ферростатического напора от жидкой стали.

Глубину погружения проволоки в расплав задавали скоростью подачи и временем пребывания материала в жидкой фазе. Срок был короткий. Влияние этих параметров на режим признали существенным.

$$h=v*t \quad 0 \leq t \leq \quad (2.1)$$

где:

h - глубина погружения проволоки, м;

v - скорость подачи проволоки, м/с;

Фиксация временного интервала t , когда проволока контактирует с жидкой сталью, начинается от первого соприкосновения с расплавом. Длительность этого периода измеряется в секундах. Сокращение достигнуто. Расширить его не получится.

Фиксации подлежит промежуток времени в секундах от соприкосновения проволочного материала с жидкостью до разрушения его наружной изоляции.

Соотношение установлено, и, поскольку оно привязано к температуре нагрева сырья и трансформации параметров воздействия, которому жидкая сталь подвергает внешнюю среду, через выведенное выражение вычисляются пространственные координаты проволочного элемента в массе расплава на любом временном отрезке. Связь описывает именно эта формула.

Рост ферростатического давления фиксируется при увеличении глубины; эту величину определяли через уравнение из области гидростатики.

$$P_{\text{ферр}} = \rho gh \quad (2.2)$$

В формуле ($P_{\text{ферр}}$) зафиксировано ферростатическое давление, которое создает расплав стали. Его единица измерения - паскаль. Плотность расплава обозначается символом (ρ) с размерностью килограмм на кубический метр. Ускорение

свободного падения g выражают в метрах на секунду в квадрате, а глубину погружения h - в метрах.

В инженерных расчетах формулу приводят к такому виду, если за среднюю плотность жидкой стали берут 7000 кг/м^3 :

$$P_{\text{ферр}} = 0,07h \quad (2.3)$$

Ферростатический напор выражают в мегапаскалях. Величина связана с высотой столба расплава - расстоянием от поверхности до измерительной точки, которое берут в метрах.

С погружением проволоки в расплавленную сталь на каждый метр глубины давление растет примерно на $0,07 \text{ МПа}$. На 5 метрах ферростатическое давление достигает $0,35 \text{ МПа}$, на 10 метрах - $0,7 \text{ МПа}$. Глубже - сильнее сопротивление жидкого металла. Этот фактор создает препятствие для процессов, запущенных разогревом кальцийсодержащего наполнителя.

С ростом глубины вскрытия проволоки угнетение паро- и газообразования достигается с большей результативностью. Ферростатическое давление выступает в роли доминирующего фактора, ограничительного для интенсификации пироэффекта. Параллельно указанному процессу расплавленным металлом поглощение кальция наращивается.

При погружении проволоки в расплавленный металл ее поверхностный слой резко разогревается. Для стали в ковше температура колеблется в пределах $1580\text{--}1620 \text{ }^\circ\text{C}$, и это напрямую диктует скорость прогрева оболочки. Покрытие утрачивает исходные механические качества, а его сопротивляемость внешним воздействиям и внутренним напряжениям из-за нагрева заметно падает.

С точки зрения принятого расчетного подхода разрушение оболочки оценивается по ее способности сопротивляться действию внутреннего давления при нагреве и погружении в жидкую сталь. По мере повышения температуры и нахождения оболочки в расплаве ее способность противостоять действию внутреннего давления снижается. В расчетах данное изменение учитывается посредством эффективного коэффициента снижения расчетного сопротивления оболочки.

Для описания процесса снижения прочности в настоящей работе использована базовая зависимость:

$$P_{об}(t) = P_{об,0} * e^{-kt} \quad (2.4)$$

где:

$P_{об}(t)$ - расчетное сопротивление оболочки внутреннему давлению в момент времени, МПа;

$P_{об,0}$ - начальное расчетное сопротивление оболочки внутреннему давлению, МПа;

k - эффективный коэффициент снижения сопротивления оболочки при ее нагреве и нахождении в жидкой стали, c^{-1} ;

t - время нахождения проволоки в жидкой стали, отсчитываемое от момента начала контакта с расплавом, с.

Изменение расчетного сопротивления оболочки с учетом влияния ферростатического давления рассчитывалось с помощью экспоненциальной зависимости:

$$P_{об}(t) = P_{об,0} \exp \left[- \left(\frac{k}{1 + \alpha P_{ферр}} \right) t \right]. \quad (2.5)$$

где:

α — коэффициент влияния ферростатического давления.

Использование экспоненциальной зависимости обусловлено тем, что наиболее интенсивное снижение прочности происходит в первые моменты после погружения проволоки в расплав. В дальнейшем скорость изменения свойств постепенно уменьшается, что соответствует характеру нагрева металлических изделий в высокотемпературных средах.

В разработанном расчетном подходе толщина оболочки учитывается через величину начального расчетного сопротивления оболочки внутреннему давлению. При увеличении толщины оболочки возрастает ее способность воспринимать внутреннее давление, вследствие чего увеличивается время до разрушения и глубина вскрытия проволоки.

Для сравнительного анализа различных конструкций порошковой проволоки были использованы принятые в расчете значения начального сопротивления оболочки внутреннему давлению, представленные в таблице 2.1.

Указанные значения не являются табличными характеристиками материала оболочки, а представляют собой эффективные параметры модели, отражающие относительное изменение сопротивления разрушению при увеличении толщины стенки проволоки. Такой подход позволяет сравнивать различные конструкции проволоки в одинаковых условиях обработки и оценивать влияние толщины оболочки на вероятность возникновения пироэффекта.

Таблица 2.1 Расчетные значения начального сопротивления оболочки внутреннему давлению.

Толщина оболочки, мм	Начальное сопротивление оболочки внутреннему давлению $P_{об,0}$, МПа
0,4	0,6
0,5	0,8
0,8	1,2
1	1,5

Следует отметить, что на процесс деформации оболочки оказывает влияние не только ее нагрев, но и ферростатическое давление жидкой стали. По мере увеличения глубины внешнее давление металла частично препятствует развитию пластической деформации оболочки и замедляет процесс ее разрушения. В результате увеличение глубины погружения способствует сохранению несущей способности оболочки и смещает момент ее вскрытия на более поздний период времени.

Таким образом, изменение прочности оболочки определяется совместным воздействием двух факторов: термического размягчения материала и сдерживающего влияния ферростатического давления жидкой стали. Именно соотношение этих факторов в значительной степени определяет глубину разрушения проволоки и вероятность возникновения пироэффекта.

Наряду с изменением прочности оболочки определяющим фактором развития пироэффекта является процесс образования парогазовой фазы кальция внутри

проволоки. После погружения в жидкую сталь наполнитель начинает интенсивно нагреваться, что сопровождается испарением кальция и ростом внутреннего давления. Скорость данного процесса определяется как физическими свойствами кальция, так и конструкцией проволоки.

Согласно научным источникам, температура кипения кальция сравнительно невысока - 1484 °С. Сталь на этапе ковшевой обработки этот показатель превышает. После утраты защитной оболочки или локального перегрева внутри проволоки создаются условия, при которых кальций начинает интенсивно переходить в пар. В теле порошковой проволоки образуется замкнутая полость, куда поступают газы и пары, из-за чего давление внутри нее непрерывно растет.

По соотношению Клапейрона-Клаузиуса для упругости насыщенного пара рассчитали предельное давление, которое создает кальций. Подход работает.

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} * \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2.6)$$

где:

P_1 и P_2 - давления;

Энергия ΔH_{vap} требуется для перехода кальция в парообразную фазу.

Параметры идеального газа связываются константой R .

T_1 и T_2 - абсолютные температуры.

Эксперимент это подтверждает. В диапазоне температур около 1570 °С давление насыщенных паров чистого кальция достигает 0,16-0,18 МПа. Возникновение пироэффекта едва ли объяснишь одним испарением этого элемента - промышленный опыт подсказывает, что такое обоснование недостаточно.

При ковшевой обработке металла кальцием испарение реагента и его взаимодействие с растворенными в расплаве кислородом и серой происходят одновременно. Экзотермические реакции ускоряют массообмен в газовой фазе у границ раздела сред. Внутри частиц наполнителя локальные перегревы стимулируют газообразование кальция. Агломераты неметаллов и оксиды реагируют с кальцием, что меняет химсостав и параметры металлической ванны.

В предлагаемом расчетном методе термодинамическое давление насыщенного пара чистого кальция заменено эффективным внутренним давлением, вычисленным для этого элемента. Эта величина отражает совокупное влияние процессов нагрева и подачи кальция в стальной расплав. Диапазон показателя - 0,37...0,47 МПа. Он служит эффективным параметром применяемой расчетной схемы. Интервал определен с учетом особенностей промышленного применения кальцийсодержащих проволок разных типов, и его использование позволяет смоделировать различия в механизме разрушения оболочки при изменении ее толщины.

В диапазоне 0,37-0,47 МПа давление насыщенных паров кальция не описывает равновесность системы, хоть и не является расчетной величиной. Упрощенный подход берет эту область как опорный показатель. Соответствие между расчетами и наблюдаемой на практике деформацией оболочки, а также достижение требуемого пиротехнического эффекта при варьировании параметров проволоки - основная причина выбора именно таких границ.

Экспоненциальная аппроксимация легла в основу инженерного расчета времени, нужного для выхода на заданную величину. Эта функция описывает плавный рост внутреннего давления при прогреве кальция после начала погружения проволоки в жидкую среду:

$$P_{Ca}(t) = P_{\text{пред}}(1 - e^{-k_{Ca}t}) \quad (2.7)$$

где:

Расчетное внутреннее давление для кальция (в мегапаскалях) принимаем за величину $P_{Ca}(t)$.

Расчетное внутреннее давление в МПа ограничено параметром $P_{\text{пред}}$, который фиксирует предельно допустимую величину.

Под k_{Ca} понимают коэффициент, отражающий временную динамику нарастания внутреннего давления⁻¹. Величина этого коэффициента постоянна.

Временной промежуток, исчисляемый в секундах, обозначается t .

Для учета влияния линейного содержания кальция скорость нарастания расчетной характеристики внутреннего давления задавалась коэффициентом,

величина которого принималась пропорциональной линейному содержанию кальция в проволоке:

$$k_{Ca} = 0,01q_{Ca} \quad (2.8)$$

где:

- линейное содержание кальция, г/м;

Таким образом, увеличение количества кальция, вводимого на единицу длины проволоки, в расчетном подходе учитывается увеличением скорости достижения предельного значения давления.

Использование данной зависимости отражает процесс: в начальный момент времени давление практически отсутствует, затем по мере нагрева наполнителя быстро возрастает и постепенно приближается к предельному значению. Наиболее интенсивный рост давления наблюдается в первые секунды после ввода проволоки в жидкий металл, что соответствует условиям возникновения пироэффекта в промышленных условиях.

В отличие от толщины оболочки линейное содержание кальция оказывает влияние на развитие пироэффекта посредством изменения скорости образования парогазовой фазы внутри проволоки. При увеличении количества кальция в одном погонном метре возрастает масса материала, способного перейти в парообразное состояние и участвовать в химических реакциях с компонентами жидкой стали.

При первоначальном рассмотрении процесса можно предположить, что увеличение содержания кальция должно приводить к росту максимального давления внутри проволоки. Однако анализ термодинамических закономерностей показывает, что предельное давление насыщенного пара определяется главным образом температурой системы и практически не зависит от массы кальция при наличии достаточного количества жидкой фазы.

По этой причине в разработанном расчетном подходе линейное содержание кальция учитывалось не через изменение предельного давления процесса, а через скорость его достижения. Иными словами, в рамках принятого расчетного подхода увеличение линейного содержания кальция приводит к увеличению коэффициента

, вследствие чего расчетная характеристика внутреннего давления быстрее достигает предельного значения.

Расчеты строятся на зависимости, где погонная концентрация кальция связана с изменениями геометрии капли, формирующейся при разрушении оболочки проволочного элемента. Капля растет. При прочих равных увеличение содержания этого компонента на единицу длины расширяет капельный объем в жидкой среде. Локализованный на границе раздела фаз контакт кальция с расплавом ускоряет подъем, из-за чего растут временные затраты на полное растворение - более крупная капля требует больше времени для реакции. Если диссоциация не завершается на пути к назначенной глубине, последующее падение внешнего давления неизбежно запускает активное испарение кальция и возникновение газопаровой смеси, а расширение пузыря еще сильнее ускоряет его всплытие на поверхность, что не исключает вынос кальция за пределы расплава с пироэффектом.

Вычислительный анализ отталкивался от диапазонов погонной концентрации кальция, свойственных промышленным вариантам порошковых проволок. Для образца с наполнителем из феррокальция исследуемый показатель колебался от 70 до 110 г/м, а для проволоки с металлическим кальцием брали значения от 75 до 95 г/м. Эти спектры привязаны к геометрии проволок сталеплавильного назначения.

При повышении погонной концентрации кальция момент оболочечного разрыва сдвигается в зону более ранних временных засечек, а глубина проникновения сокращается. Снижение содержания этого компонента дает противоположную динамику: рост давления становится равномернее, а дальность вскрытия проволочной структуры заметно возрастает. Параметры кальциевого усвоения расплавом опосредованы вариациями погонной концентрации. Такое влияние не прямое: оно реализовано через коррекцию профиля роста внутреннего давления.

Фиксация момента инициирования пироэффекта опирается на критерий потери целостности оболочки. За базовый принцип взято сопоставление расчетного внутреннего давления с показателем сопротивления оболочки. Разрушение

считалось начавшимся, когда на соответствующем временном отрезке эти величины выравнивались.

$$P_{Ca}(t) \geq P_{об}(t) \quad (2.9)$$

где:

$P_{Ca}(t)$ - текущее давление внутри проволоки, МПа;

Сопротивление внутреннему давлению на стенку сосуда на отрезке t зависит от $P_{об}(t)$, величина которого измеряется в мегапаскалях. Это значение ничтожно.

Момент разрыва оболочки - точка пересечения кривых давления и прочности. Способность удерживать внутреннее давление пропадает, обнажается проволока, запускается стадия интенсивного взаимодействия кальция с расплавом. Выраженный пироэффект регистрируют при разрушении на малой глубине, сопровождаемом бурным парообразованием и газовыделением. На существенной глубине ферростатическое давление смещает участок разрушения, из-за чего процесс течет плавнее, а коэффициент усвоения кальция растет.

Таким образом, разработанный расчетный подход позволяет количественно оценивать совместное влияние толщины оболочки, линейного содержания кальция, скорости подачи проволоки и ферростатического давления жидкой стали на условия возникновения пироэффекта. Полученные зависимости были использованы для анализа поведения проволок с наполнителем феррокальций и металлический кальций, результаты которого приведены в последующих подразделах работы.

2.3.1 Исследования образования пироэффекта при использовании феррокальция

В промышленной практике при производстве низкоуглеродистых марок стали для глубокого раскисления и модифицирования металла продолжают применять

порошковую проволоку с наполнителем FeCa 60/40. В ходе выполнения работы автором были изучены особенности технологии кальциевой обработки на одном из металлургических предприятий, использующем данный материал.

Установлено, что на завершающей стадии ковшевой обработки низкоуглеродистого сортамента суммарная длина вводимой порошковой проволоки достигает 1500 м, из которых около 1200 м расходуется на дополнительное раскисление металла и около 200 м - на легирование. При производстве ответственного сортамента общий расход составляет порядка 700 м, включая около 500 м на раскисление и 200 м на легирование.

Ввод такого количества кальцийсодержащей проволоки за сравнительно короткий промежуток времени сопровождается интенсивным выделением кальция в расплав и может приводить к возникновению выраженных пирометаллургических эффектов. В ходе промышленных наблюдений, выполненных автором, были зафиксированы случаи интенсивного разбрызгивания металла, при которых отдельные брызги достигали границ безопасной зоны обслуживания агрегата. Это свидетельствует о необходимости оценки влияния конструктивных параметров порошковой проволоки на условия возникновения пироэффекта.

С этой целью было выполнено моделирование процесса погружения и растворения порошковой проволоки в жидкой стали (рисунок 2.11). Расчеты проводили для проволок промышленного исполнения с толщиной стальной оболочки **0,4** и **0,5** мм при линейном содержании кальция **70-110** г/м. При расчетах использовали упрощенный расчетный подход, представленный в разделе 2.3.

В модели учитывалось: температура стали - 1570 °С; Скорость подачи- 4 м/с; Эффективное давление - 0,47 МПа

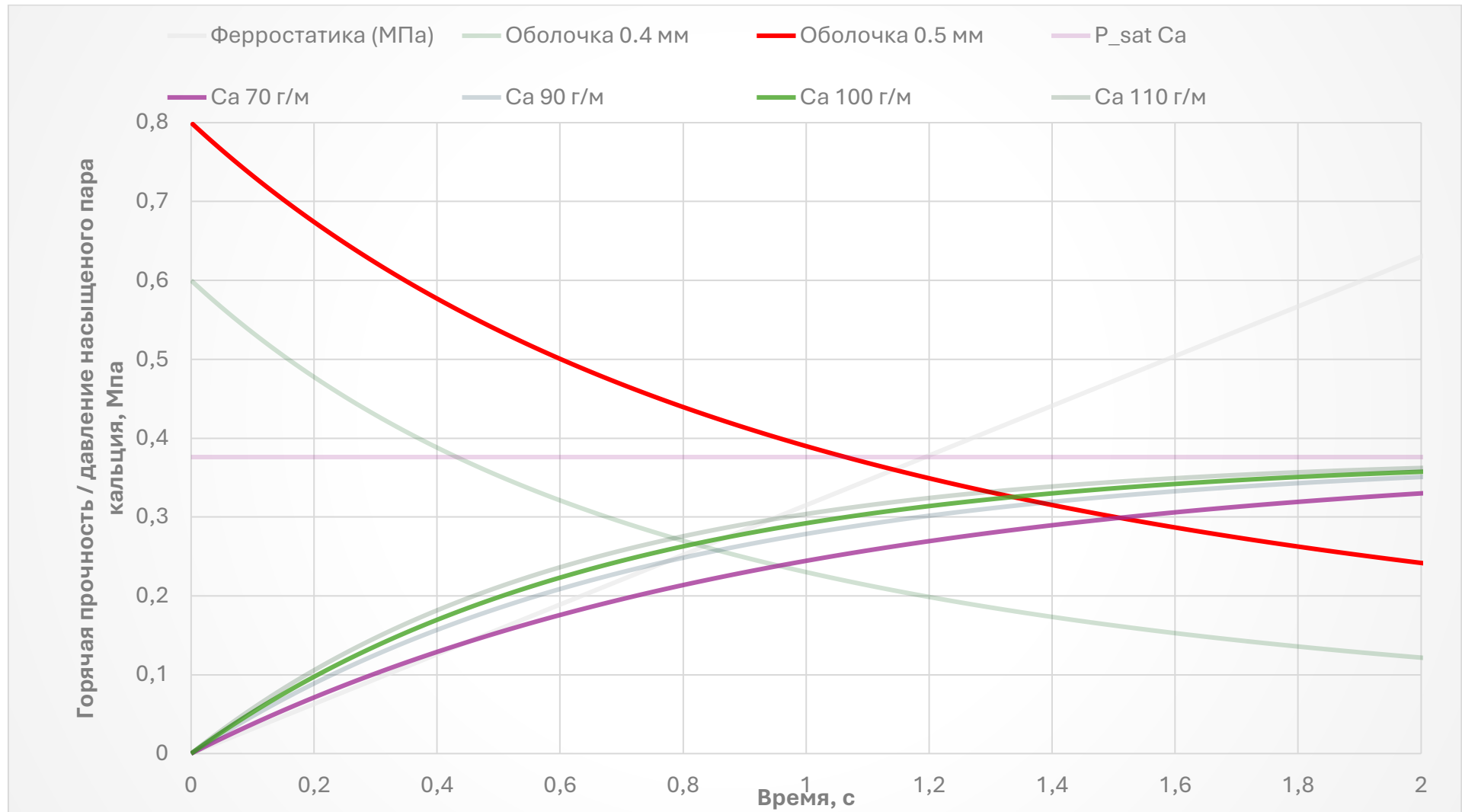


Рисунок: 2.11 - Результаты моделирования влияния толщины оболочки и линейного содержания кальция на условия возникновения пироэффекта для проволоки с наполнителем FeCa.

Зависимость прочностных свойств оболочки в нагретом состоянии от геометрических параметров выражена отчетливо. Рост фиксируется при доведении толщины ее стенки до 0,5 мм. Из-за этого разрыв проволочного элемента на большей глубине внутри жидкой ванны смещает проволоку при дополнительном разогреве в зону с повышенным ферростатическим давлением. Образование парогазового пузыря заметно замедляется. Ослабление пироэффекта - прямое следствие.

Каждый дополнительный 0,1 мм толщины стальной оболочки смещает точку ее разрыва на глубину около 2,48 м в металлической ванне. Глубина разрушения оболочки при изменении объема наполнения, погонной массы реагента и толщины стенок - это результат совместного действия этих параметров. С увеличением глубины проволоки растет ферростатическое давление на кальций после вскрытия оболочки и удлиняется период его контакта с жидкой сталью. Крупная частица кальция расходуется в основном через поверхность соприкосновения с расплавом; при нехватке времени для полной гомогенизации она может сохранить существенную долю исходного объема при подъеме. Если растворение задерживается относительно критической отметки, падение внешнего давления стимулирует испарение кальция и образование парогазовой области. Эта фаза расширяет поднимающуюся частицу и ускоряет ее движение к поверхности, что часто вызывает видимый пироэффект. Меняя толщину покрытия, погонное содержание реагента и коэффициент заполнения, можно управлять глубиной вскрытия оболочки и профилем последующей реакции кальция со сталью.

Образец порошковой проволоки разработали как экспериментальный продукт. Производство наладило ООО «Энерго Системы Про». Для отработки технологии в полупромышленных условиях выпустили партию в 20 тонн - толщина оболочки конструкции 0,5 миллиметра. Испытания подтвердили: подход сработал, усвоение кальция выросло на 3,1 процента. В ходе процесса пирометаллургический эффект не проявился. Эпизодов выброса расплава или разрыва оболочки не зафиксировали.

На глубине, когда ферростатическое давление не уравнивает упругость насыщенного пара, при стенке в 0,4 мм фиксируется выделение кальция. Возникает

пироэффект. Испарение интенсифицируется. Повышение толщины оболочки до 0,5 мм сдвигает зону вскрытия проволоки на большую глубину; на этой отметке ферростатическое давление вызывает уже не вспучивание, а стабильное растворение кальция в стальном расплаве.

2.3.2 Анализ времени растворения и величины пироэффекта с кальцием металлическим

Верификация модели завершена. Для подтверждения адекватности разработанной инженерной конструкции применялись два варианта кальцийсодержащей порошковой проволоки толстостенного типа с заранее определенным химическим составом. Эксплуатационный контекст задан металлургическим предприятием, где эта продукция востребована. Параметры исследуемых проволок зафиксированы в таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Характеристики толстостенной кальциевой проволоки

	ПП-11-Ca-0.8	ПП-11-Ca-1
Диаметр, мм	11	11
Толщина оболочки, мм	0.8	1
Содержание кальция в 1 метре проволоки, грамм	95	75
Коэффициент заполнения, %	26-30	19-23

На рисунке 2.12 пироэффект в проволоке с порошковым наполнителем сильнее при толщине оболочки 0,8 мм, чем при 1,0 мм. Связь подтверждается опытными данными из производственного цикла.

Установлена взаимосвязь параметров эксперимента: истончение оболочки интенсифицирует деструкцию проволочного материала, из-за чего растет эмиссия кальция в приповерхностных слоях расплава. Ферростатический напор в этих зонах

слишком мал, чтобы подавить испарение, поэтому переход кальция в газовую фазу лишает его возможности модифицировать неметаллические включения. Снижение усвоения этого элемента неизбежно.

Сопоставительный анализ показал взаимосвязь толщины силико-кальциевой оболочки проволоки и усвоения Ca. У материала с оболочкой 0,8 мм коэффициент заметно ниже, чем для образца 1,0 мм. Из-за этого фактора растут затраты на единицу чистого кальция. В погонном метре тонкостенной проволоки кальция больше, но, как видно из данных, интенсифицировать процесс она не помогает. Эффективность обработки не возрастает.

Подобная проволока имеет ограниченную область применения, особенно в условиях агрегатов ковшевой обработки с недостаточной величиной свободного борта ковша, где вероятность проявления пироэффекта и потерь кальция существенно возрастает.

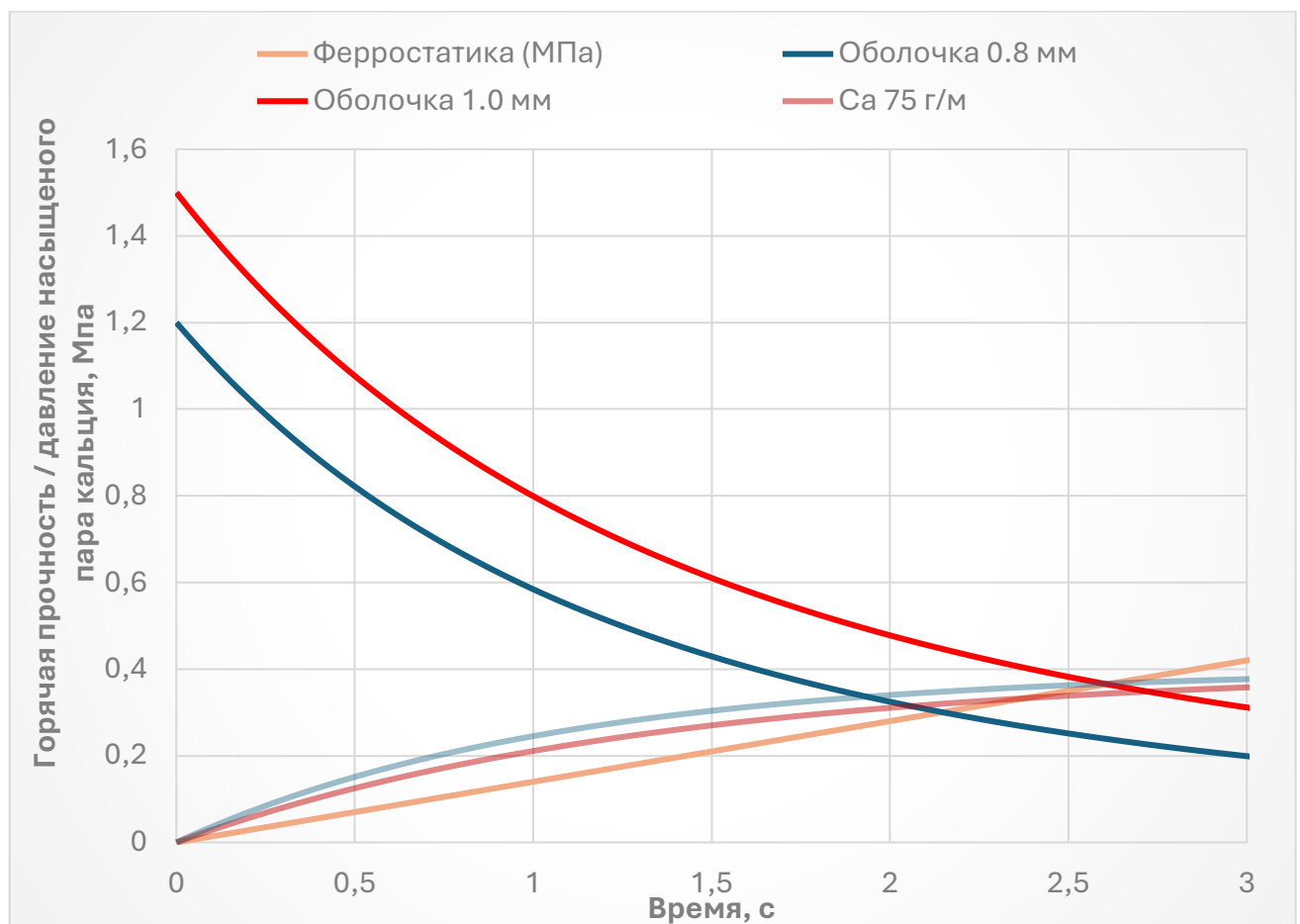


Рисунок 2.12 Расчетная модель высвобождения кальция из проволоки с оболочкой 0,8 и 1 мм

Выводы по второй главе

1. Тепловые характеристики кальциевых реагентов для внепечной обработки стали оценены. Авторы установили, как состав образцов влияет на величину термических эффектов и кинетику изменения массы при нагреве. У металлического кальция в интервале 684,2-778,7 °С фиксировались наиболее выраженные термические реакции, а между 818,9 и 852,8 °С наблюдался дополнительный экзотермический пик, тогда как у лигатуры СК30 основные превращения ограничены диапазонами 823,9-905,2 и 1010,7-1116,6 °С. После термической обработки масса навесок чистого Са возросла на 21%, у СК30 - на 13,62%, что доказывает различие взаимодействия этих материалов с газовой средой при высоких температурах.

2. Термическое поведение металлического кальция и сплава СК30 при высокотемпературном нагреве различается принципиально. Тепловые эффекты для кальция регистрируются при заметно более низких температурах, а для сплава СК30 те же процессы сдвинуты в зону повышенного нагрева. Из-за этого кальцийсодержащие фазы в составе СК30 термически стабильнее чистого кальция, что позволяет сохранять кальцийсодержащий компонент после вскрытия порошковой проволоки при действии высоких температур.

3. Исследован переход кальцийсодержащей порошковой проволоки из твердого состояния в растворенное в стальном расплаве. Процесс включает нагрев оболочки до потери несущей способности, ее разрыв и контакт наполнителя с жидкой фазой. Механизм вскрытия ставят в зависимость от толщины стали, содержания кальция на единицу длины, термических условий обработки и ферростатического напора.

4. Глубина погружения порошковой проволоки влияет на усвоение кальция. С ростом глубины ферростатическое давление увеличивается, что препятствует образованию парогазовой среды. В результате создаются условия для

закрепления кальция в металлическом расплаве. При малой глубине ввода возрастает вероятность пироэффекта, который вызывает интенсивное испарение кальция и его выведение из жидкой фазы.

