

2. Poling L.P. Nature of the chemical bond: per. with English / L.P. Poling. – M.: Goskhimizdat, 1967. – 440 p. (Rus.)
3. Chemical Encyclopedia: In 5t. / ed. I.L. Knunyants. – T. 1. – Moscow: Sov. Encyclopedia, 1988. – 623 p. (Rus.)
4. Metalchemical properties of the elements periodically system / I.I. Kornilov, N.M. Matveeva, L.I. Pryakhina, R.S. Polyakova. – Moscow: Nauka, 1966. – 346 p. (Rus.)
5. Ageev N.V. Periodically Mendeleev law - the basis of the science of metal alloys / N.V. Ageev // Sat. reports on the theory of metal alloys. – M.: Metalurgizdat, 1952. – P. 38-59 (Rus.)
6. Arsent'ev P.P. Critical concentrations of arsenic and option to remove the refining iron-carbon melts / P.P. Arsent'ev, S.I. Filipov // Izv. The universities. Chere. Metallurgy. – 1962. – №5. – P. 5-25. (Rus.)
7. Some features of the behavior of arsenic in the refining of iron-carbon melts / G.D. Moloney [etc.] // Physical and chemical bases of steel production. – Ch. 1. – M., 1978. – P. 60-63. (Rus.)
8. Kazarnovskii D.S. Effect of arsenic, phosphorus, and carbon on the properties of the steel / D.S. Kazarnovskii. – Moscow: Metallurgiya, 1966. – 296 p. (Rus.)
9. Effect of arsenic on properties on Long products / M.A. Shumilov [etc.] // Steel. – 1983. – №10. – P. 67-70. (Rus.)
10. Pat. 82032 Ukraine, MKI C 21 C 7/04, C 22 B 9/00. A method for removing of arsenic from metals and alloys / P.S. Kharlashin, M.A. Grigorieva, A.V. Chaikovskaya. – № a200707024/07; appl. 22.06.07; publ. 25.02.08, Bull. №4 – 4 p. (Ukr.)
11. Pat. 87048 Ukraine, MKI C 22 B 9/00. Aggregate for removing arsenic from iron-carbon melt under vacuum / P.S. Kharlashin, M.O. Ilyashov, Yu.O. Gukov, E.O. Yushkov, V.M. Safonov. – № a200900532; appl. 24.12.08; publ. 18.10.09, Bull. №18 – 5 p. (Ukr.)

Рецензент: С.Л. Макуров  
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 03.02.2014

УДК 669.18: 532.61

© Харлашин П.С.<sup>1</sup>, Коломийцева Ю.С.<sup>2</sup>, Виноградова А.А.<sup>3</sup>

### ВЛИЯНИЕ СЕРЫ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗО-СЕРНИСТЫХ РАСПЛАВОВ

*В статье выполнен анализ зависимости поверхностного натяжения железо-сернистых расплавов от концентрации серы. Исследованы и представлены данные поверхностных свойств расплавов Fe-S, а также влияние серы на поверхностные свойства металлургического расплава.*

**Ключевые слова:** *поверхностные явления, сера, поверхностное натяжение, адсорбция, активность.*

**Харлашин П.С., Коломийцева, Ю.С., Виноградова Г.А. Вплив сірки на поверхневі властивості залізосірчистих розплавів.** У статті виконаний аналіз залежності поверхневого натягнення залізосірчистих розплавів від концентрації сірки. Досліджені і представлені дані поверхневих властивостей розплавів Fe - S, а також вплив сірки на поверхневі властивості металургійного розплаву.