5. Эксперимент уточнил: старт пироэффекта зависит от толщины внешнего слоя порошковой проволоки. Когда толщину наращивают с 0,4 до 0,5 мм, расчетный показатель деструкции оболочки растет примерно на 2,48 метра, а зона вскрытия смещается дальше от поверхности - в более глубокие слои жидкометаллической ванны, где внешнее ферростатическое давление усиливается. Из-за этого создаются предпосылки к взаимодействию кальция с расплавом стали. Глубину вскрытия интерпретируют через анализ совместного влияния толщины оболочки, линейной концентрации кальция и коэффициента наполнения проволоки.

6. Геометрия кальцийсодержащей порошковой проволоки влияет на интенсивность пироэффекта. Утолщение оболочки с металлическим кальцием с 0,8 до 1,0 мм сдвигает расчетную точку вскрытия на большие глубины и ослабляет вероятность пироэффекта. Проволока с оболочкой 0,8 мм выигрывает по погонному содержанию кальция, но проигрывает по коэффициенту использования и несет повышенные удельные затраты на единицу усвоенного компонента. При промышленной апробации серии с оболочкой 0,5 мм коэффициент усвояемости кальция вырос на 3,1 %. Ни пироэффекта, ни факельных выбросов, ни обрывов проволоки не зафиксировали.

3 Изготовление и испытание порошковой проволоки с разными кальцийсодержащими наполнителями

3.1 Изготовление опытной порошковой проволоки

На начальном этапе основную долю выпуска составляла проволока диаметром 14 мм с толщиной стальной оболочки 0,4 мм, содержащая в качестве наполнителя феррокальций (рисунок 3.1). Опыт промышленного применения данной продукции на металлургических предприятиях России и зарубежных стран показал, что эффективность кальциевой обработки определяется не только химическим составом проволоки, но и особенностями технологической схемы конкретного предприятия, включая массу плавки, условия раскисления металла, состав шлака, скорость ввода проволоки и химический состав обрабатываемой стали.

В 2019 году одним из крупных металлургических предприятий был осуществлен переход от применения проволоки с наполнителем феррокальций к использованию толстостенной проволоки с металлическим кальцием. Данное обстоятельство послужило основанием для модернизации производственного оборудования ООО «Энерго Системы Про» и освоения выпуска новых типов кальцийсодержащей проволоки. Так как на всех предприятиях условия ввода проволоки отличаются и на одном предприятии испытать несколько разных видов одной проволоки крайне тяжело, так как во время испытаний предприятия испытывают определенные риски. То было принято сперва провести физическое моделирование растворения проволоки в индукционной печи.



Рисунок 3.1 Линия по производству порошковой проволоки ООО «Энерго Системы Про»

3.2 Физическое моделирование растворения порошковой проволоки

В августе 2022 из опытного металла “лист г/к (0-30*4345*500-K60 ТУ 14-101-1048-2015). Фактический вес - 973,5 кг (рисунок 3.2-3.3). Были проведены испытания в лабораторной печи объемом 100 кг.



Рисунок 3.2 Металл класс К-60



Рисунок 3.3 Вес металла

В качестве модификаторов используются:

- Са - кальций металлический (монокальций, предоставлен Заказчиком) (Са - 98.5%).
- СК30 - силикокальций, производство КНР (Са - 30.2 %, Si - 55,3% Fe - ост.)
- Insteel®1.5 - производства ООО НПП Технология. (Са - 30.1%, Ва - 20,2%, Si - 38.7%, Al - 0,9 %, Fe - ост.)
- Insteel®9.4 - производства ООО НПП Технология (Са - 20.1%, Ва - 10,2%, Sr - 10,4%, Si - 48.8%, Al - 0,9 %, Fe - ост.)
- Дополнительно:
- Insteel®3.2 производства ООО НПП Технология (Al - 7.2%; Si - 49%; Ca - 12,6%; Ва - 5,7%; TRE - 8,0%; Fe - ост.)
- Insteel®TiN производства ООО НПП Технология (патент № 2779272 - 05.09.2022) (Са - 15%, Ва - 10.1%, Si - 37,5%, Ti - 16,5%, N - 1,6%, Ва - 1,2% Fe - ост.)

- Insteel®TiNT производства ООО НПП Технология (патент № 2779272 - 05.09.2022) (Ca - 15%, Ba - 10.1%, Si - 37,5%, Ti - 16,5%, N - 1,6%, Ba - 1,2% Fe - ост. + термообработка)

Металлаграфическое исследование проводили с помощью программного обеспечения SIAMS-800 на микроскопе SIAMS MT-30.

Анализ количества неметаллических включений выполняли по ГОСТ 1778-70 методом К. Анализ величины зерна в сталях и сплавах по ГОСТ 5639.

3.2.1 Методика проведения работ

Металл выплавляли в индукционной тигельной печи GWJ-0.1-100-1, перед обработкой колошник укрывали крышкой с отверстием под порошковую проволоку для обеспечения безопасности персонала в процессе обработки металла (рисунок 3.4-3.5).

Метод обработки - порошковая проволока, подача вручную (рисунок 3.6).

Образцы заливали методом ЛГМ (рисунок 3.7-3.9).



Рисунок 3.4 Индукционная печь, защитная крышка (слева) Положение при выплавке.



Рисунок 3.5 Индукционная печь, защитная крышка (слева) Положение при обработке.



Рисунок 3.6 Порошковая проволока с модификатором.



Рисунок 3.7 Опока с приемной воронкой.



Рисунок 3.8 Пенополистирольная модель.



Рисунок 3.9 Точка отбора проб.

Порядок работы - разогрев, расплавление металла, замер температуры, установка защитной крышки, раскисление алюминиевым прутом, обработка модифицирующей порошковой проволокой, снятие крышки, очистка зеркала металла от шлака, отбор пробы, заливка образцов в опоку.

После охлаждения формы разбирали. От каждой модели отбирали по три образца. Образцы отбирали от колонны с большой прибылью. На расстоянии 50 мм от низа прибыли с помощью УШМ сделали отрез, затем отрезали 3 пробы

толщиной 10 мм каждая. Одна для приготовления шлифа, вторая для хим анализа, третья резервная (рисунок 3.8).

Пробы маркировали следующим образом:

1-й плавильный день (модификатор СК-30)

Проба от слитка опытного металла: 0.0

Первая форма, первый, второй и третий образцы: 1 1; 1 1; 1 1.

Вторая форма первый, второй и третий образцы: 1 2; 1 2; 1 3.

Третья форма первый, второй и третий образцы: 1 3; 1 3; 1 3.

2-й плавильный день (модификатор металлический Са)

Первая форма, первый, второй и третий образцы: 2 1; 2 1; 2 1.

Вторая форма первый, второй и третий образцы: 2 2; 2 2; 2 3.

Третья форма первый, второй и третий образцы: 2 3; 2 3; 2 3.

3-й плавильный день (модификатор INSTEEL®1.5)

Первая форма, первый, второй и третий образцы: 3 1; 3 1; 3 1.

Вторая форма первый, второй и третий образцы: 3 2; 3 2; 3 3.

Третья форма первый, второй и третий образцы: 3 3; 3 3; 3 3.

4-й плавильный день (модификатор INSTEEL®9.4)

Первая форма, первый, второй и третий образцы: 4 1; 4 1; 4 1.

Вторая форма первый, второй и третий образцы: 4 2; 4 2; 4 3.

Третья форма первый, второй и третий образцы: 4 3; 4 3; 4 3.

5-й плавильный день

(первая плавка - Са мет; вторая плавка - INSTEEL®1.5; третья плавка - INSTEEL®3.2)

Первая форма, первый, второй и третий образцы: 5 1; 5 1; 5 1.

Вторая форма первый, второй и третий образцы: 5 2; 5 2; 5 3.

Третья форма первый, второй и третий образцы: 5 3; 5 3; 5 3.

6-й плавильный день

(первая плавка - Insteel®TiN; вторая плавка - Insteel®TiNT)

Первая форма, первый, второй и третий образцы: 6 1; 6 1; 6 1.

Вторая форма первый, второй и третий образцы: 6 2; 6 2; 6 2.

3.2.2 Результаты и их анализ

Параметры обработки расплава приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Параметры обработки расплава

№п/п	Масса металла, кг.	Расход Al, кг	Марка модификатора	Расход Модиф., кг	К-во Са, кг	К-во Σ ЩЗМ, кг	$T_{\text{обработки}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{заливки}}, ^\circ\text{C}$	Примечание
1.1	64,5	0,07	СК30	0,07	0,021	0,021	1580	1570	Без замечаний
1.2	65,0	0,07	СК30	0,07	0,021	0,021	1591	1542	Без замечаний
1.3	64,8	0,07	СК30	0,07	0,021	0,021	1590	1568	Без замечаний
2.2	64,4	0,07	СаМ	0,021	0,021	0,021	1595	1571	Значительный пироэффект, сопровождающийся дымлением, небольшим выбросом брызг металла из под защитной крышки.
2.3	65,1	0,07	СаМ	0,021	0,021	0,021	1598	1570	
5.1	64,4	0,07	СаМ	0,021	0,021	0,021	1582	1569	
3.2	65,2	0,07	Insteel®1.5	0,042	0,013	0,021	1580	1578	Без замечаний
3.3	65,8	0,07	Insteel®1.5	0,042	0,013	0,021	1578	1568	Без замечаний
5.2	65,2	0,07	Insteel®1.5	0,042	0,013	0,021	1598	1572	Без замечаний
4.1	65,7	0,07	Insteel®9.4	0,053	0,011	0,021	1582	1578	Без замечаний
4.2	65,0	0,07	Insteel®9.4	0,053	0,011	0,021	1600	1577	Без замечаний
4.3	65,1	0,07	Insteel®9.4	0,053	0,011	0,021	1596	1569	Без замечаний
5.3	57,5	0,04 6	Insteel®3,2	0,102	0,013	0,019+ 0,008 РЗМ	1612	1580	Допустили перегрев металла в процессе выплавки (1670 $^\circ\text{C}$)
6.1	65,2	0,07	Insteel®TiN	0,082	0,013	0,022+ 0,014 TiN	1570	1550	Наблюдался пироэффект с дымлением.

Результаты химического анализа приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 - Химический анализ обработанного металла

№	Модиф	Химический анализ.												
		C %	Si %	Mn %	Cr %	Ni %	S %	P %	Mo %	Al %	Nb %	Ca ppm	Ca усв.	Si Усв
0.0	Исх.	0,053	0,060	1,60	0,034	0,204	0,0018	0,0071	0,178	0,029	0,0065	-		
1.1	СК30	0.144	0.035	1.45	0.040	0.215	0.0037	0.0093	0.179	0.023	0.0056	10,0	3,07	1,08
1.2	СК30	0.085	0.057	1.18	0.035	0.219	0.0031	0.0091	0.184	0.042	0.0026	12,0	3,71	1,76
1.3	СК30	0.085	0.037	0.964	0.033	0.213	0.0018	0.0077	0.181	0.028	0.0018	12,0	3,71	1,14
2.2	СаМ	0,060	<0,01	1,02	0,032	0,200	0,0020	0,0073	0,189	0,020	0,0068	6,7	2,05	
2.3	СаМ	0,071	<0,01	1,11	0,034	0,197	0,0019	0,0073	0,183	0,031	0,0079	10,0	3,10	
5.1	СаМ	0,055	<0,01	0,786	0,030	0,204	0,0012	0,0067	0,187	0,010	0,0049	5,5	1,70	
3.2	І®1.5	0,055	0,015	0,684	0,030	0,208	0,0012	0,0074	0,184	0,010	0,0048	5,1	2,55	0,78
3.3	І®1.5	0,068	0,021	0,913	0,031	0,206	0,0015	0,0081	0,191	0,018	0,0069	5,7	2,85	1,10
5.2	І®1.5	0,049	0,0084	0,974	0,033	0,204	0,0015	0,0071	0,187	0,012	0,0047	4,6	2,30	0,43
4.0	0	0,049	<0,01	0,723	0,028	0,208	0,0023	0,0068	0,185	-	0,0050	-		
4.1	І®9.4	0,047	0,012	0,617	0,026	0,202	0,0017	0,0074	0,190	0,010	0,0027	4,1	2,45	0,74
4.2	І®9.4	0,060	0,0097	0,753	0,030	0,203	0,0020	0,0074	0,189	0,010	0,0035	4,4	2,60	0,59
4.3	І®9.4	0,055	0,011	0,690	0,027	0,205	0,0015	0,0075	0,194	-	0,0032	4,7	2,78	0,74
6.0	0	0,046	<0,01	0,132	0,023	0,210	0,0016	0,0095	0,210	0,010	0,0021	-		

Анализ результатов химического анализа показывает невысокое усвоение кальция, что объясняется невысоким слоем обрабатываемого металла. Из таблицы видно, что в целом содержание алюминия находится в рекомендуемых пределах (0.01-0.05 %). Следует отметить, что на нескольких плавках (3.2, 3.3, 4.1-4.3, 5.1), содержание алюминия находится на нижнем пределе, что до некоторой степени моделирует производственные условия. При этом низкое содержание алюминия может свидетельствовать о повышенной окисленности металла, что может существенно влиять на эффективность работы модификатора, поэтому оценивать эффективность модификатора в условиях крупнолабораторного эксперимента целесообразно по другим признакам, а именно по способности модификатора рафинировать расплав от неметаллических включений. Для оценки влияния состава модификатора на степень усвоения кальция необходимо проводить опытно-промышленные эксперименты с погружением кальцийсодержащих материалов на достаточную глубину.

О степени усвоения кремнийсодержащих модификаторов можно косвенно судить по усвоению кремния. Однако эта оценка носит оценочный характер, из таблицы видно, что степень усвоения кремния за исключением отдельных плавок превышает 70 %, что для лабораторного эксперимента допустимо.

Общее количество неметаллических включений согласно отчету для разных видов модификаторов и каждой плавки представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 - Загрязненность металла по НВ.

№ п/п	Вид модификатора	Количество неметаллических включений , штук на 24 см ²					
		Плавка 1	Плавка 2	Плавка 3	Плавка 4	Плавка 5	среднее
1	СК30	43402	28934	28934	-	-	28934
2	Са металл.	-	16534	28934	16534	-	24801
3	Insteel ®1.5	-	14467	20667	12400	-	22045
4	Insteel ®9.4	8267	24801	12400	-	-	23653
5	Insteel ®3.2	-	-	-	-	14467	14467
6	Insteel®TiN	-	-	-	-	57869	57869

Анализ полученных данных показывает, что при использовании всех видов опытных модификаторов проявляется тенденция к снижению загрязненности по неметаллическим включениям.

При переходе на промышленные технологии с погружением кальция на глубину 3,5-4,0 метра эффективность кальциевой модификаторов должна повыситься с сохранением наметившейся тенденции. При этом, возможно, эффективность кальциевой проволоки может повыситься в большей степени, поскольку благодаря высокому содержанию кальция эта проволока более критична к условиям крупнолабораторного эксперимента (недостаточная глубина столба расплава).

Анализ распределения НВ по крупности показывают, что принципиального различия по размеру образующихся неметаллических включений не наблюдается.

В ходе исследований проведена оценка структуры литого металла.

Результаты представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 - Структура металла

№ п/ п	Вид модификатора	Средняя площадь зерна, мкм ²					
		Плавка 1	Плавка 2	Плавка 3	Плавка 4	Плавка 5	среднее
1	СК30	851	858	1380	-	-	1030
2	Ca металл.	-	1020	1250	1110	-	1127
3	Insteel ®1.5	-	941	1410	812	-	1054
4	Insteel ®9.4	925	843	1000	-	-	926
5	Insteel ®3.2	-	-	-	-	899	899
6	Insteel®TiN	-	-	-	-	956	956

Анализ данных показывает, что в металле, модифицированном модификаторами с РЗМ и TiN, проявляется тенденция к измельчению зерна, что соответствует литературным данным. Следует отметить, что такая тенденция отмечается и в металле, обработанном модификатором со стронцием, что так же отмечалось в ходе других экспериментов [51].

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что применение в ходе крупнолабораторных экспериментов альтернативных видов модификаторов (CaМЕТАЛЛ, INSTEEL®1.5, INSTEEL®9.4) позволило получить более чистый по содержанию НВ металл в сравнении с металлом, обработанным силикокальцием СК30 (в среднем на 16-31 %).

При экстраполяции крупнолабораторного опыта на промышленные условия можно ожидать подтверждения и усиления тенденций поскольку:

- в промышленных условиях время от момента модифицирования до начала разливки металла больше, чем в лабораторных, что позволяет рассчитывать на более полное удаление НВ из расплава.

- в промышленных условиях для рафинирования применяются дополнительные средства (вакуумирование, продувка инертным газом и т.д.), которых в лабораторных условиях нет.

Однако, поскольку условия обработки были одинаковые для всех видов модификаторов, следует рассчитывать, что отмеченные тенденции будут проявляться и в промышленных условиях.

3.3 Исследования влияния формы наполнителя кальциевой проволоки на эффективность обработки

На первом этапе была освоена технология производства проволоки диаметром 11 мм с толщиной стальной оболочки 0,8 мм, содержащей гранулированный металлический кальций. Коэффициент заполнения такой проволоки составлял около 18 %, а содержание кальция достигало 60-65 г на погонный метр. Промышленная эксплуатация показала отсутствие выраженного пироэффекта эффекта при вводе проволоки в расплав стали. Однако относительно низкое содержание активного кальция приводило к повышенному удельному расходу проволоки (рисунок 3.10).



Рисунок 3.10 - производство проволоки с кальцием металлическим гранулированным

Разработана модификация проволоки, призванная интенсифицировать кальциевую обработку. Габаритные размеры этого изделия сохранены.

Принципиальное отличие в наполнителе: применяется стержневой кальций, а не гранулированный материал. Показатель наполнения увеличен до 26%. Масса кальция на один метр длины приведена на рисунке 3.11. Она находится в диапазоне 90-95 граммов.



Рисунок 3.11 - производство проволоки с кальцием металлическим инъекционным

Стержневому наполнителю не свойственны неоднородности гранулированных составов. Опытно-промышленная стадия показала, что кальциевая обработка с таким наполнителем дает более устойчивые итоги. Причина стабильности - постоянная концентрация активного кальция вдоль всей проволочной длины. Результаты усреднены, резких перепадов нет. Кальциевый стержень усиливал пирозэффект: его активность достигала масштабов, близких к рекордным образцам

ведущих производителей проволоки с кальцием, из-за чего выплески металла из ковша не отмечались.

Сравнительный анализ опирался на две выборки. В первой зафиксировали плавки, обработанные гранулированным кальцием; во вторую попали те, что подверглись воздействию кальциевого стержня. Значения приведены в таблицах 3.5 и 3.6. Процедура ставила целью выяснить, насколько эффективна проволочная продукция, получаемая на этом производстве.

Таблица 3.5 Массив плавов обработанных проволокой с кальцием гранулированным.

Номер плавки	Вес металла, т	Содержание Са на УПК, %	Содержание Са на УНРС, %	SI MIN	Марка стали	Расход проволоки от ЭСП, кг	Вес наполнителя в проволоке от ЭСП, г/м	Вес погонного метра проволоки ЭСП, г/м	расход кальция	Усвоение кальция
1	372,6	0,0013	0,0009	0,5	09Г2С	62,9	62	340	11,5	29,2
2	379	0,0015	0,0009	0,5	09Г2С	61,2	62	340	11,2	30,6
3	379	0,0015	0,0009	0,5	09Г2С	60,18	62	340	11,0	31,1
4	379	0,0011	0,0008	0,4	09Г2С	45,56	62	340	8,3	36,5
5	379	0,001	0,0008	0,5	09Г2С	34	62	340	6,2	48,9
6	397,2	0,0013	0,0007	0,5	09Г2С	33,66	62	340	6,1	45,3
7	379	0,0014	0,0009	0,5	09Г2С	40,68	62	339	7,4	45,8
8	379	0,0012	0,0009	0,65	09Г2С	38,985	62	339	7,1	47,8
9	379	0,0011	0,0009	0,5	09Г2С	40,002	62	339	7,3	46,6
10	379	0,001	0,0009	0,5	09Г2С	37,968	62	339	6,9	49,1
11	413	0,0014	0,0008	0,5	09Г2С	38,646	62	339	7,1	46,7
12	405,4	0,0011	0,0007	0,5	09Г2С	38,307	62	339	7,0	40,5
13	360	0,0012	0,0008	0,5	09Г2С	38,646	62	339	7,1	40,7
14	379	0,001	0,0009	0,5	09Г2С	38,307	62	339	7,0	48,7
15	379	0,0009	0,0009	0,5	09Г2С	38,646	62	339	7,1	48,3

В стальной ванне растворимость кальция низкая. Степень его ассимиляции определяют свободный кислород, сера и набор введенных раскислителей. Выплавку стали 09Г2С вели при уровне кремния выше 0,4%, из-за чего создан единый фон для сопоставления работы разных марок кальцийсодержащей проволоки. Такая унификация позволяет корректно оценить усвоение кальция. Итоги сравнительного анализа модификаторов сведены в таблицу 3.7.

Таблица 3.6 Массив плавок обработанных проволокой с наполнителем кальций металлический в виде прутка.

Номер плавки	Вес металла, т	Содержание Са на УПК, %	Содержание Са на УНРС, %	SI MIN	Марка стали	Расход проволоки от ЭСП, кг	Вес наполнителя в проволоке от ЭСП, г/м	Вес погонного метра проволоки ЭСП, г/м	расход кальция	Усвоение кальция
1	372,6	0,0018	0,0012	0,65	09Г2С	22,806	94	362	5,9	75,5
2	358	0,0022	0,0015	0,5	09Г2С	23,488	95	367	6,1	88,3
3	378,8	0,0013	0,001	0,5	09Г2С	23,53	94	362	6,1	62,0
4	361,8	0,0026	0,0014	0,5	09Г2С	23,488	95	367	6,1	83,3
5	361,4	0,0018	0,001	0,5	09Г2С	21,653	95	367	5,6	64,5
6	360,8	0,0023	0,0013	0,5	09Г2С	21,653	95	367	5,6	83,7
7	374,8	0,0019	0,0012	0,5	09Г2С	22,02	95	367	5,7	78,9
8	374,4	0,0016	0,0012	0,5	09Г2С	22,754	95	367	5,9	76,3
9	389	0,0015	0,0012	0,5	09Г2С	23,121	95	367	6,0	78,0
10	368,8	0,0017	0,0013	0,5	09Г2С	23,121	95	367	6,0	80,1
11	373,6	0,0014	0,0009	0,5	09Г2С	22,754	95	367	5,9	57,1
12	352	0,0015	0,0008	0,5	09Г2С	23,121	95	367	6,0	47,1
13	381,6	0,0021	0,0009	0,5	09Г2С	23,121	95	367	6,0	57,4
14	387,6	0,00161	0,0011	0,5	09Г2С	22,912	92	358	5,9	72,4
15	373,6	0,0015	0,0012	0,5	09Г2С	23,27	92	358	6,0	75,0

Таблица 3.7 Сравнение проволоки с гранулированным и стержневым наполнителем при выплавке 09Г2С

Параметры проволоки	ПП Са гранулы	ПП Са стержень
Коэффициент заполнения, %	18	26
Содержание кальция в 1 погонном метре, гр.	60-65	90-95
Усредненный расход кальция на плавку, кг	7,9	5,9
Среднее содержание кальция на УНРС, %	0,00085	0,001146
Усредненный коэффициент усвоения кальция, %	42,4	72,0
Удельный расход проволоки на плавку, кг	43,2	22,9

Полученные показатели ассимиляции кальция привязаны к конкретным производственным условиям, из-за чего переносить их на иные способы обработки рискованно. Универсальной нормы здесь нет. На величину ассимиляции влияют исходная концентрация кальция в расплаве, выбранная технология раскисления, марка модифицируемого сплава и прочие технологические установки.

Авторским сопоставлением табличных данных 3.5, 3.6 и 3.7 установлено превосходство стержневого наполнителя кальциевой проволоки. Средний расход этого компонента (на плавку) сократился с 7,9 до 5,9 кг. Возросла и средняя концентрация Са в расплаве на МНЛЗ - с 0,00085 до 0,00115 процента. Относительный прирост - 29,6 процентных пункта. Усвоение кальция повышено до 72,0 процента (против 42,4).

Расход проволоки на плавку упал с 43,2 до 22,9 кг - почти вдвое. Кальциевый стержень по данным опытов превзошел гранулированный наполнитель. Проволоку с повышенным коэффициентом заполнения и стоит выбирать: эти сведения обосновывают ее предпочтительность.

3.4 Влияние химического состава стали на эффективность усвоения кальция

Работа нацелена на выяснение того, как химсостав сплава влияет на результативность модифицирования кальцием. Для этого проанализирована группа выплавов сталей 08ПС и 08Ю с пониженной концентрацией кремния - в изученных образцах содержание этого элемента не превышало 0,03 %. Обобщенные показатели по аспекту приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 Массив низкокремнистых плавов обработанных проволокой с наполнителем кальций-металлический стержень

Номер плавки	Вес металла, т	Содержание Са на УПК, %	Содержание Са на УНРС, %	SI MIN	Марка стали	Расход проволоки от ЭСП, кг	Вес наполнителя в проволоке от ЭСП, г/м	Вес погонного метра проволоки ЭСП, г/м	расход кальция	Усвоение кальция
1	357,6	0	0,002	0,03	08PS	174,0	95	367	45,0	15,9
2	360,2	0,0012	0,0019	0,03	08PS	232,7	95	367	60,2	11,4
3	374,8	0,0016	0,001	0,03	08PS	132,1	95	367	34,2	11,0
4	362	0,0029	0,0016	0,03	08PS	143,1	95	367	37,1	15,6
5	335,4	0,0032	0,0011	0,03	08PS	126,2	95	367	32,7	11,3
6	368	0,0028	0,0014	0,03	08PS	117,8	95	367	30,5	16,9
7	374,4	0,00065 2	0,0013	0,03	08Ю	212,1	95	367	54,9	8,9
8	362,8	0,0025	0,001	0,03	08Ю	115,6	95	367	29,9	12,1
9	363	0,0026	0,0019	0,03	08PS	154,5	95	367	40,0	17,2
10	353,2	0,0022	0,0016	0,1	08Ю	172,5	95	367	44,7	12,7
11	370,8	0,0031	0,0019	0,03	08Ю	136,0	92	358	35,0	20,2
12	359,2	0,0037	0,0016	0,03	08ПС	191,4	95	364	50,0	11,5
13	351,2	0,0028	0,0015	0,03	08ПС	191,9	95	364	50,1	10,5
14	360	0	0,002	0,03	08PS	397,0	95	364	103, 6	6,9
15	359,2	0	0,0027	0,03	08PS	229,3	95	364	59,8	16,2

Снижение коэффициента ассимиляции кальция по данным таблицы 3.8 существенно. Средний объем ввода 47,2 килограмма на плавку дал усвоение лишь

13,2 процента. Это почти в пять раз ниже значений стали 09Г2С, где отмечен коэффициент 72 процента.

Анализ зафиксировал заметные отклонения показателей усвоения кальция в процессе модифицирования сталей, различающихся химическим составом. Самостоятельным критерием степени раскисленности расплава содержание кремния служить не может. Падение коэффициента ассимиляции кальция при модификации низкокремнистых марок 08ПС и 08Ю - результат совокупности критериев, описывающих состояние жидкой фазы металла до подачи кальция: концентрация растворенного кислорода и серы, особенности этапа раскисления, окисленность и тип шлаковой фазы, метод введения кальция. Этими факторами и обусловлено установленное расхождение.

Металл плавов различается по содержанию кремния, что указывает на неидентичность химсостава и режимов выплавки. Поэтому нет оснований рассматривать эти отклонения как обособленный фактор, детерминирующий усвоение кальция. Производственным экспериментом фиксируется корреляция между химическим составом и результатами кальциевой обработки. Чтобы установить величину вклада степени раскисленности, нужны прямые замеры растворенного кислорода и значений раскислителей перед подачей кальция.

3.5 Промышленные испытания разных видов кальций содержащей проволоки

3.5.1 Результаты испытаний проволоки с наполнителем силикокальций

Предприятие «Энергосистемы Про» отгружало порошковую проволоку (с кальциевым наполнителем) металлургическим заводам РФ с 2018 по 2025 год. В ходе опытно-промышленных испытаний сравнили эффективность проволоки с

разным типом наполнителя и конструкцией - это зафиксировано в техническом заключении No57 от 12.04.2026. Эффективность операции определена через коэффициент ассимиляции кальция: его рассчитывают по изменению концентрации этого элемента в расплаве после выплавки.

Результаты экспериментальной апробации порошковой проволоки приведены в таблице 9 (3.9). Наполнителем выступил состав на основе силикокальция. Проверка осуществлялась в цеховых условиях напрямую.

Таблица 3.9 - Результаты испытаний проволоки с наполнителем силикокальций

Предприятие	Наполнитель	Коэффициент заполнения, %	Опытная проволока, %
АО «ЕВРАЗ НТМК»	СК30	58,5	6,39
ПАО «ММК»	СК30	59,3	9,9
АО «ВМЗ»	СК40	56,5	14,95

При анализе эмпирических материалов выявили значительную вариативность усвоения кальция при обработке расплава катанкой с наполнителями СК30 и СК40. Расхождения в данных выходят за рамки межзаводских отличий. Обнаружена нестабильность результатов внутри опытных серий, заметная даже в пределах одной производственной площадки.

На территории площадки АО «ЕВРАЗ НТМК» зафиксирован существенный разрыв показателей. Ассимиляция кальция катанкой, подвергшейся тестированию, достигла 6,39 процента. Иной результат наблюдался на мощностях ПАО «ММК»: с тем же наполнителем марки СК30 коэффициент поглощения кальция тестируемой проволокой вырос с 7,2 до 9,9 процента.

Анализ тестов калиброванной проволоки с наполнителем СК40 выполнен на площадке АО «ВМЗ». Усвоение кальция для серийного образца - 16,4%, для экспериментального - 14,95%. Такие цифры типичны для силикокальциевых смесей. Стабильный режим ковшевой обработки подтвердил: принципиально достижимо усвоение на уровне 15-16%.

Абсорбция кальция зависит не от свойств порошковой проволоки, а от технологических параметров: химии расплава, содержания кислорода и серы, состояния шлаковой фазы, требуемой степени вскрытия материала. Влияют

циркуляция стали в ковше и объем вводимого реагента. Сравнение цифровых массивов с разных заводов без учета этих отличий дает неверные выводы.