**Ключові слова:** *поверхневі явища, сірка, поверхневе натягнення, адсорбція, активність.*

<sup>1</sup> д-р техн. наук, професор, ГВУЗ «Приазовський державний технічний університет», г. Маріуполь

<sup>2</sup> аспірант, ГВУЗ «Приазовський державний технічний університет», г. Маріуполь

<sup>3</sup> студентка, ГВУЗ «Приазовський державний технічний університет», г. Маріуполь

*P.S. Kharlashin, Y.S. Kolomiitseva, G.A. Vinogradova. Influence of sulphur on superficial properties of iron- sulphur fusions. In the article the analysis of dependence of surface-tension of iron- sulphur fusions is executed from the concentration of sulphur. Data of superficial properties of fusions of Fe-S, and also influence of sulphur, are investigational and presented on superficial properties of metallurgical fusion.*

**Keywords:** *superficial phenomena, sulphur, surface-tension, adsorption, activity.*

**Постановка проблеми.** Качество стали определяется содержанием вредных примесей. Сера является одной из вредных примесей, снижающая механическую прочность и свариваемость стали, а также ухудшающая ее электротехнические, антикоррозионные и другие свойства. Термодинамические свойства серы в значительной мере определяют ее поведение при проведении металлургических процессов, поэтому их знание позволяет прогнозировать и контролировать эти процессы в строго научной основе. Физико-химические свойства и термодинамические характеристики расплавов системы Fe-S могут оказать влияние на условия удаления серы из металла, поэтому их исследование является актуальным вопросом для производства высококачественных марок стали.

**Анализ последних исследований и публикаций.** Поверхностные явления в металлургических расплавах при высоких температурах играют важную роль во многих процессах черной металлургии. Результаты исследований поверхностных свойств широко применяются в решении множества проблем, связанных с развитием новых направлений современной металлургии и повышением требований к качеству готовой продукции.

В связи с этим за последние годы все большее внимание уделяется вопросам поверхностных явлений в металлургических системах. Имеют большое значение экспериментальные и теоретические исследования, которые отображаются во многих работах [1, 2]. Исследования позволяют определить влияние компонента на поверхностные свойства расплава.

**Целью работы является** экспериментальное и теоретическое изучение поверхностных свойств металлических расплавов Fe-S, и влияние серы на поверхностное натяжение железосернистых расплавов.

**Изложение основного материала.** С помощью метода “большой” и “лежащей” капли выполнили исследование влияния серы на поверхностное натяжение и плотность жидкого железа. Экспериментальная установка [3] состоит из высоковакуумной печи сопротивления вертикальной компоновки, системы автоматического поддержания капли в строго горизонтальном положении, приспособления для герметизации печи сопротивления, систем для очистки инертного газа и получения водорода.

Печь сопротивления работает в вакууме и защитной атмосфере нейтральных газов при температуре 2000 °С. При работе в защитной атмосфере использовали аргон, который пропускали через систему осушки и очистки от кислорода.

Температуру расплава измеряли термпарой ПР-30/6 и оптическим пирометром. В опытах использовали графитовый нагреватель. Внутри нагревателя помещали циркониевые экраны, которые защищали расплав от загрязнений. В процессе эксперимента использовали заточенные на “нож” корундовые чашки диаметром 1,0-1,5 • 10<sup>-2</sup> м и высотой внутренней полости 4-6 • 10<sup>-3</sup> м. Используя чистую ртуть, проводили калибровку внутреннего объема чашек.

В опытах использовали железо высокой чистоты, полученное карбонильным процессом. Путем переплавки или отжига в вакууме, а главным образом путем попеременного отжига в водороде и в вакууме, из «технически чистого» удалили большую часть примесей (водорода, кислорода, углерода, азота и др.) и довели содержание железа до 99,95-99,98%. Химический состав переплавленного железа: 0,008% С, 0,007% Si, 0,003 % S, мышьяк, фосфор, марганец не обнаружены. Слитки сплавов Fe-S выплавляли в вакуумной печи при остаточном давлении ~ 6,7•10<sup>-3</sup> Па.

При исследовании методом “большой” капли возможно образование в металле пузырей, что снижает точность и надежность экспериментальных данных. Для предотвращения таких погрешностей перед опытом дважды переплавляли металл под вакуумом, а эксперимент проводили в среде очищенного гелия при давлении, превышающем атмосферное. В опыте был использован исходный образец металла в форме усеченного конуса, что обеспечивает постепенное заполнение чаши и образование плотных слитков. Фотографировали капли с пятикратным

увеличением на репродукционные штриховые сверхконтрастные пластинки. Каждую навеску металла и чашку фотографировали при комнатной температуре после установки в печь, сформировавшуюся каплю фотографировали 3-4 раза с интервалом  $(4,8 \dots 6,0) \cdot 10^{-3}$  с [4].