Полученные результаты подтверждают известное положение о том, что проволока с наполнителем на основе силикокальция характеризуется относительно невысоким и существенно изменяющимся коэффициентом усвоения кальция. Это обусловлено тем, что кальций в составе сплава находится в связанном состоянии с кремнием и лишь часть его переходит в металл в активной форме, способной участвовать в процессах модифицирования неметаллических включений. Дополнительные потери кальция происходят вследствие его взаимодействия с кислородом, серой и компонентами шлаковой фазы.

Таким образом, результаты промышленных испытаний показывают, что для проволоки с наполнителем СК30 и СК40 характерен широкий диапазон коэффициентов усвоения кальция, величина которого в значительной степени определяется условиями применения материала на конкретном металлургическом предприятии.

3.5.2 Результаты испытаний проволоки с наполнителем на основе металлического кальция

Для оценки влияния типа кальцийсодержащего наполнителя на эффективность обработки стали были проанализированы результаты промышленных испытаний порошковой проволоки с наполнителем на основе металлического кальция, техническое заключение №57 от 12.04.2026 (приложение 1).

Сравнение с силикокальциевыми составами, где кальций связан в соединения, показывает, что чистый металл куда активнее. Эта разница и позволяет добиться лучшего усвоения.

Результаты промышленных испытаний представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 - Результаты испытаний проволоки с наполнителем «Кальций металлический»

Предприятие	Коэффициент заполнения, %	Штатная проволока, %	Опытная проволока, %
ПАО «Северсталь»	26	>50	72
ПАО «ММК»	27–32	8,83	11,53
АО «ВМЗ»	20–25,3	15,45	15,31

Сравниваемые проволоки - наполненная силикокальцием и экспериментальная: для второй зафиксирован куда более широкий интервал колебаний результата, из-за чего разброс по ассимиляции кальция становится значительным. Максимум достигнут на площадке ПАО «Северсталь», где степень усвоения кальция преодолела пятидесятипроцентный рубеж, а при подаче экспериментальной проволоки достигла отметки в 72%. На предприятии ПАО «ММК» выявлено варьирование показателя в границах от 8,83 до 11,53%.

В зависимости от специфики производственного цикла и разницы в целях обработки зафиксирована вариация. Она не указывает на нестабильность абсорбции кальция. Результаты углубленного исследования демонстрируют: наблюдаемый разброс продиктован не колебаниями химического процесса, а исключительно технологическими регламентами, принятыми на отдельных заводах, и дифференциацией показателей, закладываемых в режимы кальциевой обработки.

Степень усвоения кальция контролируется массой гетерогенных причин. Итог процесса зависит от типа вводимой порошковой проволоки и нюансов ее наполнителя, общей массы жидкости в ковше, начальной активности кислорода и присутствия серы в металле до вмешательства, специфики состава плавимой марки стали, количества влитого в расплав кальция, особенностей смешивания, качества шлака и его окисленности. Добавляется и время от подачи проволоки до извлечения пробы. Факторов множество.

Значение показателя объемов потребления кальция неоспоримо: в ходе стальной обработки введенный кальций вступает в реакции с растворенным

кислородом, серой и неметаллическими включениями, а его фиксируемый остаток обнаруживается в металле. Этой концентрацией оперируют при расчете коэффициента усвоения. При наращивании подачи кальция абсолютное поглощение вещества растет. Но расчетный коэффициент усвоения падает. Причина - рост доли кальция, ушедшей на очистительные механизмы.

Для ассортимента выпускаемых изделий типична выраженная неоднородность. Кальций вводят в расплав с двумя разными целями. Для одних марок стали главная операция - модификация формы неметаллических включений с одновременной стабилизацией разливки. В альтернативных ситуациях вся процедура нацелена на достижение строго заданного, документально зафиксированного содержания этого элемента в сплаве. Необходимость принципиально разных технологических схем вызвана расхождением поставленных задач. Сопровождающие это обстоятельство перепады значений коэффициента усвоения неизбежны.

Природа зафиксированного расхождения в абсолютных величинах, подкрепленная данными всей серии экспериментальных замеров, указывает на преимущество металлического кальция перед наполнителями силикокальциевой группы. Причина - в двух обстоятельствах. Не нужно разрушать интерметаллиды, которые образуются в системе «кальций - кремний» до начала реакции. К тому же массовая доля активного металла, способного напрямую вступать в процессы модифицирования неметаллических фаз, у металлического кальция оказывается выше.

Результаты согласуются с данными из других публикаций. В этих работах установлено: пруток с наполнителем из металлического кальция дает более высокие и устойчивые значения его концентрации в расплаве после рафинирования, чем пруток на базе силикокальция. Подобный эффект увязывается с повышенной химической активностью чистого кальция и сопутствующим снижением безвозвратных потерь на стадиях, предшествовавших его переходу в жидкий металл.

Применение подтверждено: более высокие показатели рафинирования стали достигаются за счет использования кальцийсодержащей порошковой проволоки, что установлено по итогам производственных экспериментов. Степень извлечения, как демонстрируют результаты, обусловлена не только составом сердечника, но и всей совокупностью параметров технологического цикла, характерных для конкретного металлургического предприятия.

3.5.3 Сравнительный анализ результатов промышленных испытаний кальцийсодержащих проволок

Сопоставление результатов промышленных испытаний проволок с различными кальцийсодержащими наполнителями показывает, что эффективность кальциевой обработки определяется не только химическим составом наполнителя, но и условиями его ввода в жидкий металл, конструкцией порошковой проволоки, глубиной раскрытия наполнителя, а также технологическими параметрами ковшевой обработки.

По итогам испытаний проволоки с силикокальциевыми и металлокальциевыми наполнителями выявлено следующее. В большинстве экспериментов металлический кальций демонстрирует более высокий коэффициент ассимиляции. Это связывают с растворением элемента в чистом виде, без предварительной деструкции силицидных фаз, которая нужна для начала модификации. Высокая химическая активность металлического кальция ужесточает требования по глубине введения и механизму растворения проволоки в жидком металле.

Изысканиями подтверждено, что ассимиляция кальция варьируется в чрезвычайно обширном диапазоне значений даже при идентичном исходном реагенте - подобные флуктуации наблюдаются на одном и том же носителе. На ряде

металлургических заводов для обработки использовалась проволока с металлическим кальцием, однако фиксируемые показатели его усвоения составляли промежуток от 8-12% до величин, превышающих 70%. Такой разброс детерминирован отличиями в технологическом регламенте обработки стали, исходной концентрацией кислорода, серы и оксидов алюминия в расплаве до начала обработки, объемом кальция, вводимого на каждую отдельную плавку, массой жидкого металла в ковше, а также конструктивными особенностями оснащения.

Отражает ли абсолютная величина коэффициента усвоения эффективность обработки исчерпывающе? Анализ производственных данных опровергает это предположение. Базовая задача применения кальция - не наращивание его остаточного содержания в стали, а гарантированная корректировка неметаллических включений при устойчивой разливке. Значительная доля подаваемого кальция реагирует с кислородом, серой и оксидными включениями, не добавляя к итоговой концентрации этого элемента в металле; именно этим достигается требуемый металлургический эффект.

Меньший радиус и сильная локализация 3d-орбиталей ионов d-металлов продуцируют поля, разнообразные по поражаемому эффекту. Расщепление, пропорциональное параметрам комплекса, находится на верхнем уровне численных значений. Эта величина достигается для комплексов с пяти- и шестичленными циклами. Данный вывод - основной по итогам анализа расчетов спектров ЭПР и электронных спектров поглощения исследуемых систем.

Модификацией конструктивных параметров порошковой проволоки интенсификация процессов обработки кальцием не исчерпывается - создание кальцийсодержащих композиций сочетает высокую термостойкость с химической активностью этого элемента, из-за чего сплавы системы Ca-Si с увеличенной массовой долей кальция и регламентированным фазовым составом оцениваются как перспективные. Выделение кальция в такой структуре равномернее; потери на выгорание снижаются.

Результативность обработки кальцием складывается из нескольких взаимосвязанных параметров: характеристик наполнителя, специфики растворения

порошковой проволоки и режимов металлургического цикла. Закономерности этих процессов легли в основу сплава СК60. Четвертая глава диссертации посвящена исследованию свойств этого сплава.

Выводы по главе 3

1 Проведены экспериментальные и промышленные исследования кальцийсодержащих порошковых проволок с наполнителями на основе металлического кальция, феррокальция и силикокальция. Установлено, что эффективность кальциевой обработки определяется не только химическим составом наполнителя, но и условиями его растворения в жидкой стали, конструкцией порошковой проволоки и режимами ввода материала в расплав.

2 Физическое моделирование позволило установить влияние скорости прогрева оболочки, ее толщины и свойств кальцийсодержащего наполнителя на характер растворения порошковой проволоки. Недостаточная глубина раскрытия приводит к интенсивному испарению кальция, развитию пироэффекта и снижению коэффициента его усвоения.

3 Наиболее высокой химической активностью обладает металлический кальций, что обеспечивает эффективное усвоение кальция жидкой сталью. Одновременно высокая летучесть металла требует обеспечения достаточного ферростатического давления и выбора рациональных конструктивных параметров порошковой проволоки.

4 Увеличение толщины металлической оболочки смещает зону раскрытия проволоки в более глубокие слои расплава, снижая интенсивность испарения кальция и вероятность возникновения пирометаллургических эффектов. При этом чрезмерное увеличение толщины оболочки уменьшает коэффициент

заполнения проволоки и снижает содержание активного кальция в единице ее длины.

5 Установлено, что химический состав стали оказывает существенное влияние на эффективность кальциевой обработки. На примере промышленных плавов показано существенное различие коэффициента усвоения кальция при обработке сталей различного состава. При этом содержание кремния не рассматривается как самостоятельный показатель степени раскисленности металла; выявленные различия следует связывать с совокупным влиянием химического состава и технологических условий проведения обработки.

6 Промышленные испытания подтвердили, что степень усвоения кальция определяется совокупностью технологических факторов, включая содержание кислорода и серы в металле, конструкцию порошковой проволоки, глубину ее раскрытия и свойства кальцийсодержащего наполнителя. Наиболее высокие показатели достигаются при контролируемом высвобождении кальция в глубинных слоях расплава.

7 Выполненные исследования показали, что существующие кальцийсодержащие материалы не обеспечивают одновременно высокую химическую активность кальция и его достаточную термическую устойчивость при ковшевой обработке стали. Основными причинами потерь кальция остаются его испарение и развитие пирометаллургических эффектов в процессе растворения порошковой проволоки.

8 Полученные результаты позволили сформулировать требования к новому кальцийсодержащему материалу, обеспечивающему снижение потерь кальция при вводе в расплав, уменьшение интенсивности пирометаллургических эффектов и повышение стабильности обработки стали. Решению этой задачи посвящена четвертая глава, в которой представлены разработка и исследование нового сплава СК60.

4 Разработка получения силикокальция с высоким содержанием кальция

Несмотря на высокую эффективность обработки, использование проволоки с металлическим кальцием возможно не на всех металлургических агрегатах. В промышленных условиях интенсивность пирометаллургических эффектов определяется глубиной ввода проволоки, скоростью подачи, гидродинамическими условиями в ковше и конструкцией оборудования. В ряде случаев применение монолитного кальция сопровождается нестабильным характером обработки металла и повышенным риском выбросов расплава, вследствие чего предприятия вынуждены использовать традиционные проволоки типа СК30.

В связи с этим важнейшее значение приобретает разработка кальцийсодержащих материалов, сочетающих повышенное содержание кальция с более стабильным характером поведения при высокотемпературном воздействии. Одним из направлений решения данной задачи является изменение фазового состава системы Ca-Si за счет формирования термически устойчивых соединений кальция и кремния.

Согласно диаграмме состояния системы Ca-Si, в области содержания около 60 % Ca и 40 % Si происходит формирование моносилицида кальция CaSi, характеризующегося значительно более высокой температурой плавления по сравнению с металлическим кальцием. Образование данной фазы способствует снижению активности свободного кальция и уменьшению интенсивности его преждевременного испарения при нагреве.

Проведенный анализ современного состояния производства кремния и переработки техногенного кремнийсодержащего сырья показал, что существующие направления использования микрокремнезема преимущественно ориентированы на строительную промышленность и не обеспечивают полного раскрытия потенциала данного материала как ценного компонента металлургического сырья.

Анализ особенностей кальциевой обработки стали показал, что существующие кальцийсодержащие материалы обладают рядом существенных недостатков, связанных с высокой химической активностью кальция и его интенсивным испарением при температурах ковшевой обработки стали. Наиболее распространенные материалы системы Ca-Si типа СК30 имеют нестабильную степень усвоения, кроме того, требуется большой расход СК30 для обеспечения необходимого модификационного эффекта.

Установлено, что эффективность усвоения кальция определяется не только химическим составом используемого материала, но и условиями растворения порошковой проволоки в жидком металле. Существенное влияние на характер высвобождения кальция оказывают толщина металлической оболочки, линейное содержание наполнителя и ферростатическое давление жидкого металла. При этом механизмы совместного влияния данных факторов на процессы растворения проволоки и формирования парогазовой фазы в настоящее время изучены недостаточно полно.

Показано, что изменение соотношения компонентов системы Ca-Si с переходом к области образования моносилицида кальция CaSi способствует повышению температуры плавления сплава и снижению интенсивности преждевременного испарения кальция при нагреве. В связи с этим перспективным направлением является разработка кальцийсодержащего сплава системы Ca-Si с повышенным содержанием кальция и формированием фазы моносилицида кальция CaSi, обеспечивающего повышение термической стабильности материала и снижение интенсивности преждевременного испарения кальция.

Анализ существующих способов получения кальцийсодержащих материалов показал перспективность применения методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Использование СВС-технологии обеспечивает возможность вовлечения техногенного кремнийсодержащего сырья в процессы получения кальцийсодержащих материалов и позволяет регулировать состав и свойства конечного продукта.

Таким образом, повышение эффективности кальциевой обработки стали требует разработки новых кальцийсодержащих материалов и совершенствования технологии их применения. В связи с этим актуальной научно-технической задачей является создание кальцийкремниевых сплавов с повышенным содержанием кальция на основе техногенного кремнийсодержащего сырья, а также исследование процессов растворения кальцийсодержащей порошковой проволоки с учетом ее конструктивных параметров и влияния ферростатического давления жидкого металла.

4.1 Особенности системы Ca-Si и обоснование разработки нового сплава

Фазовое равновесие в системе Ca-Si - базис для ряда современных кальцийсодержащих материалов при внепечной обработке расплавов. Меняя доли кремния и кальция в лигатуре, получают силициды и интерметаллиды разной структуры. Эти фазы критичны для переходов между состояниями. К их ведению относят механизм термического извлечения кальция и общий показатель жаростойкости сплава (рисунок 4.1).

Температура плавления чистого кальция - 842 °С по фазовой диаграмме. Этот элемент химически активен при введении в жидкую сталь. Упругость его паров стремительно растет. После разрушения оболочки порошковой проволоки часть кальция переходит в газ, из-за чего ассимиляция кальция падает и возникают пирометаллургические явления - параметры преобразования при этом нелинейны.

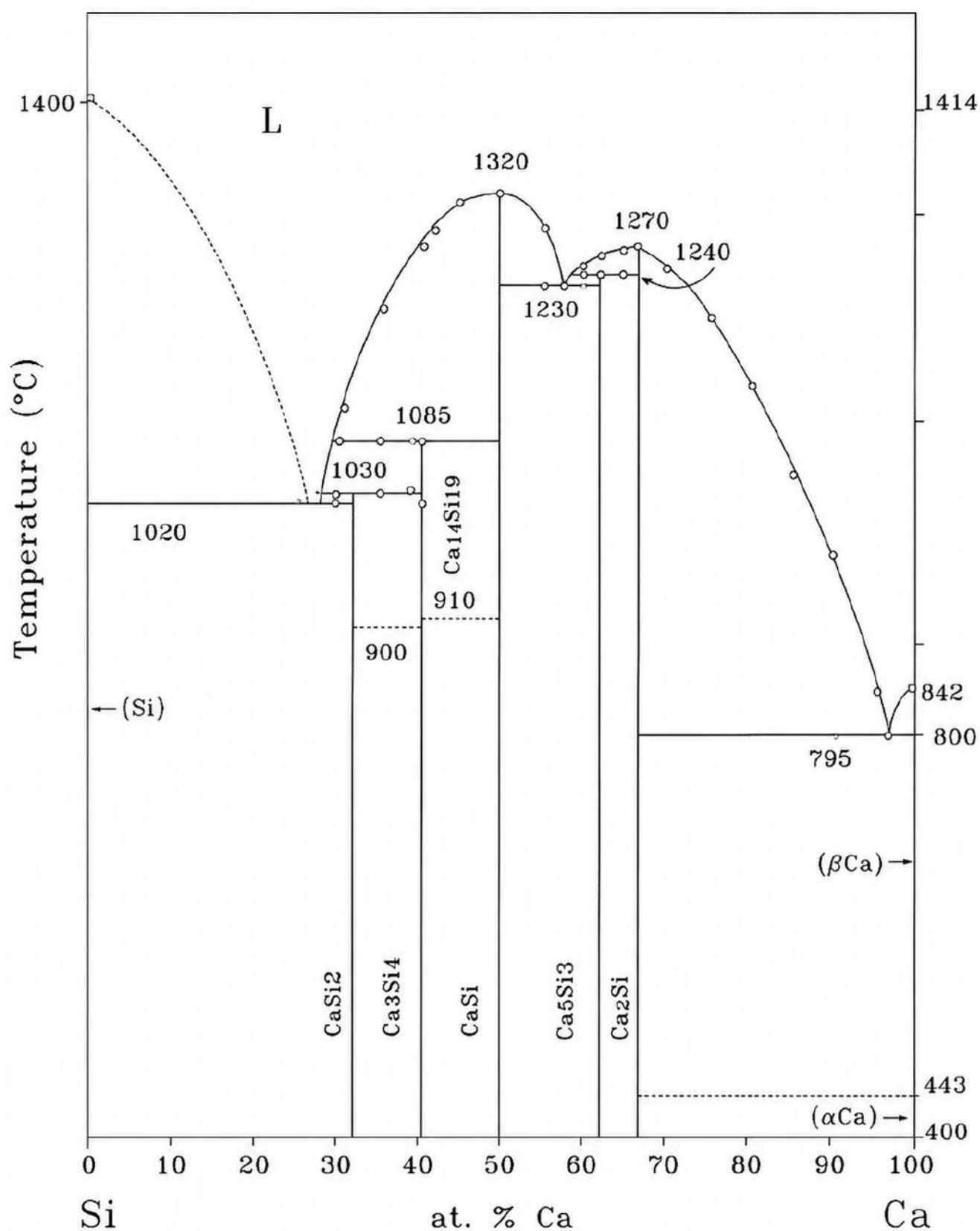


Рисунок 4.1 - Диаграмма состояния системы Ca-Si.

В сфере производства эксплуатируют сплавы СК30 с содержанием кальция около тридцати процентов. Диаграмма фазовых равновесий системы «кальций-

кремний» показывает локализацию температурного интервала плавления этих соединений в диапазоне 1030-1050 °С. Он узок. Приемлемый уровень свойств этих материалов не исключает нестабильности усвоения кальция при рафинировании стали. Она возникает из-за улетучивания значительной доли кальция после разрушения оболочки порошковой проволоки. Фазовые переходы в интервале 1030-1050 °С обуславливают специфику плавления и взаимодействия компонентов с расплавом. Анализ эксплуатации сплавов СК30 с тридцатипроцентным содержанием кальция подтверждает эту взаимосвязь.

В системе Ca-Si при содержании кальция 55-65 процентов образуется моносилицид кальция (CaSi) с температурой плавления около 1300 °С. Этот показатель выше температур плавления чистого Ca и стандартных сплавов СК30, из-за чего фаза CaSi обладает более высокой термической стойкостью. Температурный порог близок к 1300 °С. Это превосходство диктует специфику термического поведения.

Мгновенная активация, свойственная ионизированной форме кальция после разрушения оболочки порошковой проволоки, для его моносилицида нехарактерна. Высвобождение кальция идет последовательно, по мере прогрева сплава и его взаимодействия с жидкой сталью. Замедление перехода элемента в газовую фазу снижает вероятность крупного газопарового пузыря. Это создает более благоприятные условия для усвоения кальция расплавом.

Увеличение концентрации кальция до уровня, зафиксированного в композиции СК60, наращивает массовую долю активного компонента, нормированную на единицу массы образца. Повышенное содержание этого элемента и возросшая термостойкость в сопоставлении с референсным составом СК30 реализуются именно таким путем.

Конструктивные параметры порошковой проволоки заметно влияют на эффективность обработки. Наполнитель с повышенной термостойкостью в паре с оптимальной толщиной оболочки заставляет кальций выделяться при плавлении равномернее и стабильнее, из-за чего падает риск активных пирометаллургических процессов.

При производстве технического кремния на предприятии неизбежно образуются и скапливаются материалы, его содержащие. В рассматриваемом способе допускается использовать такие кремнийсодержащие отходы как компонент шихты: отходы вовлекаются во вторичный оборот, потребность в первичном сырье падает - так решается задача рационального ресурсопотребления. Это дополнительное преимущество.

Практическое применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза при выплавке сплава рождает соединения кальция прямо в матрице исходной шихты. Энергопотребление ничтожно мало, а стремительность реакций гарантирует гомогенность распределения фаз. Это соотношение предопределяет перспективность метода для получения кальций-кремниевых композиций с увеличенной долей кальция.

В системе Ca-Si применительно к сплаву СК60 фиксируют одновременное содержание значительного количества кальция и образование высокотемпературной стабильной фазы CaSi. Убыль кальция из-за его улетучивания уменьшается. Эффективность усвоения этого элемента расплавленной сталью растет, а вероятность возникновения пирометаллургических явлений понижается благодаря этой комбинации свойств.

4.2 Исследование термических свойств СК60 и СК74

Исследование тепловых свойств СК60 провели по методике из второй главы. Применяли дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный термогравиметрический анализ (ДТГ). Образцы грели на воздухе в изотермическом режиме. По экспериментальным данным оценили динамику массы и специфику экзо- и

эндотермических явлений при росте температуры, что позволило выявить температурные диапазоны с наибольшей интенсивностью реакций.

На рисунках 4.2-4.4 собраны результаты анализа сплава СК60. Исследование выполнено методами TG, DSC и DTG. Кривые фиксируют термические превращения, протекающие при изменении температуры.

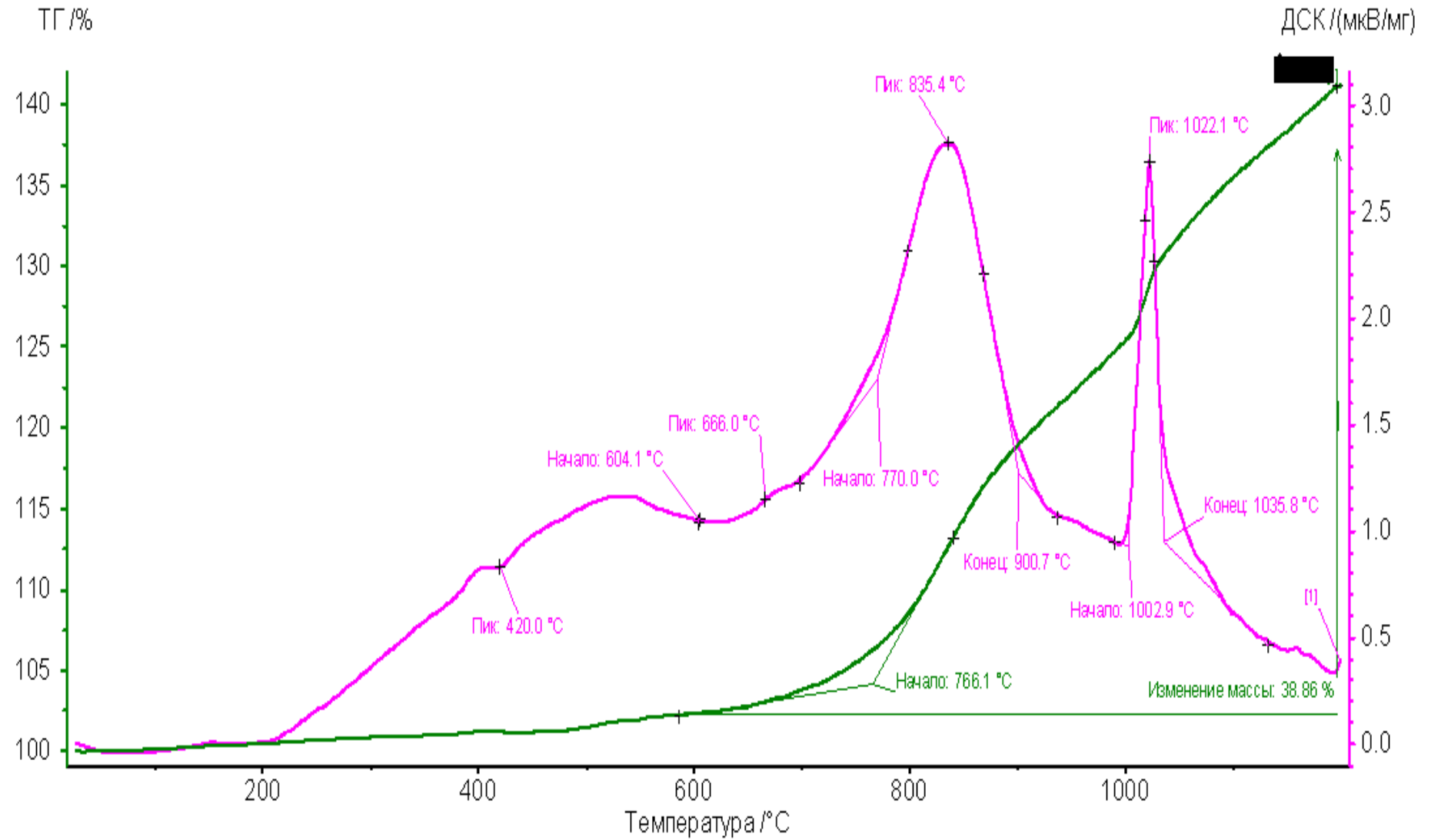


Рисунок 4.2 - Термограмма нагрева сплава СК60.

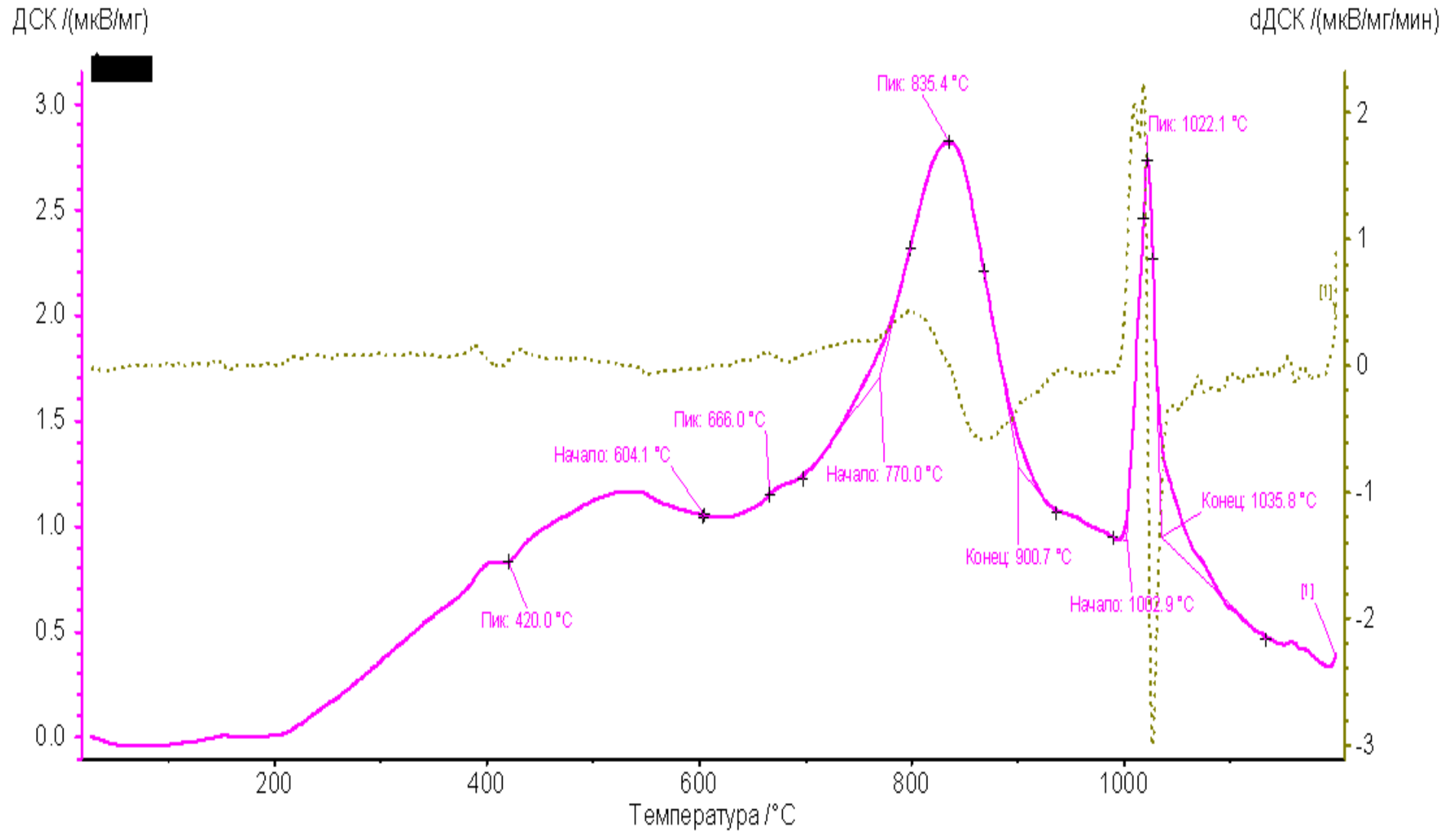


Рисунок 4.3 - Результаты ДСК-анализа сплава СК60.