Полученные снимки капель обмеряли на большом инструментальном микроскопе и по графикам [5] определяли свободную поверхностную энергию расплавов с точностью  $\pm 1,0\%$ . С использованием методики обработки изображений рассчитывался объем капли с погрешностью не более  $0,1\%$ , и определялась величина плотности расплава с точностью до  $0,01 \text{ г/см}^3$ . Поверхностное натяжение расплава рассчитывалось методом Дорсея погрешностью  $\sim \%$ . Каждую каплю металла после эксперимента подвергали химическому анализу. В таблице 1 приведены данные о поверхностном натяжении расплавов Fe-S при температуре  $1600^\circ\text{C}$ .

Таблица 1

Поверхностное натяжение Fe-S расплавов при температуре  $1600^\circ\text{C}$

Содержание серы, %	Поверхностное натяжение, мДж/м <sup>2</sup>				Содержание серы, %	Поверхностное натяжение, мДж/м <sup>2</sup>			
	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\sigma_{cp}$		$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\sigma_{cp}$
0,000	1850	1851	1849	1850	0,072	1152	1154	1153	1153
0,005	1750	1748	1747	1748	0,092	1052	1050	1049	1050
0,01	1651	1649	1650	1650	0,118	948	946	947	947
0,0165	1548	1548	1551	1549	0,15	864	866	866	865
0,025	1452	1451	1450	1451	0,155	849	850	851	850
0,037	1354	1350	1352	1352	0,19	752	753	751	752
0,053	1250	1249	1251	1250	0,2	719	721	720	720

На рис. 1 приведены фотографии капель жидкого железа и расплава при температуре  $1600^\circ\text{C}$ , с помощью которых было рассчитано поверхностное натяжение расплава.

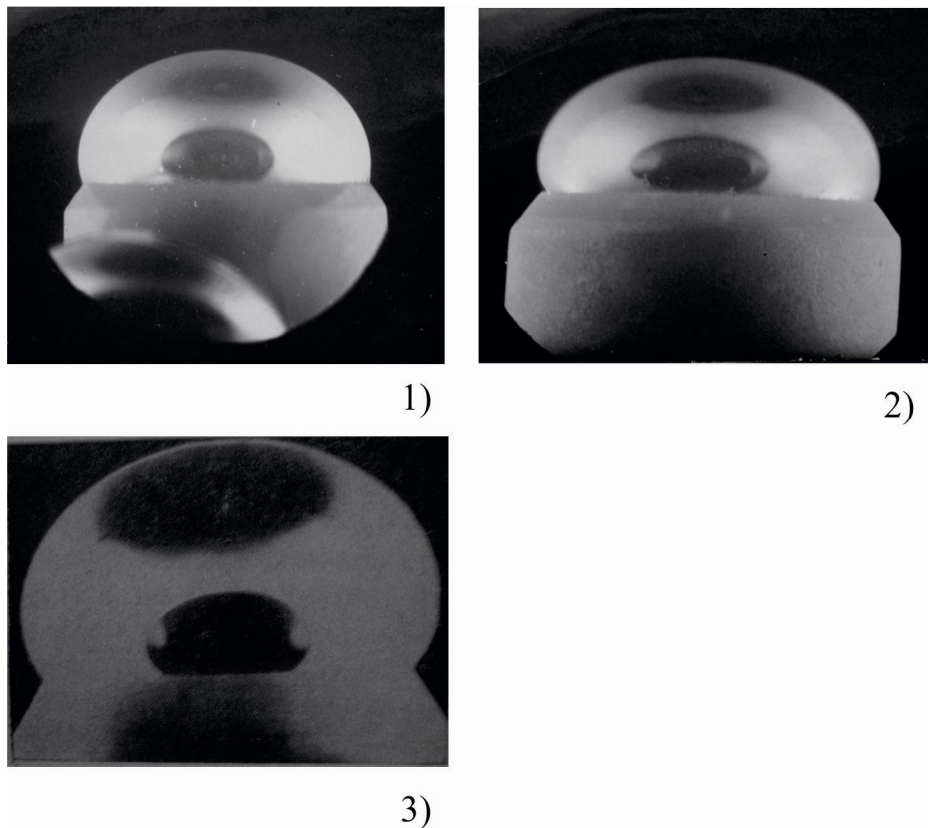


Рис. 1 – Фотографии капель жидкого железа (3) и расплава при температуре  $1600^\circ\text{C}$ , при содержании серы: 1) –  $0,19\%$ ; 2) –  $0,2\%$

При одновременном присутствии в железе кислорода и серы поверхностное натяжение оказывается меньше, чем в присутствии такой же концентрации одного из них. Согласно исследованиям С.И. Попеля и Б.В. Царевского [6] поверхностное натяжение жидкого железа, содержащего 0,004 на 200 меньше, и с 0,008 на 350 меньше. Сера и кислород взаимно усиливают поверхностную активность друг друга примерно на порядок. Истинная поверхностная активность серы и кислорода в жидком железе значительно ниже определяемой экспериментально, так как всегда имеется остаточная концентрация этих элементов, усиливающая действие их, аналогично могут действовать и другие примеси.

Влияние содержания серы на коэффициент ее активности в железоуглеродистых расплавах выражается эмпирической зависимостью. При неизменной концентрации серы в расплаве коэффициент ее активности увеличивается в 4-5 раз с повышением концентрации углерода от 0 до 4,5%. Она адсорбируется в поверхностном слое и снижает поверхностное натяжение расплава тем больше, чем выше [%С]. Этим объясняется увеличение активности серы с ростом [%С]. Коэффициент активности серы в бинарном расплаве Fe-S близок к единице, и в расчетах сталеплавильных процессов его можно не использовать, принимая равным единице.

На основании полученных результатов была построена экспериментальная кривая (рис. 2).

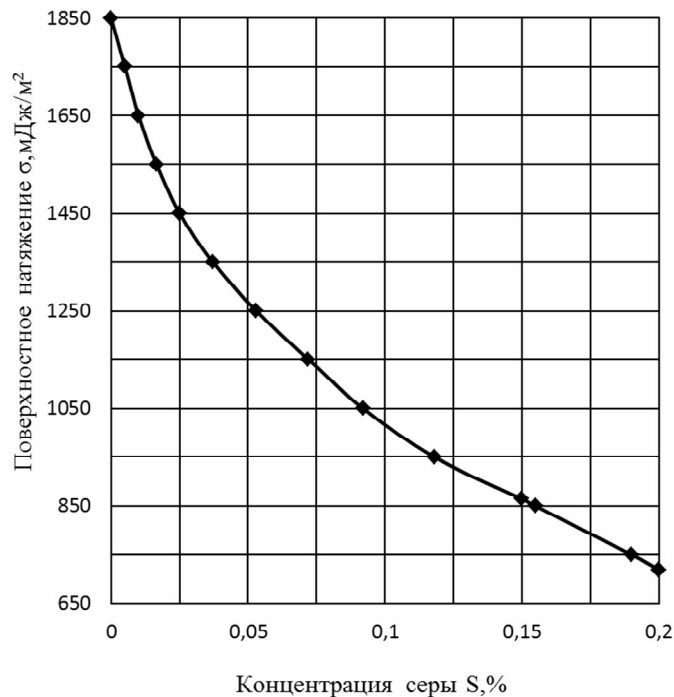


Рис. 2 – Зависимость поверхностного натяжения расплавов Fe-S при температуре 1600°C от концентрации в них серы

Сера обладает значительной поверхностной активностью в жидком железе и понижает его поверхностное натяжение со 170-180 до 100-110 мкДж/см<sup>2</sup> (с 1700-1800 до 1000-1100 эрг/см<sup>2</sup>) при увеличении ее содержания примерно от 0 до 0,2%.