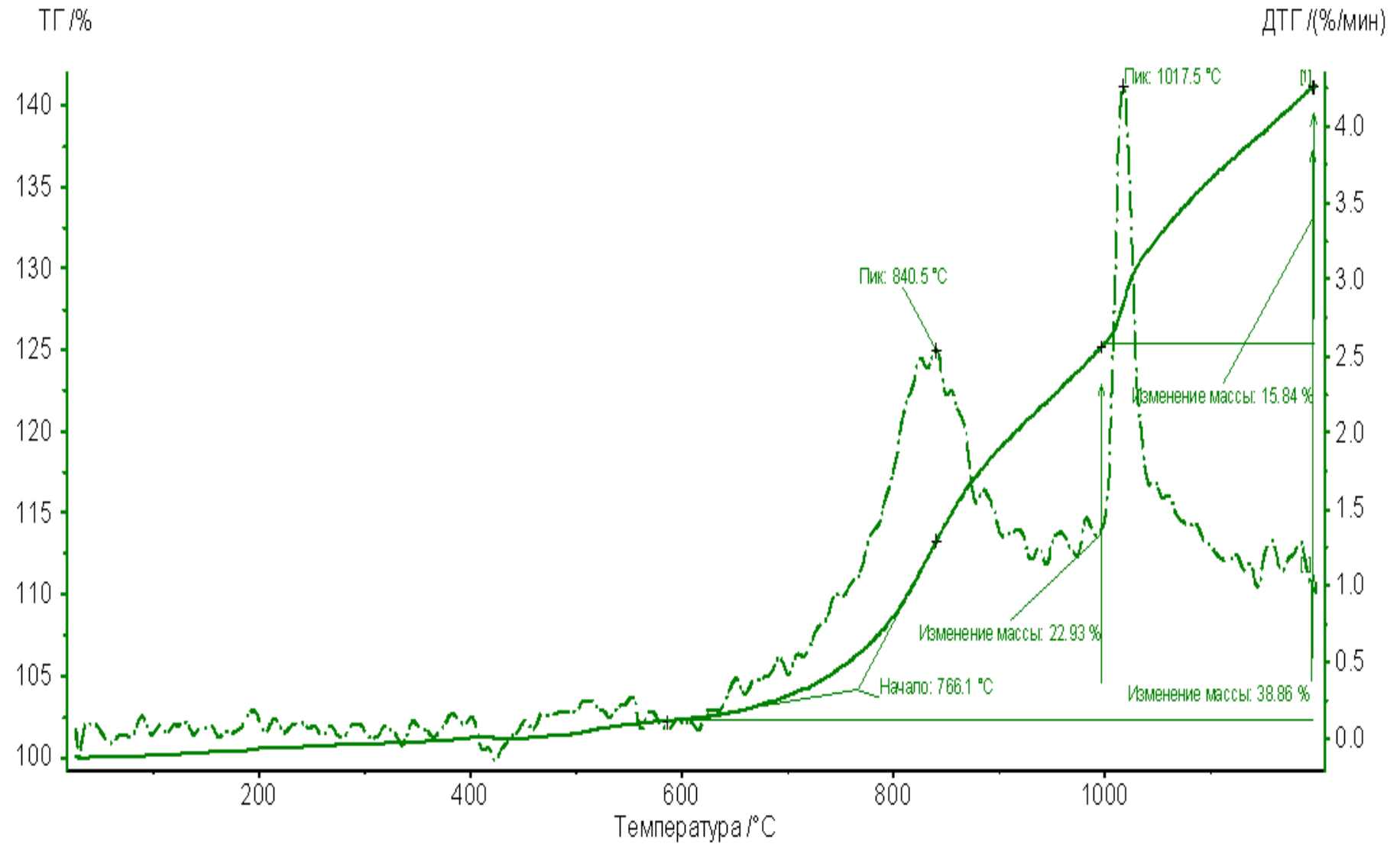


Рисунок 4.4 - Дифференциальные термогравиметрические кривые сплава СК60.

Термогравиметрия сплава СК60 показала, что нагрузочная масса растет. Прирост составил 38,86 %. Убыль маловероятна. Нагревание в воздушной среде запустило цепочку реакций, из-за чего итоговая цифра сложилась из сопряженного молекулярного взаимодействия кальцийсодержащих включений с газами в воздухе.

До 400 °С масса пробы стабильна. При 420 °С на кривой ДСК возникает обособленный пик, но термогравиметрия потери веса не показывает. Это независимый термический эффект, не коррелирующий с интенсивными превращениями при более высоких температурах.

На DSC-кривой образца СК60 начальная точка основного теплового сигнала лежит близ 604,1 °С. Пик приходится на 835,4 °С. Процесс затухает около 900,7 °С. Наиболее активный прирост массы, судя по TG-кривой, смещен в область более высоких температур - стартовая граница отчетливого участка роста определена как 766,1 °С. Температурные параметры теплового сигнала и массовых изменений не совпадают, что указывает на многостадийность и неоднородность превращений при нагреве.

Сплав СК60 при нагреве до 830-850 °С входит в режим наибольшей интенсивности процессов. Корреляция с пиком основного теплового эффекта на DSC-кривой приходится на точку 840,5 °С. На DTG-кривой в этом интервале зафиксирована максимальная скорость потери массы.

Повторный нагрев выявил тепловой сигнал в высокотемпературной области на DSC-термограмме. Его инициация устанавливается около 1002,9 °С, пик приходится на 1022,1 °С, завершение - на 1035,8 °С. По кривой DTG наивысшая скорость потери массы достигается у отметки 1017,5 °С. Тепловой эффект здесь сопряжен с колебаниями темпа убыли массы.

Для СК60 выделены температурные зоны термических превращений. Основной тепловой эффект лежит в интервале от 604,1 до 900,7°С; его пик приходится на 835,4°С. Второстепенный сигнал зафиксирован при 1002,9-1035,8°С с максимумом на 1022,1°С.

Сравнение термического поведения сплава СК60 с референтной композицией СК30 из второго раздела продиктовано стремлением к точной интерпретации

измерений. Для СК30 регистрировался диапазон 823,9-905,2 °С, где обнаружен основной пик. Его максимум пришелся на 855,7 °С, процесс сопровождается потерей массы в 13,62 %. Выше, на отметках 1019,1 и 1060,3 °С, зафиксированы сопутствующие тепловые сигналы.

За сдвиг экстремума тепловыделения для образца СК60 в зону меньших температур (835,4 °С) - по сравнению с 855,7 °С у СК30 - фиксируется иная динамика массы. Вместо ожидаемого убылиния массы за счет отхода легкоокисных компонентов выявлен прирост в 38,86 процента. Оценка термостойкости СК60 требует учесть не только локацию DSC-пиков, но и профиль TG-кривой, включая полный перечень отмеченных термических реакций.

Перечень показателей для сравнения СК30 и СК60 приведен в таблице 4.1.

Таблица 4.1 - Сравнение характеристик сплавов СК30 и СК60

Показатель	СК30	СК60
Массовая доля кальция, %	28–32	58–62
Массовая доля кремния, %	55–65	35–45
Температура начала интенсивного окисления	1030	1300
Преобладающая фаза	CaSi ₂	CaSi
Интенсивность тепловых эффектов при нагреве	Умеренная	Умеренная
Требования к глубине ввода проволоки	Стандартные	Стандартные
Стоимость 1 т порошковой проволоки	Ниже	Выше
Содержание кальция в 1 т проволоки, кг	~174	~288
Условная стоимость 1 т чистого кальция	Выше	Ниже
Технологическая эффективность обработки	Средняя	Повышенная

Таблица 4.1 показывает два фактора, отличающих состав СК60 от промышленного аналога СК30. Первый фактор - повышенное содержание кальция, второй - смена доминирующей силицидной фазы. В СК60 концентрация кальция фиксируется на уровне 58-62 процентов при доминировании фазы CaSi . У СК30 содержание кальция составляет от 28 до 32 процентов, а основная силицидная составляющая представлена CaSi_2 . Применение СК60 увеличивает объем кальция, поступающего в стальной расплав с единицы массы порошковой проволоки. Расчетное значение введения достигает 288 килограммов на тонну проволоки, для СК30 этот показатель равен приблизительно 174 килограммам на тонну.

Подобранная композиция СК74 заслуживает внимания: перспективы изучения богатых кальцием кальциево-кремниевых систем обоснованы данными термического анализа и сведениями о составе лигатур. Именно этому сплаву, где содержание Са выходит на более высокий уровень, приписывается особая научная ценность. Поведение материала при нагреве показывает, как вариации соотношения Ca-Si влияют на локализацию и природу тепловых сигналов, что и дает ключ к механизмам.

Для СК74 концентрация кальция выше, чем в СК60. Этот образец взят для изучения влияния элемента на термические процессы в системе «кальций-кремний». Благодаря этому удастся зафиксировать сдвиг температур эндо- и экзотермических реакций. Параметры массопереноса испытываемого образца при нагреве устанавливаются.

Для сплава СК74 на рисунках 4.5-4.7 зафиксированы результаты термогравиметрии (TG), дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) и дифференциальной термогравиметрии (DTG). Мы проанализировали эти три метода.

Потеря массы на старте минимальна. Подойдя к температуре около 423,2 °С, образец СК74 демонстрирует убыль веса порядка 1,60 %. Этот сегмент кривой сопровождается пиком на дифференциальной термограмме.

Дальнейший рост температуры перестраивает характер изменения массы качественно: с отметки 631,8 °С начинается устойчивый прирост образца,

достигающий впоследствии 33,90 процента, что позволяет говорить о преобладающем увеличении массы для материала СК74 (аналогично образцу СК60). Однако на начальной стадии термообработки выявляется непродолжительный участок снижения.

На 655,8 °С термограмма DSC образца СК74 фиксирует начало теплового сигнала с пиком в 712,3 °С. Дальнейший нагрев запускает основной термический отклик при 791,3 °С, максимальная интенсивность которого приходится на 870,1 °С. Процесс завершается около 996,6 °С.

У образца СК74 основной термический пик фиксируется в более широком температурном диапазоне, чем у СК60, его максимум достигает 870,1 °С. Пиковое значение образца СК60 составляет 835,4 °С. Разница - примерно 35 °С.

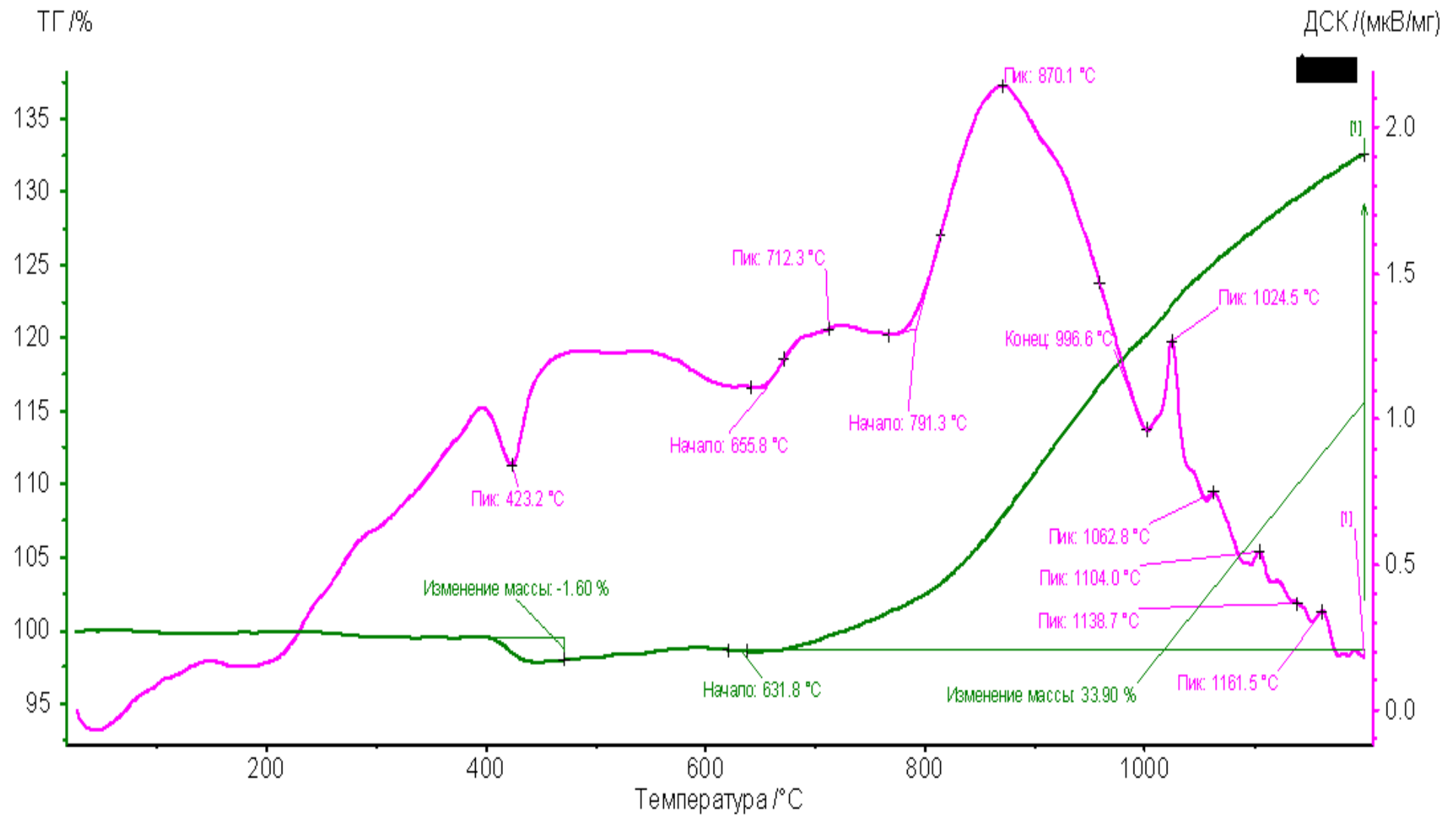


Рисунок 4.5 - Термограмма нагрева сплава СК74

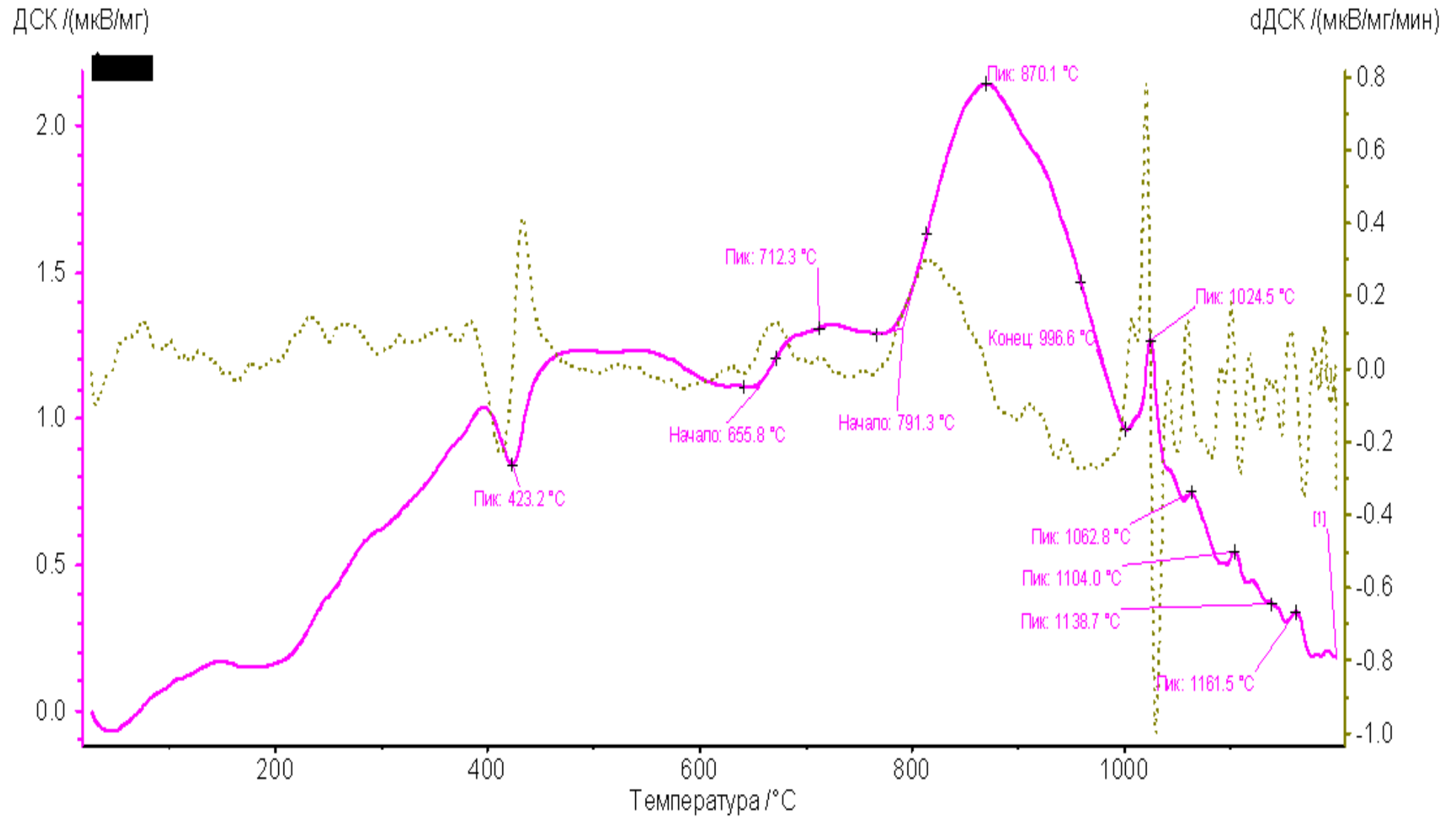


Рисунок 4.6 - Кривые DSC и dDSC сплава CK74

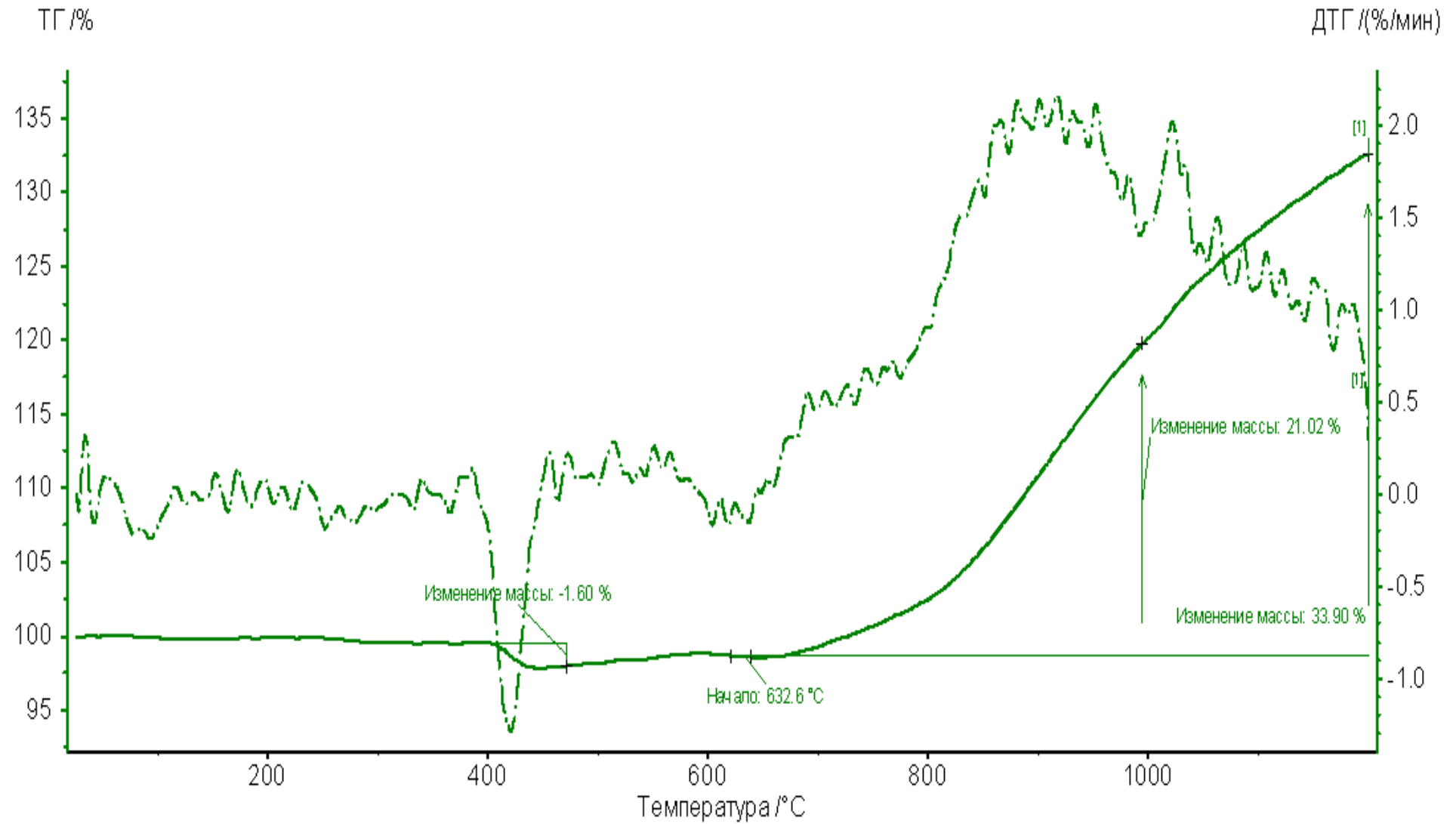


Рисунок 4.7 - Кривые TG и DTG сплава SK74

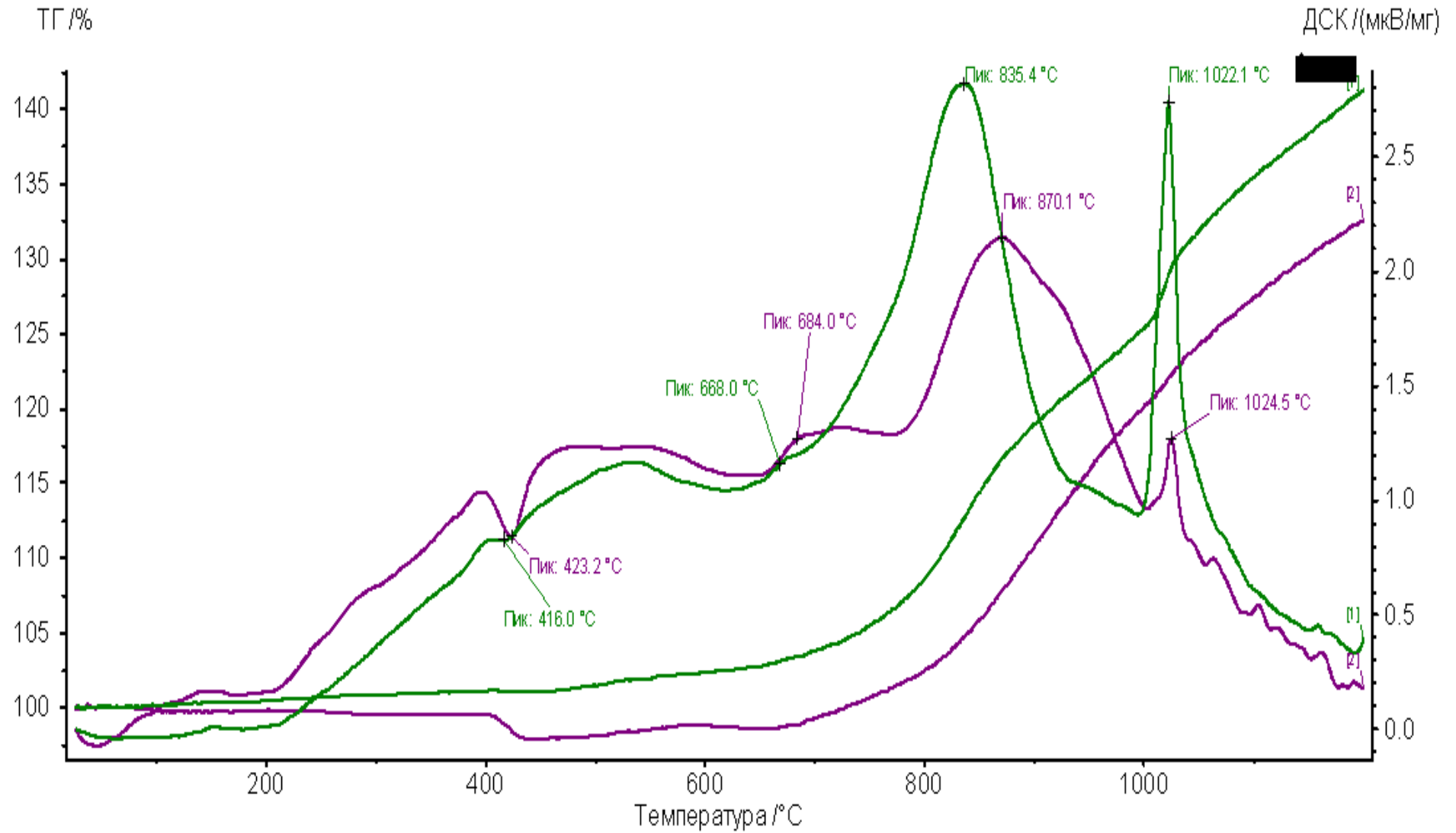


Рисунок 4.8 - Сравнительные DSC-кривые сплавов SK60 и SK74

В зоне высоких температур DSC-кривой у состава СК74 характер тепловых процессов неоднозначен. Регистрируется последовательность максимумов при 1024,5; 1062,8; 1104,0; 1138,7 и 1161,5 °С. Для СК60 картина иная: в аналогичном участке шкалы детектируется единичный, ясно выраженный пик при 1022,1 °С. Тепловые сигналы образца СК74, в отличие от СК60, распределены в существенно более расширенной области.

Дальнейшее увеличение доли кальция сдвигает основной экзотермический сигнал в область более высоких температур. Явный сдвиг зафиксирован с 835,4 °С до 870,1 °С. При переходе от марки СК60 к составу СК74 характер термического отклика меняется: на кривой DSC появляется серия событий в высокотемпературной зоне, достигающая 1161,5 °С.

Совмещенные DSC-зависимости двух композиций представлены на рисунке 4.8, что позволяет напрямую сопоставить их тепловые характеристики.

При изучении термограмм сплавов СК60 и СК74 пик основного термического события у СК74 смещен в область более высоких температур. Для СК74 он зафиксирован при 870,1 °С, для СК60 - при 835,4 °С. Амплитуда эффекта у СК74 ниже. Расхождение вызвано сменой механизма термических реакций из-за повышенного содержания кальция в составе сплава.

Указанные отличия заметнее всего в высокотемпературной части: после главного превращения у состава СК60 обнаруживается отчетливый сигнал второго порядка, его пик регистрируется при 1022,1 °С. У образца СК74 термические отклики рассредоточены на диапазоне от 1024,5 до 1161,5 °С. Рост содержания кальция порождает не перемещение единичного эффекта, а трансформацию самого принципа темпоральности переходов через нарастание их многоступенчатости. Иной характер поведения очевиден.

Термогравиметрические кривые не выявили детерминированной связи между концентрацией кальция и суммарным изменением массы. У образца СК60 прирост массы составил 38,86%, у СК74 - 33,90% при исходной потере массы в 1,60%. Влияние состава сплава на термические характеристики точнее оценивать в

интегральной форме, через анализ пиков DSC и DTG, их температурных интервалов и характера изменения массы.

При замещении лигатуры СК60 сплавом СК74 пик основного термического отклика сдвигается на 35 °С в сторону более высоких температур. На термограмме зоны нагрева проявились новые особенности. Эти данные важны для назначения режима прогрева контакта кальцийсодержащего лигатурного материала с жидкой сталью и для прогноза его взаимодействия при введении в расплав.

Сводная таблица 4.2 содержит температурные интервалы главных термических превращений, их пиковые значения и характеристики области интенсивного разогрева с расхождением в массе проб. Упорядочить эти показатели по основным точкам температурной реакции образцов необходимо для их дальнейшей интерпретации.

Таблица 4.2 - Характеристические температуры термического поведения кальцийсодержащих материалов

Сплав	Основной тепловой эффект, °С	Температура максимума, °С	Высокотемпературные эффекты, °С	Изменение массы, %
СК30	823,9–905,2	855,7	1019,1; 1060,3	+13,62
СК60	604,1–900,7	835,4	1022,1	+38,86
СК74	791,3–996,6	870,1	1024,5; 1062,8; 1104,0; 1138,7; 1161,5	–1,60 / +33,90

В таблице 4.2 показана корреляция термических параметров с модификациями состава по кальцию и кремнию. У сплава СК60 температура базового теплового процесса зафиксирована на отметке 835,4 °С. Этот показатель уступает значениям СК30 (855,7 °С) и СК74 (870,1 °С). Диапазон проявления эффекта у СК60 протяженнее из-за более раннего старта процесса - при 604,1 °С.

СК74 смещает основной термический пик относительно СК60. При 870,1 °С зарегистрирован максимум - на 34,7 °С выше показателя СК60. Конечная отметка главного теплового процесса достигает 996,6 °С. Такой сдвиг температурного интервала термических превращений вызван ростом содержания кальция.

Характер участка фиксации аномально высоких температур неодинаков. Для СК30 сопутствующие эффекты становятся заметны у отметок 1019,1 и 1060,3 °С.

Наибольшая по силе термическая вспышка для СК60 приходится на значение 1022,1 °С. У СК74 рассматриваемая зона отличается зарождением серии пиков друг за другом, зафиксированных в границах 1024,5-1161,5 °С. Самая широкая по разбросу температур область с проявляющимися тепловыми явлениями отмечена для СК74.

Экспериментально установлено, что с ростом концентрации кальция в исследуемом диапазоне главный пик смещается и меняются параметры высокотемпературных процессов. Ступенчатый характер термических превращений отчетливо виден у образца СК74, но не у СК60.

Зафиксированные изменения массы изученных образцов демонстрируют существенную вариабельность. Суммарный прирост для сплава СК60 достиг 38,86%; для композиции СК30 аналогичный параметр определен в 13,62%. У СК74 отмечено первоначальное снижение массы на 1,60%, после чего последовал рост на 33,90%. Опора исключительно на показатель изменения массы при оценке термостойкости сплава неправомерна. Интегральный эффект от комплекса химических превращений, протекающих при нагреве образцов на воздухе, - вот истинное содержание фиксируемого показателя в границах выполненного эксперимента.