Согласно расчетам С.И. Попеля и др. при содержании серы 0,10% сера снижает поверхностное натяжение железа на 360-400 мДж/м<sup>2</sup>. Сравнение поверхностного натяжения железа в зависимости от содержания в нем серы показывает, что при содержании серы равном 0,01% поверхностные натяжения близки.

Для определения адсорбции серы необходимо определить скорость изменения поверхностного натяжения металлического расплава с изменением содержания растворенного элемента. Изменение поверхностного натяжения расплава, в зависимости от химического потенциала компонента при постоянных потенциалах остальных веществ [5], характеризуется определением адсорбции компонента с помощью уравнения Гиббса.

Максимальная адсорбция серы соответствует положению, когда один атом серы занимает площадь  $(13,0 — 14,4) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ , которая примерно равна поверхности одной молекулы FeS. Максимальную адсорбцию серы рассчитывали с помощью формул:

$$S_{\text{FeS}} = \frac{1}{\Gamma_{\text{max}} \cdot N_{\text{A}}} ; \quad (1)$$

$$\Gamma_{\text{max}} = \frac{1}{S_{\text{FeS}} \cdot N_{\text{A}}} . \quad (2)$$

В таблице 2 представлены результаты расчета адсорбции серы в расплавах Fe-S.

Таблица 2

Адсорбция серы в расплавах Fe-S	
$S_{\text{FeS}}$	$\Gamma_{\text{S}} \cdot 10^{-14} \text{ моль/м}^2$
13,0	12,77
13,5	12,30
13,8	12,03
14,0	11,86
14,5	11,45

Расчеты показали высокую адсорбцию серы, которая при содержании  $[S] = 0,05 \%$  достигает значений  $1,1 \cdot 10^{-13}$  -  $1,2 \cdot 10^{-13} \text{ моль/м}^2$ . На основании расчетов на рис. 3 представлена изотерма адсорбции серы в расплаве Fe-S [7].

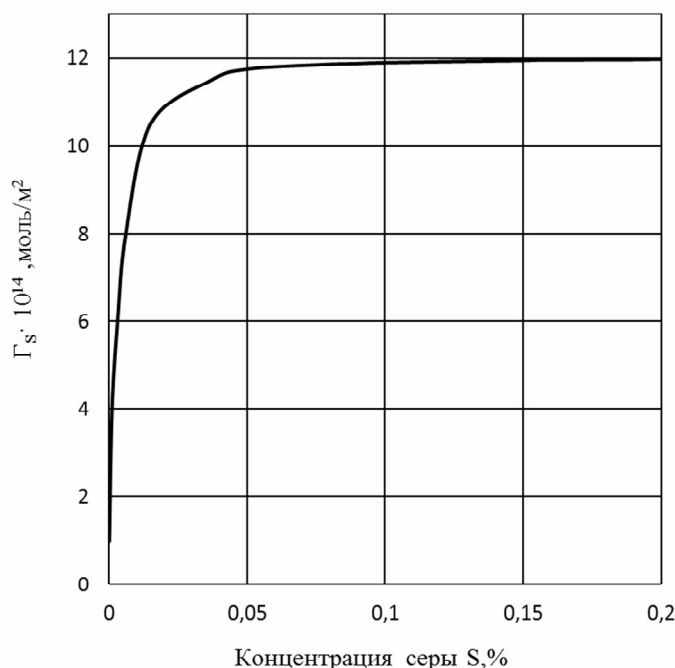


Рис. 3 – Изотерма адсорбции серы в расплаве Fe-S

Плотность  $\rho_{\text{Fe-S}}$  железосернистых расплавов определяли делением массы капли на ее объем, который находили суммированием объема капли и объема чашки с учетом температурного расширения. Падение плотности  $\rho_{\text{Fe-S}}$  во всем интервале изучаемых концентраций серы удовлетворительно передается прямолинейной зависимостью, разброс точек от прямой менее 1,0 %. Согласно данным концентрациям серы плотность расплава составляет  $7102\text{-}7181 \text{ кг/м}^3$  [8].

Зависимость плотности и свободной поверхностной энергии от концентрации S в расплаве аппроксимируется уравнениями, а полученные коэффициенты в уравнениях обрабатывались методом наименьших квадратов.

Сера уменьшает работу когезии расплавов так как является поверхностно активным элементом. Работа когезии расплава составляет 77,0 % от работы когезии расплава чистого железа, что указывает на заметное ослабление межчастичных связей при введении серы в железо. Это можно объяснить, если принять, что разность значений электроотрицательностей атомов Fe и S при образовании связи между ними может быть представлена как степень перехода электронов от атомов Fe к атомам S. В расплаве чистого железа сочетания Fe – Fe – Fe симметричны, а при наличии серы в расплаве появляются несимметричные сочетания Fe – Fe – S, наличием которых и вызывается ослабление взаимодействия между атомами железа.

При добавлении серы в железоуглеродистые расплавы плотность их практически не изменяется, работа адгезии увеличивается, а поверхностное натяжение снижается.

#### Выводы:

1. Методика исследования железосернистых расплавов методом “большой” и “лежащей” капли удовлетворительна. В работе исследовано влияние серы на поверхностное натяжение железа при содержании серы: 0,005;0,025;0,05;0,1; 0,15;0,2%. При введении в расплав 0,1 % серы поверхностное натяжение снижается в пределах 360-400 мДж/м<sup>2</sup>.
2. Сера является поверхностно-активным элементом в жидком железе. С повышением содержания серы поверхностное натяжение железа интенсивно падает, а работа адгезии увеличивается. С увеличением концентрации серы и повышением температуры плотность железосернистых расплавов убывает.
3. Полученные на основе эксперимента данные о физико-химических свойствах серы в жидком железе могут быть использованы в разработке, углублении и дальнейшем развитии физико-химии металлургических расплавов, основ теоретической металлургии.

#### Список использованных источников:

1. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах / В.К. Семенченко. – М.: Наука, 1987. – 504 с.
2. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлургических расплавах / Ю.В. Найдич. – К.: Наукова думка, 1972. – 187 с.
3. Молонов Г.Д. Поверхностная активность мышьяка в железомышьяковистых расплавах / Г.Д. Молонов, П.С. Харлашин // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 1977. – №3 – С. 14-18.
4. Попель С.И. Теория металлургических процессов: учеб. пособие для вузов / С.И. Попель, А.И. Сотников, В.Н. Бороненков. – М.: Металлургия, 1986. – 463 с.
5. Попель С.И. Графики для расчета поверхностного натяжения по размерам капли / С.И. Попель, Ю.П. Никитин, С.М. Иванов // Изд. Урал. политехн. ин-та. – 1961. – С. 18.
6. Попель С.И. В кн.: Физическая химия границ раздела контактирующих фаз / С.И. Попель, Б.В. Царевский. – Киев: Наукова думка, 1976. – 52 – 56 с.
7. Наконечный А.Я. Влияние поверхностной активности серы на десульфурацию металла марганцем / А.Я.Наконечный, В.Н. Урцев, Р.В. Синяков // Сталь. – 2011. – №7. – С. 31-35.
8. Харлашин П.С. Миш'як в металургійних розплавах, процесах, технологіях / П.С. Харлашин. – К.: Вища школа, 2007. – 538 с.