Термогравиметрия (TG) вместе с DTG и DSC выявила различия в термических свойствах образцов СК30, СК60 и СК74. Массовая доля кальция растет. Основной термический пик смещается, а высокотемпературная зона в составах перестраивается. Для композиции СК74 температура главного пика повышается до 870,1 °С. После этого при нагреве вплоть до 1161,5 °С регистрируется последовательность последующих термических явлений, что указывает на усложненный реакционный механизм.

Обнаруженные зависимости учитываются при изучении ввода кальцийсодержащего сплава в расплавленную сталь. Поведение сплава при контакте со стальным расплавом нельзя классифицировать однозначно по одному лишь термическому анализу в воздушной среде. Ограниченность такого подхода очевидна. Взаимодействие синтезированного сплава с жидким металлом исследуем

на следующей стадии, параллельно устанавливая критерии пригодности сплава как наполнителя порошковой проволоки.

4.3 Современное состояние производства кремния и образование техногенного сырья

Выпуск кремния и продуктов на его основе - приоритетная задача металлургического комплекса. Кремний используют при синтезе ферросплавов и выплавке сталей: конструкционных, электротехнических, специальных марок. Он востребован в химическом секторе, полупроводниковых компонентах, композиционных материалах. Потребность в нем в национальной экономике растет, из-за чего расширяется производство, а с ним растет и масса техногенных отходов.

Руднотермическими печами реализуется карботермическое восстановление кварцевого сырья - основной способ получения металлического кремния. Побочные продукты системы газоочистки - это пылевидные отходы. В них идентифицируется диоксид кремния аморфной модификации, высокодисперсный. Такой материал, маркируемый технической терминологией как «микрокремнезем», выступает ультрамелкодисперсным порошком с расширенным уровнем химической реактивности и большой удельной поверхностью.

На тонну кремния металлургической чистоты приходится 300-400 кг микрокремнезема (рисунок 4.9). Большую часть этого отхода вывозят на полигоны. Перерабатываемые объемы используют с низким коэффициентом. Эксплуатационная модель усиливает антропогенное давление на биосферу и ведет к безвозвратной потере соединений, потенциально ценных в кремнийсодержащем сегменте. Вовлечение техногенных источников диоксида кремния в хозяйственные циклы становится ключевой задачей - это актуализирует проблемы их утилизации.

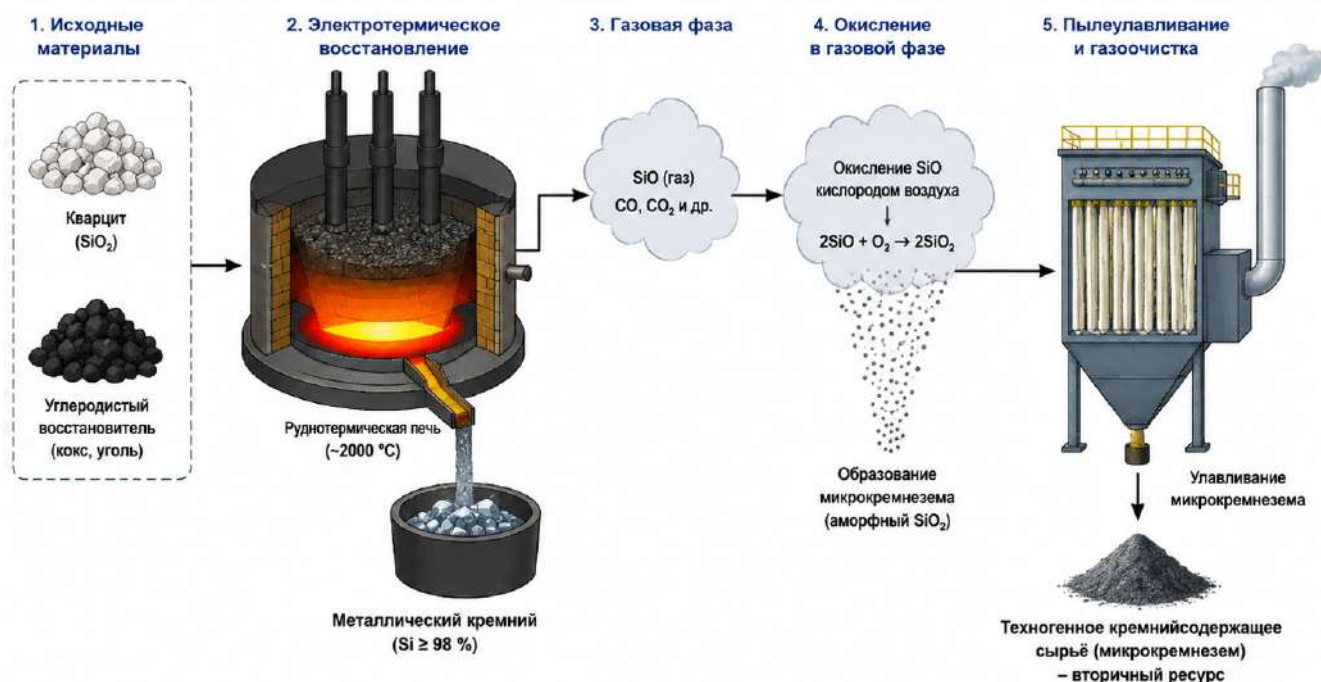


Рисунок 4.9 - Схема образования техногенного кремнийсодержащего сырья при производстве металлического кремния

Аморфный диоксид кремния (SiO_2) лежит в основе микрокремнезема. Содержание этого оксида колеблется от 85 до 98%: разброс диктуется особенностями технологии производства. Высокая химическая реакционная способность вещества, сферическая форма микрочастиц, их огромная площадь поверхности и малые размеры образуют корреляцию, проиллюстрированную на рисунке 4.10. Таблица 4.3 фиксирует элементный состав продукта.

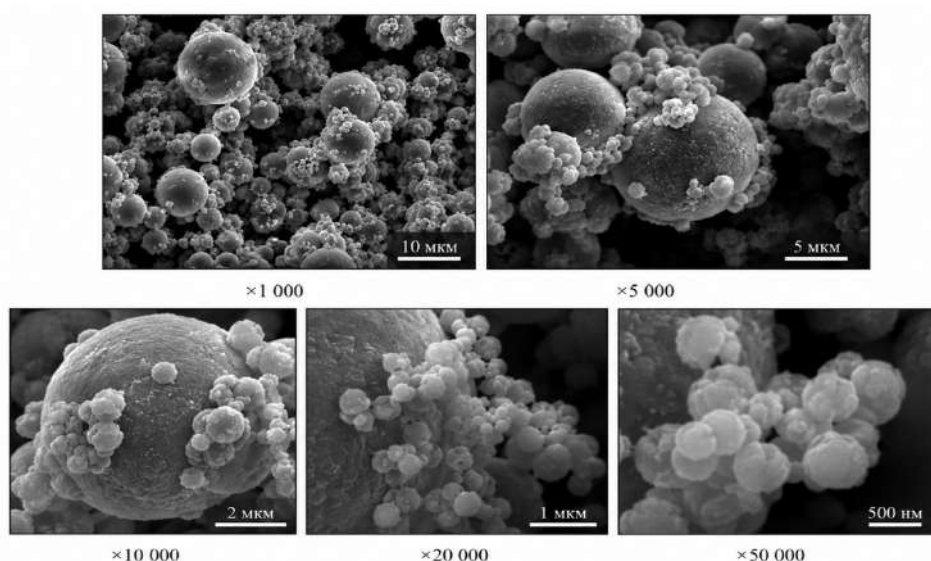


Рисунок 4.10 - Морфология частиц микрокремнезема

Таблица 4.3 - Типичный химический состав техногенного кремнийсодержащего сырья

Компонент	Содержание компонента, массовая доля, %			
	Микрокремнезем (ферросплавное производство)	Кремнезём доменный (пыли газоочисток)	Кремнезём электросталеплавильный (пыли газоочисток)	Силикомарганцевый шлак
SiO ₂	85–97	60–85	70–90	25–45
CaO	0,5–2,0	1–10	1–6	20–40
Al ₂ O ₃	0,5–2,5	1–5	1–6	5–15
MgO	0,5–2,0	0,5–3,0	0,5–2,5	5–12
Fe _{общ}	0,5–3,0	3–15	3–12	3–15
C _{общ}	0,5–5,0	1–6	1–6	2–10
S _{общ}	0,1–0,5	0,1–0,5	0,1–0,5	0,1–1,0
P ₂ O ₅	0,05–0,20	0,05–0,30	0,05–0,30	0,05–0,50
MnO	0,5–2,0	0,5–3,0	0,5–3,0	10–20
Na ₂ O + K ₂ O	0,1–1,0	0,2–2,0	0,2–2,0	0,2–1,5
Прочие оксиды*	0,1–1,0	0,1–1,5	0,1–1,5	0,1–1,0
Потери при прокаливании (в основном C, H ₂ O)	1–6	2–8	2–8	1–6

* TiO₂, ZrO₂, V₂O₅, Cr₂O₃ и др. – в суммарном содержании.

Высокая дисперсность микрокремнезема определяет его широкое применение в различных отраслях промышленности. В настоящее время основными направлениями его использования являются производство высокопрочных бетонов, цементных композиций, огнеупорных и керамических материалов [102-106]. Вместе с тем значительная часть образующегося материала продолжает складироваться, что обуславливает необходимость поиска дополнительных направлений его переработки.

Следует отметить, что техногенные кремнийсодержащие материалы, образующиеся при производстве металлического кремния, не ограничиваются микрокремнеземом. В зависимости от технологической схемы производства и стадии образования отходов могут формироваться различные мелкодисперсные кремнийсодержащие материалы, отличающиеся фазовым и химическим составом.

В настоящей работе в качестве кремнийсодержащего компонента для получения кальций-кремниевого сплава использовали техногенное сырье на основе металлического кремния, представляющее собой мелкодисперсный продукт

производства металлического кремния, накапливаемый на производственной площадке. Таким образом, используемое в работе сырье принципиально отличается от микрокремнезема, основным компонентом которого является диоксид кремния.

Применение мелкодисперсного техногенного сырья на основе металлического кремния позволяет рассматривать его как вторичный материальный ресурс для получения кальций-кремниевых материалов. Высокая дисперсность исходного материала обеспечивает развитую поверхность контакта компонентов шихты, что создает благоприятные условия для протекания экзотермического взаимодействия металлического кальция с металлическим кремнием.

В связи с этим перспективным направлением является получение кальций-кремниевых сплавов системы Ca-Si методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В отличие от процессов, основанных на восстановлении оксидного кремнийсодержащего сырья, в рассматриваемом случае образование кальций-кремниевых фаз осуществляется непосредственно при взаимодействии металлического кальция и металлического кремния.

Таким образом, использование техногенного сырья на основе металлического кремния в качестве компонента шихты для СВС позволяет одновременно решить задачу вовлечения мелкодисперсного продукта производства металлического кремния во вторичный оборот и получения кальций-кремниевых материалов для последующего применения при обработке стали.

4.4 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез кальцийсодержащих материалов

В настоящей работе метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) выбран в качестве основы для получения нового кальций-кремниевых сплавов с повышенным содержанием кальция. Такой подход позволяет

использовать в качестве кремнийсодержащего компонента техногенное сырье на основе металлического кремния и обеспечить формирование требуемого фазового состава системы Ca-Si.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез основан на протекании экзотермической химической реакции в локальном объеме шихты с последующим распространением фронта реакции по реакционной смеси. Тепловой эффект химического взаимодействия компонентов обеспечивает поддержание процесса после его инициирования, что позволяет осуществлять синтез материалов за короткое время [105-108].

Высокая температура в зоне реакции способствует интенсивному взаимодействию исходных компонентов и формированию новых фаз. Благодаря этому метод СВС применяется для получения интерметаллидных соединений, композиционных материалов и различных металлургических материалов.

Для получения кальций-кремниевых материалов применение СВС представляет интерес в связи с высокой реакционной способностью металлического кальция и возможностью непосредственного взаимодействия его с дисперсным металлическим кремнием. В рассматриваемом процессе образование кальций-кремниевых фаз осуществляется непосредственно при взаимодействии металлического кальция и металлического кремния, без использования оксидного кремнийсодержащего сырья.

На протекание СВС-процесса оказывают влияние химический и гранулометрический состав исходных компонентов, их соотношение, исходная плотность реакционной смеси, условия инициирования, давление и состав газовой среды, а также теплофизические характеристики шихты. Изменение указанных параметров позволяет управлять устойчивостью распространения фронта реакции, скоростью горения и составом получаемого материала.

Особое значение при синтезе кальций-кремниевых материалов имеет соотношение исходных компонентов. Изменение содержания кальция в шихте оказывает влияние на фазовый состав синтезируемого материала и позволяет получать кальций-кремниевые сплавы с различным содержанием кальция. В

настоящей работе исследование влияния состава шихты на характеристики СВС-процесса направлено на определение условий получения сплава с повышенным содержанием кальция.

Использование в качестве кремнийсодержащего компонента мелкодисперсного техногенного сырья на основе металлического кремния позволяет вовлечь данный материал во вторичный материальный оборот. При этом его предварительное измельчение обеспечивает необходимую дисперсность компонента шихты и способствует увеличению площади межфазного контакта между металлическим кальцием и кремнием.

Таким образом, применение СВС в настоящей работе рассматривается как способ получения кальций-кремниевого сплава с повышенным содержанием кальция на основе металлического кальция и техногенного сырья на основе металлического кремния. Использование техногенного сырья в качестве компонента шихты позволяет расширить направления вовлечения вторичных материальных ресурсов в металлургическое производство [109]. Общая последовательность формирования кальций-кремниевых фаз в процессе СВС представлена на рисунке 4.11, а сравнение СВС-технологии с традиционными способами получения кальцийсодержащих материалов - в таблице 4.4.

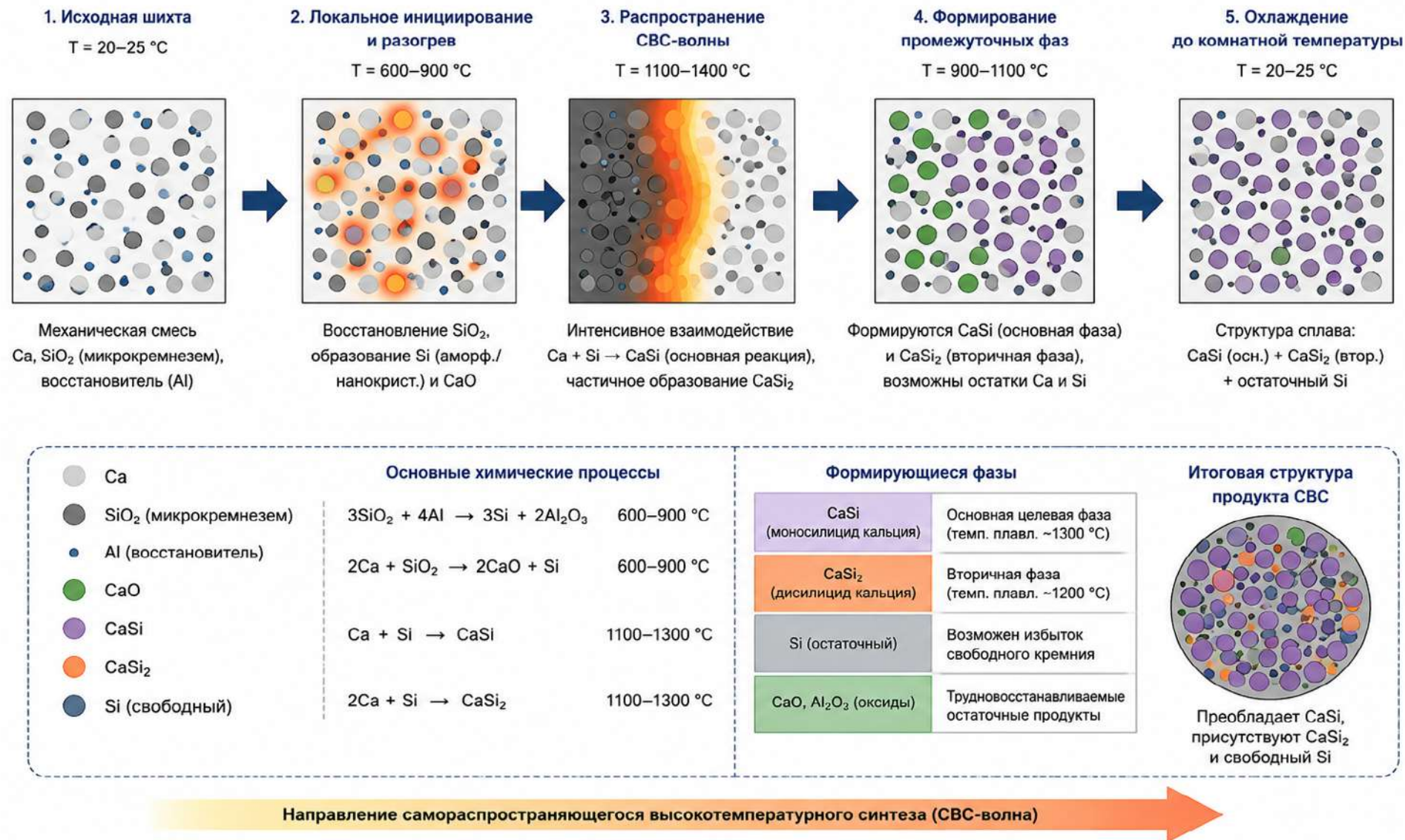


Рисунок 4.11 - Схема формирования фаз в процессе СВС-синтеза системы Ca-Si

Таблица 4.4 - Сравнение СВС-технологии с традиционными способами получения кальцийсодержащих материалов

Параметр сравнения	СВС-технология (Ca-Si)	Алюминотермический способ	Электролитический способ	Производство стандартных сплавов Ca-Si
Принцип процесса	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез за счёт экзотермической реакции	Восстановление CaO алюминием в вакууме	Электролиз расплавов солей кальция	Плавка и легирование в электропечах
Температура процесса	Локально 1500–2500 °С	1200–1300 °С	800–900 °С	1400–1700 °С
Энергозатраты	Низкие, после инициирования процесс самоподдерживается	Высокие из-за вакуума и нагрева	Очень высокие	Высокие
Продолжительность процесса	Секунды – минуты	12-14 часов	Непрерывный процесс	Десятки минут – часы
Необходимость сложного оборудования	Минимальная	Вакуумные печи и конденсаторы	Электролизёры, мощные источники тока	Электропечи и системы рафинирования
Чистота получаемого продукта	Высокая при контролируемой атмосфере	Высокая	Очень высокая	Средняя
Потери кальция при производстве	Снижены за счёт скорости процесса	Значительные из-за испарения кальция	Умеренные	Значительные
Экологическая нагрузка	Низкая	Средняя	Высокая энергоёмкость	Средняя
Производительность	Высокая при непрерывной организации	Средняя	Высокая	Высокая
Себестоимость продукции	Потенциально низкая	Средняя	Высокая	Средняя
Основные преимущества	Энергоэффективность, высокая скорость, возможность синтеза новых материалов	Отработанная технология	Высокая чистота кальция	Промышленная освоенность
Основные недостатки	Сложность контроля фронта горения	Высокая энергоёмкость и вакуум	Очень высокое энергопотребление	Потери кальция и окисление

4.5 Получение нового сплава силикокальция

Для промышленного получения опытных партий силикокальция марки СК60 была разработана и реализована технология синтеза на основе метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Производство материала осуществлялось на производственной площадке ООО «НТПФ Эталон».

В рамках выполнения работы была разработана специализированная конструкция промышленного реактора, обеспечивающая устойчивое протекание СВС-процесса, эффективное использование тепловой энергии реакции и получение кальций-кремниевых материалов с заданным химическим составом. Разработанное техническое решение защищено патентом Российской Федерации № RU 2 844 323 С1 «Реактор для получения тугоплавких неорганических соединений и композиционных материалов на их основе» [52].

В ходе испытаний спроектированного устройства температурный режим стабильно удерживался на заданном значении. Отмечалась воспроизводимость характеристик получаемого вещества. Сложилась объективная почва для масштабирования: перехода от лабораторной серии к выпуску в промышленных масштабах. Схема аппарата предполагает минимизацию тепловых потерь непосредственно в зоне реакции. Горение распространяется равномерно, охватывая весь объем загружаемых компонентов, без локальных перегревов. Конечный продукт, насыщенный кальцием, однороден по техническим свойствам.

На рисунке 4.12 показан промышленный агрегат для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, на котором получают силикокальций СК60.

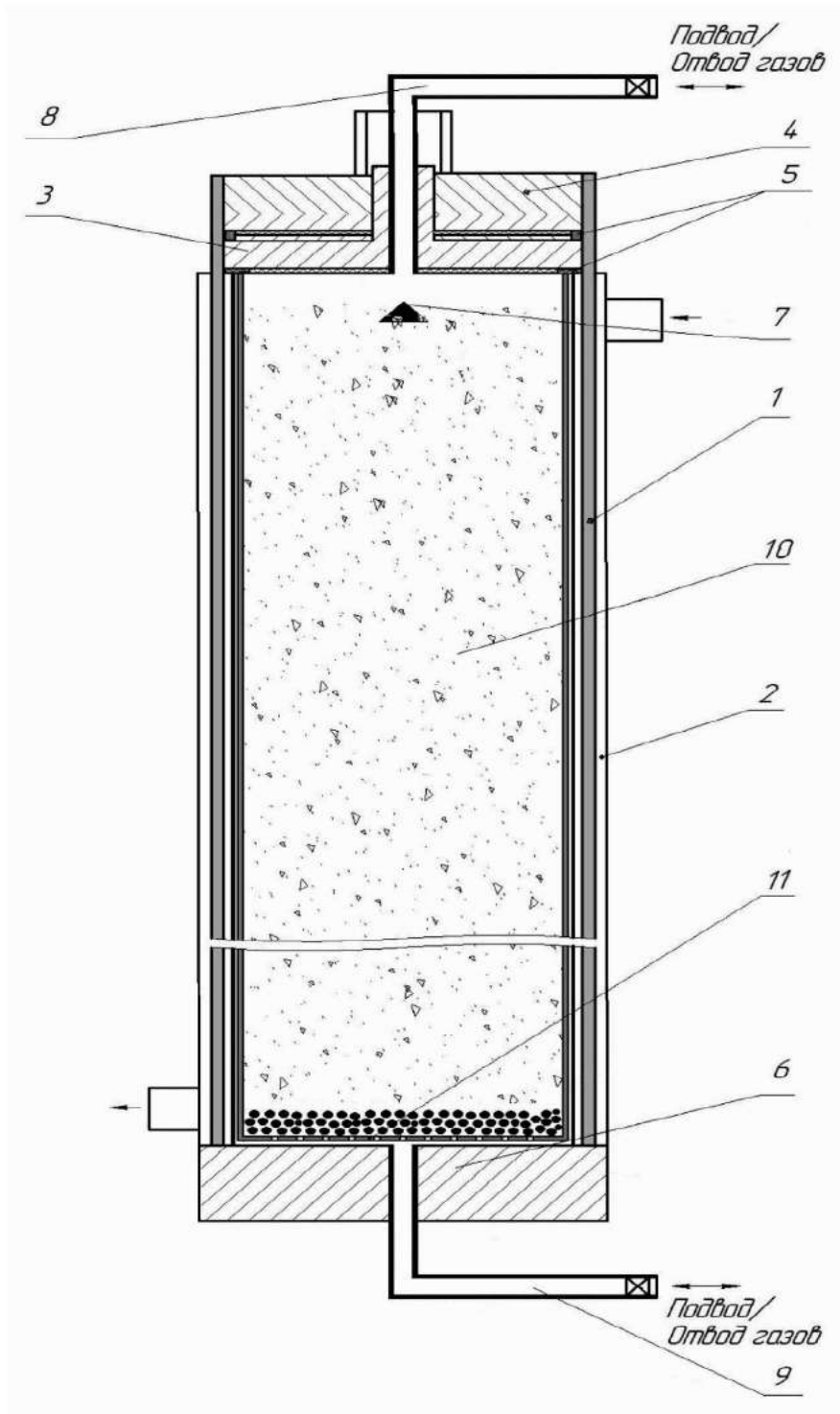


Рисунок 4.12 - Конструкция СВС реактора

1 - корпус с рубашкой охлаждения; 2 - рубашка охлаждения; 3 - затвор крышки; 4 - прижим крышки; 5 - эластичные уплотнители; 6 - дно реактора; 7 - инициирующее устройство; 8 - верхний патрубок для подвода или отвода газов; 9 - нижний патрубок для подвода или отвода газов; 10 - контейнер для реакционной шихты; 11 - перфорированное дно контейнера.

4.6 Исследование зависимости скорости горения и потерь Са от давления аргона в СВС реакторе

Для проведения экспериментальных исследований по получению кальций-кремниевых материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) использовалась лабораторная установка, размещенная на производственной площадке ООО «НТПФ Эталон». Исследования были направлены на определение оптимальных параметров процесса синтеза, оценку устойчивости распространения фронта горения, а также изучение влияния состава шихты на характеристики получаемого материала.

Лабораторный СВС-реактор обеспечивал проведение синтеза в контролируемых условиях с возможностью регистрации основных технологических параметров процесса. Использование лабораторной установки позволило выполнить предварительную отработку технологических режимов, необходимых для последующего масштабирования процесса и его реализации на промышленном оборудовании.

Изучали условия инициирования химической реакции и закономерности миграции зоны взаимодействия по объему смеси. Определяли характеристики синтезируемого соединения кальция. На базе результатов разработана технологическая инструкция, регламентирующая промышленное производство силикокальция (марка СК60) с необходимыми качественными показателями.

Внешний вид лабораторного реактора для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза показан на рисунке 4.13. Это устройство применялось в экспериментах.



Рисунок 4.13 Лабораторный СВС Реактор в ООО «НТПФ Эталон»

Кальций-кремниевый сплав готовили для экспериментального синтеза методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Реагентами стали гранулированный кальций (зерновой состав 0-2 мм) и порошкообразный кремний марки КР-2 с дисперсностью от 0 до 100 мкм. Такой размер частиц кремниевого порошка получили размолотом на вибрационной мельнице ВМ-500.

В условиях использования перечисленных компонентов требуется обеспечить повышенную реакционную способность шихты и стабильность хода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Квение от силикатов кальция с заданными характеристиками. Кремний с субмикронными размерами частиц расширяет площадь контакта между реагентами, из-за чего интенсифицируются массоперенос и полнота химического взаимодействия в горячей зоне.

Каждой экспериментальной серии предшествовал подготовительный этап: уточнялся химический состав реагентов и их фракционные характеристики. Эти

параметры детерминируют кинетику горения, скорость распространения фронта синтеза и свойства продукта. Результаты элементного анализа исходных компонентов помещены в таблицу 4.5; таблица 4.6 охватывает сведения по гранулометрическому распределению.

Таблица 4.5 Химический состав исходных материалов

Материал	Ca	Si	Fe	C	S	P	O	Al	
	Массовая доля, %								
Ca	98,5	0,2	0,3	0,05			0,1	0,04	
Si	0,9	97,5	0,5	0,2			0,3	0,6	

Таблица 4.6 Фракционный состав исходных материалов

Материал	+2.5мм	1,6-2,5	0,315-1,6	0,1-0,315	0,05-0,1	-0,05мм
	Массовая доля, %					
Ca	0	8	91	1	0	0
Si	0	0	0	7,2	15,0	77,8

После всех подготовительных стадий с реагентами собрали навеску в 1 кг. Соотношение кальция и кремния в смеси - 60 и 40 процентов. Гомогенизацию вели на «Турбула 2.0». Этот смеситель равномерно распределяет твердые частицы по объему. Полученную композицию сразу перекладывали в стеклянный контейнер с герметичной крышкой, чтобы кальций не контактировал с влагой воздуха и прочими атмосферными компонентами.

В ходе экспериментальной реализации самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) использовались цилиндрические тигли диаметром 35 мм и высотой 70 мм, изготовленные из металлической сетки с ячейкой размером в несколько микрон. Это позволяет засыпать порошковую композицию без внешнего прессования. Газопроницаемость через пористый слой гарантирует стабильное перемещение фронта горения.

Термостатированию емкостей с шихтой предшествовал нагрев в сушильном оборудовании при 105 °С в течение 1 часа. Так устраняли адсорбированную влагу,

что улучшало воспроизводимость эксперимента. Затем тигель перемещали в узел дугового зажигания, где фиксировали нихромовую пусковую спираль.

Вакуум в камере создавали изоляцией. Аргон подавали до избыточного давления в одну техническую атмосферу и держали этот уровень. Инертная среда блокировала окислительные реакции среди компонентов шихты, из-за чего процесс синтеза шел стабильно.

Воспламенение реакционной смеси запускали нагревом нихромовой спирали, она служила триггером для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. После начала горения ручным секундомером измеряли время прохождения фронта по заданной дистанции вдоль оси образца. Экспериментатор считал эти промежутки достаточными для оценки стабильности процесса. Данные шли на расчет корреляции кинетических скоростей с колебаниями рецептуры. Схема опыта - на рисунке 4.14.



Рисунок 4.14 Тигель с установленной нихромовой спиралью закрепленный для установки в лабораторный реактор

По завершении синтеза продукт остывал прямо в реакционном сосуда. Избыток газа стравливали плавно. Температура упала до безопасного уровня - так снимали риск воспламенения или окисления массы, если в нее попадет кислород из атмосферы. Когда давление упало, внутренний объем сосуда заполнили аргоном под избытком 5 атмосфер. Остаточные газы реакции вытеснены; этим создан дополнительный барьер, защищающий полученный металлический сплав от окисления.

После разгерметизации реактора спекшуюся массу кальций-кремниевого состава извлекли и осмотрели внешне. Ее состояние сфотографировали. Массу синтезированного продукта определили; результаты попали в таблицу 4.8. Для анализа элементного состава, кристаллической решетки и микроструктуры пробы отбирали из центральной зоны спекшегося блока.

Экспериментальная серия преследовала цель установить минимальное парциальное давление аргона, при котором процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) протекает стабильно с наименьшими потерями кальция. Интенсивное испарение кальция обусловлено высокой упругостью его собственных паров. Подобное испарение влечет за собой сокращение объема целевого продукта и отклонения в его элементном составе.

Влияние давления инертного газа проверяли экспериментально. В реакционном сосуде давление аргона повышали планомерно, предполагая, что увеличение этого параметра сдержит улетучивание кальция. Гипотеза заключалась в том, что такой прием эффективнее удержит элемент внутри кристаллической решетки соединения. Подтвердилась ли она? Условия испытаний приведены в таблице 4.7.

Анализ массива экспериментальных данных позволил установить диапазон значений давления аргона, который гарантирует стабилизацию самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, из-за чего потери кальция минимизируются. Параллельно формируется сплав на основе кремния и кальция.

Эксплуатация первого экспериментального цикла началась 18.02.2025. В реакционную камеру нагнетали избыточное давление аргона (80 ати). Для запуска химической реакции взяли 5 граммов запального состава. Горение было стабильным и интенсивным, оно охватило целиком объем шихты, что позволило синтезу завершиться полностью. Фронт горения распространялся с высокой скоростью, из-за чего точно измерить временные параметры процесса не удалось.

Таблица 4.7 - Смесь 60 Ca / 40 Si результаты получения материала при разном давлении

№ опыта	опыт 4 20.02.25	опыт 5 20.02.25	опыт 3 19.02.25	опыт 2 19.02.25	опыт 1
Давление аргона в реакторе, ати	30ати	40 ати	50 ати	80 ати	120 ати
m _{исх.} , Г	119,3	122,9	121,8	117,4	124,1
m _к , Г	113,5	119,0	121,9	117,4	124,3
Изменение массы Δ, %	-4,9	-3,2	+0,1	0	+0,2
Продолжит. горения, с	~32	~31	~35	~30	
Скор.горения, мм/с	68/32=2,1	68/31=2,2	68/35=1,95	68/30=2,27	
Плотность спека, г/см ³			~1,93		

Оценка первого эксперимента показала, что инициирующий состав хоть и запускает реакцию стабильно, но порождает нежелательные неоднородности температурного профиля. Дальнейшие циклы обходились без него. Целевую реакцию запускали контактным нагревом нихромовым элементом. Такая схема убрала возмущения от оборудования, из-за чего точность регистрации данных выросла.

По результатам серии экспериментов, выполненных при различных значениях давления аргона в реакционной камере, были определены основные закономерности влияния давления инертной атмосферы на характеристики процесса СВС-синтеза. На основании полученных данных построена зависимость, представленная на рисунке 4.15.

Анализ полученной зависимости позволяет оценить влияние давления аргона на устойчивость протекания реакции, сохранность кальция в составе конечного продукта и определить рациональные параметры проведения процесса, обеспечивающие минимальные потери кальция вследствие испарения.

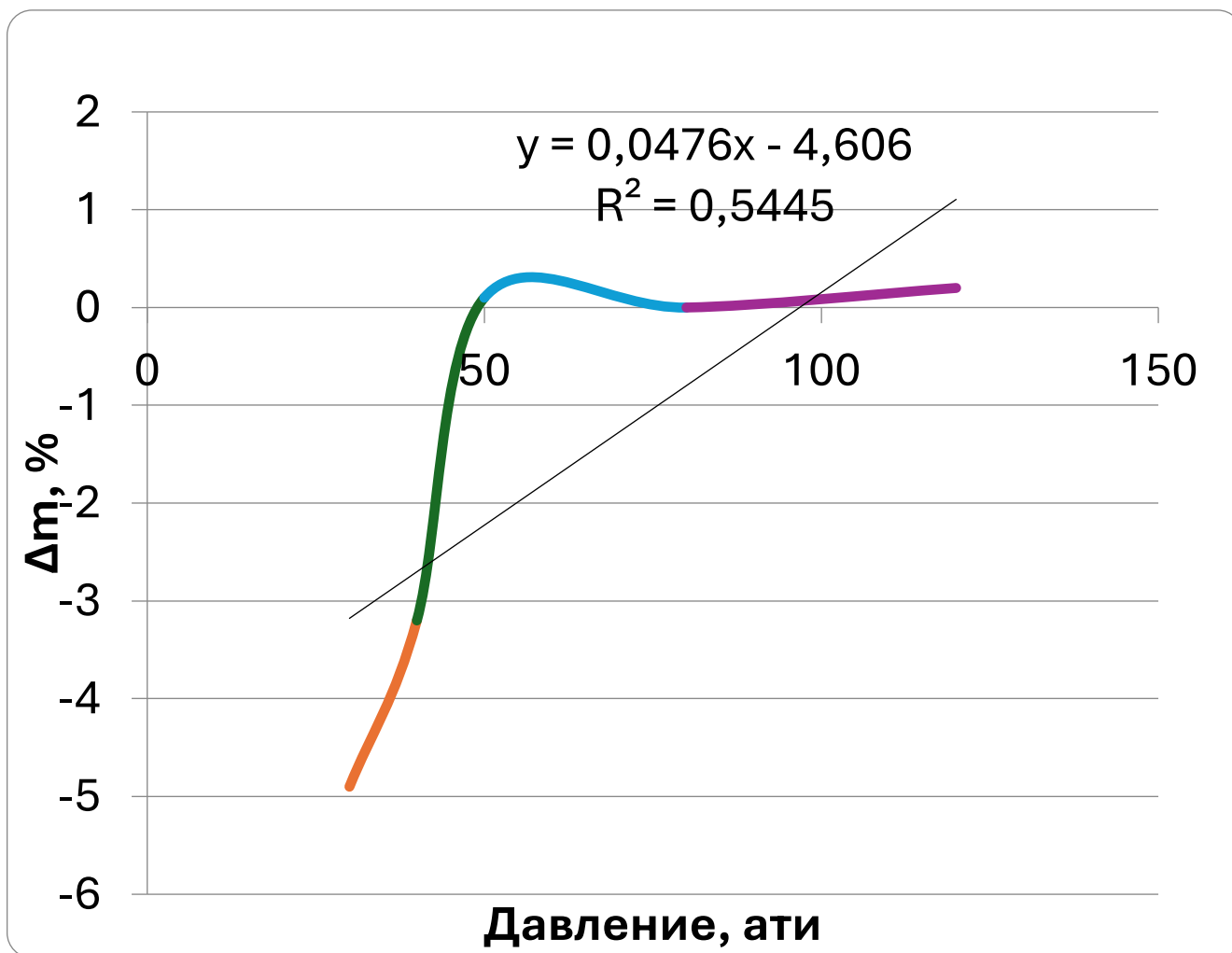


Рисунок 4.15 Влияние давления аргона в реакционной камере на сохранность кальция при СВС-синтезе

Анализ зависимости изменения массы шихты от давления аргона в системе показал существенное влияние давления аргона в реакционной камере на сохранность кальция в процессе СВС-синтеза. При низких значениях давления наблюдались повышенные потери кальция, обусловленные его интенсивным испарением в условиях высоких температур, развивающихся в зоне реакции.

С увеличением давления аргона степень потерь кальция последовательно снижалась, что связано с подавлением процессов его перехода в газовую фазу. При достижении давления 50 ати дальнейшее повышение давления не приводило к заметному увеличению содержания кальция в синтезированном продукте. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при данном уровне давления

создаются условия, практически исключающие испарение кальция и обеспечивающие его максимальное сохранение в составе образующегося сплава.

Выявлено оптимальное значение, при котором самораспространяющийся высокотемпературный синтез сплава СК60 нужно вести при давлении аргона 50 ати. Увеличение этого показателя не дает существенного роста выхода целевого продукта, а единственным следствием повышения давления становится усложнение оборудования и требований к нему.

Как только давление в инертной среде пересекает порог, показанный на рисунке 4.16, скорость убыли кальция падает почти до нуля. Режим определяет процесс парообразования. Элементный состав синтезируемого продукта при атмосферном давлении теряет чувствительность к этому явлению, когда само оно становится ничтожным.

4.7 Исследование зависимости соотношения компонентов на скорость горения при оптимальном давлении аргона. Выявление пределов горения по концентрации Са.

Эксперименты организовали так, чтобы предотвратить значительное изменение состава конечного продукта. Давление аргона подобрали по величине, сводящей улетучивание кальция к минимуму (характеристики определены в параграфе 4.6), из-за чего этот элемент не переходит в газообразное состояние.

В качестве исходных реагентов взяли гранулированный кальций и кремний в мелкодисперсном виде. Их характеристики вынесены в табл. 4.6 и табл. 4.7. Применение этого сырья без стадии какой-либо предварительной обработки позволило проследить особенности закладки ассоциатов из кальция и кремния. Процесс протекал в режиме самораспространяющегося высокотемпературного

синтеза. Влиянием от разницы в величине частиц, вносимой разнородностью кремния и кальция, пренебрегли.

Мы изучали механизмы взаимного влияния кальция и кремния при синтезе. Параллельно искали зависимость между параметрами технологического режима и итоговым элементным составом. Объем получаемого продукта тоже попал в фокус. Оценка степени фиксации кальция была главной. Фактические содержания компонентов сплава сверяли с расчетными.

В ходе опытов определили выход целевого вещества и его элементный состав. Основные параметры полученных материалов сведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 - Результаты СВС-синтеза кальций-кремниевого сплава при давлении аргона 50 ати

Состав ы по соотн. Ca/Si	Доля Si		Номер опыта	m _{исх.} (б р), Г	m _к (бр) , Г	Продол -жит. горения , с	Скор. горения , мм/с	Плотност ь спека, г/см ³
	Ато м.	Масс , %						
Ca ₂ Si	33.3	26	11	129,9	129,9	~20	70/20 ~ 3,5	
Ca ₅ Si ₃	37.5	30	12	127,3	127,5	~21	70/21 ~ 3,33	1.05
CaSi	50.0	40	<u>3</u>	121,8	121,9	~35	68/35 ~1,95	
Ca ₃ Si ₄	57.1	48	13	120,1		~55	70/55 ~ 1,27	
CaSi ₂	66.6	58	14	128,5		~39	70/39 ~ 1,8	1.02

В экспериментальной серии установили границы области стабильного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе Ca-Si. Мольное соотношение кальция и кремния в шихте варьировали на разных уровнях. Изыскания преследовали цель определить предельные концентрации реагентов,

при которых волна горения самоподдерживается. Задача получения однородного интерметаллида решалась параллельно.

Эксперименты подтвердили устойчивый характер самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Стабильность СВС зависела от отношения кальция к кремнию в исходной шихте. Смесь стехиометрического состава, отвечавшего фазе CaSi_2 (массовые доли кальция и кремния - 58 и 42%), инициировать не удалось. Реакция не начиналась без дополнительного инициирующего агента. После его введения процесс горел нестабильно: возникали локальные очаги возгорания вместо единого фронта. Такой характер распространения объясняют недостаточной экзотермичностью, неспособной обеспечить автоволновой режим.

Когда содержание кальция достигало границ фаз Ca_5Si_3 (Ca к Si - 70 к 30) и Ca_2Si (74 и 26 процентов), кинетика реакции менялась кардинально. Внешнего воздействия не требовалось: после инициирования самоподдерживающийся фронт превращения охватывал смесь целиком. Для стехиометрии, аналогичной Ca_2Si , обнаружили плотный спекшийся остаток с более высокими показателями твердости. Уплотнение и упрочнение объясняют прямой корреляцией: глубина перехода шихты в конечный продукт растет, а степень протекания объединительных операций близка к абсолютной.

Процессу Ca-Si свойственна характерная черта: устойчивый СВС зафиксирован в узких концентрационных рамках. Падение массы кальция менее 60% ухудшает условия для продвижения горения. Превышение 70-процентной отметки провоцирует чрезмерную интенсификацию химической активности, затрудняя управляемость синтезом.

В сплаве СК60 ($\approx 60\%$ кальция, 40% кремния) фазовая граница занимает промежуточное положение между отмеченными зонами. Эксперимент показал: такое соотношение компонентов дало стабильный фронт горения, воспроизводимость замеров и материал с нужными свойствами. Этот состав признан оптимальным для дальнейших работ и внедрения в технологию. Решение опирается на всю совокупность опытных данных.

На рисунке 4.16 показана связь между соотношением кальция и кремния и ходом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Снижение кальция до уровня CaSi_2 осложняет инициирование реакции. Прогрев зоны реагирования становится ничтожным. Вместо стабильного фронта горения возникают лишь локальные очаги возгорания. Тепла выделяется слишком мало, чтобы удержать автоволновой режим.

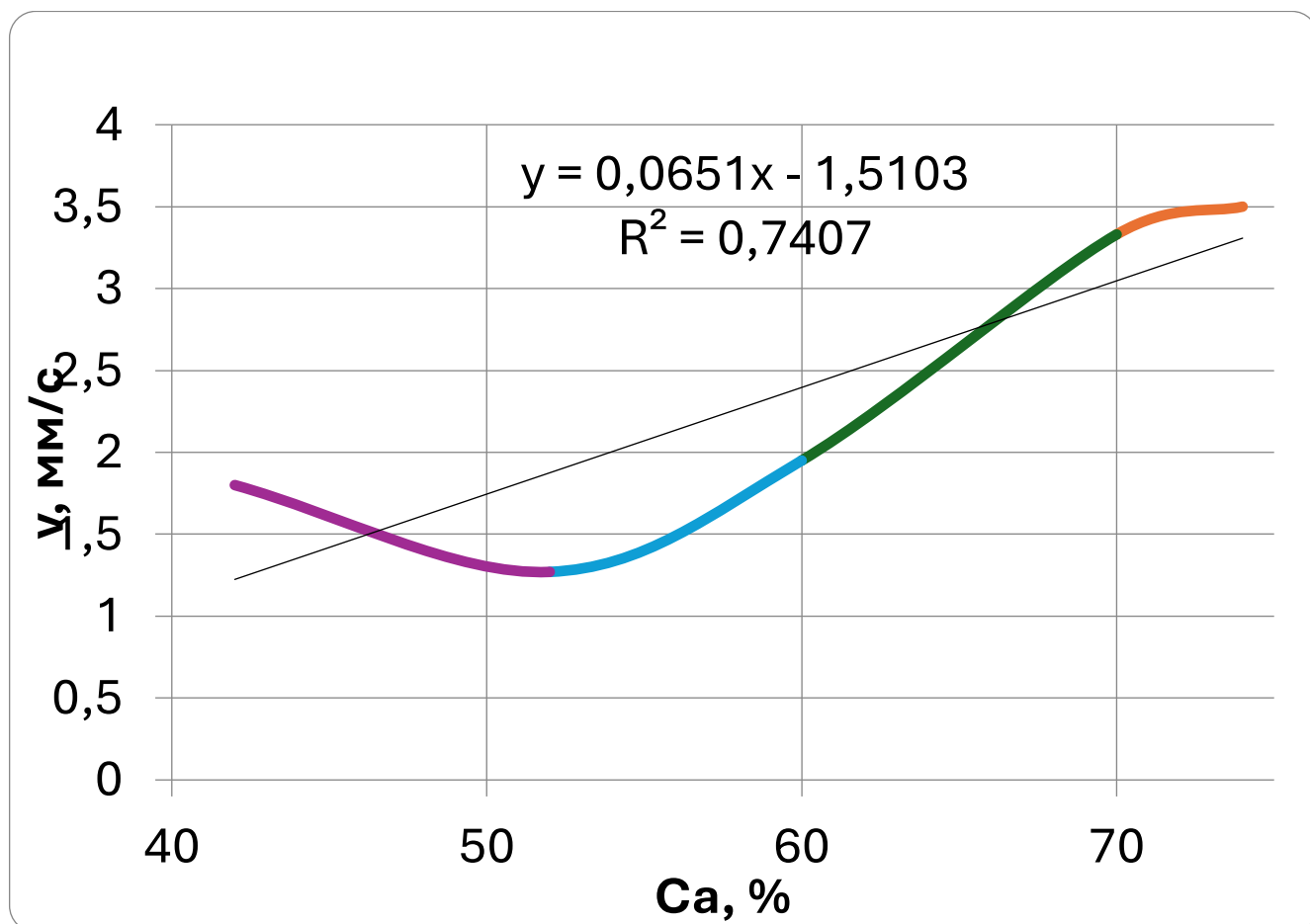


Рисунок 4.16 Влияние соотношения кальция и кремния на характер протекания СВС-синтеза

Устойчивость реакции для Ca_5Si_3 и Ca_2Si фиксируется при выходе концентрации кальция на пороговые уровни. Волна горения распространяется по всему объему шихты в ее первоначальном состоянии. Синтезированный продукт плотен и обладает высокой механической резистентностью.

Экспериментально установлено, что режим самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе Ca-Si становится возможным лишь после

достижения кальцием некоего минимального порога. Гарантированная инициация реакции и устойчивое распространение фронта горения с формированием однородного продукта подтверждены для состава СК60 (60% Са). Этого хватило, чтобы сделать его базовым. На его основе в дальнейшем предполагается изучение фазовых переходов, особенностей структуры и эксплуатационных характеристик сплава.

4.8 Исследование зависимости исходной плотности образцов на их усадку

Варьирование плотности предварительного прессования должно было сказаться на характере протекания самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Для проверки этого готовилась однократно и заблаговременно смесь фиксированного рецептурного состава: шестьдесят процентов кальция (фракция 0-2 мм) и сорок процентов порошкового кремния с гранулометрическим показателем 0-0,1 мм. Кремниевую часть предварительно обрабатывали на вибрационной мельнице ВМ-500. Эксперимент строился вокруг этой композиции.

Формование вели ручным гидравлическим прессом ПЛГ-20 с пресс-формами на 25 и 40 мм. Начальное сжатие задавали давлением 1 МПа. Образцы теряли целостность после выталкивания из матрицы, поэтому усилие наращивали постепенно. Режим корректировали, пока брикеты не перестали разрушаться при дальнейших операциях.

После сушки, которая следовала за прессованием, фиксировали вес и линейные размеры каждой заготовки. По этим данным высчитывали коэффициент уплотнения. Он плохо согласовывался с другими параметрами. Характеристики режимов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза сопоставляли со сведениями о заготовках.

Процедура получения спрессованных заготовок регламентировалась пунктом 4.6. Атмосфера аргона. Экспериментальная часть выполнена при давлении, признанном оптимальным на предшествующей стадии. Фиксация остальных параметров опыта позволила исследовать влияние на кинетику самораспространяющегося высокотемпературного синтеза исключительно плотности исходной шихты как единственного варьирувавшегося показателя.

Выход целевого продукта, разброс пространственных параметров и элементный состав зафиксировали после синтеза. Итоговые показатели свели в таблицу 4.9.

Картина сохранения кальция и фазообразования заметно меняется при разных усилиях прессования, поэтому мы рассмотрели этот аспект прицельнее. В каждой серии опытов определили элементный состав и расшифровали кристаллическую структуру. Это позволило выявить закономерности трансформации свойств в ответ на колебания плотности формовки.

Эксперимент выявил, что стабильность самораспространяющегося высокотемпературного синтеза зависит от прессующего усилия. Этот же фактор определяет эксплуатационные свойства итогового соединения кальция с кремнием.

Синтез не состоялся. Механическая прочность прессовок при 2,5 МПа оказалась неудовлетворительной из-за осыпания части шихты, что затруднило определение количественного выхода продукта. Недостаточное сцепление частиц внутри образца подтвердилось невозможностью стабильного продвижения фронта горения при заданных параметрах, хотя запуск реакции все же произвели.

Рост сжимающего усилия до 5 МПа дал заготовки с удовлетворительной прочностью. Ни перемещение этих образцов по камере, ни нахождение их в зоне синтеза не вызвало деформаций. Пламенный фронт распространялся стабильно. Убыль массы образцов отсутствовала. Число связей между ионами кальция и кремния оказалось достаточным для нужд процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Таблица 4.9 - Смесь 60 Са / 40 Si при разном давлении прессования

	Давление прессования, МПа				
	2,5 (№2)	2,5	5	10	12,5
	Опыт 9	Опыт 6	Опыт 7	Опыт 8	Опыт 10
$m_{исх.}(нетто), Г$	17,6+2,04 з/с = 19,64г		17,5+0,3 (на спираль)	верхний 19.0г (h=25мм) +19,2г нижний (h=27мм)	верхний 9.9г (h=13мм) +7,8г нижний (h=10мм)
$m_{к}(нетто), Г$	18,24 со спиралью+ рассыпавшийся порошок	128,9(бр)+ рассыпавшийся порошок	17,3+0,5 (рассыпавшаяся шихта)		
Изменение массы Δ , %		часть шихты осыпалось при спекании (низкая прочность)	0		три раза не поджётся
Продолжит. горения, с	~ 5			~15	
Скор. горения, мм/с	24.5/5 = 4,9			~3,5	
Высота исх., мм	24,5	28,5	23		
Высота конеч., мм			26		
Усадка, мм			+3мм		
Плотность спека, г/см ³			2,0		
Давление аргона, ати	50	50	50	50	50

Когда прессовое сжатие достигает 10 МПа, скорость продвижения зоны горения падает до 3,5 мм/с. Синтез длится дольше. Конечные размеры образца после реакции заметно меняются. Полученный сплав плотный и механически прочен. Сильное сжатие уменьшает пористость исходной смеси - из-за этого кальций и кремний взаимодействуют более однородно. Минимум пустот тормозит фронт горения, что и снижает его скорость.

Высокотемпературный самораспространяющийся синтез не стартовал: давление во всей серии едва достигало 12,5 МПа. Стабильное перемещение фронта горения зафиксировать не удалось - смесь не получила нужной степени сжатия. Из-за этого механизмы тепломассопереноса не поддерживают самоподдерживающийся экзотермический процесс. Три зажигания подряд не дали устойчивого воспламенения.

Эксперимент показал, что уплотнение заготовки влияет на СВС-процессы неоднозначно. С ростом плотности шихты усиливается контакт между кальцием и кремнием, из-за чего брикеты становятся прочнее. Реакция шла стабильнее всего при давлении прессования от 5 до 10 МПа. Слишком сильное уплотнение гасит горение и тормозит фронт. Для сплава СК60, полученного методом СВС, этот диапазон является оптимумом.

На рисунке 4.17 показана связь между давлением брикетирования шихты и скоростью фронта реакции. С ростом давления в заданном диапазоне процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза монотонно затухал, что указывает на обратную зависимость.

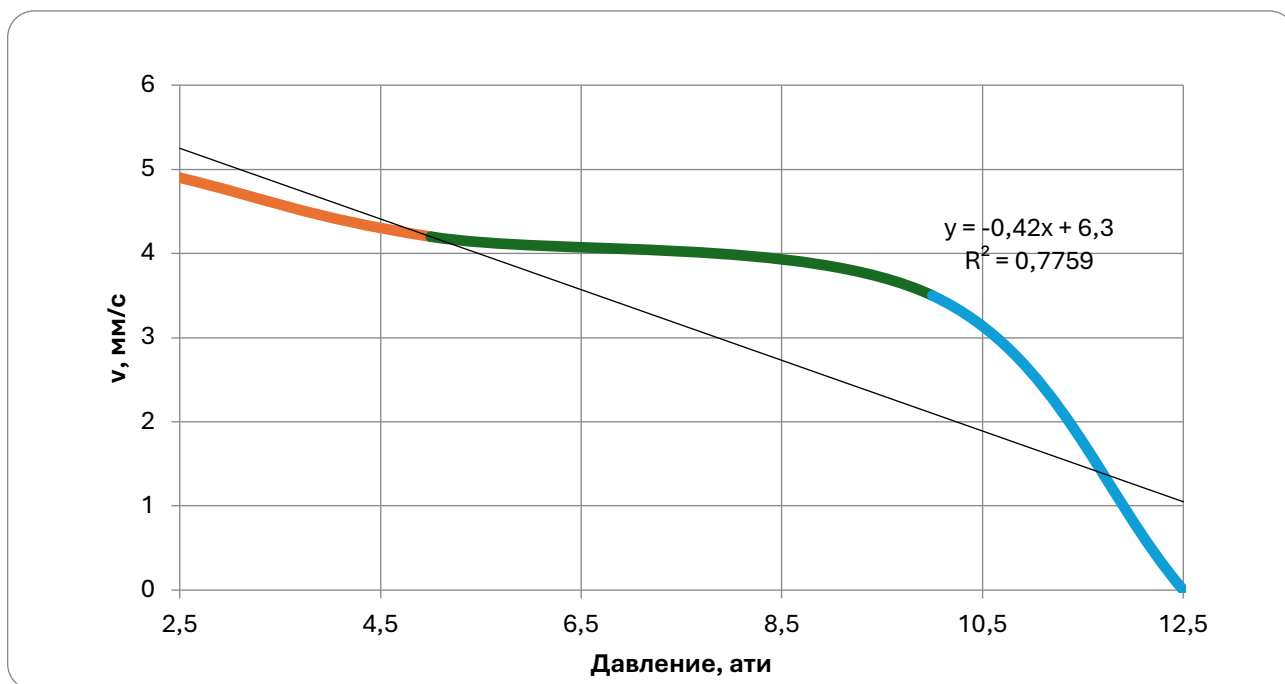


Рисунок 4.17 Зависимость скорости распространения фронта горения от давления формования шихты системы Ca-Si

Снижение скорости связано с изменением структуры прессовки. По мере увеличения давления уменьшается пористость материала и сокращается объем межчастичного пространства. Это улучшает контакт между частицами кальция и кремния, однако одновременно ухудшает условия тепло- и массопереноса, а также снижает газопроницаемость реакционного слоя.

При небольшой степени уплотнения фронт горения распространяется быстрее благодаря развитой пористой структуре, обеспечивающей интенсивный теплообмен. Повышение плотности прессовок приводит к замедлению распространения фронта и увеличению продолжительности СВС-синтеза.

Эксперимент провалился из-за того, что при попытке удерживать стабильное перемещение зоны горения на предельных уровнях давления во время формования был зафиксирован критический предел плотности материала. За этим порогом количественные показатели теплового обмена и массопереноса перестали отвечать условиям, необходимым для самоподдерживающейся химической реакции.

Эксперименты показали, что выбираемая величина усилия прессования - неизбежный компромисс между двумя противоположными целями. Требуется

обеспечить и достаточную прочность готового образца, и беспрепятственное распространение фронта горения. Для системы на основе кальция и кремния (Ca-Si) наиболее стабильное протекание самораспространяющегося высокотемпературного синтеза регистрируется при диапазонах внешнего давления от 5 до 10 МПа.

Внешний вид спрессованного образца (спек), полученный после завершения реакции при давлении 5 МПа, показан на рисунке 4.18, где зафиксировано состояние до инициации СВС-синтеза.

После синтеза геометрия заготовки осталась неизменной. Габариты изменились из-за высокотемпературных реакций, формирующих кальций- и кремнийсодержащие соединения. Это интерпретируется как стабильная миграция фронта горения сквозь спрессованный материал.

Осмотр полученного спека не выявил локальных разрушений, трещин или заметного осыпания материала. Сформировавшийся продукт обладал достаточной механической прочностью, что подтверждает правильность выбора режима формования и параметров синтеза.

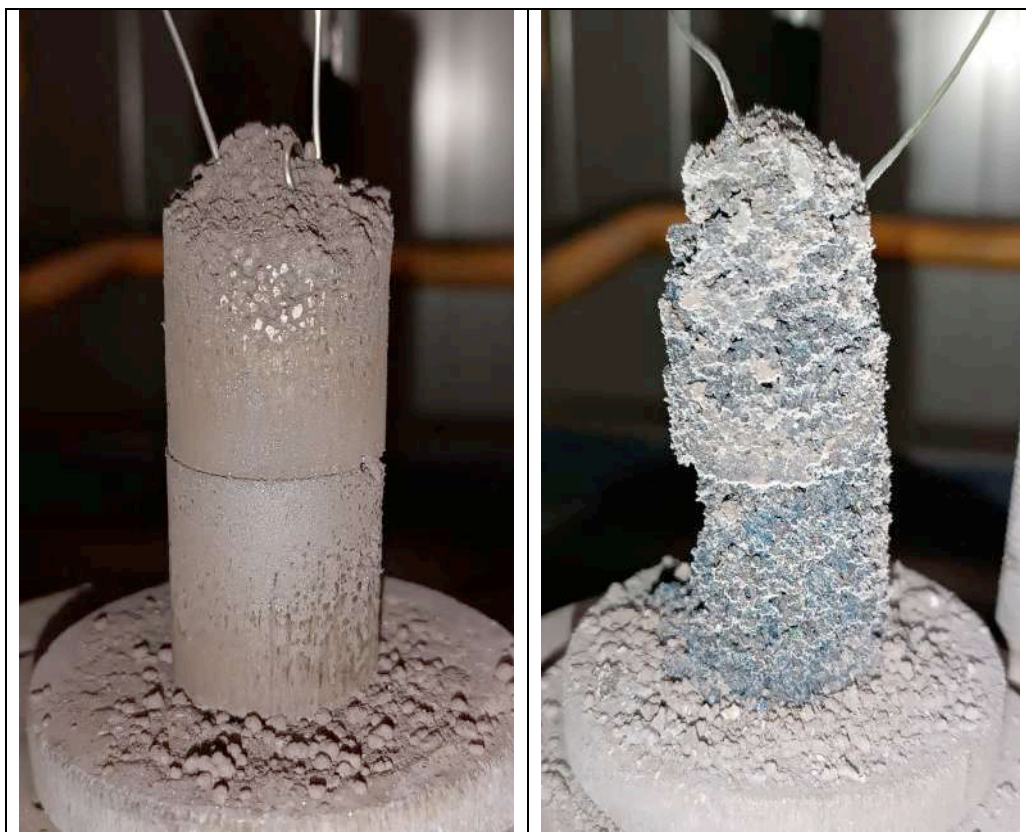


Рисунок 4.18 - опыт №7, давление прессования 5 МПа до и после спекания

4.9 Исследование структуры и свойств синтезированного кальцийсодержащего сплава СК60

В результате проведения серии экспериментов по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу был получен новый кальцийсодержащий сплав СК60, предназначенный для использования в составе порошковой проволоки при ковшевой обработке стали. Внешний вид полученного материала представлен на рисунке 4.19.



Рисунок 4.19 Фото полученного сплава СК-60

Полученный материал характеризуется содержанием кальция около 60 %, кажущейся плотностью порядка $1,5 \text{ г/см}^3$ и пористостью около 35 %. Высокая пористость синтезированного сплава обусловлена особенностями протекания СВС-процесса и сопровождается интенсивным выделением газообразных продуктов реакции в ходе синтеза. Формирование развитой пористой структуры способствует

снижению плотности материала по сравнению с традиционными кальций-кремниевыми сплавами, получаемыми металлургическими методами.

Химический состав разработанных кальцийсодержащих материалов различных марок, полученных методом СВС-синтеза, представлен в таблице 4.10.

Таблица 4.10 Химический Анализ полученных результатов СВС синтеза новых сплавов

Марка материала	Массовая доля				
	Ca	Si	Al	C	P
		не менее	не более		
СК60	55-65	25	1,5	0,5	0,02
СК70	65-75	20	1,0	0,3	0,01

Полученные результаты свидетельствуют о возможности регулирования химического состава синтезируемого материала в широком диапазоне путем изменения состава исходной шихты. При этом содержание кальция в исследованных образцах изменялось от 50 до 70 %, что позволяет получать материалы различного назначения в зависимости от требований технологии внепечной обработки стали.

Для определения фазового состава синтезированного сплава СК60 был выполнен рентгенофазовый анализ. Типичная рентгенограмма исследуемого материала представлена на рисунке 4.20.

Анализ рентгенограммы показал, что в структуре полученного материала преобладают кальций-кремниевые фазы системы Ca-Si. Формирование данных фаз подтверждает протекание целевых реакций взаимодействия кальция и кремния в процессе СВС-синтеза. Наиболее важным результатом является образование моносилицида кальция CaSi, характеризующегося повышенной термической устойчивостью по сравнению с традиционными сплавами с более высоким содержанием свободного кальция.

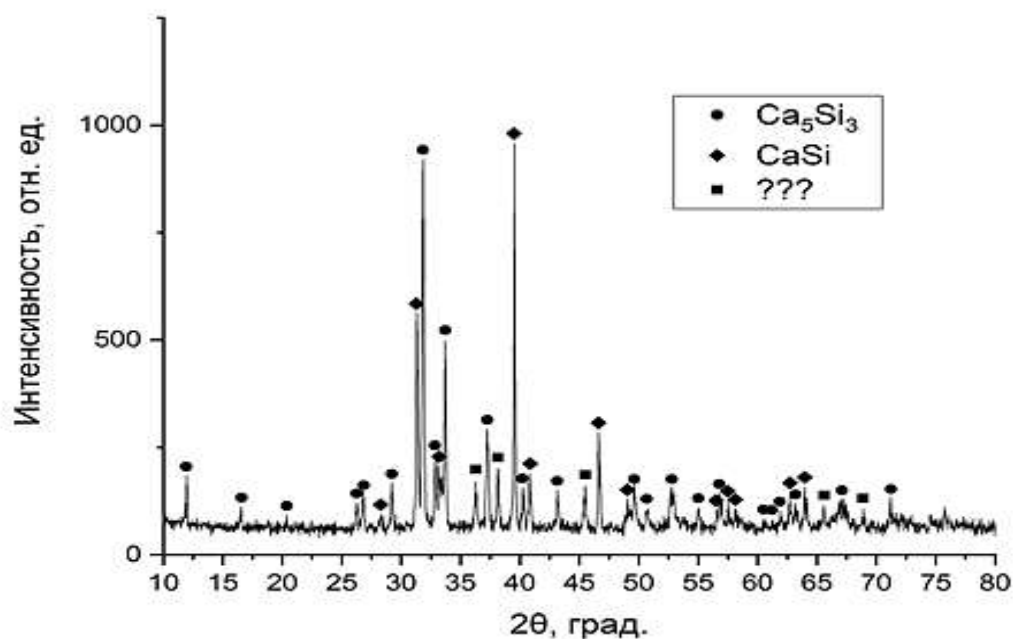


Рисунок 4.20 - Типичная рентгенограмма сплава СК-60

Наличие в структуре фазы CaSi имеет существенное практическое значение для последующего использования сплава в составе порошковой проволоки. Более высокая температура плавления и меньшая летучесть кальция в составе силицидных соединений способствуют снижению интенсивности его преждевременного испарения при вводе проволоки в жидкую сталь. В результате создаются более благоприятные условия для растворения кальция в расплаве и его участия в процессах модифицирования неметаллических включений.

Полученные результаты рентгенофазового анализа согласуются с ранее выполненными термодинамическими расчетами и исследованиями диаграммы состояния системы Ca-Si , согласно которым в области составов, соответствующих сплаву СК60, формируются устойчивые кальций-кремниевые соединения, обеспечивающие повышенную термическую стабильность материала.

Следует отметить, что разработанный кальцийсодержащий сплав СК60 не имеет прямых промышленных аналогов среди традиционно применяемых кальций-кремниевых материалов и был специально создан для использования в составе порошковой проволоки нового поколения. Техническое решение, связанное с

разработкой сплава и технологией его применения при ковшевой обработке стали, защищено патентом Российской Федерации RU 2850588 C1 [109].

Таким образом, выполненные исследования показали возможность получения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза кальцийсодержащего сплава СК60 с содержанием кальция около 60 %, развитой пористой структурой и устойчивым фазовым составом на основе соединений системы Ca-Si. Совокупность полученных свойств позволяет рассматривать разработанный материал как перспективный наполнитель для порошковой проволоки, предназначенной для повышения эффективности кальциевой обработки стали.

4.10 Применение сплава СК60 в качестве наполнителя порошковой проволоки

Для оценки возможности промышленного применения разработанного кальцийсодержащего сплава СК60 была изготовлена опытная партия порошковой проволоки с данным наполнителем. Производство сплава СК60 осуществляли на промышленных СВС-реакторах, установленных в ООО «НТПФ Эталон» (г. Магнитогорск). Внешний вид оборудования представлен на рисунке 4.21.

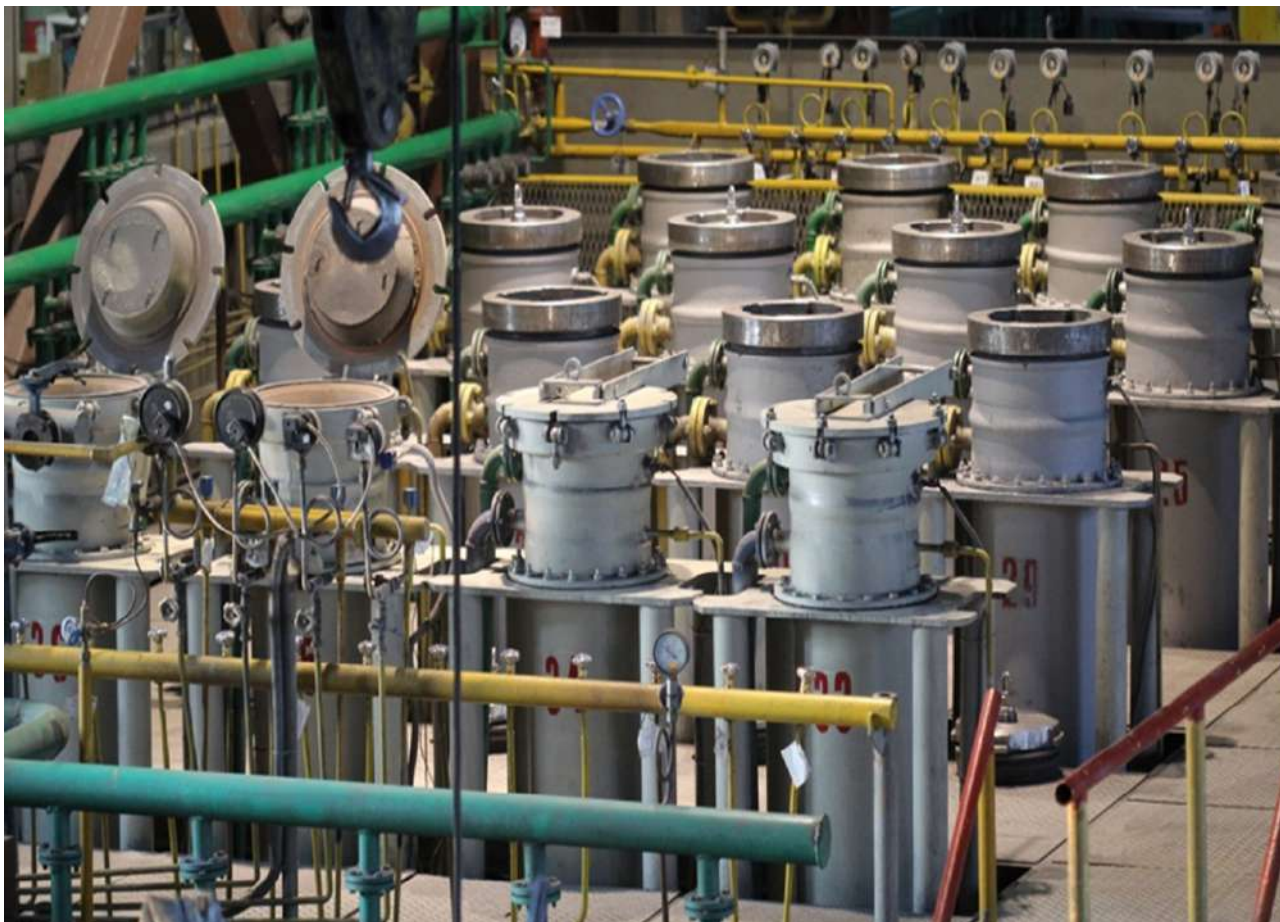


Рисунок 4.21 - Промышленные СВС-реакторы ООО «НТПФ Эталон», г. Магнитогорск

Изготовление порошковой проволоки с наполнителем СК60 выполняли на производственной площадке ООО «Энерго Системы Про» (г. Магнитогорск). Схема производства опытной партии проволоки представлена на рисунке 4.22.

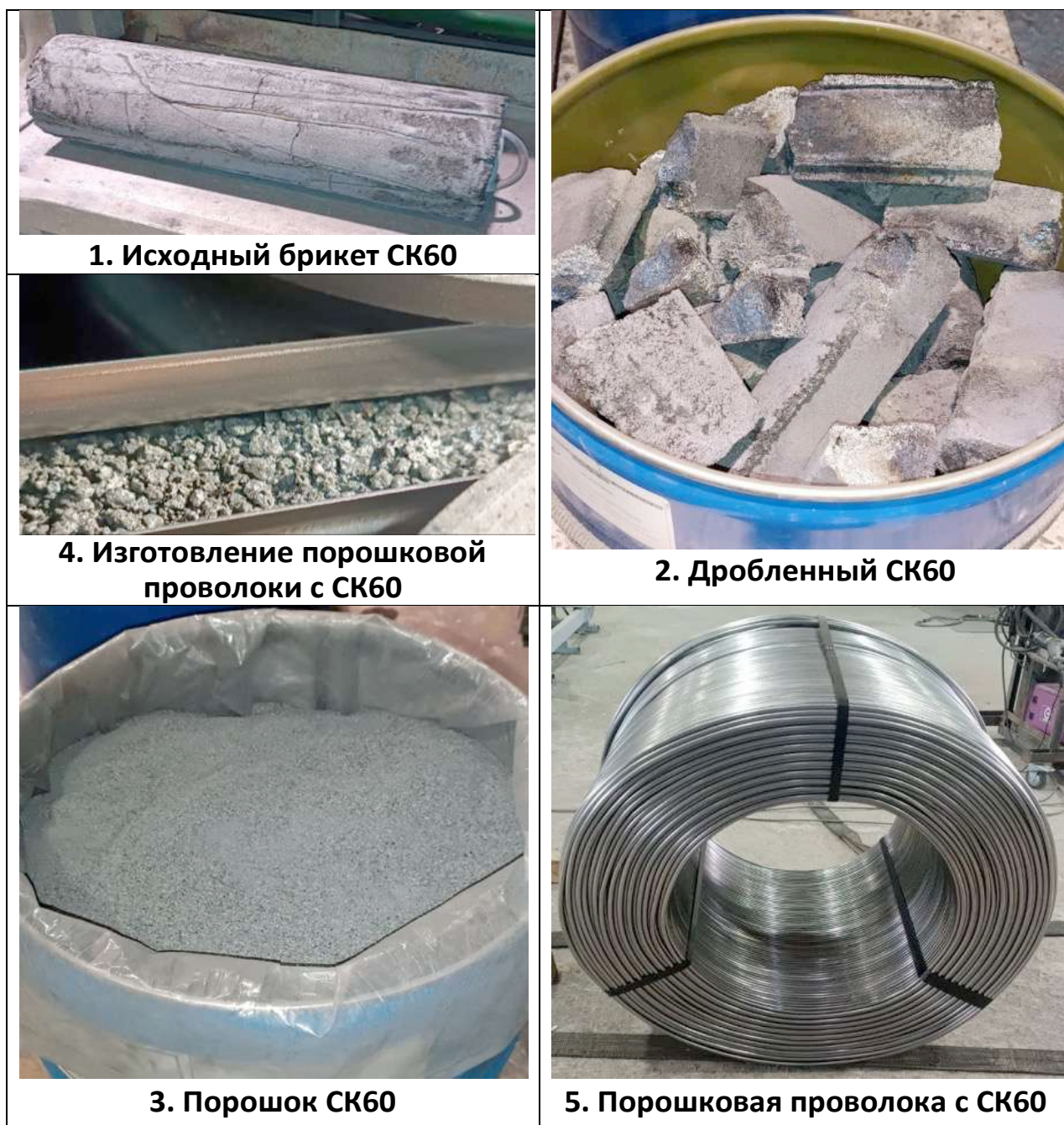


Рисунок 4.22 Схема производства порошковой проволоки из полученного материала.

Для оценки технологических преимуществ разработанного материала проведено сравнение конструктивных параметров порошковых проволок с различными кальцийсодержащими наполнителями. Результаты сравнения представлены в таблице 4.11.

Таблица 4.11 Сравнение характеристик порошковых проволок с различными кальцийсодержащими наполнителями

Наполнитель П.П.	Са, масс %	Диаметр П.П., мм	Толщина оболочки П.П., мм	Масса, г/м			К.З., %	Са, г/м
				П.П.	Наполнителя	оболочки		
Ca	98,5 min	10	1,0	320	65	255	20,3	65
		11	0,8	350	95	255	27	95
SiCa	≈30	14	0,4	435	255	180	59,3	76
FeCa40	≈40	14	0,4	430	255	175	59,3	102
			0,5	435	210	225	48,2	84
СК60	59,4	14	0,5	395	181	214	45,8	108

Анализ представленных данных показывает, что использование сплава СК60 позволяет существенно увеличить линейное содержание кальция в порошковой проволоке. Для традиционной проволоки с наполнителем СК30 содержание кальция составляет около 76 г/м, тогда как для разработанной проволоки с наполнителем СК60 данный показатель достигает 108 г/м, что соответствует увеличению более чем на 40 %.

Достигнутый результат обусловлен как более высоким содержанием кальция в самом наполнителе, так и возможностью формирования проволоки с высоким коэффициентом заполнения. Увеличение линейного содержания кальция позволяет

снизить общий расход проволоки при сохранении требуемого количества вводимого в металл модифицирующего элемента.

На этапе изготовления опытной партии была использована стальная оболочка толщиной 0,5 мм [110-111]. Выбор данной конструкции был обусловлен необходимостью обеспечения безопасного проведения первых промышленных испытаний и исключения риска развития интенсивных пирометаллургических эффектов при растворении проволоки в расплаве стали. При проведении испытаний существенного усиления пироэффекта по сравнению с серийно применяемой проволокой с наполнителем СК30 не наблюдалось. Характер поведения опытной проволоки в процессе обработки стали оказался сопоставим с традиционными кальцийсодержащими материалами.

Промышленные испытания проволоки с наполнителем СК60 были проведены в конвертерном цехе ЕВРАЗ НТМК. Основные результаты испытаний приведены в таблице 4.12.

Таблица 4.12 Результаты промышленных испытаний проволоки с наполнителем СК60 в условиях ЕВРАЗ НТМК

Производитель	Вес стали, т	Ca, ПК	Ca, МНЛЗ	Расход кг	Расход м	Вес 1 п.м.	Значение K3	Содерж. Ca %	Вес Ca кг	Усвоение Ca %
Серийный	151	-	0,0026	110	250	434	60	30,2	19,9	19,7
Опытный	151	0,0027	0,0024	67	170	392	44,89	60,13	18,1	20,3

Промышленные испытания подтвердили возможность применения разработанной порошковой проволоки в условиях серийного металлургического производства. При сопоставимом коэффициенте усвоения кальция расход опытной проволоки снизился со 110 до 67 кг на плавку, что соответствует уменьшению на

39 %. Одновременно длина вводимой проволоки сократилась с 250 до 170 м, или на 32 %.

Эксперимент подтвердил состоятельность сплава СК60 [112]. Испытание провели на единичной тестовой катушке проволоки. Материал рассмотрен как альтернатива традиционному силикокальцию СК30. Расход проволоки сокращается, а коэффициент усвоения кальция держится на прежнем уровне. Это указывает на потенциал разработанного материала для внепечной обработки стали.

Результаты вычислений подтвердили эту закономерность. Модернизация конфигурации металлургического волокна повышает эксплуатационные характеристики. Зафиксирован прирост массовой доли шихты в среднем на пять процентных пунктов при снижении толщины оболочки с 0,5 до 0,4 миллиметра. Вдоль оси продукта растет концентрация кальция, из-за чего снижается удельное потребление сварочного расходника.

Испытания подтвердили эффективность сплава СК60: при использовании порошковой проволоки с оптимизированными конструкционными параметрами растет линейная концентрация активного кальция, а снижения технологических характеристик не фиксируется. Материал пригоден к промышленной эксплуатации.

Выводы по главе 4

1. Итоговый состав - кальций-кремниевый сплав с повышенным содержанием кальция. Анализ фазовой диаграммы бинарной системы Ca-Si показал перспективность концентрационной области. При доле кальция порядка 60% формируется моносилицид CaSi с температурой плавления около 1300 °С. Сопоставление результатов TG, DSC и DTG для образцов СК30, СК60 и СК74 выявило: смещение температурных интервалов и трансформация термических эффектов обусловлены уровнем кальция. Основной эффект для СК60

регистрируется при 835,4 °С, для СК74 - при 870,1 °С. В высокотемпературной области для последнего прослеживается серия процессов вплоть до 1161,5 °С. Данные подтвердили влияние состава на термическое разложение, чем обосновывается выбор марки СК60 для дальнейших исследований.

2. Кальций-кремниевый сплав с заданными свойствами получают методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Для лигатуры СК60 разработан пооперационный регламент производства. Промышленный СВС-реактор (патент России No RU 2 844 323 C1) описан конструкторски: в нем заложены механизмы управления реакцией и масштабированием. Сплав формируется из металлического кальция и кремнийсодержащих компонентов.

3. Установлены рациональные технологические параметры проведения СВС-синтеза сплава СК60. Рост давления аргона с 30 до 50 ати в рабочей зоне снижает убыль массы шихты за счет испарения кальция. На отметке 50 ати прирост массы едва превысил +0,1%. Дальнейшее увеличение давления до 80-120 ати сохранность кальция не улучшило. По результатам определили оптимум - 50 ати. Анализ состава шихты показал: при доле кальция ниже 60% стабильность СВС-процесса падает, состав СК60 воспламеняется надежно и горит ровно. Оптимальный для прессования диапазон - 5-10 МПа. При 12,5 МПа инициирование уже невозможно.

4. Синтезирован кальциево-кремниевый сплав марки СК60. Его химический и фазовый состав соответствовал заданным условиям. Концентрация кальция - 55-65%, кремния - выше 25%. Рентгенофазовым анализом выявлены соединения на основе кальция и кремния; доминирующая структура твердой фазы - CaSi. Материал пористый (около 35%), кажущаяся плотность - не больше 1,5 г/см³. Преобладание фазы CaSi с избытком кальция повышает концентрацию активного элемента, что делает характеристики кальцийсодержащего компонента более устойчивыми к нагреву.

5. Опытную партию порошковой проволоки с наполнителем СК60 испытали в экспериментальном производстве. По сравнению с эталонными образцами у нее выросла линейная концентрация кальция - зафиксирована большая

величина. Для 14-миллиметрового изделия со стальной оболочкой толщиной 0,5 мм и 45,8-процентным заполнением показатель достиг 108 г/м, тогда как промышленный аналог с СК30 дал лишь 76 г/м. Состав СК60 поднял значение на 42%, что позволяет сократить расход проволоки, сохранив нужный объем вводимого кальция.

6. Производственные испытания показали, что порошковая проволока с наполнителем СК60 пригодна для внепечной обработки жидкой стали. На площадке ЕВРАЗ НТМК при доведении плавки массой 151 тонна расход опытного образца составил 67 кг - на 39 процентов меньше, чем у стандартной проволоки (110 кг). Длина подачи сократилась с 250 до 170 метров (на 32 процента). Коэффициент ассимиляции кальция у экспериментального варианта достиг 20,3 процента против 19,7 процента у серийного; при этом рост объема усвоенного кальция не снизил эффективность его поглощения.

7. Определены перспективные направления дальнейшего повышения эффективности разработанной порошковой проволоки. Расчетный анализ показал, что уменьшение толщины стальной оболочки с 0,5 до 0,4 мм позволяет увеличить коэффициент заполнения примерно на 5 % и, соответственно, повысить линейное содержание кальция. Полученные результаты в совокупности подтверждают перспективность применения сплава СК60 в качестве наполнителя порошковой проволоки для внепечной обработки стали, обеспечивающего повышение концентрации кальция в единице длины проволоки, снижение ее расхода и возможность вовлечения техногенного кремнийсодержащего сырья в производство кальцийсодержащих материалов.

Заключение

В диссертационной работе решена актуальная научно-техническая задача повышения эффективности применения кальцийсодержащих материалов при ковшевой обработке стали за счет установления закономерностей поведения кальцийсодержащей порошковой проволоки в жидком металле, совершенствования ее конструктивных параметров и разработки нового кальций-кремниевого сплава СК60.

Выполненные теоретические, лабораторные и промышленные исследования позволили установить закономерности растворения кальцийсодержащей порошковой проволоки, возникновения пироэффекта и усвоения кальция жидким металлом, а также разработать технологию получения нового кальций-кремниевого сплава СК60 методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Установлены закономерности возникновения пироэффекта при вводе кальцийсодержащей порошковой проволоки. Показано, что увеличение толщины стальной оболочки с 0,4 до 0,5 мм при соответствующем изменении коэффициента заполнения и линейного содержания кальция приводит к увеличению расчетной глубины раскрытия оболочки на 2,48 м. Промышленными испытаниями подтверждено повышение коэффициента усвоения кальция на 3,1 % при толщине оболочки 0,5 мм; при этом проявления пироэффекта, выплесков металла и обрывов проволоки не наблюдались.

2. Установлено влияние формы кальцийсодержащего наполнителя и конструктивных параметров порошковой проволоки на эффективность кальциевой обработки стали. Переход от гранулированного к стержневому кальциевому наполнителю при увеличении коэффициента заполнения проволоки с 18 до 26 % сопровождался повышением коэффициента усвоения кальция с 42,4 до 72,0 % и снижением среднего расхода кальция с 7,9 до 5,9 кг на плавку. Коэффициент

усвоения при этом увеличился примерно в 1,7 раза. Установлено также, что изменение химического состава стали, в частности снижение содержания кремния, сопровождается снижением эффективности усвоения кальция; при исследованных условиях минимальное значение составило 13,2 %.

3. Теоретически обоснована возможность получения кальций-кремниевых материалов с повышенным содержанием кальция методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Разработан новый кальций-кремниевый сплав СК60 с содержанием кальция 55-65 %. Рентгенофазовым анализом установлено формирование кальций-кремниевых соединений с преобладанием фазы CaSi . Для СК60 температура начала интенсивного окисления составляет около 1300 °С против 1030 °С для промышленного СК30. Полученный материал характеризуется развитой пористой структурой, кажущейся плотностью около 1,5 г/см³ и пористостью порядка 35 %.

4. Разработчики определили конструкцию и технологию СВС-реактора для получения сплава СК60. Опыты показали: в зоне реакции давление аргона лучше держать на 50 ати. Подъем до 80-120 ати почти не улучшает сохранность кальция. Шихту прессуют усилием 5-10 МПа. Зона горения стабильно загорается и движется, когда кальция около 60%. Патент РФ No RU 2 844 323 C1 закрепляет права на эту конструкцию реактора.

5. Изготовили опытную партию кальцийсодержащей порошковой проволоки с наполнителем СК60. Ее диаметр - 14 мм, стальная оболочка - 0,5 мм, заполнение - 45,8 %. Масса кальция на погонный метр составила 108 г. У серийного аналога с СК30 этот показатель равен 76 г/м, то есть на 42 % меньше.

6. На базе АО «ЕВРАЗ НТМК» провели промышленные испытания порошковой проволоки с наполнителем СК60. Результаты показали, что продукт пригоден для внепечной обработки стали. При плавке массой 151 тонна расход экспериментальной проволоки составил 67 килограммов, у стандартного аналога - 110 килограммов, то есть потребление снизилось на 39 процентов. Длину вводимого материала уменьшили с 250 до 170 метров (на 32 процента). Усвоение

кальция опытным образцом достигло 20,3 процента, у традиционной проволоки - 19,7 процента; сокращение расхода не повлияло на эффективность усвоения.

7. Вектор роста эффективности порошковой проволоки определили расчетом. Экономию зафиксировали. Утонение стальной оболочки с 0,5 до 0,4 мм поднимает коэффициент наполнения примерно на 5%, что создает условия для увеличения погонного объема кальция и снижения удельного расхода проволоки.

Исходный текст позволил установить количественную связь между усвоением кальция и пироэффектом с размерами проволоки и типом наполнителя, из-за чего полученные корреляции подтверждены. Предложен сплав СК60 - кальций-кремниевая композиция с высоким содержанием кальция. Синтез выполнен методом самораспространяющегося высокотемпературного горения. С этим наполнителем изготовлена порошковая проволока, прошедшая экспериментальную проверку. Ее использование нарастило погонную массу кальция при снижении расхода самой проволоки; усвояемость элемента не ухудшилась.

Список литературы

1. Самарин, А. М. Избранные труды. Т. 1. Metallургия стали и ферросплавов. — М. : Наука, 1976. — 432 с.
2. Дюдкин, Д. А. Производство стали. Т. 1. Процесс выплавки, внепечной обработки и непрерывной разливки / Д. А. Дюдкин, В. В. Кисиленко. — М. : Теплотехник, 2008. — 528 с.
3. Производство стали на агрегате ковш-печь / Д. А. Дюдкин, С. Ю. Бать, С. Е. Гринберг [и др.] ; под науч. ред. Д. А. Дюдкина. — Донецк : Юго-Восток, 2003. — 300 с.
4. Внепечная обработка расплава порошковыми проволоками / Д. А. Дюдкин, С. Ю. Бать, С. Е. Гринберг [и др.] ; под науч. ред. Д. А. Дюдкина. — Донецк : Юго-Восток, 2002. — 296 с.
5. Общая металлургия : учебник для вузов / В. Г. Воскобойников, А. М. Якушев, В. А. Кудрин. — 6-е изд., перераб. и доп. — М. : ИКЦ «Академкнига», 2002. — 768 с.
6. Кудрин, В. А. Теория и технология производства стали : учебник для студентов вузов, обучающихся по специальности «Металлургия черных металлов» направления подготовки «Металлургия» / В. А. Кудрин. — М. : Мир : Издательство АСТ, 2003. — 528 с. — ISBN 5-03-003533-8.
7. Кудрин, В. А. Внепечная обработка чугуна и стали. — М. : Металлургия, 1992. — 336 с.
8. Бойченко, Б. М. Конвертерное производство стали : теория, технология, качество стали, конструкция агрегатов, рециркуляция материалов и экология / Б. М. Бойченко, В. Б. Охотский, П. С. Харламин. — Днепропетровск : РВА «Днепро-Вал», 2006. — 456 с.
9. Явойский, В. И. Теория процессов производства стали. — М. : Металлургия, 1975. — 615 с.

10. Бигеев, А. М. *Металлургия стали. Теория и технология плавки стали : учебник для вузов* / А. М. Бигеев, В. А. Бигеев. — 3-е изд., перераб. и доп. — Магнитогорск : МГТУ, 2000. — 544 с.
11. Анализ и оптимизация внепечной обработки рельсовой стали в условиях ОАО НТМК / К. В. Григорович, А. К. Гарбер, А. В. Кушнарев [и др.] // *Сталь*. — 2008. — № 10. — С. 73–78. — EDN JUWMUB.
12. Григорович, К. В. Анализ неметаллических включений — основа контроля качества стали и сплавов / К. В. Григорович, П. В. Красовский, А. С. Трушников // *Аналитика и контроль*. — 2002. — Т. 6, № 2. — С. 133–142. — EDN KVNSD.
13. Производство ферросплавов в мире и России / Л. И. Леонтьев, В. И. Жучков, Л. А. Смирнов, В. Я. Дашевский // *Сталь*. — 2007. — № 3. — С. 43–47. — EDN HELOED.
14. Смирнов, А. Н. *Непрерывная разливка стали : учебник* / А. Н. Смирнов, С. В. Куберский, Е. В. Штепан. — Донецк : ДонНТУ, 2011. — 482 с.
15. Ватолин, Н. А. *Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах : монография* / Н. А. Ватолин, Г. К. Моисеев, Б. Г. Трусов. — М. : Metallurgy, 1994. — 352 с.
16. Еланский, Г. Н. *Основы производства и обработки металлов : учебник для вузов* / Г. Н. Еланский, Б. В. Линчевский, А. А. Кальменев. — М. : МГВМИ, 2005. — 417 с. — ISBN 5-94475-018-9.
17. Вдовин, К. Н. Совершенствование технологии обработки литейной стали Са-содержащими материалами / К. Н. Вдовин, Н. А. Феоктистов // *Сталь*. — 2014. — № 2. — С. 24–29.
18. Вдовин, К. Н. Влияние обработки стали 25Л силикокальцием на содержание НМВ и механические свойства литой заготовки / К. Н. Вдовин, Н. А. Феоктистов // *Технология металлов*. — 2012. — № 12. — С. 21–26.
19. Вдовин, К. Н. *Основы производства стали : учебное пособие для колледжей, лицеев и техникумов* / К. Н. Вдовин, Ю. А. Колесников. — Магнитогорск : МГТУ, 2005. — 203 с.

20. Ботников, С. А. Разработка комплексной технологии получения стали высокой чистоты в условиях современных сталеплавильных цехов : дис. ... д-ра техн. наук / С. А. Ботников. — Челябинск, 2024. — 438 с.
21. Рошин, В. Е. Электрометаллургия и металлургия стали : учебник / В. Е. Рошин, А. В. Рошин. — 2-е изд. — М. ; Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. — 576 с. — ISBN 978-5-9729-0630-7.
22. Ицкович, Г. М. Раскисление стали и модифицирование неметаллических включений / Г. М. Ицкович. — М. : Металлургия, 1981. — 296 с.
23. Влияние качественных показателей стали и НЛЗ на качество проката из высокоуглеродистой стали / А. Б. Сычков, В. А. Бигеев, М. К. Исаев, Г. С. Зайцев // Теория и технология металлургического производства. — 2024. — № 2 (49). — С. 12–15. — EDN DZDIPM.
24. Образование «настылей» в стаканах-дозаторах сортовых УНРС и методы борьбы с ними / А. А. Сычков, А. Н. Завалищин, В. П. Чернов [и др.] // Черные металлы. — 2024. — № 12. — С. 14–20. — DOI 10.17580/chm.2024.12.02. — EDN RHMRSY.
25. Бельченко, Г. И. Неметаллические включения и качество стали / Г. И. Бельченко, С. И. Губенко. — Киев : Техника, 1980. — 168 с.
26. The Making, Shaping and Treating of Steel. Steelmaking and Refining Volume / edited by Richard J. Fruehan. — 11th ed. — Pittsburgh, PA : AISE Steel Foundation, 1998. — 767 p. — ISBN 0-930767-02-0.
27. Fruehan, R. J. Ladle Metallurgy Principles and Practices / R. J. Fruehan. — Warrendale, PA : Iron and Steel Society, 1985. — 149 p.
28. Calcium Modification of Spinel Inclusions in Aluminum-Killed Steel: Reaction Steps / N. Verma, P. C. Pistorius, R. J. Fruehan, M. S. Potter, H. G. Oltmann, E. B. Pretorius // Metallurgical and Materials Transactions B. — 2012. — Vol. 43, No. 4. — P. 830–840. — DOI 10.1007/s11663-012-9660-4.
29. Basic oxygen furnace based steelmaking processes and cleanliness control at Baosteel / L. Zhang, J. Zhi, F. Mei, L. Zhu, X. Jiang, J. Shen, J. Cui, K. Cai, B. G.

- Thomas // Ironmaking & Steelmaking. — 2006. — Vol. 33, No. 2. — P. 129–139. — DOI 10.1179/174328106X80127.
30. Inclusion Investigation during Clean Steel Production at Baosteel / L. Zhang, B. G. Thomas, K. Cai, J. Cui, L. Zhu // ISSTech 2003 Steelmaking Conference Proceedings. — Indianapolis, IN, USA : ISS-AIME, 2003. — P. 141–156.
31. Effect of Sulfur in Steel on Transient Evolution of Inclusions During Calcium Treatment / Y. Liu, L. Zhang, Y. Zhang, H. Duan, Y. Ren, W. Yang // Metallurgical and Materials Transactions B. — 2018. — Vol. 49, No. 2. — P. 610–626. — DOI 10.1007/s11663-018-1179-x.
32. Xu, J. Formation Mechanism of CaS-Al₂O₃ Inclusions in Low Sulfur Al-Killed Steel After Calcium Treatment / J. Xu, F. Huang, X. Wang // Metallurgical and Materials Transactions B. — 2016. — Vol. 47, No. 2. — P. 1217–1227. — DOI 10.1007/s11663-016-0599-8.
33. Sponseller, D. L. The Solubility of Calcium in Liquid Iron and Third-Element Interaction Effects / D. L. Sponseller, R. A. Flinn // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. — 1964. — Vol. 230. — P. 876–888.
34. Cui, J. Progress of Production Technology of Clean Steel at Baosteel / J. Cui, Y. Zheng, L. Zhu // Strategic Study of CAE. — 2005. — Vol. 7, No. 6. — P. 21–26.
35. Sahai, Y. Tundish Technology for Clean Steel Production / Y. Sahai, T. Emi. — Singapore : World Scientific Publishing Company, 2008. — 316 p. — ISBN 978-981-270-621-8. — DOI 10.1142/6426.
36. Sasai, K. Reaction Mechanism between Alumina Graphite Immersion Nozzle and Low Carbon Steel / K. Sasai, Y. Mizukami // ISIJ International. — 1994. — Vol. 34, No. 10. — P. 802–809. — DOI 10.2355/isijinternational.34.802.
37. McPherson, S. C. Ladle Metallurgy and Clean Steel Production / S. C. McPherson // Steel Times. — 1986. — Vol. 214, No. 5. — P. 228–234.
38. Разработка эффективных способов снижения отсортировки по дефектам поверхности холоднокатаного проката из IF-сталей / А. Д. Хорошилов, А. И. Зайцев, И. Г. Родионова [и др.] // Черная металлургия. Бюллетень института «Черметинформация». — 2013. — № 7. — С. 38–41. — EDN QIXZWZ.

39. Опыт применения кальцийсодержащей инъекционной проволоки с различными наполнителями при внепечной обработке стали / А. Д. Хорошилов, П. А. Салиханов, Д. П. Бызов [и др.] // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. — 2021. — Т. 77, № 4. — С. 432–444. — DOI 10.32339/0135-5910-2021-4-432-444. — EDN NOMETE.
40. Чистый кальций — чистая сталь. Опыт применения кальцийсодержащей инъекционной проволоки при внепечной обработке стали / А. Д. Хорошилов, П. А. Салиханов, Д. П. Бызов [и др.] // Чистая сталь: от руды до проката — 2020 : сборник статей I Международной конференции, Москва, 24–25 ноября 2020 года. — М. : Межрегиональная общественная организация «Ассоциация сталеплавателей», 2020. — С. 100–117. — EDN ZOZQPG.
41. Хорошилов, А. Д. Термодинамические особенности модифицирования неметаллических включений кальцием в низкоуглеродистых сталях, раскисленных алюминием / А. Д. Хорошилов, К. В. Григорович // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. — 2019. — Т. 62, № 11. — С. 860–869. — DOI 10.17073/0368-0797-2019-11-860-869. — EDN GKWLAM.
42. Опыт применения кальцийсодержащей инъекционной проволоки с наполнителем из электролитического кальция на этапе внепечной обработки стали / А. Д. Хорошилов, С. А. Сомов, В. Д. Католиков [и др.] // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. — 2023. — Т. 66, № 3. — С. 337–343. — DOI 10.17073/0368-0797-2023-3-337-343. — EDN FPZQDY.
43. Анализ природы возникновения поверхностных дефектов холоднокатаного проката из IF-сталей / А. И. Зайцев, И. Г. Родионова, А. Д. Хорошилов [и др.] // Электromеталлургия. — 2012. — № 7. — С. 36–40. — EDN PAZRQV.
44. Оптимизация сквозной технологии получения непрерывнолитых заготовок из IF-сталей — эффективный путь повышения качества поверхности холоднокатаного проката / А. И. Зайцев, И. Г. Родионова, А. Д. Хорошилов [и др.] // Электromеталлургия. — 2012. — № 10. — С. 36–42. — EDN PYTXZN.

- 45.Алалыкин, Н. В. Совершенствование технологии выплавки и разлива ИФ-стали в условиях ПАО «ММК» / Н. В. Алалыкин, А. Д. Хорошилов // Сборник трудов XV Международного конгресса сталеплавильщиков. — Тула, 2018.
- 46.Казачков, Е. А. Комплексное раскисление стали алюминием и кальцием / Е. А. Казачков, Л. Е. Бойчук // Вестник Приазовского государственного технического университета. Серия: Технические науки. — 2010. — Вып. 20. — С. 11–14.
- 47.Применение микрокристаллических комплексных модификаторов для внепечной обработки стали. Ч. 1. Роль неметаллических включений в формировании качества стали / В. А. Голубцов, И. В. Рябчиков, И. В. Бакин [и др.] // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. — 2021. — Т. 77, № 3. — С. 295–309. — DOI 10.32339/0135-5910-2021-3-295-309. — EDN AKNNYB.
- 48.Применение микрокристаллических комплексных модификаторов для внепечной обработки стали. Ч. 2. Результаты разработки технологии обработки стали широкого сортамента / В. А. Голубцов, И. В. Рябчиков, И. В. Бакин [и др.] // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. — 2021. — Т. 77, № 4. — С. 418–431. — DOI 10.32339/0135-5910-2021-4-418-431. — EDN ACPZTB.
- 49.Оценка эффективности использования проволоки Ba15Ca9Si45 при внепечной обработке стали марки 26ХМФА / Д. В. Рущкий, Н. А. Зюбан, М. С. Никитин [и др.] // Известия ВолгГТУ. Серия: Металлургия. — 2022. — № 7 (266). — С. 67–72. — DOI 10.35211/1990-5297-2022-7-266-67-72.
- 50.Оценка эффективности использования проволоки СК30 при внепечной обработке стали / Д. В. Рущкий, А. Ю. Агарков, Н. А. Зюбан [и др.] // Известия ВолгГТУ. Серия: Металлургия. — 2021. — № 7 (254). — С. 46–49. — DOI 10.35211/1990-5297-2021-7-254-46-49.
- 51.Особенности применения модификаторов INSTEEL®. Промышленные испытания / И. В. Бакин, И. В. Ковязин, А. А. Антипов, А. А. Токарев // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической

- информации. — 2025. — Т. 81, № 5. — С. 24–31. — DOI 10.32339/0135-5910-2025-5-24-31. — EDN ISVGMK.
52. Riyahimalayeri, K. Effect of Vacuum Degassing on Non-Metallic Inclusions in an ASEA-SKF Ladle Furnace / K. Riyahimalayeri, P. Ölund, M. Selleby // *Ironmaking & Steelmaking*. — 2013. — Vol. 40, No. 6. — P. 470–477. — DOI 10.1179/174328113X13711140547880.
53. Lind, M. Mechanism and Kinetics of Transformation of Alumina Inclusions in Steel by Calcium Treatment : doctoral thesis / M. Lind. — Espoo : Helsinki University of Technology, 2006. — 89 p. — (Helsinki University of Technology Publications in Materials Science and Engineering ; TKK-MT-180).
54. Sasai, K. Mechanism of Alumina Adhesion to Continuous Caster Nozzle with Reoxidation of Molten Steel / K. Sasai, Y. Mizukami // *ISIJ International*. — 2001. — Vol. 41, No. 11. — P. 1331–1339. — DOI 10.2355/isijinternational.41.1331.
55. К проблеме физико-химического прогнозирования типа неметаллических включений. Комплексное раскисление стали алюминием и кальцием / Е. Х. Шахпазов, А. И. Зайцев, Н. Г. Шапошников [и др.] // *Металлы*. — 2006. — № 2. — С. 2–13. — DOI 10.1134/S0036029506020017. — EDN HTVCVT.
56. Thermodynamic Examination of Inclusion Modification and Precipitation from Calcium Treatment to Solidified Steel / L. Holappa, M. Hämäläinen, M. Liukkonen [и др.] // *Ironmaking & Steelmaking*. — 2003. — Vol. 30, No. 2. — P. 111–115. — DOI 10.1179/030192303225001748.
57. Kimura, T. Calcium Deoxidation Equilibrium in Liquid Iron / T. Kimura, H. Suito // *Metallurgical and Materials Transactions B*. — 1994. — Vol. 25B, No. 1. — P. 33–42. — DOI 10.1007/BF02663176.
58. Investigation on Non-Metallic Inclusions in LCAK Steel Produced by BOF-LF-FTSC Production Route / W. Yang, J. Cao, X.-H. Wang [и др.] // *Journal of Iron and Steel Research International*. — 2011. — Vol. 18, No. 9. — P. 6–12. — DOI 10.1016/S1006-706X(12)60027-2.

59. Ye, G. Thermodynamics and Kinetics of the Modification of Al_2O_3 Inclusions / G. Ye, P. Jönsson, T. Lund // *ISIJ International*. — 1996. — Vol. 36, Supplement. — P. S105–S108. — DOI 10.2355/isijinternational.36.Suppl_S105.
60. Nita, P. S. The Efficiency at Industrial Scale of a Thermodynamic Model for Desulphurization of Aluminium Killed Steels Using Slags in the System $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ / P. S. Nita, I. Butnariu, N. Constantin // *Revista de Metalurgia*. — 2010. — Vol. 46, No. 1. — P. 5–14. — DOI 10.3989/revmetalm.0849.
61. Исаев, М. К. Моделирование процесса растворения кальцийсодержащей порошковой проволоки при внепечной обработке стали / М. К. Исаев // *Электрометаллургия*. — 2025. — № 11. — С. 27–34. — DOI 10.31044/1684-5781-2025-0-11-27-34. — EDN VWZSPO.
62. An Improved Model of Cored Wire Injection in Steel Melts / S. Sanyal, S. Chandra, S. Kumar [и др.] // *ISIJ International*. — 2004. — Vol. 44, No. 7. — P. 1157–1166. — DOI 10.2355/isijinternational.44.1157.
63. Dissolution Kinetics of Cored Wire in Molten Steel / S. Sanyal, S. Chandra, A. Khullar [и др.] // *Steel Research International*. — 2006. — Vol. 77, No. 8. — P. 542–549. — DOI 10.1002/srin.200606428.
64. Dissolution Behavior of Calcium into Molten Steel / Y. Ueshima, H. Kato, K. Kondo [и др.] // *High Temperature Materials and Processes*. — 2012. — Vol. 31, No. 4–5. — P. 431–438. — DOI 10.1515/htmp-2012-0078.
65. Basak, S. Efficacy and Recovery of Calcium during CaSi Cored Wire Injection in Steel Melts / S. Basak, R. Kumar Dhal, G. G. Roy // *Ironmaking & Steelmaking*. — 2010. — Vol. 37, No. 3. — P. 161–168. — DOI 10.1179/030192309X12506804200384.
66. Isaev, M. K. Modeling the Dissolution of a Calcium-Containing Cored Wire during Ladle Treatment of Steel / M. K. Isaev // *Russian Metallurgy (Metally)*. — 2025. — Vol. 2025, No. 6. — P. 1386–1390. — DOI 10.1134/S0036029525702398. — EDN EAAGSE.
67. Особенности усвоения сталью кальция из порошковой проволоки / М. К. Исаев, В. А. Бигеев, А. М. Столяров [и др.] // *Физико-химические основы*

металлургических процессов (ФХОМП 2022) : сборник трудов Международной научной конференции имени академика А. М. Самарина, посвященной 120-летию со дня рождения выдающегося ученого-металлурга, академика АН СССР А. М. Самарина, 265-летию со дня основания Выксунского металлургического завода и 20-летию Выксунского филиала НИТУ «МИСиС», Выкса, 10–14 октября 2022 года. — Выкса : АО «Выксунский металлургический завод», 2022. — С. 205–208. — EDN EDLFWV.

68. Бигеев, В. А. Изучение динамики растворения инъекционного и гранулированного кальция в жидкой стали / В. А. Бигеев, А. Б. Сычков, М. К. Исаев // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования : тезисы 80-й Международной научно-технической конференции, Магнитогорск, 18–22 апреля 2022 года. Т. 1. — Магнитогорск : Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова, 2022. — С. 98. — EDN FNIGVF.
69. Исаев, М. К. Особенности обработки стали кальцием на агрегате «ковш-печь» / М. К. Исаев, В. А. Бигеев, А. Б. Сычков // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования : тезисы докладов 79-й Международной научно-технической конференции, Магнитогорск, 19–23 апреля 2021 года. Т. 1. — Магнитогорск : Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова, 2021. — С. 99. — EDN XRNAYI.
70. Опыт применения толстостенной кальциевой порошковой проволоки при внепечной обработке стали / М. К. Исаев, В. А. Бигеев, А. Б. Сычков [и др.] // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. — 2021. — Т. 77, № 9. — С. 1020–1023. — DOI 10.32339/0135-5910-2021-9-1020-1023. — EDN WRKVCF.
71. Применение кальцийсодержащей порошковой проволоки при ковшевой обработке стали / М. К. Исаев, В. А. Бигеев, А. Б. Сычков [и др.] // Технологии металлургии, машиностроения и материалобработки. — 2021. — № 20. — С. 195–200. — EDN BSUAUX.

- 72.Исаев, М. К. Аспекты применения кальцийсодержащей порошковой проволоки / М. К. Исаев, В. А. Бигеев, А. Б. Сычков // Чистая сталь: от руды до проката — 2020 : сборник статей I Международной конференции, Москва, 24–25 ноября 2020 года. — М. : Межрегиональная общественная организация «Ассоциация сталеплавильщиков», 2020. — С. 169–173. — EDN JSZYCK.
- 73.Щедровицкий, Я. С. Сложные кремнистые ферросплавы / Я. С. Щедровицкий. — М. : Metallurgia, 1966. — 176 с.
- 74.Реактор для получения тугоплавких неорганических соединений и композиционных материалов на их основе / Т. О. Гаврилова, Э. М. Манашева, И. Р. Манашев [и др.] : патент 2844323 Российская Федерация. — № 2024130200 ; заявлено 07.10.2024 ; опубликовано 28.07.2025.
- 75.Лякишев, Н. П. Metallurgia ферросплавов. Ч. 1. Metallurgia сплавов кремния, марганца и хрома : учебное пособие / Н. П. Лякишев, М. И. Гасик, В. Я. Дашевский. — М. : Издательский Дом МИСиС, 2006. — 117 с.
- 76.Лякишев, Н. П. Metallurgia ферросплавов. Ч. 2. Metallurgia сплавов вольфрама, молибдена, ванадия, титана, щелочноземельных и редкоземельных металлов, ниобия, циркония, алюминия, бора : учебное пособие / Н. П. Лякишев, М. И. Гасик, В. Я. Дашевский. — М. : Издательский Дом МИСиС, 2007. — 152 с.
- 77.Ферросплавы : справочник / В. Г. Мизин, Н. А. Чирков, В. С. Игнатьев, С. И. Ахманаев, В. Д. Поволоцкий. — М. : Metallurgia, 1992. — 413 с.
- 78.Kiessling, R. Non-Metallic Inclusions in Steel / R. Kiessling, N. Lange. — 2nd ed. — London : The Metals Society, 1978. — 465 p.
- 79.Sims, C. E. The Nonmetallic Constituents of Steel / C. E. Sims // Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. — 1959. — Vol. 215. — P. 367–393.
- 80.Щедровицкий, Я. С. Производство ферросплавов в закрытых печах / Я. С. Щедровицкий. — М. : Metallurgia, 1975. — 311 с.
- 81.Емлин, Б. И. Справочник по электротермическим процессам / Б. И. Емлин, М. И. Гасик. — М. : Metallurgia, 1978. — 288 с. — С. 84–134.

82. Кулифеев, В. К. Перспективы производства кальция в России / В. К. Кулифеев, О. Б. Минков, А. В. Сухарев // *Технология металлов*. — 2011. — № 5. — С. 2–7.
83. Hibbins, S. G. Calcium and Calcium Alloys / S. G. Hibbins // *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. — 4th ed. — New York : John Wiley & Sons, 1992. — Vol. 4. — P. 777–786.
84. Кулифеев, В. К. Термодинамические исследования и обоснование алюминотермического способа получения кальция / В. К. Кулифеев, А. Н. Кропачев, В. П. Тарасов // *Цветные металлы*. — 2015. — № 6. — С. 15–22. — DOI 10.17073/0021-3438-2015-6-15-22.
85. Богословский, С. С. Термодинамические исследования кальция, его соединений и процессов получения металлического кальция : автореф. дис. ... канд. техн. наук / С. С. Богословский. — М. : МИСиС, 1969.
86. Технология алюминотермического получения кальция и аппаратурное оформление процесса / В. К. Кулифеев, А. Н. Кропачев, В. В. Миклушевский, И. И. Ватулин // *Цветные металлы*. — 2004. — № 10. — С. 58–61.
87. Высокотемпературное алюминотермическое восстановление оксида кальция / И. И. Ватулин, О. Б. Минков, А. В. Сухарев, В. А. Сухарев, Э. Н. Шингарев // *Материаловедение*. — 2009. — № 3. — С. 46–50.
88. Выбор способа раскисления и модифицирования стали / А. Б. Сычков, В. А. Бигеев, М. В. Потапова, М. К. Исаев // XV Международный конгресс сталеплавильщиков : сборник трудов, к 100-летию Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» и 380-летию российской металлургии, Тула, 15–19 октября 2018 года. Т. 1. — Тула : РПК ПринтАП, 2018. — С. 585–592. — EDN YUXVZP.
89. Turkdogan, E. T. Fundamentals of Steelmaking / E. T. Turkdogan. — London : The Institute of Materials, 1996. — 331 p.
90. Suito, H. Thermodynamics on Control of Inclusions Composition in Ultra-clean Steels / H. Suito, R. Inoue // *ISIJ International*. — 1996. — Vol. 36. — Supplement.

91. Itoh, H. Deoxidation Equilibrium of Calcium in Liquid Iron / H. Itoh, M. Hino, S. Ban-Ya // *Tetsu-to-Hagane*. — 1997. — Vol. 83, No. 11. — P. 695–700. — DOI 10.2355/tetsutohagane1955.83.11_695.
92. Сравнительный анализ эффективности применения кальцийсодержащей порошковой проволоки / М. К. Исаев, В. А. Бигеев, А. Б. Сычков, М. Г. Потапов // *Технологии металлургии, машиностроения и материалобработки*. — 2020. — № 19. — С. 89–93. — EDN RQPYKY.
93. Исаев, М. К. Совершенствование технологий обработки и модифицирования стали новыми кальцийсодержащими материалами / М. К. Исаев, И. Р. Манашев // *Актуальные проблемы современной науки, техники и образования : тезисы докладов 84-й Международной научно-технической конференции, Магнитогорск, 13–17 апреля 2026 года. Т. 1.* — Магнитогорск : МГТУ им. Г. И. Носова, 2026. — С. 222. — EDN QMCDXG.
94. Исаев, М. К. Изменение температуры и окисленности металла при ковшевой обработке особонизкоуглеродистой стали / М. К. Исаев, А. Н. Федянин, А. А. Кошкарров // *Научно-практическая школа для молодых металлургов : сборник статей Международной конференции, посвященной 85-летию ИМЕТ РАН, Выкса, 18–22 сентября 2023 года.* — Выкса : Копировально-множительный центр АО «Выксунский металлургический завод», 2024. — С. 88–92. — EDN BQSZSH.
95. Мурадов, В. Г. Измерение давления насыщенного пара твердого кальция с применением спектрального анализа конденсата / В. Г. Мурадов // *Ученые записки*. — 1964. — Т. XVIII, вып. 5. — С. 74–78.
96. Бигеев, В. А. Сравнительный анализ применения кальциевых материалов для раскисления и легирования стали / В. А. Бигеев, А. Б. Сычков, М. К. Исаев // *Актуальные проблемы современной науки, техники и образования*. — 2020. — Т. 11, № 1. — С. 17–20. — EDN KKCYXA.
97. Анализ рынка микрокремнезема (химических добавок к бетонам) в России [Электронный ресурс]. — URL: <https://drgroup.ru/1416-Analiz-rynka-mikrokremnezema-v-Rossii.html> (дата обращения: 20.04.2022).

98. Бабков, В. В. Аморфный микрокремнезем в процессах структурообразования и упрочнения цементного камня / В. В. Бабков, А. И. Габитов, Р. Р. Сахибгареев // Башкирский химический журнал. — 2010. — Т. 17, № 3. — С. 206–210.
99. Власов, А. А. Использование глинозема песчаного типа для производства алюминия / А. А. Власов, В. М. Сизяков, В. Ю. Бажин // Вестник Иркутского государственного технического университета. — 2017. — Т. 21, № 6. — С. 111–118. — DOI 10.21285/1814-3520-2017-6-111-118.
100. Гасик, М. И. Электротермия кремния: физиохимия, технология / М. И. Гасик, М. М. Гасик. — Днепропетровск : Национальная металлургическая академия Украины, 2011. — 487 с. — ISBN 978-966-2596-00-7.
101. Глазьев, М. В. Использование отходов кремниевого производства в нефтяной промышленности / М. В. Глазьев, В. Ю. Бажин, М. В. Двойников // Химия, физика, биология, математика: теоретические и прикладные исследования : сборник статей по материалам XVI–XVII Международной научно-практической конференции «Химия, физика, биология, математика: теоретические и прикладные исследования». — 2018. — № 10–11 (9). — М. : Интернаука. — С. 52–55.
102. Бажин, В. Ю. Комбинированные огнеупорные материалы с добавкой техногенных отходов для металлургических агрегатов / В. Ю. Бажин, М. В. Глазьев // Новые огнеупоры. — 2020. — № 11. — С. 21–26.
103. Глобальный рынок металлического кремния [Электронный ресурс]. — URL: <https://мниап.рф/analytics/Globalnyj-rynok-metalliceskogo-kremnia/> (дата обращения: 20.04.2022).
104. Романов, В. С. Обзор рынка кремния / В. С. Романов, В. П. Еремин // Кремний-2024 : тезисы докладов XV Конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе, Иркутск, 15–20 июля 2024 года. — Иркутск : Институт географии им. В. Б. Сочавы СО РАН, 2024. — С. 59. — EDN SISLQS.

105. Мержанов, А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений / А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская // Доклады Академии наук СССР. — 1972. — Т. 204, № 2. — С. 366–369.
106. Мержанов, А. Г. Твердопламенное горение / А. Г. Мержанов, А. С. Мукасян. — М. : Торус Пресс, 2007. — 336 с.
107. Амосов, А. П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов : учебное пособие / А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов ; под науч. ред. В. Н. Анциферова. — М. : Машиностроение-1, 2007. — 567 с. — ISBN 978-5-94275-360-3.
108. Способ получения силикокальция / М. Х. Зиятдинов : патент 2860109 Российская Федерация. — МПК C22C 24/00, C01B 33/06, C01F 11/00. — Заявлено 07.08.2025. — Опубликовано 14.04.2026. — EDN PQLHBO.
109. Сплав для обработки стали кальцием (силикокальций) / М. Х. Зиятдинов : патент 2850588 Российская Федерация. — МПК C22C 35/00, C22C 29/18. — Заявлено 28.03.2025. — Опубликовано 12.11.2025. — EDN XTWVSD.
110. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза : учебное пособие / Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. В. Курбаткина, Ю. М. Максимов, В. И. Юхвид. — М. : Издательский дом МИСиС, 2011. — 377 с. — ISBN 978-5-87623-463-6.
111. Ladle steel processing of thick-wall calcium powder wire / V. A. Bigeev, A. B. Sychkov, M. K. Isaev, G. S. Zaitsev // 10–12 сентября 2024 года. — 2024. — Р. 189–194. — EDN EFGXUC.
112. Кальцийсодержащая порошковая проволока для обработки стального расплава / М. Х. Зиятдинов : патент 2860111 C1 Российская Федерация. — МПК C21C 7/04, B22D 11/10, B22D 11/108. — Заявлено 29.10.2025. — Опубликовано 14.04.2026. — EDN ZXMP0E.

Приложение 1



ООО «Энерго Системы Про»
ИНН/КПП 7456014588/745601001
р/сч 40702810938070002356
Филиал Екатеринбургский
«АО «АЛЬФА-БАНК»
БИК 046577964
кор/сч 30101810100000000964

455000, Челябинская область, г. Магнитогорск, проспект Metallургов, д.6, кв.70, тел. +79028674552, e-mail: sistemep@inbox.ru

Г. МАГНИТОГОРСК

Техническое заключение

№57 от 12.04.2026

по результатам промышленного применения кальцийсодержащих порошковых проволок производства ООО «Энерго Системы Про»

В рамках технического сопровождения кальцийсодержащей порошковой проволоки производства ООО «Энерго Системы Про» выполнен анализ результатов ее промышленного применения на металлургических предприятиях Российской Федерации.

В период 2023–2026 гг. продукция ООО «Энерго Системы Про» использовалась при выпечной обработке стали на ряде металлургических предприятий. По результатам применения предприятиями предоставлялись данные о фактических показателях усвоения кальция.

Обобщенные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты промышленных испытаний проволок с различными кальцийсодержащими наполнителями.

Предприятие	Диаметр, мм	Наполнитель	Коэффициент заполнения, %	Коэффициент усвоения кальция, %
АО «ЕВРАЗ НТМК»	14	СК30	58,5	6,39
	14	СК60	45,8	20,3
	14	СК30	59,3	9,9
ПАО «ММК»	11	Пруток Са металлического	27	11,53
АО «ВМЗ»	14	СК40 (СК30 + Са металлический)	56,5	14,95
	10	Пруток Са металлического	23	15,31
ПАО «Северсталь»	11	Пруток Са металлического	27	72

Анализ представленных данных показал, что величина коэффициента усвоения кальция зависит от условий применения продукции и может существенно различаться на различных металлургических предприятиях.

Представленные данные отражают фактические результаты промышленного применения кальцийсодержащей порошковой проволоки производства ООО «Энерго Системы Про», полученные в условиях действующих металлургических производств.

Настоящее заключение составлено на основании данных технического сопровождения продукции ООО «Энерго Системы Про» и подтверждает фактические результаты промышленного применения кальцийсодержащих порошковых проволок на



ООО «Энерго Системы Про»
ИНН/КПП 7456014588/745601001
р/сч 40702810938070002356
Филиал Екатеринбургский
«АО «АЛЬФА-БАНК»
БИК 046577964
кор/сч 30101810100000000964

455000, Челябинская область, г. Магнитогорск, проспект Metallургов, д.6, кв.70, тел. +79028674552, e-mail: sistemep@inbox.ru

металлургических предприятиях Российской Федерации. Полученные данные могут быть использованы при выполнении научно-исследовательских работ и подготовке диссертационных исследований.

Директор ООО «Энерго Системы Про»



Кузнецова Н.Н.