#### Bibliography:

1. Semenchenko V.K. Superficial phenomena in metals and alloys / V.K. Semenchenko – M.: Nauka, 1987. – 504 p. (Rus.)
2. Naydich Yu.V. Contact phenomena in metallurgical fusions / Yu.V. Naydich. – K.: Naukova Dumka, 1972. – 187 p. (Rus.)
3. Molonov G.D. Superficial activity of arsenic in iron-arsenic fusions / G.D.Molonov, P.S. Kharlashin // Izv. vuzov. Black metallurgy. – 1977. – №3. – P. 14-18. (Rus.)
4. Popel S.I. Theory of metallurgical processes: textbook. the manual for high schools / S.I. Popel, A.I. Sotnikov, V.N. Boronenkov. – M.: Metallurgy, 1986. – 463 p. (Rus.)
5. Popel S.I. Charts for calculations superficial tension on the sizes of drop / S.I. Popel, Yu.P. Nikitin, S.M. Ivanov // Ural polytechnic university. – 1961. – P. 18. (Rus.)
6. Popel S.I. In the book: Physical chemistry of interfaces contacting phases / S.I. Popel, B.V. Tsarevskii. – Kiev: Naukova Dumka, 1976. – P. 52-56. (Rus.)

7. Nakonechny Y.A. Influence of surface activity of sulfur on desulfurization metal manganese / Y.A. Nakonechny, V.N. Urtsev, R.V. Sunaikov // Stall. – 2011. – №7. – P. 31-35. (Rus.)
8. Kharlashin P.S. Arsenic in metallurgical fusions, processes, technologies / P.S. Kharlashin. – К.: Vysshaya shkola. – 2007. – 538 p. (Ukr.)

Рецензент: В.А. Маслов  
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 23.04.2014

УДК 669.02.09:669.015

© Бурлаков В.И.\*

### К ВОПРОСУ О ДЕСУЛЬФУРАЦИИ НА АКП НИЗКОКРЕМНИСТОЙ КОНВЕРТЕРНОЙ СТАЛИ, РАСКИСЛЕННОЙ АЛЮМИНИЕМ

*В статье показаны проблемы при производстве низкокремнистой стали и представлены пути решения некоторых проблем.*

**Ключевые слова:** *оптическая основность, десульфурация, низкокремнистая сталь, количество алюминия, высокоосновный шлак, сульфидной емкости шлака, кислородный потенциал, сталеразливочный ковш, конвертерный шлак, коэффициент распределения серы.*

**Бурлаков В.И.** *До питання про десульфурацію на АКП низькокремнистої конвертерної сталі, що розкислюється алюмінієм. У статті показані проблеми при виробництві низькокремнистої сталі і представлені шляхи вирішення деяких проблем.*

**Ключові слова:** *оптична основність, десульфурация, низькокремниста сталь, кількість алюмінію, високоосновний шлак, сульфідна ємність шлаку, кисневий потенціал, сталерозливальний ківш, конвертерний шлак, коефіцієнт розподілу сірки.*

**V.I. Burlakov.** *On the question about desulphurization on ASS of low-silicon converter steel, desoxy an aluminium. In the article problems are shown at the production of low-silicon steel and the ways of decision of some problems are presented.*

**Keywords:** *optical basicity, low-silicon steel, amount of aluminium, high-basic slag, to the sulfide capacity of slag, oxygen potential, steel teeming ladle, converter slag, coefficient of distributing of sulphur.*

**Постановка проблемы.** Производство низкокремнистой стали и её десульфурация является актуальной задачей металлургии.

**Анализ последних исследований и публикаций.** При производстве низкокремнистой стали с массовой долей кремния в ней не более 0,05% возникает проблема, связанная с низкой степенью десульфурации металла, невозможностью глобуляризации сульфидных неметаллических включений. Это вызывает высокую анизотропию свойств металла.

Указанную проблему следует решать при помощи повышения степени десульфурации низкокремнистой стали.

Этой проблеме посвящены работы многих авторов. Таких как - С.М. Чумаков, А.Ф. Каблуковский, С.И. Ябуров, А.Н. Никулин [1], С.Г. Мельник [2], Е.А. Казачков, А.М. Зборщик, П.С. Харлашин [3], В.А. Кудрин [4].

**Цель статьи** – определить пути решения проблемы, связанной с десульфурацией низкокремнистой марки стали.

**Изложение основного материала.** Одной из важных задач производства низкокремни-

\* канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь