МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ІМ. Ю.М.ПОТЕБНІ

Металургійних технологій, екології та техногенної безпеки
(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота / проєкт

другий (магістерський)
(рівень вищої освіти)

на тему **Технологічні особливості процесу азотування марганцю**

Виконав: студент II курсу, групи 8.1364-мчм
спеціальності 136 Металургія
(код і назва спеціальності)
освітньої програми Металургія чорних металів
(код і назва освітньої програми)
спеціалізації _____
(код і назва спеціалізації)
В.С. Безрук
(ініціали та прізвище)
Керівник проф., д.х.н., проф. Прутцьков Д.В.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)
Рецензент проф., д.т.н., проф. Бєлоконь Ю.О.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя
2025

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кафедра____Металургійних технологій, екології та техногенної безпеки___
Рівень вищої освіти____другий (магістерський)_____

Спеціальність _____136 Металургія_____
(код та назва)

Освітня програма _____Металургія чорних металів_____
(код та назва)

Спеціалізація _____
(код та назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри_____
«_____»_____20____року

З А В Д А Н Н Я
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ/ПРОЄКТ СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

_____Безруку Валерію Сергійовичу_____
(прізвище, ім'я, по батькові)

1 Тема роботи (проєкту) Технологічні особливості процесу азотування марганцю _____

_____

керівник роботи _____Прутцьков Дмитро Володимирович, д.х.н., проф._____
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
затверджені наказом ЗНУ від «27»_лютого 2025___року №319-с_____

2 Строк подання студентом роботи _____08.12.2025_____

3 Вихідні дані до роботи __Дослідити технологічні особливості виробництва азотованого марганцю_____
_____

4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)
Реферат; вступ; Теоретичний аналіз процесу взаємодії марганцю з азотом; Матеріали та методи дослідження; Дослідження кінетики процесу азотування марганцю; Охорона праці та техногенна безпека; Висновки; Перелік джерел посилання; Додаток А

5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)____креслень_____

6 Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Теоретичний аналіз процесу взаємодії марганцю з азотом	Прутцьков Д.В., професор		
Матеріали та методи дослідження	Прутцьков Д.В., професор		
Дослідження кінетики процесу азотування марганцю	Прутцьков Д.В., професор		
Охорона праці та техногенна безпека	Прутцьков Д.В., професор		

7 Дата видачі завдання_____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Вступ, реферат	21.11-25.11.2025	
2	Теоретичний аналіз процесу взаємодії марганцю з азотом	26.11-30.11.2025	
3	Матеріали та методи дослідження	01.12-03.12.2025	
4	Дослідження кінетики процесу азотування марганцю	04.12-06.12.2025	
5	Охорона праці та техногенна безпека	06.12-08.12.2025	
6	Висновки, перелік джерел посилання	08.12.2025	

Студент _____ _____В.С.Безрук_____
(підпис) (ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проекту) _____ _____Д.В.Прутцьков_____
(підпис) (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер _____ _____Ю.О.Бєлоконь___
(підпис) (ініціали та прізвище)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота магістра: 82 с., 6 табл., 13 рис., 1 дод., 33 джерела

АЗОТОВАНИЙ МАРГАНЕЦЬ, МАРГАНЦЕВІ ФЕРОСПЛАВИ, ВАКУУМТЕРМІЧНА ПІЧ, ТРЬОХФАЗНЕ НАСИЧЕННЯ, ЕЛЕКТРОПИЛОВЛОВЛЮВАЧ

Об'єкт дослідження – азотований марганець як перспективний матеріал для отримання легованих сталей.

Предмет дослідження – технологічні процеси, способи та методи азотування марганцю та їх вплив на фізико-хімічні та експлуатаційні властивості азотованих феросплавів.

Мета роботи – вивчення кінетики взаємодії марганцю з азотом та вибір найбільш ефективної технології азотування марганцю.

Методи дослідження – гранулометричний аналіз, петрографічний аналіз, хімічний аналіз, статистичні розрахунки.

Наукова новизна:

1. Встановлено, що процес взаємодії азоту з твердим металевим марганцем носить екзотермічний характер і при правильній побудові технології і, в першу чергу, температурного режиму можна забезпечити поєднання процесів азотування і спікання матеріалів.

2. Встановлено, що ступінь насичення металевого марганцю азотом за інших рівних умов прямо пропорційна величині коефіцієнта дифузії та, відповідно, температурі.

Практичне значення:

1. Проаналізовано фізико-хімічні особливості процесу азотування, виконано аналіз існуючих технологій з виробництва азотованих феросплавів.

В якості перспективної вибрана технологія з виробництва азотованого марганцю у формувальних спеках. При легуванні сталей кусковим сплавом

засвоєння азоту сталевої ванни не нижче 70 %, проти 16 % - у разі застосування порошкоподібного сплаву.

2. Розроблено умови, що дозволяють отримувати азотований марганець з найменшими матеріальними і енергетичними затратами.

У вступі обґрунтований обраний напрям досліджень, визначені мета та шляхи його досягнення.

У розділі 1 розглянуто стан теорії процесу взаємодії марганцю з азотом, технологія виробництва азотованого марганцю та області використання азотованих феросплавів та викладена технологічна схема виробництва.

У розділі 2 наведено матеріали та методи дослідження, які використовувалися в роботі.

У розділі 3 приведені результати кінетики взаємодії азоту з металевим марганцем, тобто досліджено вплив активності середовища азотування, вивчена залежність вмісту азоту в марганці від тривалості азотування, досліджено вплив фракційного складу металевого марганцю на процес азотування, температурну залежності процесу азотування, а також розроблена та вдосконалена технології виробництва азотованого марганцю.

У розділі 4 «Охорона праці та техногенна безпека» проведено аналіз потенційно шкідливих і небезпечних чинників виробничого середовища на ділянці азотування марганцю, розроблено заходи захисту від впливу небезпечних і шкідливих чинників виробничого середовища ділянки азотування марганцю, а також проведено розрахунок електропиловловлювача.

Розроблена технологія рекомендується для дослідно-промислових випробувань на феросплавних підприємствах України.

ЗМІСТ

Вступ…… 8
1 Теоретичний аналіз процесу взаємодії марганцю з азотом……11
1.1 Взаємодія компонентів у системі марганець-азот……..……..... 11
1.1.1 Фазові рівноваги в системі Mn-N....……..…..... 11
1.1.2 Термодинаміка взаємодії азоту з твердим металевим марганцем…….…..…… 13
1.2 Технологічна схема виробництва азотованого марганцю……....17
1.3 Вибір технологічного обладнання……..…….. 19
1.3.1 Склад готового металу……. 19
1.3.2 Відділення помелу……. 20
1.3.3 Пічне відділення……...…… 22
1.4 Вибір типу печі……...……..……. 24
1.5 Розрахунок печі……..……..... 26
1.6 Область застосування азотованих феросплавів……..…….... 28
2 Матеріали та методи дослідження 30
3 Дослідження кінетики процесу азотування марганцю……... 29
3.1 Дослідження кінетики азотування……..…….. 33
3.1.1 Вплив активності середовища азотування……. 42
3.1.2 Залежність вмісту азоту в марганці від тривалості азотування……..... 44
3.1.3 Вплив фракційного складу металевого марганцю на процес азотування……..... 46
3.1.4 Дослідження температурної залежності процесу азотування……..... 47
3.2 Розробка та вдосконалення технології виробництва азотованого марганцю..……..……..... 49
4 Охорона праці та техногенна безпека…….……...…….. 57
4.1 Аналіз потенційно шкідливих і небезпечних чинників

виробничого середовища на ділянці азотування марганцю……..... 57
4.2 Розробка заходів захисту від впливу небезпечних і шкідливих
чинників виробничого середовища ділянки азотування марганцю..... 59
4.3 Заходи з електробезпеки……..……..….. 61
4.4 Технічні рішення виробничої санітарії……..….……..... 62
4.4.1 Природне і штучне освітлення…… 62
4.4.2 Вентиляція……..... 63
4.5 Заходи пожежної безпеки……..……..…… 63
4.6 Розрахунок електропиловловлювача……..……..... 65
Висновки 72
Перелік джерел посилання 74
Додаток А Публікації за темою кваліфікаційної роботи 77

ВСТУП

За останні роки у вітчизняній та зарубіжній практиці знаходять застосування жароміцні, жаростійкі, нержавіючі та деякі інші сталі, леговані азотом (0,1…0,25 %). Вплив азоту на структуру цих сталей полягає в стабілізації аустеніту, якщо сталь містить 24…26 % Cr та 17…20 % Ni, виникненні феритної складової при більш низькому вмісті нікелю. При цьому стійкість аустеніту забезпечується до температури 1200 ºС. Зростання зерна, викликане подібним нагріванням, не дає зниження ударної в'язкості сталей.

Сталі, виготовлені з частковою заміною нікелю азотом, мають гарну стійкість проти окислення при високих температурах [1].

У високоміцних сталях феритного класу азот усуває транскристалізацію та, тим самим, підвищує їх пластичність та міцність. У нержавіючих сталях типу 18-8 азот у комбінації з марганцем частково замінює нікель, а при вмісті в сталях 15 % Cr, 15 % Mn, 0,2 % N_2 нікель може бути зовсім виключений [2].

Таким чином, азот, який, будучи легуючої і мікролегуючою добавкою, може суттєво впливати на властивості сталей й при цьому значно знизити витрату гостродефіцитних і дорогих легуючих компонентів - нікелю, вольфраму, молібдену.

За останні роки запатентовано понад 140 нових марок сталей, до складу яких входить азот як легуючий елемент [3], з них більше ста марок освоєно промисловістю [4].

Аналіз дослідних робіт вимагає підрозділити отримання різними методами безпосередньо азотовмісні сталі і отримання азотованих феросплавів, які потім використовуються для виплавки азотовмісної сталі.

Азот у сталь без застосування азотованих феросплавів може бути введений або з газової фази, або шляхом присадки легкодисоційованих азотовмісних сполук. Огляд стану та перспектив легування сталі газоподібним азотом показує певну можливість насичення сталі азотом до необхідних

концентрацій шляхом продувки газу через пористі вставки в днищі розливного ковша, порожнистий стопор або фурми. Однак позитивні результати в даний час отримані лише для сталей з мікродобавками азоту та при використанні ковшів відносно невеликої ємності. Навіть у цих умовах на ряді плавок, були випадки непродувності вставок і фурм, що призводило до браку.

У літературі є відомості щодо позитивних результатів мікролегування сталі азотом шляхом присадки таких сполук, як селітра, ціанамід кальцію - в чистому вигляді або разом з флюсуючими добавками. Однак, по ряду причин - зокрема, необхідність спеціального обладнання, невисока ступінь і стабільність засвоєння азоту, отруйні властивості органічних азотовмісних сполук у газовій фазі - ці способи не є достатньо надійними і не набули широкого поширення.

Високою ефективністю відрізняється спосіб легування сталі газоподібним азотом, активованим електричної дугою або плазмовим генератором. Питанням легування сталей азотом при плазмово-дуговому переплаві присвячено ряд робіт. За останні роки були виконані систематичні дослідження з теорії та технології плазмово-дугового переплаву, розроблений розмірний ряд плазмотронів та типаж плазмово-дугових печей. На основі цих досліджень впроваджуються плазмово-дугові печі з керамічними тиглями ємністю до 15 т. Однак, враховуючи значну потребу в азотовмісних сталях при відносному тоннажі плазмово-дугових печей та обмеженому ресурсі їх роботи, спосіб плазмового азотування ще певний час буде знаходити застосування, головним чином, для обмеженого кола якісних сталей.

Актуальність даної роботи визначається тим, що в найближчі роки домінуючим способом введення азоту в сталь буде застосування азотованих феросплавів. Це найбільш простий та надійний спосіб введення необхідних кількостей азоту, що не вимагає модернізації устаткування або технологічного процесу в сталеплавильних цехах. Це робить актуальними дослідження з

розширення сортаменту вдосконалення технології виробництва легуючих азотовмісних феросплавів.

Метою цієї роботи є дослідження процесу азотування марганцю в умовах. Підвищена спорідненість марганцю до азоту і наявність його в марочному сортаменті найбільш масових типів сталей з нітридним зміцненням роблять марганцеві сплави ефективною основою для насичення азотом до необхідних концентрацій.

Основою для вивчення промислової технологічної схеми отримання азотованих марганецьвмісних сплавів послужили систематичні дослідження особливостей взаємодії азоту з марганцем. Отримані при цьому нові дані щодо розчинності та формах присутності азоту в марганці, їх теплофізичних властивості, закономірності азотування марганецьвмісних сплавів в промислових умовах і виплавки сталі з застосуванням нових сплавів доповнюють та уточнюють існуючі уявлення про взаємодію азоту з твердими металевими системами, що містять сильні нітридоутворюючі елементи.

1 ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСУ ВЗАЄМОДІЇ МАРГАНЦЮ З АЗОТОМ

Підвищення вимог до якості та властивостями сталі в енергетичному машинобудуванні, суднобудуванні, нафтової та газової промисловості, медицині призвело до використання при виплавці сталі як легуючого елемента азоту. Введення в сталь азоту дозволяє замінити або зменшити в ньому вміст дорогих, дефіцитних і екологічно небезпечних аустенітноутворюючих легуючих елементів - нікелю та марганцю. Отримання азоту з атмосфери не вимагає руйнування поверхні та надр Землі.

В даний час поряд з традиційними сталями освоюється виробництво високоазотистих легованих сталей (ВАС). Їх застосування дозволяє скоротити обсяг виробництва високолегованих сталей на 15…20 % за рахунок зменшення робочих перерізів деталей машин, механізмів та конструкцій, що призводить до зниження матеріаломісткості.

Унікальне поєднання високого вмісту азоту та хімічного складу композиційних сплавів, агрегатного стану та фізичних властивостей азотованих сплавів гарантує високу швидкість розчинення при максимальному ступені засвоєння азоту та всіх інших легуючих елементів.

1.1 Взаємодія компонентів у системі марганець-азот

1.1.1 Фазові рівноваги в системі Mn-N

Одна з перших діаграм стану системи Mn-N, побудована М. Хансеном та К. Андерко [5] за результатами досліджень 30…40-х років XX століття, представлена на рис. 1.1.

Азот утворює тверді розчини в кожній алотропній модифікації марганцю, хоча розчинність його в цих формах марганцю різна. На діаграмі найбільшу концентраційну область займають розчини на основі $\gamma - Mn$. Поля існування твердих розчинів на основі інших модифікацій значно менше.

Вважають, що азот, розчиняючись в $\gamma - Mn$, підвищує температуру плавлення марганцю приблизно до 1300 °С. Після досягнення цієї температури γ – твердий розчин виділяє азот і, як випливає з наведеної діаграми, температура плавлення різко знижується.

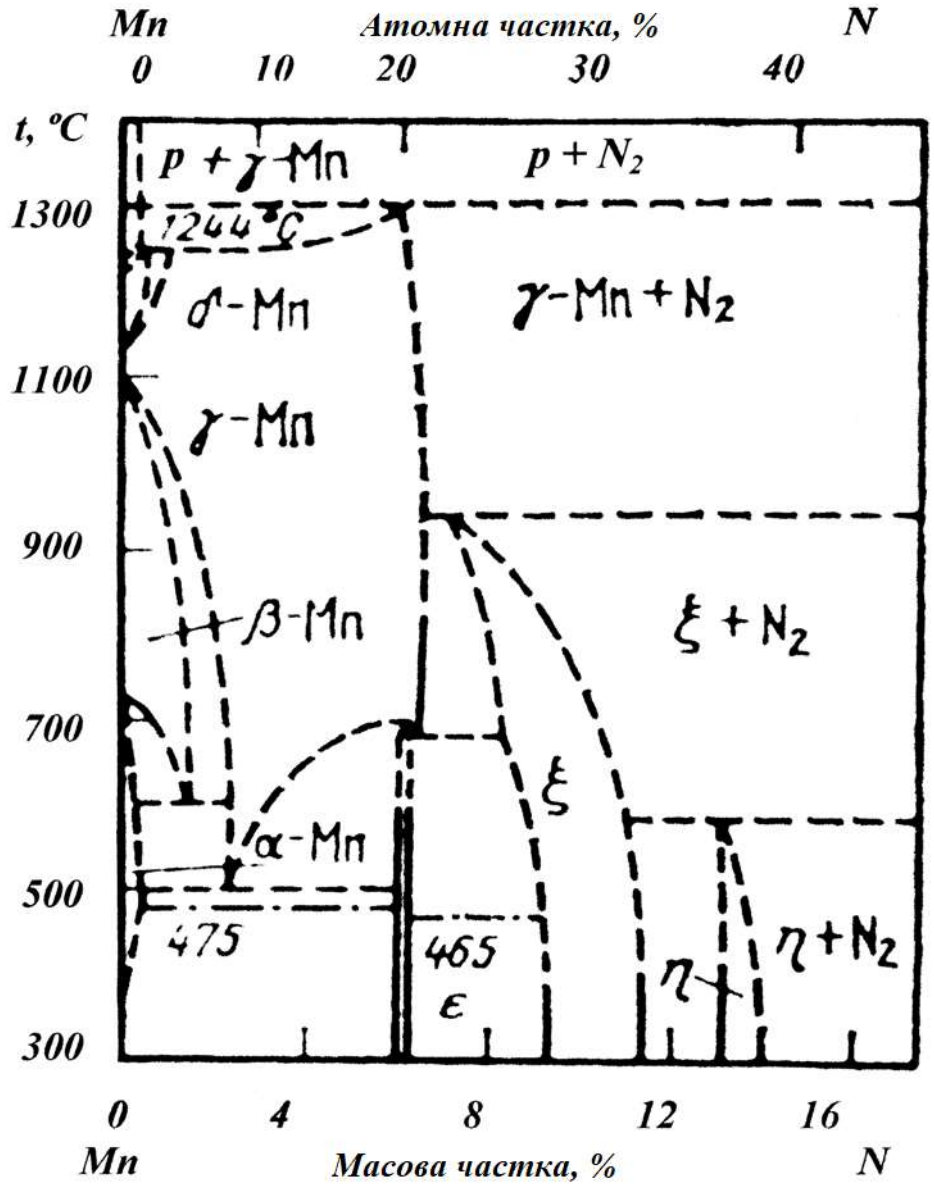


Рисунок 1.1 – Фазові рівноваги в системі $Mn - N$ за М. Хансеном та К. Андерко

Поряд з областями існування твердих розчинів азоту у всіх алотропних модифікаціях марганцю, на даній діаграмі (рис. 1.1) представили існування трьох нітридних фаз: $\varepsilon -$, $\xi -$ та $\eta -$ фази, яким дослідники приписують різні формули нітридів. $\varepsilon -$ фаза (Mn_4N) має вузьку область гомогенності (від 20,0

до 21,4 % (мол.) N). Межі існування ξ – фаз ($Mn_5N + MnN$) переміщуються з боку марганцю від 28 % (мол.) при 540 ºС до 24,7 % (мол.) N при 750 °С, що раніше приймалося як безперервний перехід від ГЦК-решітки ε – фази до гексагональної решітці ξ – фази. За оцінкою авторів [5] кристалохімічне перетворення ε – фаза $\rightarrow$ ξ – фаза малоймовірно, тому на рисунку 1.1 представлені дві фазові області. Спочатку ξ – фазі був приписаний склад Mn_5N_2 (9,26 % (мас.) N) з широкою областю гомогенності. При 400 °С мінімальний вміст азоту становить 28,4 % (мол.) N (9,2 % (мас.), N), а максимальний - 34,6 % (мол.) N (11,9% (мас.) N). Вважають що ξ – фаза включає сполуки Mn_5N_2 та Mn_2N. Область ξ – фази зникає при 940 °С. Існуванню η – фази на діаграмі (рис. 1.1) відведено інтервал концентрації азоту від 38,0 до 39,0 % (мол.) N (13,5…14 % (мас.) N). Це найбільш багата азотом нітридна фаза марганцю і, разом з тим, термічно найменш стійка. При температурах 580 °С η – фаза диспропорціонує на ξ – фазу та молекулярний азот.

1.1.2 Термодинаміка взаємодії азоту з твердим металевим марганцем

В результаті взаємодії азоту з твердими феросплавами може відбуватися утворення або розчину, або надлишкових нітридних фаз. Область існування твердого розчину (за температурою та концентрацією) визначається в першу чергу кристалографічною структурою металевої основи і електронною будовою провідного елементу.

В системі $Mn - N$ можливе існування як твердого розчину, так і нітридів. Утворення твердого розчину можна представити у вигляді такої реакції:

$$\frac{1}{2}\{N_2\} \leftrightarrow [N]_{Me}, \qquad (1.1)$$

константа рівноваги якої дорівнює:

$$\hat{E}_{(1)} = \frac{\grave{a}_N}{P_{N_2}^{1/2}}. \qquad (1.2)$$

Утворення ж нітридів для бінарної системи описується рівнянням:

$$nMe + \frac{m}{2}\{N_2\} \leftrightarrow Me_n N_m ... \qquad (1.3)$$

Тверді розчини можуть бути ідеальними та реальними, залежно від величини параметра взаємодії e_N^N. Якщо $e_N^N = 0$, то система ідеальна, якщо ж $e_N^N > 0$, то реальна.

Відповідно до правила фаз, система в області твердого розчину дивариантна і величина рівноважного парціального тиску азоту над сплавом є функцією температури та вмісту азоту в твердому розчині. З рівняння константи рівноваги реакції (1.2) випливає:

$$\lg K_{(1)} = \lg a_N - \frac{1}{2}\lg P_{N_2}. \qquad (1.4)$$

С урахуванням залежності активності азоту від його концентрації:

$$a_N = f_N \cdot [N] ..., \qquad (1.5)$$

Отримаємо

$$\lg K_{(1)} = \lg f_N + \lg[N] - \frac{1}{2}\lg P_{N_2}. \qquad (1.6)$$

С іншого боку $\lg K_{(1)}$ можна виразити через ентальпію і ентропію реакції, тобто

$$\lg K_{(1)} = -\frac{\Delta \acute{I}}{2{,}303RT} + \frac{\Delta S}{2{,}303R}. \qquad (1.7)$$

Якщо виразити логарифм коефіцієнта активності через параметр взаємодії і концентрацію азоту:

$$\lg f_N = e_N^N \cdot [N] = \left(\frac{r_N^N}{T} - S_N^N \right) \cdot \frac{[N]}{2{,}303R}, \qquad (1.8)$$

де r, S - параметри взаємодії для ентальпії та ентропії.

Якщо прирівняти рівняння (1.6) та (1.7) після рішення відносно $\lg P_{N_2}$ отримаємо:

$$\frac{1}{2}\lg P_{N_2} = \frac{\grave{A}}{\grave{O}} + \hat{A} + \lg[N], \qquad (1.9)$$

де

$$\text{A} = \frac{\Delta H + \eta_N^N \cdot [N]}{2{,}303R}, \qquad (1.10)$$

$$\text{B} = \frac{\Delta S + S_N^N \cdot [N]}{2{,}303R}. \qquad (1.11)$$

З рівняння (1.9) видно, що величина парціального тиску азоту над сплавом є функцією температури і вмісту азоту в твердому розчині. Це рівняння справедливо як для ідеальних, так й для реальних розчинів, проте сенс коефіцієнтів А і В різний.

1. Для ідеального розчину і, як буде показано нижче, нітриду в бінарній системі $A = const$ та $B = const$.

2. Для реального розчину $A = f(N)$ та $\hat{A} = \varphi(N)$.

Коефіцієнти A та $\hat{A}$ характеризують зміну ентальпії і ентропії системи внаслідок протікання реакції (1.1). Якщо система близька до ідеальної, тобто $\text{å} \approx 0$, то коефіцієнти A та $\hat{A}$ постійні. Отже, з рівняння (1.9) маємо:

$$\text{À} = \frac{\Delta \text{Í}}{2{,}303R} = const\,, \tag{1.12}$$

$$B = -\frac{\Delta S}{2{,}303R} = const\,. \tag{1.13}$$

При цьому

$$[N] = K_{(1)} \cdot \sqrt{P_{N_2}}\,. \tag{1.14}$$

У разі ж, якщо $\text{å} = 0$, то коефіцієнти A та $\hat{A}$ також, як і рівноважний парціальний тиск, функціонально змінюється зі зміною активності азоту, тобто

$$\text{À} = \frac{\Delta \text{Í} + \eta_N^N \cdot [N]}{2{,}303R}, \tag{1.15}$$

$$\hat{A} = -\frac{\Delta S + S_N^N \cdot [N]}{2{,}303R}, \tag{1.16}$$

Концентрація азоту в сплаві в даному випадку може бути визначена за такою формулою:

$$[N] = \frac{K_{(1)}}{f_N} \cdot \sqrt{P_{N_2}}\,. \tag{1.17}$$

При утворенні нітридів в бінарній системі за реакцією (1.3) константа рівноваги $K_{(3)}$ дорівнює:

$$K_{(3)} = \frac{\grave{a}_{\grave{I}\mathring{a}\ {}_{n}N_{m}}}{a_{Me}^{n} \cdot P_{N_2}^{m/2}} \approx \frac{1}{P_{N_2}^{\frac{m}{2}}}. \qquad (1.18)$$

Залежність парціального тиску азоту від температури буде мати вигляд:

$$\frac{m}{2} \lg P_{N_2} = \frac{\Delta H}{2{,}303RT} - \frac{\Delta S}{2{,}303R} = \frac{A}{T} + B. \qquad (1.19)$$

Для бінарної системи активність нітридних фази і металу в матриці можуть бути прийняті постійними і близькими до одиниці. Аналіз рівнянь (1.9) і (1.19) показує, що у всіх розглянутих рівняннях рівноважний парціальний тиск азоту над системою при постійному його вмісті в сплаві є функцією лише температури.

Характер ж зміни коефіцієнтів A та $\hat{A}$ у функції від вмісту азоту в сплаві дозволяє судити про область діаграми стану. Це положення було використано при визначенні термодинамічних характеристик взаємодії азоту з металевим марганцем. Закономірності взаємодії Mn з N ще недостатньо вивчені, а оскільки основою для вдосконалення будь-якої технології є знання теоретичних закономірностей процесу, то в доповненні до наявних у цій роботі даних доцільно провести дослідження кінетики взаємодії Mn з N.

1.2 Технологічна схема виробництва азотованого марганцю

Азотований металевий марганець (металевий марганець, насичений азотом) призначений для легування сталей марганцем та азотом. За хімічним складом азотований марганець повинен задовольняти вимогам ГОСТ 6008-90 (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Хімічний склад марганцю азотованого за ГОСТ 6008-90

Марка	Хімічний склад, %					
	Mn, не більше	C	Si	P	S	N_2, не більше
		не більше				
Мн87Н6	87,0	0,20	1,8	0,07	0,05	6,0
Мн89Н4	89,0	0,20	1,8	0,07	0,05	4,0
Мн91Н2	91,0	0,20	1,8	0,07	0,05	2,0

Метод виробництва азотованого марганцю полягає у дробленні та помелі до порошкоподібного стану вихідної сировини, засипці порошків до піддонів та переміщення піддонів до вакуумтермічних печей, нагріванні у вакуумі та ізотермічної витримки в азоті й на повітрі, видаленні спеків з піддонів та їх упаковці (рис. 1.2).

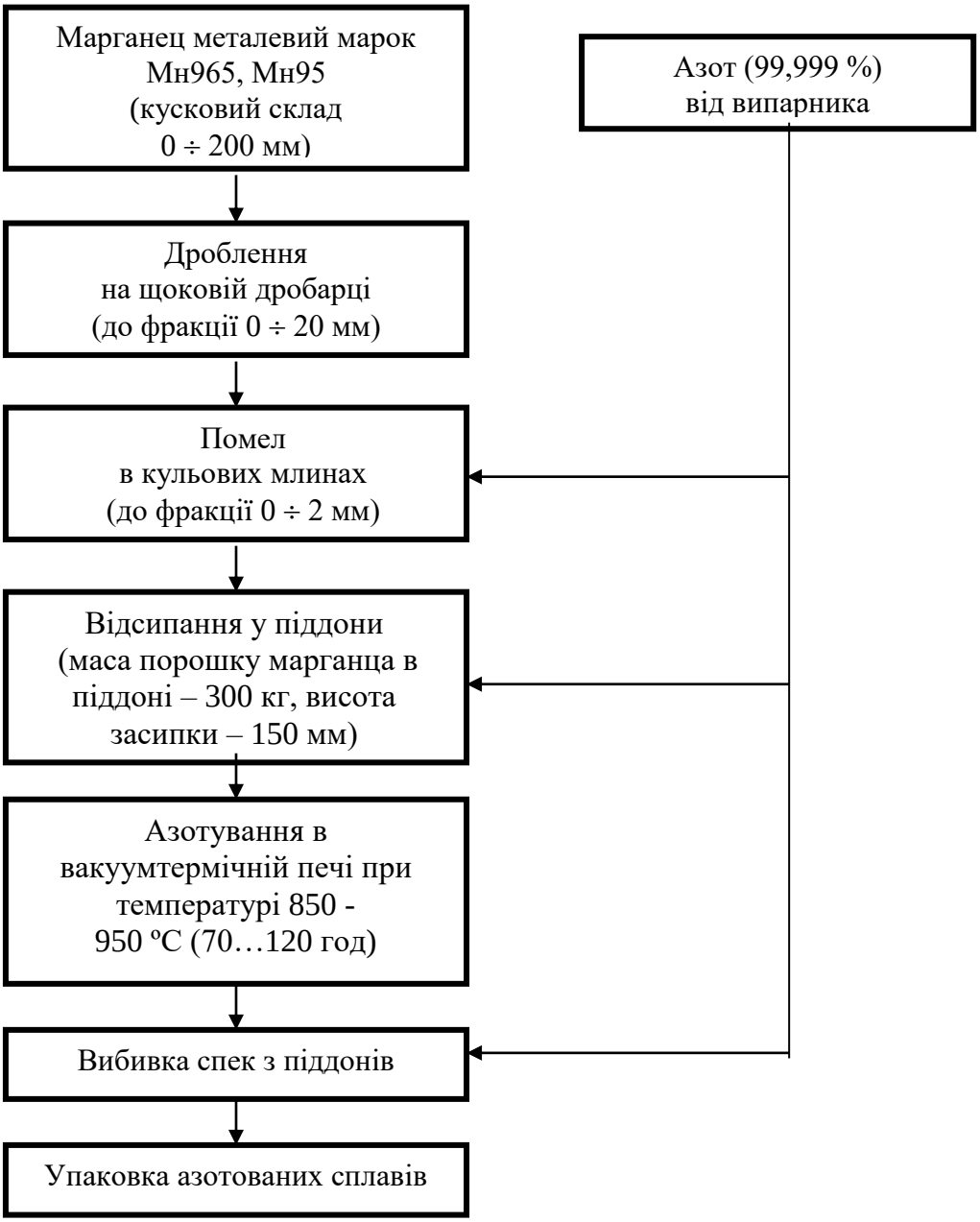


Рисунок 1.2 – Технологічна схема виробництва азотованого марганцю

Сировиною для виробництва азотованого марганцю є марганець металевий, вироблений в цеху № 3 за ГОСТ 6008-90. Хімічний склад марганцю металевого за ГОСТ 6008-90 наведено в табл. 1.2.

Таблиця 1.2 – Хімічний склад марганцю металевого за ГОСТ 6008-90

Марка	Хімічний склад, %				
	Mn, не більше	C	Si	P	S
		не більше			
Мн965	96,5	0,10	0,8	0,05	0,05
Мн95	95,0	0,20	1,8	0,07	0,05

1.3 Вибір технологічного обладнання

1.3.1 Склад готового металу

Щокова дробарка СД-108 призначена для середнього дроблення та застосовується в тих випадках, коли необхідно за допомогою компактної машини отримати відносно велику ступінь дроблення.

Продуктивність дробарки - 50 т/рік.

Крупність завантажувальних шматків – 200…250 мм.

Габаритні розміри - 2250×2000×3000 мм.

Розмір щілини - 250×900 мм.

Кількість необхідних апаратів розраховують:

$$n = \frac{G}{P \cdot \tau}, \tag{1.20}$$

де G – маса матеріалу, що переробляється, кг;

P - продуктивність агрегату, кг;

τ - число годин роботи на добу, год.

Коефіцієнт завантаження обладнання розраховують:

$$\hat{E}_{ç} = \frac{n}{n_{ô}} \cdot 100\%, \tag{1.21}$$

де $n_{ô}$ - кількість необхідних дробарок.

Для щокової дробарки:

$$n = \frac{11300{,}66}{50000 \cdot 14} = 0{,}016 \text{ шт.} \tag{1.22}$$

Потрібно одна дробарка ($n_{ô} = 1$ шт.):

$$\hat{E}_{ç} = \frac{0{,}016}{1} \cdot 100\% = 1{,}6 \text{ шт.} \tag{1.23}$$

Розвантаження шматків металу йде з стрічкового транспортера $B = 800$ мм, $L = 9450$ мм та через живильник хитний КЛ 8-0 ГОСТ 7010-64. Метал перевантажується на автотранспорт, який передає подрібнений до фракції < 20 мм марганець у відділення помелу.

1.3.2 Відділення помелу

Попередньо подрібнений на дробарці до фракції 0×20 мм металевий марганець автотранспортом в алюмінієвих баддях ($V = 0{,}24 \text{ м}^3$) завозиться в відділення помелу, де за допомогою кран-балки ($Q = 2$ т) завантажується в приймальний бункер млинів ($V = 1{,}2 \text{ м}^3$). Помел проводиться в кульових млинах. Продуктивність млина становить 300 кг/рік при розмірі ячеєк сит 2×2 мм. Гранулометричний склад порошку 0 ÷ 2 мм.

Кількість необхідних млинів:

$$n = \frac{11218,2}{300 \cdot 22} = 1,70 \text{ шт.} \quad (1.24)$$

Для забезпечення цілодобової роботи буде потрібно два млини ($n_{\delta} = 2$ шт.):

$$\hat{E}_{ç} = \frac{1,7}{2} \cdot 100\% = 85,0. \quad (1.25)$$

Перед завантаженням верхній бункер продувається азотом, після цього завантажується до верхнього рівня. Приймальний пристрій закривається кришкою. Камера та нижній бункер продуваються азотом (при закритих дверях) до вмісту кисню не більше 4 %. Азот виходить в атмосферу через «свічку». Надлишковий тиск азоту в камері млина має становити 5…7 мм рт. ст. (49…68 Па). При досягненні зазначених параметрів, продування закінчується, засувка на «свічку» закривається. До камери та бункера продовжує надходити азот для підтримання надлишкового тиску 49…68 Па.

Загальний час роботи помольного відділення - 22 години на добу.

Помольне відділення виконується у вибухобезпечному виконанні. Кожен з млинів забезпечений противибуховим клапаном. Млин може бути включений до роботи при дотриманні наступних умов:

- вміст кисню в атмосфері камери повинно бути не більше 4 % (об'єм.);
- надлишковий тиск в камері має бути 5…7 мм рт. ст. (49…68 Па);
- ворота та двері помольного приміщення повинні бути закриті;
- люди з помольного приміщення повинні бути видалені;
- температура середовища в кожусі млина, яка вимірюється за допомогою термопари та виносного датчика температури, встановленого в ПСУ та на щиті, повинна бути не більше 60 ºС.

Перевантаження металу до млина з бункера здійснюється шлюзовим живильником продуктивністю 300…400 кг/рік.

До піддонів матеріал розвантажується за допомогою живильника продуктивністю 110…420 кг / рік.

Розвантаження порошку металевого марганцю дозволяється тільки після відключення млинів. Для розвантаження порошку з приймального бункера передбачена труботічка. Як регулюючий пристрій подачі порошку до піддонів застосовується запірний пристрій «мигалка».

Розвантаження порошку проводиться до піддонів, що встановлені на візку. Піддони комплектуються стопками, по 6 шт. у кожній. При досягненні рівня порошку в бункері, що відповідає нижній межі, випуск порошку повинен бути припинений. Засипка порошку до піддонів повинна проводитися при відключених млинах.

Подача візка під завантаження-розвантаження проводиться за допомогою електричної лебідки, яка має реверсивне управління.

1.3.3 Пічне відділення

При азотуванні марганцю шар порошку в піддонах повинен бути не більше 150 мм.

Піддони, попередньо скомпоновані в стопки, встановлюються за допомогою крана вантажопідйомністю $Q = 5$ т, шириною прольоту $L = 16{,}5$ м на візки; при цьому з боку пульта управління - 4 стопки, з протилежного боку печі - 5 стопок.

Кількість піддонів у стопці - 6 шт.

Кількість стопок за одне завантаження - 9 шт.

Кількість піддонів на одне завантаження - 54 шт.

Для подачі піддонів в піч передбачено 2 електричні лебідки, які мають реверсивне управління. Після закінчення завантаження печі закриваються кришки та піч готується до проведення процесу азотування.

Після закриття кришок печей включаються вакуумні насоси та потім через 40 хв., після досягнення вакууму 1,0 мм рт. ст. (1333 Па), включаються

нагрівачі. Підігрів садки при залишковому тиску не більше 1333 Па проводиться до температури 850…950 ºС з наступною витримкою при цій температурі не менше 24 год. Потім вакуумні насоси відключаються та в камеру печі подається азот до надлишкового тиску 150 мм вод. ст. (1471 Па).

Про закінчення витримки садки в азоті з включеними нагрівачами оціню-ють за поглинанням розрахункової кількості азоту, що визначається за допоїмо-гою витратовимірювача ДМВ-В з ВФСМ (шкала 0÷170 м^3/год). Потім нагрівачі відключаються і садку охолоджують в атмосфері азоту без розгерметизації печі до температури не вище 350 ºС. З метою скорочення охолодження допускається продувка азотом через піч.

Після охолодження садки до температури 350 ºС кришки печі піднімають і садка розвантажується з печі для подальшого охолодження на повітрі.

Загальна тривалість процесу коливається від 70 до 120 годин і залежить від кількості азоту в кінцевому сплаві й від ступеня поглинання азоту.

Необхідна кількість печей:

$$n = \frac{11146{,}27}{240 \cdot 24} = 1{,}94\,. \qquad (1.26)$$

Для роботи пічного відділення потрібно 2 печі ($n_б = 2$ шт.):

$$\hat{E}_ç = \frac{1{,}94}{2} \cdot 100\% = 97{,}0\,. \qquad (1.27)$$

Розвантаження печі проводиться таким чином:

- відкриваються кришки;

- за допомогою лебідки викочується з печі спочатку один візок, потім, з протилежного боку печі, інша. Черговість викочування візків довільна;

- зняття стопок з візків проводиться за допомогою електричного крана.

Спеки азотованого марганцю з піддонів вибиваються в металеві короби та упаковуються в дерев'яні ящики за ГОСТ 14-22-79 в складі готової продукції цеху №3 АТ«ЗФЗ».

1.4. Вибір типу печі

Основним агрегатом для виробництва азотованого марганцю є вакуумтермічна електропіч ОКБ 616.

Вакуумтермічна електропіч призначена для виробництва азотованого металевого марганцю з вмістом азоту до 8 %. Електропіч може бути використана й для інших технологічних процесів, що вимагають нагрівання до 1000 °С та вакууму до $1 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст. (13,33 Па).

Електропіч складається з камери, системи електроживлення, системи подачі азоту, вакуумної системи, пускорегулювальної апаратури та контрольно-вимірювальних приладів.

Камера представляє собою порожнистий циліндр з подвійною стінкою. Між стінками циліндра є простір для охолодження камери водою. Камера виконана з листового заліза товщиною 20 мм. Довжина камери - 10000 мм, діаметр - 2000 мм. З торців камера закривається кришками з подвійною стінкою для охолодження їх водою.

Вакуумтермічні печі мають автономне електроживлення. Напруга споживчої мережі - 380 В. Зниження напруги проводиться автотрансформаторами типу ТПТ-250/50 ПК. На кожній печі встановлено по 4 автотрансформатора. Нагрівання печі розбито на чотири зони. Кожна зона живиться від індивідуального трансформатора. Включення печей здійснюється з пульта управління. Печі мають індивідуальні пульти управління з набором контрольно-вимірювальних приладів (амперметри, вольтметри) та сигнальних ламп. Печі мають ручне та автоматичне керування процесом нагріву. Підтримання температур в заданому діапазоні здійснюється автоматично.

В якості нагрівачів у печі використовується ніхром марки Х20Н80Т3 діаметром 11÷12,5 мм, довжина спіралі - 19÷26 м, температура нагріву (максимальна) – 1100 °С, струмове навантаження - 1300 А, потужність нагрівачів - 600 кВт. Кількість спіралей на піч - 24 шт. Переважна частина нагрівачів розміщена на склепінні печі, по дві спіралі - на бічних стінках.

Система подачі азоту складається з азотопровода, засувок, редукційного клапана, витратовимірювача і електромагнітних клапанів. Вміст кисню в азоті не повинен перевищувати 0,2 %.

Вакуумна система печей складається з двох плунжерних насосів типу ВН-500 і двох плунжерних насосів типу НВ-3-500, та дозволяє стабільно підтримувати в камері печі $1 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст, причому схема відкачування виконана таким чином, що будь-який з чотирьох насосів може бути підключений до печі.

Крім того, для створення більш глибокого вакууму в одній з камер встановлений вакуумний насос 2ДВН-1500, який працює в парі з насосами. Контроль встановленого електрорежиму в печі здійснюється контрольно-вимірювальними приладами, встановленими на щиті:

- амперметрами Е 377 3000/5 кл.1, 5;

- вольтметрами Е 377 100/5 кл. 1,5.

Замірювання та регулювання температури в камері печі по зонам проводиться комплектом термопар типу ТХА та потенціометрів типу ПСР-03 (шкала 0÷1100 ºС).

Вакуум в печі вимірюється за допомогою термопарного вакуумметра типу ВТ-2А в комплекті з термопарної лампою типу ЛТ-2 або перемиканням на самописний прилад ПС1-02.

Футерівка камери печі виконана наступним чином:

- підстава камери (подина) викладаються цеглою марки ША-6. Бічні стіни камери виконані цеглою марки ШКЛ-1,3 № 5 перпендикулярно осі печі товщиною у два ряди в перев'язку, таким чином, щоб робочий просвіт в камері був 12,50 мм;

- вільний простір з боків камери (простір між корпусом камери та бічною цегляною кладкою) закладається легковажною цеглою марки ШЛ-0, 4. Висота бічної кладки дорівнює 650 мм. Через кожні 4…5 цеглини, уздовж кожного ряду, залишається зазор з урахуванням лінійного розширення при нагріванні. Зверху бічної кладки, вздовж камери печі, приварюється металева полиця, на яку встановлюється п'яткова цегла марки Ш-54. Між п’ятковою цеглою обох стінок встановлюється шаблон для кладки зводу. Радіус шаблону дорівнює 1255 мм. Звід печі викладається цеглою марки ШКЛ-1,3 № 22 торцем до центру камери;

- зверху склепіння кладеться термоізоляційний шар з легковагої цегли марки ШЛ-0,4 в один ряд. Зверху термоізоляційного шару кладеться екран з листового алюмінію товщиною 3 мм.

Під час кладки склепіння печі робляться отвори та зміцнюються гаки для під-вішування спіралей нагрівачів.

Заміна футерівки проводиться під час проведення капітального ремонту печі.

1.5 Розрахунок печі

Для розрахунку параметрів печі взяті стандартні теплові характеристики печі ОКБ-616, спроектованої ВНДІЧМ:

- корисне тепло на нагрівання завантаження $W_{i} = 11076$ кВт;
- тепло екзотермічних реакцій $W_{å} = 710$ кВ;
- тепло, яке необхідно для нагріву футерівки $W_{ô} = 2630$ кВ;
- тривалість нагрівання завантаження печі $\tau_{í} = 24$ год;
- тривалість витримки $\tau_{â} = 30$ год;
- тривалість охолодження $\tau_{î} = 18$ год;
- теплові витрати $Q = 93$ кВт;
- маса садки $G = 17$ т.

Тепловий баланс печі:

$$\sum W = W_{ï} + W_{å} + W_{ô} + 0{,}5Q \cdot \tau_{í} + Q \cdot \tau_{â} + Q \cdot \tau_{î} \ , \qquad (1.28)$$

де $W_{ï}$ - корисне тепло на нагрівання завантаження, кВт·год;

$W_{å}$ - тепло екзотермічних реакцій, кВт·год;

$W_{ô}$ - тепло, яке необхідно для нагріву футерівки, кВт·год;

$\tau_{í}$ - тривалість нагрівання завантаження печі, год;

$\tau_{â}$ - тривалість витримки, год;

$\tau_{î}$ - тривалість охолодження, год;

Q - теплові витрати, кВт.

Таким чином, тепловий баланс печі становить:

$$\sum W = 11076 + 710 + 2630 + 0{,}5 \cdot 93 \cdot 24 + 93 \cdot 30 + 93 \cdot 18 = 19996 \text{ кВт.} \qquad (1.29)$$

Передбачається, що піч розігрівається одночасно з садком й що середні теплові втрати за годину її нагрівання становлять 50 % втрат печі при сталому тепловому режимі.

Питома витрата електроенергії на нагрів завантаження:

$$W = \frac{\sum W}{G} = \frac{19996}{17} = 1176{,}24 \text{ кВт·ч/т.} \qquad (1.30)$$

Потужність нагрівальних елементів:

$$P' = \frac{W_{ï} + W_{ý} + 0{,}5Q\tau_{í}}{\tau_{í}} = \frac{11076 + 710 + 0{,}5 \cdot 93 \cdot 24}{24} = 538 \text{ кВт.} \qquad (1.31)$$

Встановлена потужність нагрівальних елементів печі приймається з коефіцієнтом надлишку $K = 1{,}1$:

$$P = K \cdot P' = 1{,}1 \cdot 538 = 591{,}8 \text{ кВт.} \quad (1.32)$$

Встановлена потужність печі приймається 600 кВт.

Продуктивність печі:

$$\hat{A} = \frac{G}{\tau_{í} + \tau_{â} + \tau_{î}} = \frac{17}{24 + 30 + 18} = 0{,}24 \text{ т/год.} \quad (1.33)$$

1.6 Області застосування азотованих феросплавів

У важколегованих сталях, таких як в хромонікелевих Х18Н9, так й в хромомарганцевих, можна отримати до 0,25 % (мас.) азоту. Широке поширення отримали хромовмісні сталі, леговані азотом. У США застосовують хромонікелькобальтвольфрамомолібденовий сплав з вмістом 25 % Cr, 30 % Ni, 20 % Co, 6 % W, 4 % Mo, 1,5 % Mn, 0,3 % Cu та 0,2 % N_2.

Для виробництва компресорів піддуву реактивних двигунів та великих стаціонарних газових турбін застосовують сплави з вмістом 15…17 % Cr, 11…17 % Ni, 5..7 % Mo та до 0,25 % N_2.

У Великобританії застосовують сталь, що містить 0,20 % C, 23…27 % Cr, 1,5 % Mn та до 0,25 % N_2.

Вміст азоту в подібних сталях раніше був обмежений (0,25 %) через побоювання отримати в злитку усадочні пухирі та раковини. Надалі було встановлено, що при правильному співвідношенні хрому та марганцю вміст азоту можна збільшити до 0,65 % й одержати більш щільні злитки.

У вітчизняній металургії, окрім аналогічних сталей, азот широко застосовували як легуючу добавку в сталях з пониженим вмістом нікелю: точніше, він замінюється азотом з марганцем (сталь Х17АГ14, ОХ20Н5Г12АГ).

Добавка ванадію до легованої марганцевої сталі в поєднанні з азотом різко збільшує холодостійкість листової сталі, що робить її придатною для роботи конструкцій в умовах низьких температур.

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Дослідження кінетики взаємодії марганцю з азотом проводили на установці, показаній на рис. 2.1.

Експериментальна установка була спеціально розроблена для відпрацювання всіх технологічних режимів азотування металевого марганцю.

Для проведення досліджень використовували: трубчасту піч опору, алундову трубка з пробками, алундовий човник, витратомір газу типу РС-3А, електронні ваги, балон з азотом, манометр, трьохходовий кран для дозування азоту.

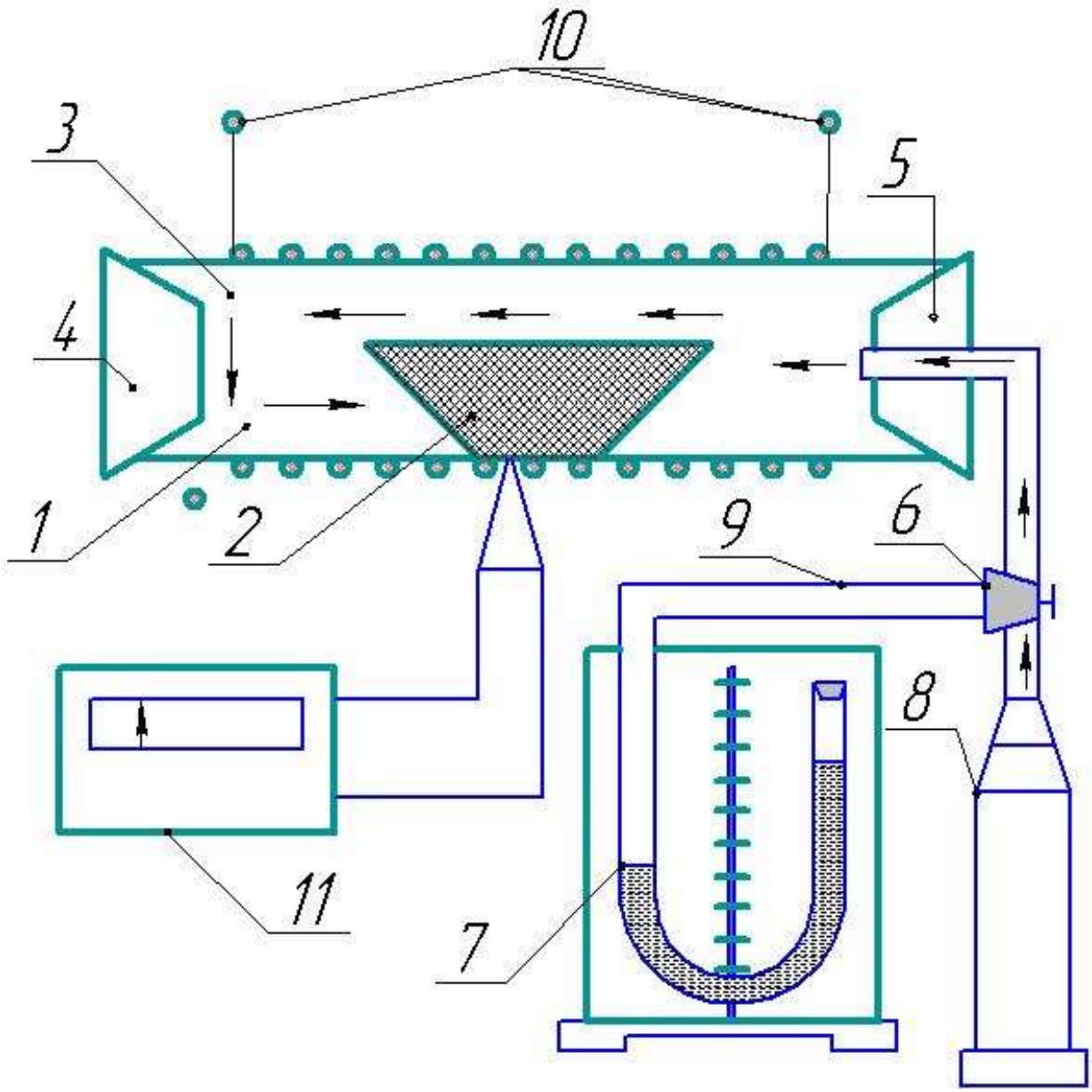
В якості дослідницьких матеріалів використовували металевий марганець металевий електротермічний виробництва АТ «Запорізький завод феросплавів» та газоподібний азот виробництва ПАТ «Запоріжсталь».

Загальний вид установки показаний на рисунку 2.1. Алундова трубка встановлюється в трубчасту піч, з урахуванням того, що довжина алундової трубки має бути значно більше довжини печі, що забезпечить нормальну роботу пробок-ущільнювачів у торцях труби та виключить можливість нагріву зразка разом з піччю.

Для проведення роботи збирають установку за схемою, показаною на рисунку 2.1. Зібрану установку вмикають для нагріву до температури досліду.

У період розігрівання установки готують порції порошку марганцю (крупністю 2 мм). Маса порцій у кожному човнику однакова – 5 г. Човник перед завантаженням обов'язково зважують. Перша підгрупа вивчає вплив часу витримки металу, друга – температури на кінцевий вміст азоту.

Перед проведенням експерименту систему перевіряють на герметичність. Для цього в неї напускають азот до певного тиску, який фіксується за допомогою манометра, і витримують протягом 3…5 хв. Якщо за цей час падіння тиску не відбувається – система готова до проведення роботи.



1 - трубчаста піч опору;

2 - алундовий човник з порошком марганцю;

3 - алундова трубка; 4 - пробка; 5 - пробка з отвором;

6 - трьохходовий кран; 7 - U-подібний манометр;

8 - балон з азотом; 9 - сполучні патрубки;

10 - потенціометр (мілівольтметр);

11 - струмопідведення до нагрівача трубчастої печі;

12 - термопара.

Рисунок 2.1 – Схема експериментальної установки для дослідження кінетики взаємодії марганцю з азотом

Алундовий човник 2 (рис. 2.1) з порцією подрібненого металевого марганцю поміщається в трубчасту піч опору 1 і нагрівається до температури досліду. Коли досягається початкова температура, система заповнюється азотом до певного тиску та вимикається від системи подачі азоту 8 трьохходовим краном 6, після чого ведеться фіксація падіння тиску азоту.

Розробка методики досліджень була проведена на базі дослідницької лабораторії кафедри металургійних технологій, екології та техногенної безпеки і включала наступні етапи:

1. дослідження впливу активності середовища азотування;
2. дослідження залежності вмісту азоту в марганці від тривалості азотування;
3. вплив фракційного складу металевого марганцю на процес азотування;
4. дослідження температурної залежності процесу азотування.

У ході витримки фіксували падіння тиску азоту в системі за допомогою манометра.

Після закінчення витримки піч вимикали, одержані зразки охолоджували в атмосфері азоту разом з піччю. Човник з азотованим марганцем зважували на аналітичних вагах з точністю до 4 знаку.

Ваговий вміст азоту в металі визначали по різниці початкових і кінцевих мас з подальшим перерахунком на процентний вміст.

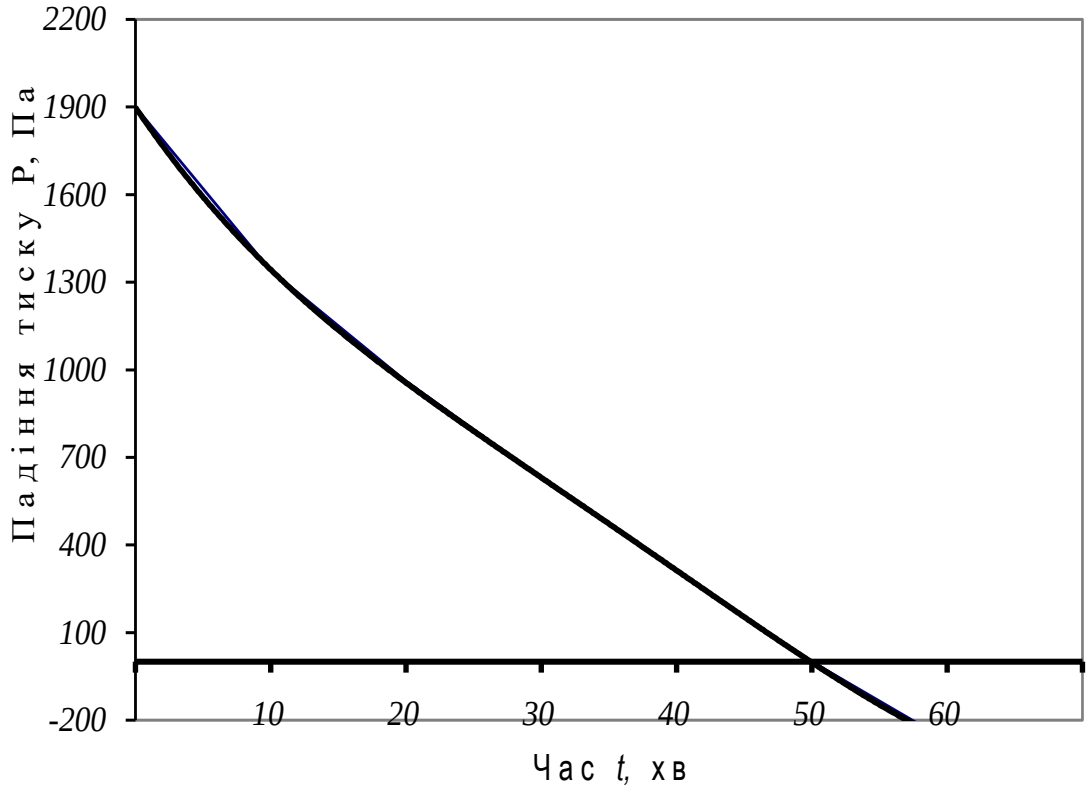
3 ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ПРОЦЕСУ АЗОТУВАННЯ МАРГАНЦЮ

3.1 Дослідження кінетики азотування

Практичний інтерес представляє вивчення впливу температури на хід насичення марганцю азотом. Тому в якості експериментальних були вибрані температури 600 ºС, 700 ºС, 800 ºС, 900 ºС, 1000 ºС. Задовільні результати отримані лише для трьох температурних значень 700 ºС, 800 ºС, 900 ºС (рис. 3.1, 3.2, 3.3).

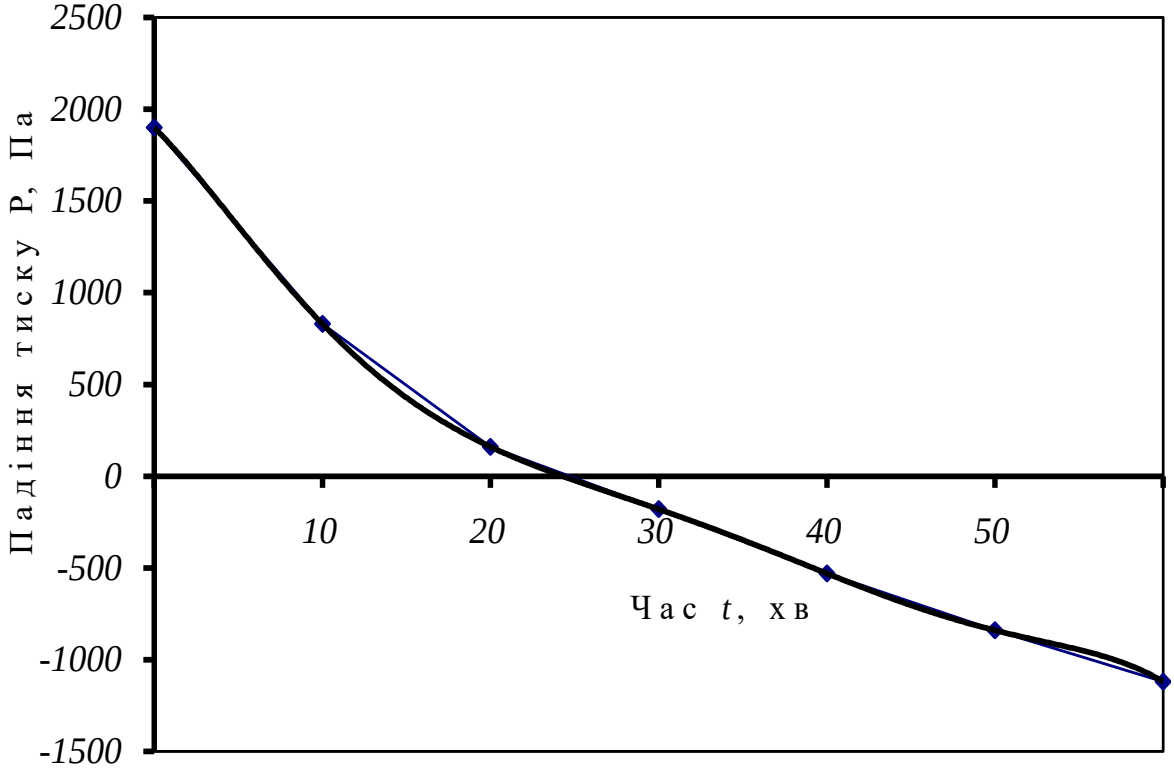
Характер зміни зазначених кривих свідчить про те, що підвищення температури збільшує швидкість насичення марганцю азотом. Однак, слід зробити одне зауваження. Візуальний огляд отриманих спеків показує, що недостатнє нагрівання при 600 ºС призводить до неповного насичення початкового порошку (в човнику зустрічаються як сірі шматочки азотованого марганцю, так й блискучі - металевого; однорідного спека немає). Витримка початкового порошку при 1000 ºС призводить до передчасного спікання початкового порошку, азотом насичується тільки поверхневий шар, що ускладнює проникнення атомів азоту всередину спека.

Отже, оптимальною температурою для азотування металевого марганцю є інтервал 800…900 ºС.



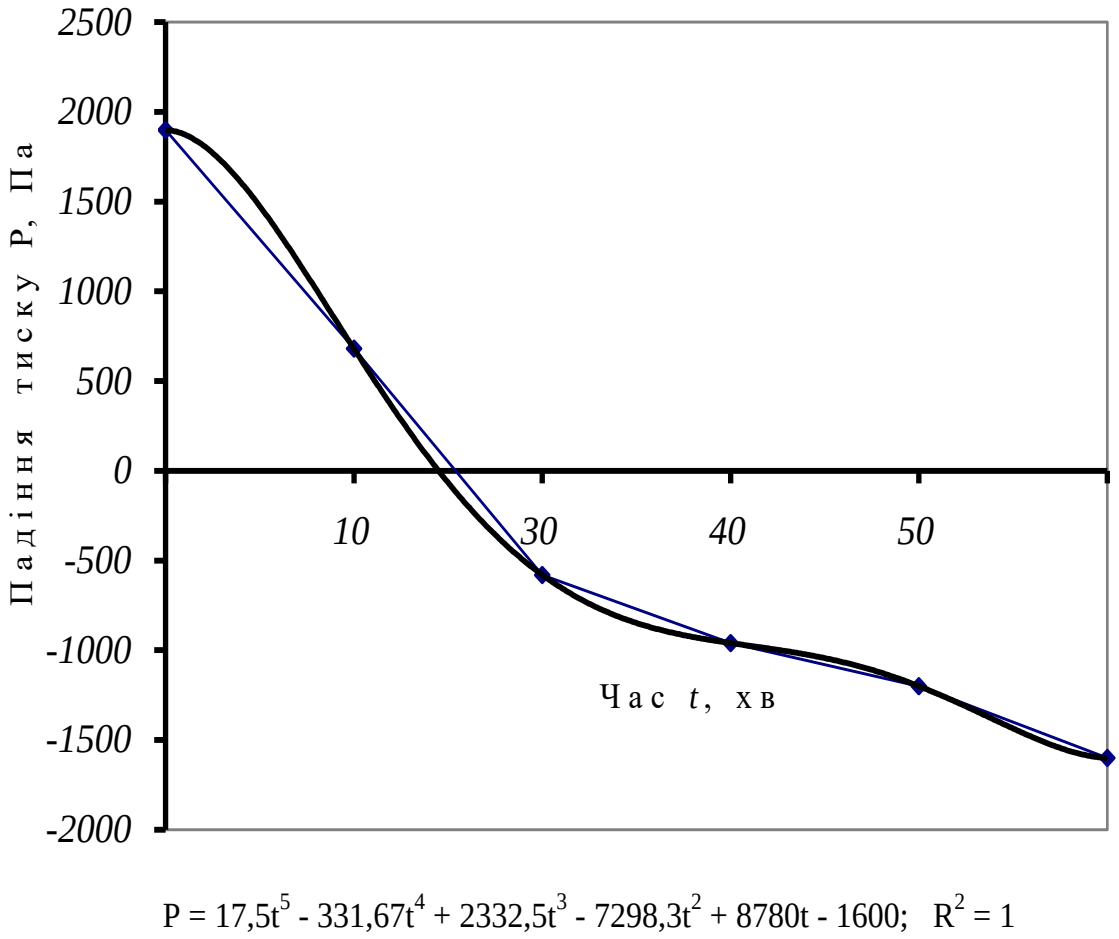
$P = 2{,}1212t^4 - 38{,}939t^3 + 265t^2 - 1110{,}4t + 2781{,}4; \quad R^2 = 1$

Рисунок 3.1 – Залежність падіння тиску азоту в системі від часу при 700 ºС



$P = -1{,}5417t^6 + 37{,}875t^5 - 363{,}54t^4 + 1701{,}5t^3 - 3864{,}9t^2 + 2990{,}7t + 1400; \quad R^2 = 1$

Рисунок 3.2 – Залежність падіння тиску азоту в системі від часу при 800 ºС



$$P = 17{,}5t^5 - 331{,}67t^4 + 2332{,}5t^3 - 7298{,}3t^2 + 8780t - 1600; \quad R^2 = 1$$

Рисунок 3.3 – Залежність падіння тиску азоту в системі від часу при 900 ºС

Однак не виключається можливість насичення марганцю азотом при більш високих температурах, що дозволить збільшити швидкість азотування. При цьому необхідно виключити спікання початкового порошку. Для здійснення цього можна порекомендувати наступні заходи:

- періодичне перемішування початкового порошку металевого марганцю в процесі азотування;

- азотування в, так званому, «киплячому шарі» (кожна порошинка знаходиться в підвішеному стані й з усіх сторін омивається азотом).

При огляді отриманих спеків можна відзначити чітку зональність азотованих сплавів, тобто порошок металевого марганцю не повністю прореагував з азотом.

Причиною цього є недостатній час витримки при необхідній температурі. Тому оптимальним, як показав дослід, для даної експериментальної установки, часом ізотермічної витримки, при якому вся початкова проба повністю насититься азотом, є інтервал 3…4 години.

Ще однією причиною зменшення швидкості насичення марганцю азотом є утворення оксидної плівки на поверхні марганцю. Для її усунення необхідно попереднє вакуумування системи та нагрівання початкової проби металевого марганцю у вакуумі.

Оскільки вміст азоту в промисловому сплаві не перевищує 6…8 %, продукт при температурах азотування повинен бути представлений твердим розчином азоту в $\gamma - Mn$. Однак внаслідок кінетичних умов по радіусу сферичної частинки практично завжди утворюється градієнт концентрації азоту, так, що на поверхні гранули, як показано в роботах ЦНДІЧМ, створюються умови для утворення нітриду Mn_5N_2. При охолодженні відбувається виділення по усьому об'ємі з твердого розчину ε- та ξ-нітридних фаз в залежності від концентрації азоту.

Для практики виробництва азотованого марганцю велике значення має вивчення температурного ефекту азотування металу. Взаємодія марганцю з азотом супроводжується виділенням порівняно великої кількості тепла.

Теплота утворення Mn_4N 130 кДж/моль. Тому в системі $Mn - N$, як і при взаємодії в інших системах *Mn-N*, спостерігається локальне виділення тепла, що прирводить до оплавлення металу.

На відміну від системи $Fe - Cr - N$, значення ентальпії і ентропії практично лінійно залежать від концентрації азоту при зміні останньої до 7,35 % ваг. включно. Це дозволяє зробити висновок про існування в дослідженому інтервалі температур реального твердого розчину, коефіцієнт активності азоту в якому дорівнює:

$$\lg f_N = \left(\frac{6150}{\grave{O}} - 2{,}70 \right) \cdot \frac{[N]}{19{,}15}. \qquad (3.1)$$

На перший погляд такий висновок здається досить суперечливим, оскільки нітрид Mn_4N за стехіометрією містить всього 5,98 % (ваг.) азоту, а верхня межа його гомогенності не перевищує 6,23 % (ваг.). До того ж на всіх відомих діаграмах стану $Mn-N$ максимальна концентрація останнього 6,6 %.

Можливість існування при відносно високих температурах твердого розчину з вмістом азоту, що значно перевищує стехіометрію нітридної фази, може бути пояснено таким чином. При відносно невеликих концентраціях катіони азоту, утворюючи γ – твердий розчин, розташовуються невпорядковано у великих за розміром октаедричних міжвузлів, число яких дорівнює чис-лу атомів розчинника. Якщо провести аналогію з системою $Fe-N$ або $Fe-C$, можна вважати, що розподіл міжвузлових атомів не має повністю хаотичний характер і в системі $Mn-N$. Через відміну від нуля енергії взаємодії між катіонами азоту вони, в першу чергу, будуть розташовуватися в решітці на достатньому віддаленні один від одного. В результаті підвищення концентрації «забороненими» порами, мабуть, стають усі найближчі до зайнятої, тобто катіони азоту можуть розташовуватися в октаедричних порах, що мають тільки загальні вершини, число яких вчетверо менше. При заповненні всіх цих пор і досягається стехіометрія нітриду.

В решітці $\gamma-Mn$, постійна якої в інтервалі температур 1352…1416 К, змінюється в межах 3,855…3,860 Å, діаметр октаедричної пори складає 1,13 Å, а тетраедричної - 0,79 Å, що перевищує не тільки іонний (0,32 Å), але й металевий (0,76 Å) діаметри катіона азоту N^{3+}. Тобто, при утворенні твер-дого розчину азот в $\gamma-Mn$ може зайняти типи міжвузлів, у той час як в нітриді Mn_4N він впорядковано розташовується в октаедричних порах, маючи загаль-ними тільки вершини октаедрів. Відповідно, в певних температурних умовах, коли пружність дисоціації цього нітриду перевищує тиск азоту в газовій фазі, можливе утворення твердого розчину, концентрація азоту в якому вище, ніж стехіометрична в нітриду. Подібне явище має місце в системі $Fe-N$ при утворенні ε-фази.

Не можна виключити також можливість існування в досліджуваній області концентрацій азоту та температур фази з відмінною від ГЦК-решіткою (за аналогією з ε-фази в системі $Fe-N$). Тим не менш, результати термодинамічних досліджень дозволяють стверджувати, що в досліджуваній області ($N \le 7{,}35$ %) утворюється твердий розчин азоту в марганці, а також визначити зв'язок між величиною рівноважного парціального тиску азоту та його розчинністю:

$$\frac{1}{2}\lg P_{N_2} = -\frac{78720 - 6020\cdot[N]}{19{,}15\cdot T} + \frac{82{,}51 - 2{,}70\cdot[N]}{19{,}15} + \lg[N]. \qquad (3.2)$$

Результати розрахунків рівнянню (3.2) досить добре узгоджуються з експериментальними даними.

З підвищенням вмісту азоту в сплаві до 7,75 % (ваг.) в області температур 1000…1100 К має місце утворення нової фази. Швидше за все це ξ-фаза ($Mn_5N_2 \leftrightarrow Mn_2N$), оскільки важко очікувати виділення з твердого розчину ε-нитриду з меншим, ніж у розчині вмістом азоту.

Таким чином, взаємодія азоту з металевим марганцем в області прийнятних для практики температур на відміну від ферохрому пов'язано з переважним утворенням не нітридної фази, а твердого розчину, що визначає однозначний контроль за швидкістю процесу з боку дифузії, яка в цьому випадку носить не реакційний характер. Якщо припустити, що азотуванню піддаються сферичні частинки металевого марганцю радіусом r, то маємо:

$$\frac{[N]_{ïîâ} - [N]_{\tau}}{[N]_{ïîâ} - [N]_{i}} = \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\cdot\exp\left(-\frac{n^2\cdot\pi^2\cdot D_N\cdot\tau}{r^2}\right), \qquad (3.3)$$

де $[N]_{ïîâ}$ - рівноважний з газовою фазою вміст азоту на поверхні матеріалу, %;

$[N]$ - середня концентрація азоту в зразку після азотування протягом τ,%;

$[N]_i$ - початкова концентрація азоту, %;

D_N - коефіцієнт дифузії азоту, см^2/с;

τ - час азотування, с.

При досить великій тривалості процесу у першому наближенні всіма членами ряду в правій частині рівняння (3.3), починаючи з другого, можна знехтувати. Тоді, прийнявши початкову концентрацію азоту в сплаві дорівнює нулю, після елементарних перетворень отримаємо:

$$\alpha = \frac{[N]_\tau}{[N]_{\text{îñâ}}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot \exp\left(- \frac{\pi^2 \cdot D \cdot \tau}{r^2} \right), \qquad (3.4)$$

та

$$[N]_\tau = [N]_{\text{îñâ}} \cdot \left\{ 1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot \exp\left(- \frac{\pi^2 \cdot D \cdot \tau}{r^2} \right) \right\}. \qquad (3.5)$$

Аналіз рівнянь (3.4) і (3.5) показує, що ступінь насичення металевого марганцю азотом (α) за інших рівних умов прямо пропорційна величині коефіцієнта дифузії та, відповідно, температурі. На величину зміни в часі кінцевого вмісту азоту $[N]_\tau$ температура впливає двояко, тому що з її ростом через екзотермічний характер взаємодії розчинність азоту в марганці $[N]_{\text{îñâ}}$ падає. Тобто, спос-терігається, як і у випадку азотування ферохрому, екстремальний характер впливу температури на швидкість процесу, що виражається у вагових відсотках в одиницю часу. Це ілюструється наведеними на рис. 3.4 даними лабораторних досліджень кінетики азотування металевого марганцю.

Порошок металевого марганцю, фракційний склад якого був обраний відповідно до розсівання після його помелу в промислових умовах ($d_{ср} = 0{,}43$ мм), в кількості 30 г, засипали в алундовий човник і нагрівали у вакуумі до заданої температури азотування (1073…1323 К). Тривалість ізотермічної витримки варіювали від 0,5 до 5 год, охолодження проводили в атмосфері азоту. При кожній температурі проводили два паралельних досліди. Вміст азоту визначали хімічним аналізом, а також за приростом зразків. Непогана відтворюваність результатів у всіх експериментах при температурах 1223 К, в яких відхилення за вмістом азоту в паралельних зразках не перевищували $\pm 0{,}2$ % (абс.), трохи погіршується при зменшенні температури та збільшенні витримки, досягаючи в межі $\pm 0{,}4$ % (абс.).

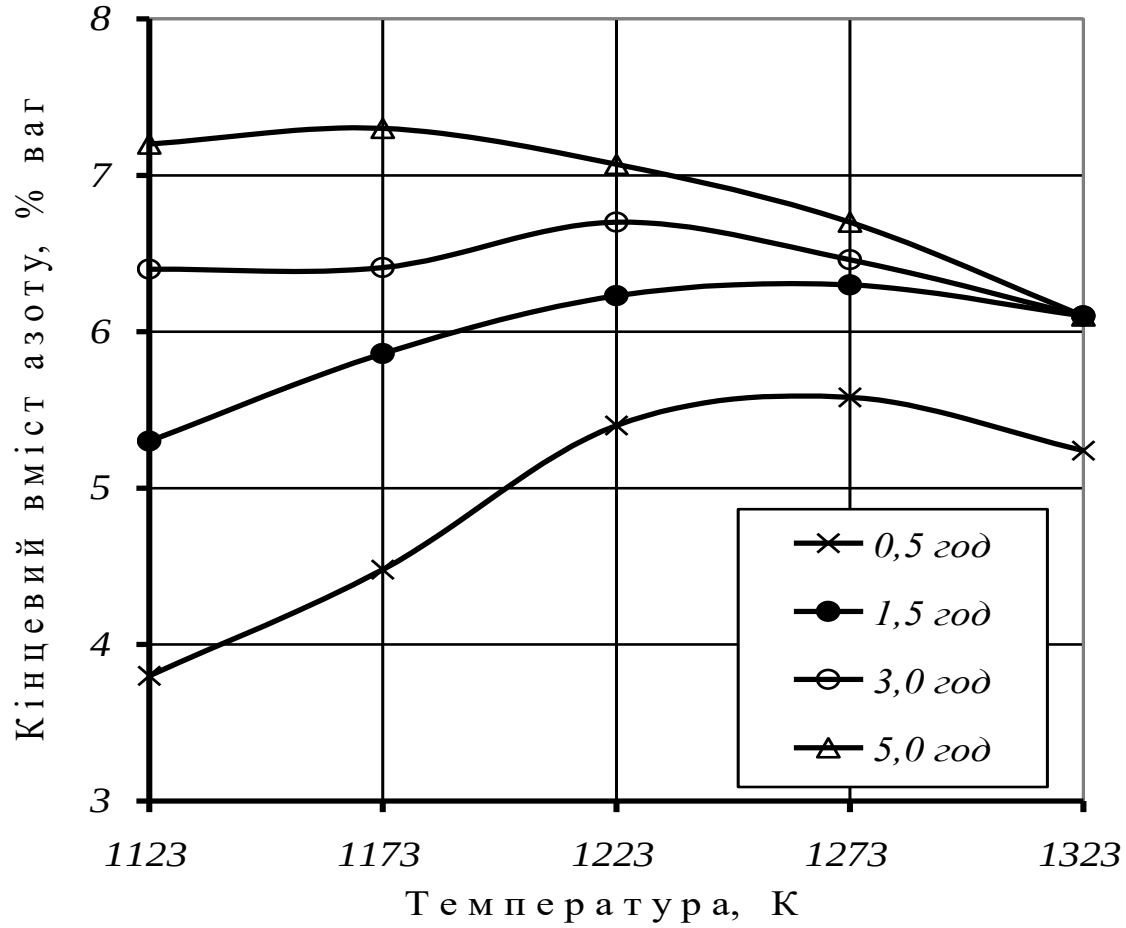


Рисунок 3.4 – Вплив температури і ізотермічної витримки на кінцевий вміст азоту в металевому марганці

При температурі ізотермічної витримки 1223 К граничний вміст азоту досягається вже через 1,5 години. Величина ж його виявилася на $\pm 0{,}4\,\%$ (абс.) вище, ніж це випливає з рівняння (3.3) при атмосферному тиску азоту. На стільки ж вищими в порівнянні з рівноважними, виявилися концентрації азоту в зразках після 5-ти годинної ізотермічної витримки і при температурах 1173 К. Цей факт може бути пояснений поглинанням азоту дрібнодисперсним матеріалом в процесі охолодження. Величина коефіцієнта дифузії однозначно визначається температурою ізотермічної витримки і практично не залежить від її тривалості. Обробка даних у формі рівняння Арреніуса, показала досить жорсткий кореляційний зв'язок між розрахованим коефіцієнтом дифузії азоту в марганці і температурою ($r = -0{,}996 \pm 0{,}019$) і дозволила знайти кількісний зв'язок між ними:

$$\lg D = -2{,}44 - \frac{5680}{T}, \tag{3.6}$$

або

$$D_N^{Mn} = 3{,}63 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(-\frac{108770}{RT}\right). \tag{3.7}$$

Отримані дані досить добре узгоджуються з параметрами дифузії азоту в γ-залізі, енергія активації якої, за найбільш надійним даними, становить 118500 Дж/г·ат. Прямий характер зв'язку між температурою та коефіцієнтом дифузії азоту в марганці, не означає перевагу ведення процесу при максимальній температурі. Її підвищення більш 1223 К практично не впливає на швидкість процесу в його початковій стадії, але призводить до деякого обмеження його граничного вмісту, що дозволяє вважати в першому наближенні зазначений рівень оптимальним для практики виробництва азотованого марганцю.

Лабораторна азотація марганцю була здійснена в муфельній (або тигельній) печі. Стограмова проба подрібненого металевого марганцю продувалася технічним азотом, оскільки при азотуванні азотно-кисневою сумішшю (неочищений технічний азот містить до 4 % кисню) характер всіх закономірностей залишається таким самим, як й при азотуванні чистим азотом, з тією лише різницею, що різко знижується кінцевий вміст азоту в марганці.

У всіх випадках азот задавався з великим надлишком. Азот в марганці визначався об'ємним методом (титрування зі змішаним індикатором).

При насиченні металу азотом на хід процесу позначається як природа і фізичний стан процесу азотування, так й активність середовища азотування. З цієї точки зору, хіміко - термічну обробку розглядають як процес, що складається з трьох елементарних процесів:

- дисоціація речовини активного середовища;
- адсорбція іонів (або атомів) на поверхні металу;
- впровадження іонів (або атомів) всередину металу.

3.1.1 Вплив активності середовища азотування

Дисоціація речовини активного середовища полягає в розпаді молекул, нездатних впроваджуватися в метал на активні іони (або атоми) через великі розміри. Однак необхідно зробити наступне зауваження.

Енергія зв'язку в двоатомних молекулах газу, до яких відноситься і азот, визначається відстанню між ядрами двох атомів. При певних відстанях між ядрами молекула має мінімальний запас енергії; цей стан відповідає максимальній стійкості її і називається основним станом молекули. При впливі зовнішніх енергетичних факторів (температура, тиск) цей основний стан порушується: при збільшенні відстані між ядрами атомів молекула збільшує запас своєї кінетичної (коливальної) енергії. Молекула приходить, таким чином, в збуджений (деформований) стан.

Збільшення кінетичної енергії молекули при її «деформації» супроводжується і збільшенням її хімічної активності. При певному критичному значенні кінетичної енергії, що називають енергією дисоціації молекули, амплітуда коливання ядер зростає так, що сила взаємодії між електронними оболонками атомів звертається в нуль і молекула дисоціює. Нижче наводиться енергія дисоціації деяких двоатомних газів:

- водень – 429,894 кДж/моль;
- кисень – 490,23 кДж/моль;
- азот – 712,3 (946,102) кДж/моль.

Звертає на себе увагу величина енергії дисоціації молекули азоту. Однак малоймовірно, що при термічній обробці марганцю в атмосфері азоту, як це вважають деякі дослідники, дисоціація молекули азоту в об’ємі газу передує його адсорбції і дифузії вглиб кристалічної решітки металу.

Дійсно, розміри молекули азоту такі, що не дозволяють їй проникнути в решітку марганцю. В даному випадку найбільш ймовірна схема хімічної сорбції, коли первинний процес полягає в адсорбції атома (або іона) на поверхні металу з утворенням хімічних зв'язків між іонами речовини, що насичує і основного металу, тобто безпосередній хімічний зв'язок «деформованої» молекули азоту з марганцем (тут зовсім не обов'язково утворення хімічної сполуки); або дисоціація молекули азоту після її адсорбції, якщо сили взаємного тяжіння в молекулі виявляться менше сил зовнішнього впливу з боку металу, з подальшою дифузією атомів в решітку. Дисоціація азоту за такою схемою відбувається легше, зі значно меншими енергетичними затратами.

Більше того, при адсорбції азоту залізом порушуються не внутрішньо молекулярні зв'язки газу, а атом азоту зв'язується однією або двома з трьох своїх валентних зв'язків.

Отже, активність середовища азотування, тобто величина вільної енергії газу, що визначається його температурою, тиском, і концентрація азоту в

робочому об'ємі печі, є одним з вирішальних факторів, що визначають кінетику процесу азотування.

Коли на поверхні металу адсорбуються значні кількості азоту, тобто утворюється, яка знаходиться в рухомій рівновазі, найтонша плівка адсорбованого металом газу, засвоєння азоту стає залежним від концентрації атомарного азоту в газовій фазі, й ізотерма адсорбції має вигляд:

$$[N]_i = \hat{e} \cdot \sqrt{Đ_N} \ . \qquad (3.8)$$

Однак після досягнення в поверхневому шарі оброблюваного металу високих концентрацій азоту, утворення фаз, які багаті на азот, спостерігається відчутне уповільнення швидкості процесу насичення, оскільки ця швидкість стає залежною від найбільш повільної стадії процесу - дифузії азоту всередині металу, обумовленою, головним чином, температурою та складом сплаву.

3.1.2 Залежність вмісту азоту в марганці від тривалості азотування

Таким чином, можна зробити висновок, що процес азотування з технологічних та економічних міркувань повинен бути обмежений в часі певною межею. Насправді, якщо після досягнення поверхневого насичення швидкість насичення різко зменшується, то збільшення вмісту азоту в марганці за рахунок повноти розвитку дифузійних процесів буде пов'язане із значними матеріальними та енергетичними затратами. Простіше і вигідніше піти шляхом збільшення питомої поверхні об'єкта азотування (подрібнення), що дозволить збільшити середній вміст азоту в продукті, а за рахунок цього - продуктивність установки.

Проведена серія дослідів для встановлення залежності між тривалістю досліду і вмістом азоту при азотуванні марганцю. Досліди проводилися при наступних умовах: температура 800 ºС, тиск 1 атм, крупність зерен марганцю

не більше 2 мм з домішкою 10 % дріб’язку, вага проб і їх хімічний склад, так само як і перераховані зовнішні умови, зберігалися постійними.

Нагріта до робочої температури проба витримувалася різний час (від 0 до 8 годин) і потім охолоджувалася в потоці азоту. Отримані дані зведено у вигляді графічної залежності на рис. 3.5.

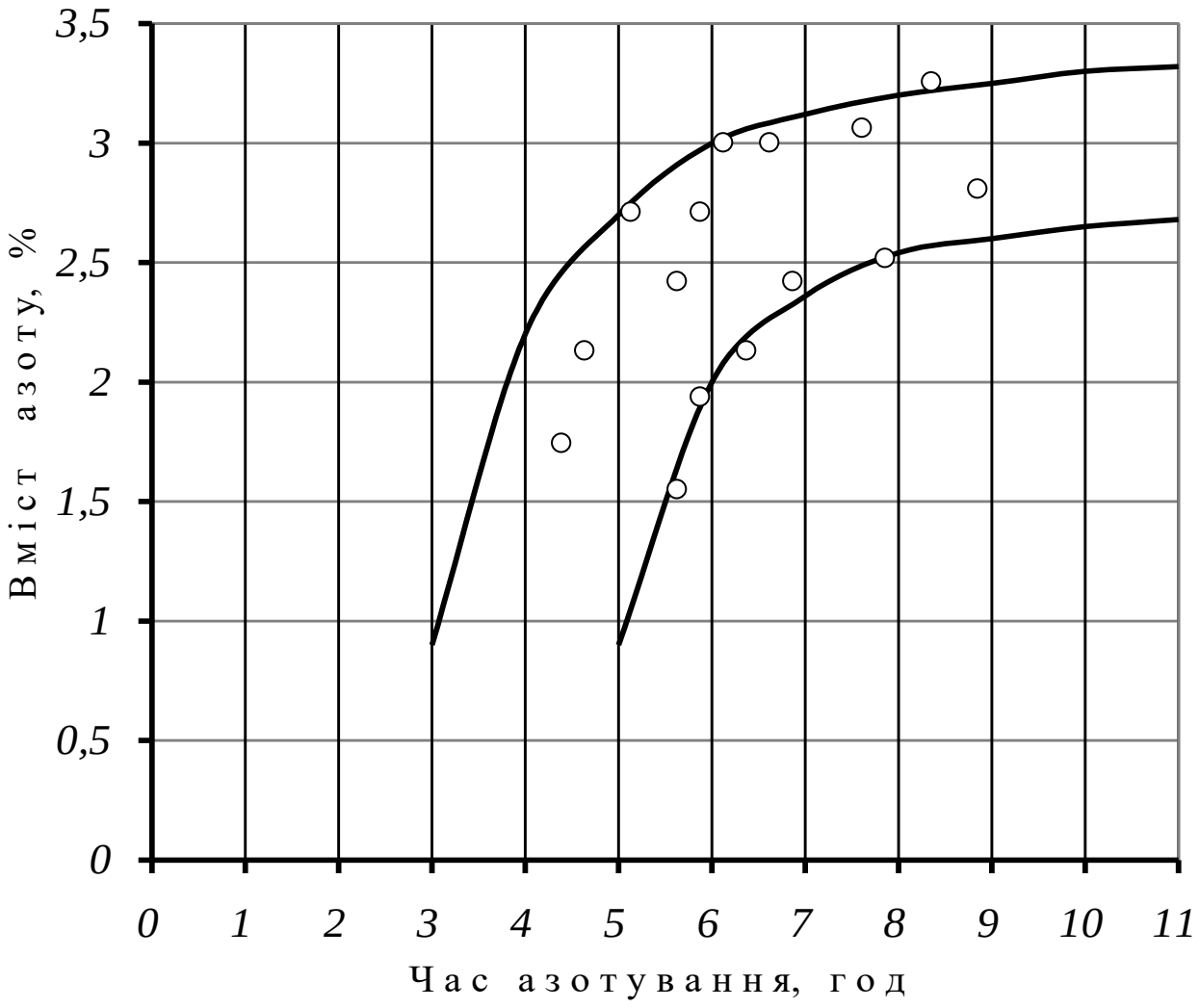


Рисунок 3.5 – Вплив тривалості азотування марганцю при t = 800…900 ºС на вміст у ньому азоту

3.1.3 Вплив фракційного складу металевого марганцю на процес азотування

Ступінь насиченості метала азотом знаходиться в залежності від величини активності поверхні металу, тому метал, що піддається обробці через газову фазу, повинен мати певний (оптимальний) зерновий склад.

Зі збільшенням ступеня подрібнення матеріалу збільшується відношення його поверхні до об'єму і, отже, зростає його реакційна здатність. Однак при занадто великому подрібненні матеріал злежується (збільшується число точок дотику кожної частинки з оточуючими) і поверхня взаємодії його з зовнішнім середовищем зменшується. У цьому випадку необхідно вживати спеціальні заходи для перемішування порошку.

Пористість матеріалу може бути оцінена за формулою:

$$\hat{A} = \frac{F \cdot l \cdot \delta - P}{F \cdot l \cdot \delta}, \qquad (3.9)$$

де l - висота шару матеріалу, см;

F - площа перерізу шару матеріалу, см^2;

P - вага матеріалу, г;

δ - питома вага матеріалу.

Результати азотування металевого марганцю різного фракційного складу (від мінус 0,5 мм до 20 мм) показані на рис. 3.6.

Як видно з рис. 3.6, найбільший вміст азоту в марганці виходить при азотуванні крупки з діаметром частинок не більше 2 мм. До цього, однак, слід додати, що азотування марганцю, подрібненого до крупності менше 1 мм, не може дати стабільних результатів, оскільки в ряді випадків порошок спікається і вміст азоту в отриманих зразках лежить в області, що розташована значно нижче кривої, показаної на рис. 3.6.

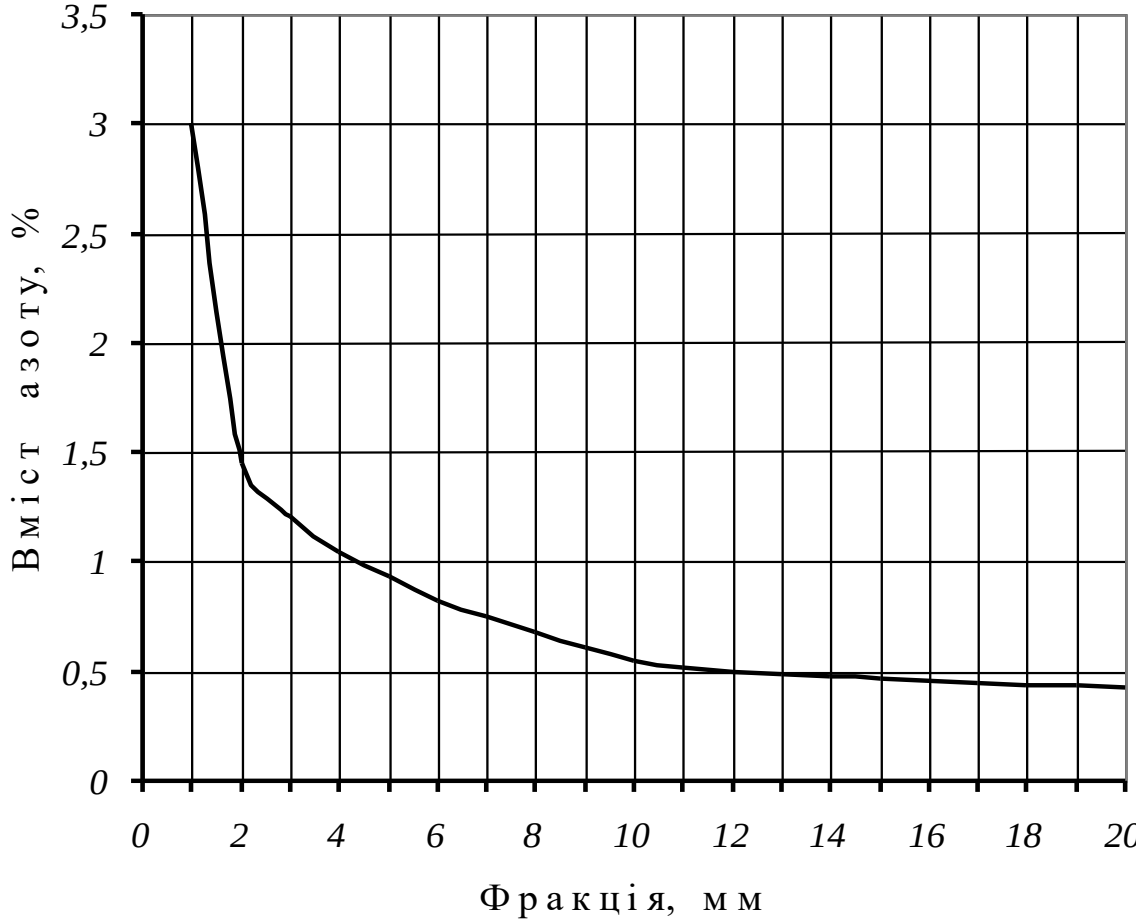


Рисунок 3.6 – Вплив фракційного складу металевого марганцю на процес азотування

3.1.4 Дослідження температурної залежності процесу азотування

Відомо, що температура твердого тіла характеризує певний енергетичний рівень кристалічної решітки. Разом з цим окремі атоми мають неоднаковий запас енергії: деякі мають значно більшу, інші - меншу, у порівнянні із середнім рівнем. Але найбільша кількість атомів має енергією E, що відповідає даній температурі T:

$$E = 3 \cdot k \cdot T, \tag{3.10}$$

де k - константа Больцмана.

Атоми, що мають певний запас енергії, мають здатність переміщатися з регулярного положення (у вузлах решітки) в міжвузля (іррегулярне положення), таким чином, реальний кристал характеризується наявністю атомів в іррегулярному стані і місць у вузлах кристалічної решітки (вакансій).

Згідно «діркової» теорії Я. І. Френкеля зі зростанням температури кристалічного тіла збільшується загальна енергія кристалічної решітки, а разом з цим збільшується число атомів, здатних до переходу в іррегулярний стан, і, отже, число вакансій. Це означає підвищення можливості до самодифузії і дифузії. Швидкість і інтенсивність процесів впровадження в кристалічну решітку збільшується із зростанням температури тіла, оскільки вакансії, які є місцями з найбільшим можливим координаційним числом, служать «пастками» для атомів, які впроваджуються. Якщо температура (енергія) кристалічної решітки відіграє значну роль при утворенні розчинів, то вона виявляється вирішальним фактором при утворенні розчинів заміщення.

Серія плавок, проведена для з'ясування впливу температури процесу на азотування, показала, що до температури 300 ºС азотуюче середовище відчутно не впливає на вміст азоту в металевому марганці в досить широкому діапазоні витримок.

Подальше збільшення температури процесу викликає різке зростання кінцевого вмісту азоту в марганці при інших однакових умовах (рис. 3.7).

Однак, як правило, в діапазоні температур 900…1000 ºС проби порошку спікаються, в результаті чого вміст азоту виходить нижче, ніж в діапазоні 800…900 ºС.

Характеристикою термічної стійкості (температура дисоціації) хімічної сполуки, тобто міцності виникаючих зв'язків, є теплота активації. У порівнянні з дифузією металів, що утворюють тверді розчини заміщення, дифузія азоту протікає в багато разів швидше (у 1000…10000 разів). Разом з цим і енергія, яка необхідна для відриву атома, для азоту набагато менша (142460 Дж/г·атом), ніж для металів (для алюмінію ця енергія дорівнює 205310 Дж/г·атом).

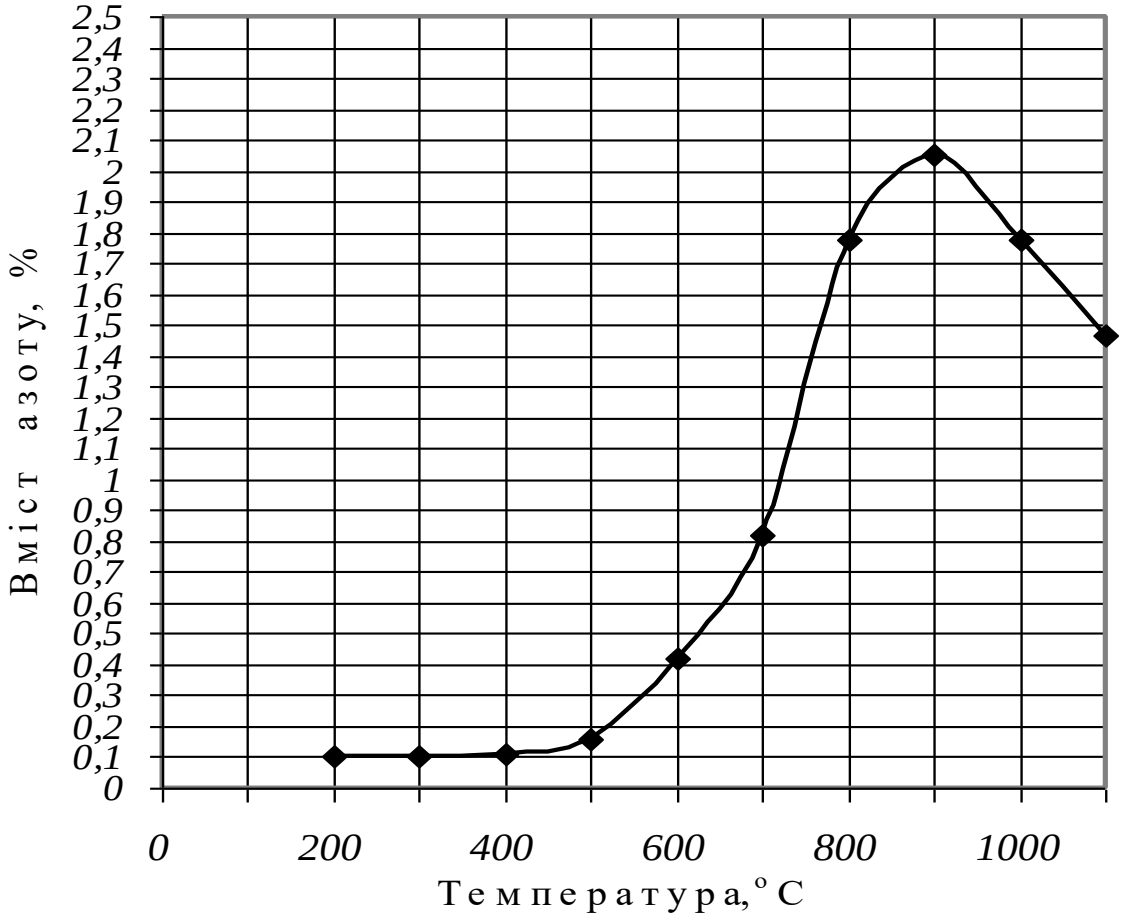


Рисунок 3.7 – Температурна залежність процесу азотування металевого марганцю

3.2 Розробка та вдосконалення технології виробництва азотованого марганцю

Нещодавно потреба вітчизняної феросплавної промисловості в азотованих феросплавах задовольнялася практично повністю за рахунок азотованого феророхрома. Азотований марганець вироблявся в малих кількостях на базі електролітичного марганцю, що позначалося досить негативно на його вартості.

Збільшення потреби в азотованих марганцевих сплавах послужило підставою для впровадження виробництва азотованого марганцю металевого, в основу якого було покладено поширений у світовій практиці і відпрацьова-

ний у нас в країні метод азотування феросплавів в вакуумтермічних електропечах.

Цей метод має ряд істотних недоліків. По-перше, це отримання готової продукції у вигляді порошку, що визначає вкрай низьке засвоєння з азотованого марганцю не лише азоту, а й основного головного елемента. При легуванні порошком навіть розкисленої сталевої ванни засвоєння азоту не перевищує 10…15 %, що практично виключає його пряме застосування і вимагає додаткових переділів по огрудкуванню.

Огрудкування початкового порошкового матеріалу може бути досягнуто безпосередньо в процесі азотування, завдяки високому екзотермічному ефекту взаємодії азоту з марганцем і перегріву поверхні частинок. Запропонована технологічна схема дозволяє з максимальною повнотою використовувати тепловий ефект взаємодії азоту з марганцем для його огрудкування в процесі азотування.

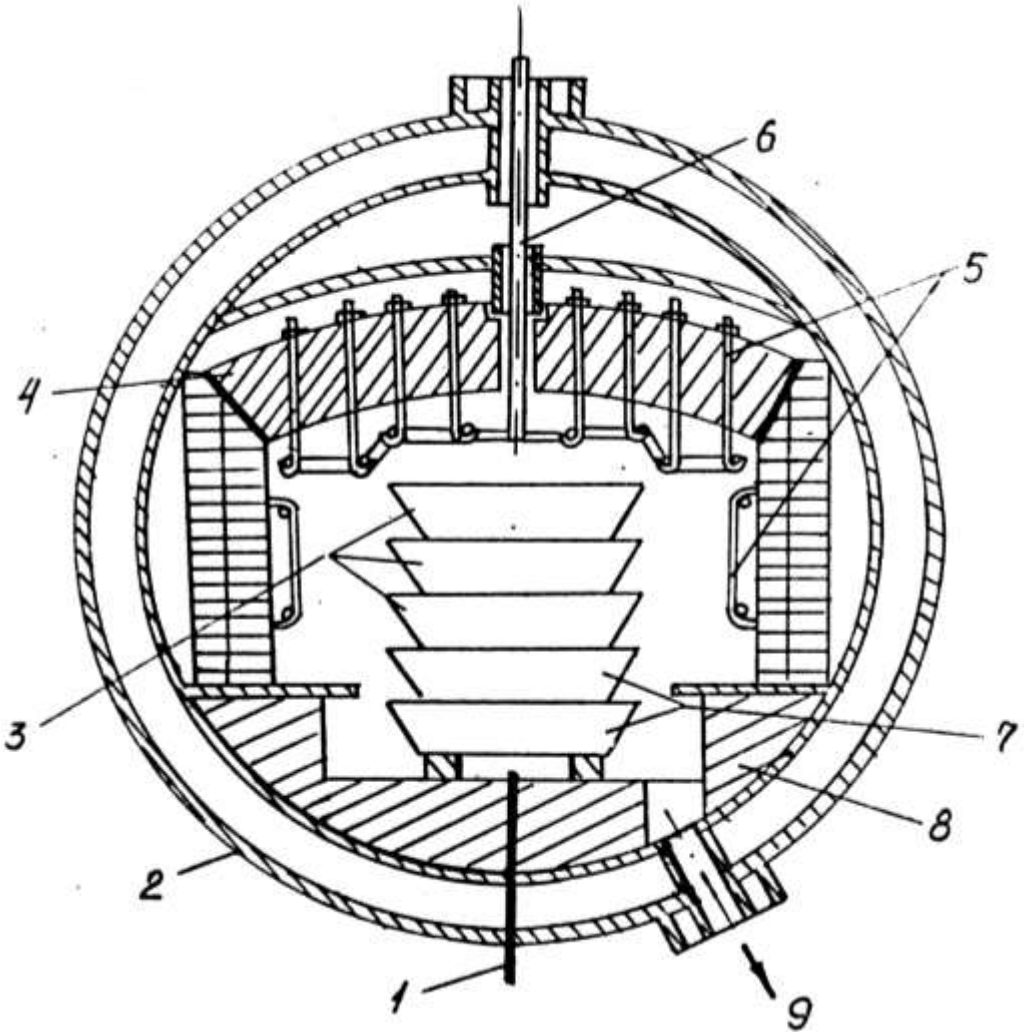
В результаті насичення металевого марганцю азотом, величина теплового ефекту від їх взаємодії лінійно знижується. Саме це є причиною того, що попередньо азотований порошок при додатковому насиченні азотом не може утворювати дуже міцних спеків. Сенс запропонованого нового методу саме й полягає в такій організації процесу, при якому азотуванню піддається матеріал, попередньо розігрітий до температури, що забезпечує швидке поглинання достатніх кількостей азоту і спікання в результаті додаткового розігріву за рахунок тепла хімічної реакції. Реалізацію цієї умови можна забезпечити, якщо нагрівання до заданої температури здійснювати в вакуумі, подібно тому, як при виробництві азотованого ферохрому. Відмінністю, що значно полегшує вирішення завдання огрудкування продукту в процесі його виробництва, є відсутність необхідності зневуглецювання сплаву і нижча температура плавлення і, відповідно, нижча температура азотування металевого марганцю. Нижча температура азотування металевого марганцю дозволяє застосовувати як прес-форми звичайні металеві піддони зі з’ємними перегородками.

Нагрівання початкового матеріалу у вакуумі визначає ще одну перевагу запропонованого методу. Сплави марганцю, як правило, містять дуже велику кількість водню, який виділяється при нагріванні. З метою його постійної евакуації з печі азотування проводять в потоці азоту. В результаті ж попереднього вакуумування відбувається досить глибока дегазація матеріалу і азотування можна вести без безперервного потоку азоту. Окрім зниження його витрат, це зменшує енергетичні витрати і окисленість сплаву, що також позитивно повинно впливати на швидкість процесу.

За запропонованою технологією початковий металевий марганець крупністю ≤ 2 мм засипається в металеві форми з листового заліза, які стаціонарно встановлюються в вакуумтермічній печі. Підігрів садки ведеться при залишковому тиску не більше 65 Па, потім проводиться напуск азоту до атмосферного тиску, ізотермічна витримка і охолодження в азоті до 570…670 К. Завдяки такому режиму, максимальна кількість тепла за рахунок взаємодії азоту з марганцем виділяється в короткий проміжок часу при напуску азоту в піч, а міцність спеків визначається значною мірою температурою, при якій здійснюється ця операція.

З порошкової металургії відомо, що спікання дрібних матеріалів без навантаження отримує значний розвиток при температурі більше $0{,}85T_{пл}$. Для металевого марганцю ця величина становить близько 1300 К і температура напуску повинна бути такою, щоб за рахунок теплоти розчинення азоту на поверхні часток швидко був досягнутий зазначений рівень. Якщо проводити напуск при дуже низьких температурах (що практично аналогічно нагріванню в азоті), тепловий ефект реакції може виявитися недостатнім для необхідного перегріву поверхні і утворення міцного спека не відбудеться. В іншому випадку, якщо температура поверхні частинок в результаті азотування виявиться набагато вище $0{,}85T_{пл}$, надто інтенсивне спікання або навіть розплавлення може призвести до різкого зниження відкритої пористості і викликати значні кінетичні труднощі для рівномірного азотування спека на всю глибину.

Розрахунок оптимальної температури напуску азоту за відомим тепловим ефектом реакції взаємодії азоту з марганцем і теплоємності марганцю навряд чи може дати точну величину, тому що практично неможливо врахувати розподіл тепла, що виділяється між твердим компонентом і газовою фазою. На користь проведення процесу азотування в області температур ≤ 1223 К свідчать й наведені раніше дані по кінетиці азотування (рис. 3.4). Випробування запропонованої технології здійснювали в вакуумтермічній печі ОКБ-616 (рис. 3.8).



1 - нижня термопара; 2 - корпус печі;

3, 7 - піддони з металевим марганцем; 4 - склепіння печі;

5 – нагрівачі; 6 - верхня термопара; 8 - под печі;

9 - до вакуумного насосу.

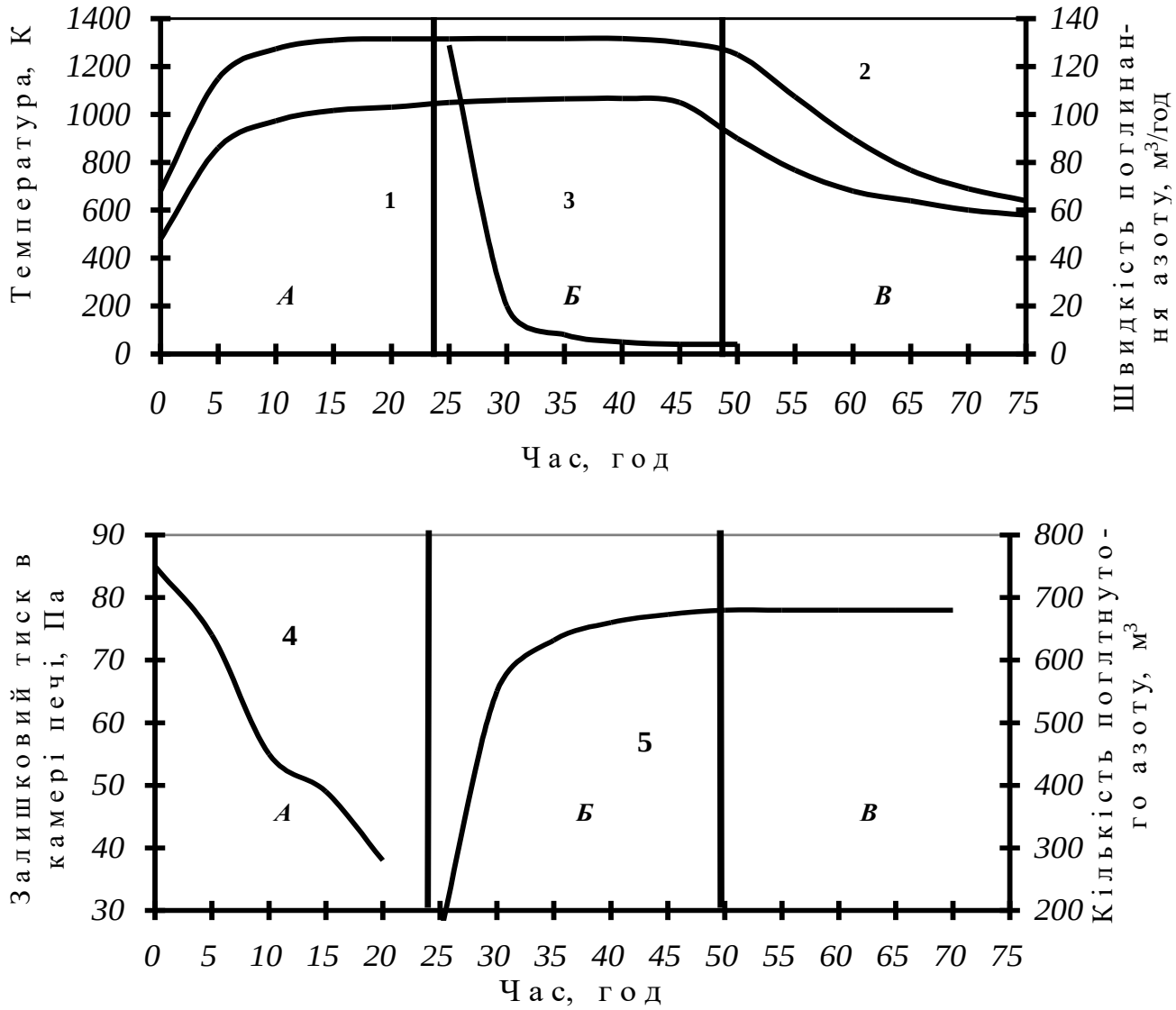
Рисунок 3.8 – Вид в розрізі печі для азотування марганцю металевого

Горизонтальна циліндрична камера була футерована шамотною цеглою і обладнана нагрівачами з ніхрому, розташованими під зводом й вздовж вертикальних стін печі, які створюють у вакуумі температуру до 1273 К. Два вакуумних насоса ВН-300 забезпечували залишковий тиск в робочому просторі менше 1 мм рт. ст. Регулювання здійснювалося за чотирма тепловим зонам. Азот в піч подається через очисні фільтри, редукційний клапан і систему електромагнітних клапанів з датчиками, що забезпечують необхідний рівень тиску в камері печі. Вміст кисню в азоту не перевищує 0,2 %. Технологічні параметри азотування садки показано на рис. 3.9.

Садка нагрівається у вакуумі протягом 23…24 годин до температури 1323 К (по верхній термопарі); залишковий тиск при цьому 40 Па. Потім в піч подається азот, в атмосфері якого садка витримується протягом 22…24 годин і при відключеному нагріванні без розгерметизації печі ще 22 години. Загальне поглинання садкою становить 650…750 $м^3$; приблизно половина цієї кількості особливо активно поглинається протягом 3…5 годин.

При нагріванні в вакуумі спостерігається значна різниця температур між верхнім і нижнім піддонами. Це пов'язано з різними умовами отримання тепла від нагрівачів. При подачі в камеру печі азоту теплові умови в камері вирівнюються, однак різна тривалість перебування порошків в умовах високих температур призводить до неоднакового змісту азоту в готових спеках. З метою виявлення причин слабкого насичення азотом азотованих феросплавів відібрані контрольні проби меленого металевого марганцю до і після азотування для визначення вмісту кисню.

Дослідження проводили на мікроскопах МБС-2 і МБІ-6 у відбитому та прохідному світлі. В початкових пробах (до азотування) встановлено наявність тонкої (до 1 мкм) окисної плівки на поверхні численних частинок металевого марганцю, а також наявність шлакових частинок.



А - нагрівання садки у вакуумі; Б - азотування при включених нагрівачах;

В – охолодження

1 - температура (подина печі); 2 - температура (склепіння печі);

3 - швидкість поглинання азоту;

4 - залишковий тиск в камері печі;

5 - кількість поглиненого азоту.

Рисунок 3.9 – Технологічні параметри азотування садки металевого марганцю

Масова частка кисню в металах виконувалася методом вакуумплавлення. Масова частка кисню у початкових пробах металевого марганцю - 0,197 %. У пробах після азотування спостерігається дуже нерівномірне насичення

частинок азотом, хоча металевий марганець і насичується азотом на всю глибину частинки. Частинки металевого марганцю з наявністю окисної плівки не насичуються азотом. Встановлено, що при масовій частці азоту 4,2 % в металевому марганці утворюються оксинітриди марганцю. Масова частка кисню в азотованих пробах металевого марганцю - 1,0 %. Проведені дослідження дозволяють зробити висновок про те, що однією з причин слабкого насичення азотом є наявність в металі елемента пасиватора - кисню.

Отже, застосування окисленого дріб'язку металевого марганцю, що утворюється при розтріскування гарячого металу, недоцільно тому що:

- збільшується час азотування;

- погіршується міцність спека;

- знижується якість азотованих сплавів за вмістом азоту в них.

На підставі досліджень запропоновано такі організаційно-технічні заходи:

- обладнання візка печі додатковим підігрівом. Виконані дослідження температурного поля садки показали, що причиною різниці у вмісті азоту у верхньому і нижньому піддонах є нерівномірність її прогріву через відсутність нагрівачів на рівні нижніх піддонів. Це дозволило рекомендувати ведення періоду нагрівання при максимально допустимій температурі (до 1220 К) з подальшою витримкою до 20 годин для вирівнювання температур. Хоча і в цьому випадку зберігається певний перепад температур, але в процесі 5…10 годинної ізотермічної витримки в атмосфері азоту різниця його вмісту в піддонах по висоті нівелюється;

- азотування сплаву в струмі азоту. Суть цієї пропозиції полягає в оновленні газової фази в печі під час процесу азотування. Газоподібний азот, що поступає в піч, має такий хімічний склад: масова частка азоту - 99,5 %, кисню - 0,5 %. Хімічний склад газової фази, відібраної з печі через 3 години після початку процесу азотування, наступний, масова частка азоту - 98,0 %, кисню - 1,5 %, водню - 0,5 %. З метою відновлення первісної газової фази і видален-

ня кисню і водню, азотування відбувається при надмірному тиск 1471 Па в потоці азоту;

- введення азоту безпосередньо в піч (у робочу зону), а не під футерівку, як це передбачено початковою розробкою. Цим досягається підігрів азоту нагрівачами та усунення дифузійних ускладнень, втрат азоту на азотування футерівки печі;

- введення азоту в піч проводити за допомогою сопел Лаваля. Встановлення сопел дозволить поліпшити циркуляцію азоту в печі і теплообмін між верхніми і нижніми шарами. Додатковий підігрів, а також оновлення газової фази дозволять прогнозувати збільшення вмісту азоту в нижніх піддонах;

- встановлення нагрівачів з ніхрому марки Х20Н80-Т3. Запропоновано встановлення електронагрівачів з прецизійного сплаву з високим опором. Це холоднокатані прутки з ніхрому марки Х20Н80-Т3.

Всі висунуті пропозиції та рекомендації, можна вважати, вдосконалять технологію азотування, здійснювану на ділянці азотування марганцю цеху № 3 АТ «ЗФЗ». Проте вилучення недоліку нерівномірності прогріву садки вимагає докорінної зміни конструкції печі. З цієї точки зору більш раціональними є шахтні або ковпакові печі круглого перетину, в яких легше забезпечити рівномірне розташування нагрівальних елементів. Крім цього, всебічний прогрів піддонів забезпечить їх менше викривлення і велику стійкість. У діючих же печах при нагріванні піддонів тільки з двох сторін їх викривлення відбувається ще до азотування, а збільшення обсягу металу в результаті поглинання ним азоту призводить до їх істотної деформації, що в підсумку погіршує товарний вигляд азотованого марганцю. До переваг вертикальних печей слід віднести також необхідність в меншій площі цеху і простоту операції завантаження-розвантаження.

Ці рекомендації можуть бути запропоновані АТ «ЗФЗ» для реконструкції ділянки азотування марганцю і поліпшення технології виробництва азотованих феросплавів.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

4.1 Аналіз потенційно шкідливих і небезпечних чинників виробничого середовища на ділянці азотування марганцю

Темою кваліфікаційної роботи є дослідження технології азотування марганцю в умовах АТ «ЗФЗ». Тому загальні вимоги охорони праці та техногенної безпеки, які розроблялися для цеху, що проектується, базувалися на підставі нормативних документів, літературних джерел та досвіду аналогічних підприємств металургійної галузі.

Небезпечні та шкідливі умови праці існують на всіх технологічних переділах виробництва азотованих феросплавів: на складі приймання та зберігання сировини, під час пусково-налагоджувальних та ремонтних робіт, експлуатації плавильних печей, при розвантаженні та дробленні спеків.

На складі приймання та зберігання початкового матеріалу небезпеку становлять вагони рухомого складу, що доставляють марганець, виплавлений в цеху № 3; рухомі частини транспортерів; вантажопідйомні крани.

Основним джерелом небезпеки є пилоутворення, що має місце на стадіях завантаження азотованого порошку до піддонів та видаленні спеків азотованих феросплавів, а також при упаковці спека в ящики.

При помелі марганцю небезпечна марганцева пил в силу її вибухонебезпечності (нижній концентраційний межа вибуховості (НКМВ) = 90 г/м^3). Пил марганцю небезпечний для здоров'я обслуговуючого персоналу, оскільки призводить до особливої форми пневмоконіозу (манганоконіоз) - органічної зміни легеневої тканини. Сполуки марганцю є сильними отрутами, що діють на центральну нервову систему.

При налагодженні та пуску вакуумтермічних печей та електроустаткування небезпеку представляють оголені частини електрообладнання, що знаходяться під напругою. Під час роботи вакуумтермічних печей електронебезпеку представляє шинна розводка.

Травматичну небезпеку становить рухається по рейках транспортувальний візок для піддонів з марганцем який рухається по рейкам та направляється на процес азотування. При розвантаженні спеків з вакуумтермічних печей можливі теплові поразки. Однією з основних небезпек виробництва азотованих феросплавів є аварії і витоку на азотопроводах.

Аналіз шкідливих та небезпечних факторів та карта умов праці для робочого місця плавильника азотованого марганцю представлені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Оцінка факторів виробничого трудового процесу плавильника азотованого марганцю на ділянці азотування марганцю

№	Чинники виробничого середовища і трудового процесу	Нормативне значення	Фактичне значення	III клас: шкідливі і небезпечні умови			Тривалість дії чинників за зміну %
				I ступінь	II ступінь	III ступінь	
1	Шкідливі хімічні речовини, мг/м^3 2 клас небезпеки: - марганець металевий	0,3	1,75	-	-	5,8	80
	3 клас небезпеки: - азот діоксиду - азоту оксиди (в перерахунку на NO_2)	2,0 5,0	1,80 4,6	- -	- -	- -	80 80
2	Пил, переважно фіброгенної дії, мг/м^3	4,0	10,0	-	2,5	-	80,0
3	Вібрація (загальна і локальна), дБ	-	-	-	-	-	-
4	Шум, дБА	80	75	-	-	-	80
5	Мікроклімат в приміщенні: - температура повітря, ºС - швидкість руху повітря, м/с - відносна вологість повітря %	 26 0,5 50	 26 0,4 45	 - - -	 - - -	 - - -	 80 80 80
6	Категорія важкості	Середньої важкості II					
7	Напруженість праці	Помірно напружена					

Таким чином, проведений аналіз умов праці при виробництві азотованого марганцю дозволяє зробити висновок про перевищення нормативних показників допустимої концентрації кількості пилу та

марганцю металевого у повітрі робочої зони пічного відділення. Все це дозволяє віднести умови праці до III класу 3 ступеня. За показниками робоче місце слід вважати з шкідливими і небезпечними умовами праці.

4.2 Розробка заходів захисту від впливу небезпечних і шкідливих чинників та виробничого середовища ділянки азотування марганцю

На ділянці азотування марганцю передбачені такі заходи, що дозволяють безпечно для робітників експлуатувати агрегати та установки:

1) камери млинів, на яких проводиться помел металевого марганцю, забезпечити вибуховими клапанами;

2) всі приміщення, в яких проводяться роботи з азотом та концентрація кисню в повітрі яких може знижуватися нижче 19 % за обсягом, обладнані витяжною та припливною вентиляцією;

3) електрообладнання та освітлення виконано у вибухобезпечному виконанні;

4) переносні електросвітильники обладнані захисними ковпаками і сітками. Для світильників застосовуються гнучкі кабелі з мідними жилами;

5) передбачається герметизація обладнання;

6) передбачені блокування на відключення млинів:

- при зниженні тиску в камері менше 2 мм. вод. ст. (20 Па);
- при підвищенні температури в кожусі млини більше 60 ºС;
- при відкриванні дверей або воріт;

7) всі транспортні засоби та кранове господарство слід забезпечити звуковою та, по можливості, світловою сигналізацією;

8) біля рухомих частин транспортерів встановити огорожі, які допоможуть запобігти потрапляння людей в механізм з подальшим травматизмом;

9) приміщення ділянок дроблення і помелу повинні бути виконані з легкозриваємих конструкцій;

10) у місцях, де до печей йде шинна розводка, слід встановити огородження;

11) особливі вимоги безпеки пред'являються до проектування електрообладнання, вентиляції, освітлення цеху і побутових приміщень.

Заходами попередження отруєння сполуками марганцю є локалізація виділеної пилу і газів при дробленні, помелі, а також суворе дотримання правил особистої гігієни.

На роботах із шкідливими умовами праці, а також пов’язаних із забрудненням тіла робітників і службовців, відповідно до встановлених норм безкоштовно видаються засоби індивідуального захисту (ЗІЗ). До таких засобів відносяться засоби захисту очей, органів дихання, органів шуму, захисні мазі та спеціальний одяг.

При роботі з азотованим марганцем та відборі проб сплаву при вмісті пилу в області робочої зони вище 0,3 мг/м^3 слід користуватися респіраторами, шланговими протигазами, захисними окулярами, рукавицями і спецодягом з пилозахисної тканини. Працювати без засобів захисту дозволяється тільки після того, як зміст пилу в повітрі робочої зони буде менше 0,3 мг/м^3.

Ділянка азотування марганцю оснащена необхідною кількістю кисневоізолюючих апаратів.

Кисневий ізолюючий протигаз КІП-7 та КІП-8 відносяться до типу регенеративних апаратів із замкнутим циклом дихання. Протигаз служить для захисту органів дихання людини від ОР (отруйних речовин) будь-яких концентрацій, а також для перебування та роботи в атмосфері, що містить недостатню кількість кисню.

З організаційних заходів, які наказують або забороняють робітникам ті чи інші дії, можна виділити наступні:

1) виробництво азотованих сплавів пов'язане з виділенням пилу, тому при роботі з ними необхідно користуватися респіратором, одягом з пилозахисної тканини та рукавицями;

2) спецодяг має бути завжди справний, чистий та застебнутий на всі ґудзики, черевики добре зашнуровані і зав'язані, вилоги рукавів слід застебнути. Не дозволяється приступати до роботи в неправильно одягнутим або несправним одязі, взутті та захисних засобах;

3) при займанні порошку в камері млина необхідно відкрити засувку на «свічку» та азотом продути камеру;

4) всі роботи, вироблені всередині камер млинів, повинні проводитися при відкритих дверях камер. Приміщення камери повинно бути добре провітрено, доступ азоту до камери повинен бути припинений. Показання газоаналізатора на вміст кисню в камері повинно бути не менше 20 %;

5) ремонтні роботи в помельному відділенні повинні проводитися тільки після прибирання обладнання, стін і підлоги від пилу.

4.3 Заходи з електробезпеки

Відділення помелу ділянки азотування марганцю з безпеки електрообладнання відноситься до класу ПВЕ П-II.

Відповідно до СНіП2.09.02-85 технологія виробництва азотованого марганцю не є вибухонебезпечною.

Для забезпечення електробезпеки виробництва передбачається:

- електрообладнання та освітлення у вибухобезпечному виконанні;

- переносні світильники обладнати захисними ковпаками і сітками.

Для цих світильників повинні застосовуватися гнучкі кабелі з мідними жилами.

Електричні мережі повинні періодично оглядатися. Несправності, які можуть викликати іскріння, коротке замикання, нагрів проводів повинні негайно усуватися.

Електродвигуни, світильники, проводка повинні очищатися від пилу металевого марганцю не рідше двох разів на місяць.

При експлуатації електричного обладнання не дозволяється:

- використовувати кабелі і проводи з несправною ізоляцією;

- залишати під напругою проводи і кабелі з оголеними кінцями;

- торкатися струмоведучих частин обладнання, шинотримачів та інших контактів, що знаходяться під напругою;

- залазити на шинний міст і кабелі, підвішені попід стінами підвального приміщення, а також класти на них інструмент, деталі, притуляти сходи.

4.4 Технічні рішення виробничої санітарії

4.4.1 Природне і штучне освітлення

Для створення сприятливих умов праці важливе значення має раціональне освітлення. Незадовільне освітлення ускладнює проведення робіт, веде до зниження продуктивності праці і працездатності очей й може стати причиною нещасних випадків і захворювань їх.

На ділянці азотування марганцю передбачено поєднане освітлення. Комбіноване освітлення - це освітлення, при якому в світлий час доби одночасно використовується природне та штучне світло. Недостатнє за умовами зорової роботи природне освітлення постійно доповнюється штучним.

Згідно ДБН В.2.5-28-2006 природне освітлення ділянки азотування марганцю складається з:

- пічне відділення: 9 бічних віконних прорізів 6×4 м;

6 бічних віконних прорізів 1 ×4 м;

- помельне відділення: 12 бокових віконних прорізів 1×1 м.

Найменша освітленість робочих поверхонь у виробничих приміщеннях нормується за ДБН В.2.5-28-2006 в залежності від розряду робіт.

На ділянці азотування марганцю передбачено таке штучне освітлення:

- пічне відділення - 10 ламп ТРЛ, потужністю 500…750 Вт;

- помельне відділення - 16 ламп ТРЛ, потужністю 300 Вт.

Лампи ТРЛ (ртутні лампи високого тиску з виправленою кольоровістю) характеризуються високою світловою віддачею, сприятливим спектральним складом світла, можливістю роботи при будь-якій температурі навколишнього середовища.

Електричне освітлення відділення помелу виконано у вибухобезпечному виконанні. Переносні електросвітильники обладнані захисними ковпаками та сітками. Для цих світильників застосовуються гнучкі кабелі з мідними жилами.

4.4.2 Вентиляція

Вентиляція приміщень служить для оздоровлення повітряного середовища, забезпечення на постійних робочих місцях і обслуговуються зонах приміщень метеорологічних умов і чистоти повітряного середовища, відповідних гігієнічним і технічним вимогам. При цьому з приміщення видаляється надлишкове тепло, водяні пари, вуглекислий газ, пил, гази і пари виробничих процесів. Коли потрібен великий повітрообмін, на дахах цехів, з метою використання енергії вітру, встановлюють дефлектори.

Відповідно до ДБН В.2.5-67:2013 є доцільне встановлення в пічному і помельної відділеннях ділянки азотування марганцю дефлекторів.

Помельне відділення оснащене 2 дефлекторами типу Т-23, d = 800 мм.

Пічне відділення оснащено 8 дефлекторами типу Т-23, d = 800 мм.

У пічному та помельному відділеннях передбачена припливна вентиляція для нагнітання повітря в приміщення.

4.5 Заходи пожежної безпеки

Приміщення ділянки азотування марганцю за критеріями вибухопожежної та пожежної небезпеки по НАПБ Б.03.002-2007 відносяться до наступних категорій:

- помельне відділення – категорія «В»;

- пічне відділення – категорія «Г».

У зв'язку з тим, що пил металевого марганцю є вибухонебезпечною до відділення помелу пред'являються підвищені вимоги пожежної безпеки. Характеристики початкового сплаву за даними металевого марганцю та азотованого марганцю наведені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Відомості про вибухопожежну небезпеку металевого та азотованого марганцю

Найменування сплаву	Розмір часток, мкм, не більше	Температура самозапалення, °С		Нижня концентраційна межа вибуховості (НКМВ), г/м^3
		В шарі	В хмарі	
Металевий марганець	44	240	460	90
Азотований марганець	63	Відомості відсутні	620	Більше 1000

Для забезпечення вибухопожежної та пожежної небезпеки виробництва азотованого марганцю передбачається:

- постачання камер млинів вибуховими клапанами;

- помел сплавів в захисній атмосфері азоту;

- електрообладнання та освітлення у вибухобезпечному виконанні;

- герметизація обладнання.

Для забезпечення безпечної роботи персоналу, приміщення має міститися в чистоті і порядку.

На ділянці азотування марганцю відповідно до норм знаходяться наступні первинні засоби пожежегасіння:

- пічне відділення - двома пінними апаратами системи «Іванова»;

- приміщення вакуум-насосів - двома установками ВПП-100;

- відділення помелу - двома пінними апаратами ВПП-100.

Пожежні інвентар і обладнання повинні утримуватися в справному стані і перебувати на видних місцях. До них має бути забезпечений вільний доступ.

4.6 Розрахунок електропиловловлювача

Одним з рішень проблеми запиленості повітря є його штучна іонізація.

Електропиловловлювачі представляють собою пристрої, що працюють спільно з витяжною вентиляцією та дозволяють значно збільшити факел всмоктування пилу та швидкість її видалення з приміщення. Ці властивості електропиловловлювачів обумовлені тим, що в створюваному ними електричному полі відбувається електростатична коагуляція часток пилу й до аеродинамічних сил, що діють на ці частинки, додаються ще електростатичні сили.

Вихідні дані:

- об'ємна витрата газів при нормальних умовах $V_0 = 100$ м^3/год;
- щільність газів при нормальних умовах $\rho_0 = 1{,}25$ кг/м^3;
- температура газів $t_г = 50\,^{\circ}C$;
- барометричний тиск $P_{бар} = 101{,}3$ кПа;
- розрядження газів в газоході $P_г = -2$ кПа;
- вміст пилу в газах перед електровловлювачем $z_1 = 1$ г/м^3;
- середнє значення робочої напруги $U = 32$ кВ.

Склад газів та дисперсний склад пилу приведений в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 – Дисперсний склад пилу та газів, %

Склад газів			Дисперсний склад пилу				
Компонент	N_2	O_2	Розмір, мкм	< 10	10…25	25…40	> 40
Об’ємний вміст, %	96	4	Масовий вміст, %	10	20	30	40

1. Щільність газів за робочих умов:

$$\rho = \rho_0 \frac{273(P_{бар} \pm P_г)}{(273 + T_{г)})101,3} = 1,25 \frac{273(101,3 - 2)}{(273 + 50)101,3} = 1,04 \text{ кг/м}^3 \qquad (4.1)$$

2. Питома витрата газів за робочих умов:

$$V = \frac{V_о \cdot \rho_о}{\rho_Г \cdot 3600} = \frac{100 \cdot 1,25}{1,04 \cdot 3600} = 0,033 \text{ м}^3/\text{с} \qquad (4.2)$$

3. Поставивши за швидкістю газів в електропиловловлювачів $W_Ã^{/} = 0,75$ м/с, розрахуємо необхідну площу поперечного перерізу електропиловловлювача:

$$F^{/} = \frac{V}{W_Г^{/}} = \frac{0,033}{0,75} = 0,044 \text{ м}^2 \qquad (4.3)$$

4. Вибираємо електропиловловлювач круглого перерізу з $d = 240$ мм. Тоді фактична швидкість газів в електропиловловлювачі:

$$W = \frac{V}{F} = \frac{0,033}{0,045} = 0,73 \text{ м/с} \qquad (4.4)$$

де $F = 0,045 \text{ м}^2$ - площа активного перерізу електропиловловлювача.

5. Відношення щільності газів за робочих умов до щільності газів при стандартних умовах $(T_{ст} = 20^0 C; P_{ст} = 101,3 \text{кПа})$:

$$\beta = \frac{(P_{бар} \pm P_Г) \cdot T_{ст}}{P_{ст} \cdot (273 + T_Г)} = \frac{(101,3 - 2) \cdot 293}{101,3 \cdot (273 + 50)} = 0,89 \qquad (4.5)$$

6. Критична напруженість електричного поля:

$$E_{кр} = 3{,}04 \cdot \left(\beta + 0{,}0311 \sqrt{\frac{\beta}{R_1}} \right) \cdot 10^6 = 3{,}04 \cdot \left(0{,}89 + 0{,}0311 \cdot \sqrt{\frac{0{,}89}{0{,}0003}} \right) \cdot 10^6 = 7{,}86 \cdot 10^6 \text{ В/м} \quad (4.6)$$

де R_1 - еквівалентний радіус голчастого коронуючого електрода, приймаємо рівним 0,0003 м.

7. Критична напругу корони для круглого електропиловловлювача:

$$U_{кр} = E_{кр} \cdot R_1 \cdot \ln \frac{R_2}{R_1} = 7{,}86 \cdot 10^6 \cdot 0{,}0003 \cdot \ln \frac{0{,}1}{0{,}0003} = 13{,}69 \cdot 10^3 \quad (4.7)$$

де $R_2 = 0{,}1 \div 0{,}15$ м.

8. Рухливість іонів газової суміші при нормальних умовах:

$$K_0 = K_{0i} \cdot a_i = (0{,}96 \cdot 1{,}84 + 0{,}04 \cdot 1{,}84) \cdot 10^{-4} = 1{,}84 \cdot 10^{-4} \frac{м^2}{В \cdot с} \quad (4.8)$$

де K_{0i} - рухливість газових молекул при нормальних умовах, $\frac{м^2}{В \cdot с}$;

a_i - об'ємний вміст компонентів газової суміші, %.

9. Рухливість іонів газової суміші за робочих умов:

$$K = K_0 \cdot \frac{(273 + T_Г) \cdot 101{,}3}{273 \cdot (P_{бар} \pm P_Г)} = 1{,}84 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{(273 + 50) \cdot 101{,}3}{273 \cdot (101{,}3 - 2)} = 2{,}22 \cdot 10^{-4} \ \frac{м^2}{В \cdot с} \quad (4.9)$$

10. Лінійна щільність струму корони:

$$I_0 = \frac{4 \cdot \pi^2 \cdot K \cdot \Psi \cdot U \cdot (U - U_{кр})}{9 \cdot 10^9 \cdot \ln \frac{R_2}{R_1}} = \frac{4 \cdot 3{,}14^2 \cdot 2{,}22 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}055 \cdot 32 \cdot 10^{-3} \cdot \left(32 \cdot 10^3 - 13{,}69 \cdot 10^3\right)}{9 \cdot 10^9 \cdot \ln \frac{0{,}1}{0{,}0003}} =$$

$$= 5{,}4 \cdot 10^{-4}\,А/м \qquad (4.10)$$

11. Напруженість електричного поля:

$$E = \sqrt{\frac{8 \cdot i_o \cdot R_2}{4 \cdot \pi \cdot K \cdot \varepsilon_o \cdot R_1}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 5{,}4 \cdot 10^{-6} \cdot 0{,}1}{4 \cdot 3{,}14 \cdot 2{,}22 \cdot 10^{-4} \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-12} \cdot 0{,}0003}} = 7{,}63 \cdot 10^5\,В/м \quad (4.11)$$

12. Динамічна в'язкість окремих компонентів, що входять до складу газів, за робочих умов визначається за формулою, *Па·с*:

$$\mu_i = \mu_{oi} \cdot \frac{(273 + C_i)}{(273 + T_Г + C_i)} \cdot \left(\frac{273 + T_Г}{273}\right)^{1,5} = \mu_{oi} \cdot \frac{\left(273 + C_i\right)}{273 + 50 + C_i} \cdot \left(\frac{273 + 50}{273}\right)^{1,5} \qquad (4.12)$$

де μ_{oi}, C_i - відповідно, динамічна в'язкість і коефіцієнт *Ñ* для окремих компонентів газової суміші.

Підставляючи відповідні значення $\mu_{i_З}$, $Ñ_З$, знаходимо динамічні в'язкості компонентів газової суміші за робочих умов:

$$\mu_{N_2} = 1{,}94 \cdot 10^{-5}\,Па \cdot с\ ;\ \mu_{O_2} = 2{,}33 \cdot 10^{-5}\,Па \cdot с \qquad (4.13)$$

13. Молекулярна маса газової суміші:

$$M = \sum a_i \cdot M_i = 0{,}96 \cdot 28 + 0{,}04 \cdot 32 = 28{,}16\,кг/кмоль \qquad (4.14)$$

де M_i - молярна маса окремих компонентів газової суміші, кг/кмоль.

14. Динамічна в'язкість газової суміші визначаємо з рівняння:

$$\frac{M}{\mu} = \sum \frac{a_i \cdot M_i}{\mu_i} = \left(\frac{0{,}96 \cdot 28}{1{,}94} + \frac{0{,}04 \cdot 32}{2{,}33} \right) \cdot 10^5 = 14{,}4 \cdot 10^5 \qquad (4.15)$$

звідси

$$\mu = \frac{M}{M/\mu} = \frac{28{,}16}{14{,}4 \cdot 10^5} = 1{,}96 \cdot 10^{-5}\ \text{Па·с} \qquad (4.16)$$

15. Швидкість дрейфу частинок розміром більше 1 мкм, м/с:

$$W_{др} = \frac{0{,}118 \cdot 10^{-10} \cdot E^2 \cdot r}{\mu} = \frac{0{,}118 \cdot 10^{-10} \cdot \left(7{,}63 \cdot 10^5\right)^2 \cdot r}{1.96 \cdot 10^{-5}} = 3{,}5 \cdot 10^5 r \qquad (4.17)$$

Питома площа поверхні осадження, що припадає на 1 м^3/с очисних газів, $м^2 \cdot с / м^3$:

$$f = \frac{F_э}{V} = \frac{0{,}5}{0{,}033} = 15 \qquad (4.18)$$

де $F_з$ - загальна площа поверхні осадження, м^2.

16. Фракційні коефіцієнти очищення газів від пилу визначаються за формулою:

$$\eta_{фр} = 1 - e^{-fW}_{др} \qquad (4.19)$$

17. Для частинок різних розмірів справжня швидкість дрейфу та фракційні коефіцієнти очищення представлено в таблиці 4.4:

Таблиця 3.4 – Справжня швидкість дрейфу та фракційні коефіцієнти очищення

Розмір, мкм	< 10	10…25	25…40	> 40
Середній радіус часток, мкм	7,5	20	35	45
Швидкість дрейфу, м	2,6	7,0	12,25	15,75
Коефіцієнт очищення	1	1	1	1

18. Загальний коефіцієнт очищення:

$$\eta^{'} = \sum \frac{\eta_{фр} \cdot \Phi_{фр}}{100} = \frac{1 \cdot 10 + 1 \cdot 20 + 1 \cdot 30 + 1 \cdot 40}{100} \cdot 100\% = 99{,}999\% \qquad (4.20)$$

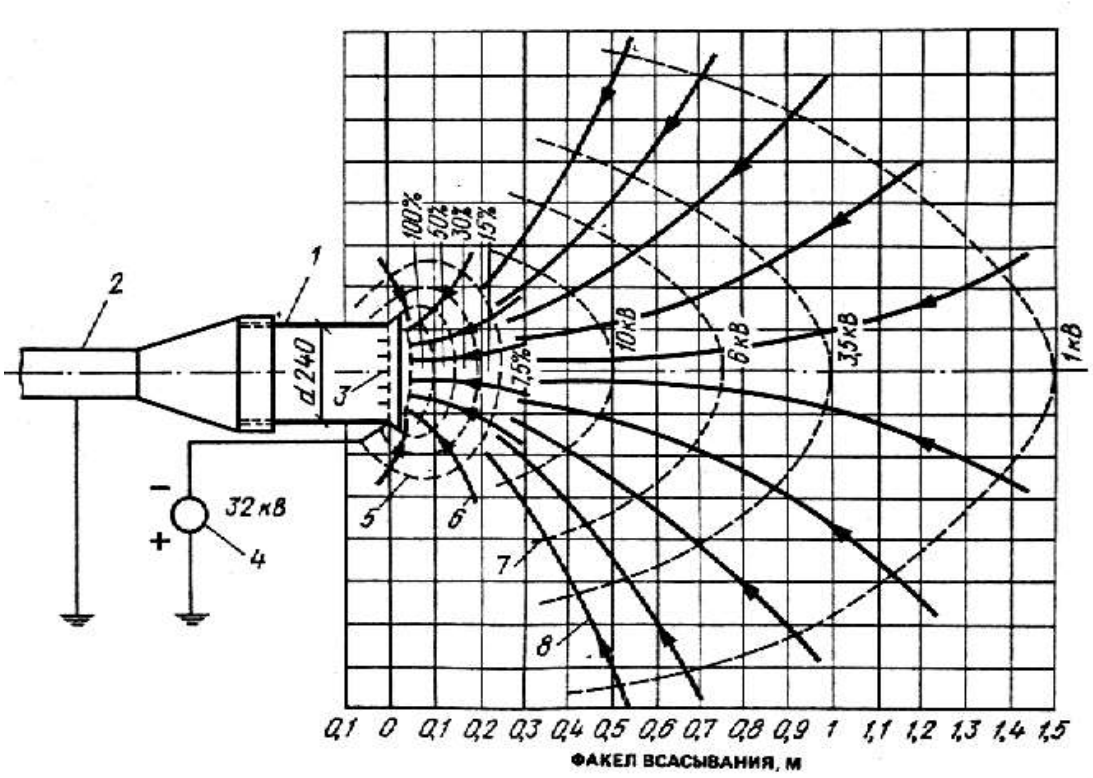
де $\Phi_{фр}$ - вміст частинок фракції, %.

Для вирішення проблеми запиленості в розділі 3 розроблено заходи щодо штучної іонізації повітря: при роботі аероіонізаційних установок відбувається швидке осадження у повітрі заряджених частинок пилу. Пил, що осіла на поверхню підлоги, стелі та стін може періодично видалятися гідрозмивом або вологим прибиранням.

Для більш ефективного знепилювання помельного приміщення доцільна установка на рівні млинів вентиляційно - витяжних електропиловловлювачів, що працюють спільно з витяжною вентиляцією і дозволяють значно збільшити факел всмоктування пилу та швидкість її видалення з приміщення.

Один електропиловловлювач виконує знепилювання поблизу помельного простору одного млина. Наведений розрахунок показує, що

коефіцієнт очищення електропиловловлювача становить 99,999 % і дозволяє прогнозувати практично повне знепилювання приміщення.



1 - корпус електропиловловлювача (органічне скло);

2 - вентиляційний повітропровід;

3 - металева решітка з вістряковими електродами;

4 - високовольтний джерело постійного струму;

5 - лінії рівної швидкості руху повітряного потоку;

6 - лінії напрямку руху повітряного потоку;

7 - еквіпотенціальна лінії; 8 - електричні силові лінії.

Рисунок 4.1 – Розрахункова схема електропиловловлювача відділення помелу на ділянці азотування марганцю

ВИСНОВКИ

1. Відповідно до завдання досліджено процес азотування марганцю в умовах АТ «ЗФЗ».

2. Проаналізовано фізико-хімічні особливості процесу азотування, виконано аналіз існуючих технологій з виробництва азотованих феросплавів.

В якості перспективної вибрана технологія з виробництва азотованого марганцю у формувальних спеках. При легуванні сталей кусковим сплавом засвоєння азоту сталевої ванни не нижче 70 %, проти 16 % - у разі застосування порошкоподібного сплаву.

3. Виконано теоретичний аналіз термодинамічних закономірностей взаємодії азоту з твердими металами та знайдена кількісна залежність для системи марганець-азот, на підставі якої зроблено висновок про характер фаз, що утворюються і надані технологічні рекомендації.

4. Встановлено, що процес взаємодії азоту з твердим металевим марганцем носить екзотермічний характер і при правильній побудові технології і, в першу чергу, температурного режиму можна забезпечити поєднання процесів азотування і спікання матеріалів.

5. Встановлено умови, що дозволяють отримувати азотований марганець з найменшими матеріальними і енергетичними затратами:

а) температурний інтервал процесу – 800…900 °С;

б) ступінь подрібнення металу - не більше 2 мм;

в) тривалість азотування при температурі 800…900 ºС протягом 3…4 годин.

6. Зазначена технологія передбачає обов'язкове очищення газу від кисню, в іншому випадку марганець матиме знижений вміст азоту і значною мірою окислюватиметься.

7. В промислових умовах повинне бути виключене спікання металевої крихти, що може бути досягнуто строгим дотриманням температурного ре-

жиму процесу і перемішуванням зерен в ході азотування. При спіканні крупки вміст азоту в марганці різко знижується.

8. Для вирішення проблеми запиленості розроблені заходи щодо штучної іонізації повітря: для більш ефективного знепилювання помольного приміщення пропонується встановити вентиляційно-витяжні електропиловловлювачі, що дозволяють значно збільшити факел всмоктування і швидкість видалення пилу з приміщення.

9. Наведені в даній роботі дані не можна вважати остаточними, вони підлягають ретельній перевірці у виробничих умовах.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Рабинович А. В. Исследование процесса взаимодействия азота с металлическими системами и разработка новых методов производства азотированных ферросплавов и высокохромистых коррозионностойких сталей : автореф. дисс. на соискание уч. степени док. техн. наук / Днепропетровск : ДметИ, 1975. 20 с.
2. Лакомский В. И. Плазменно-дуговой переплав. Под ред. акад. Патона Б.Е. Киев : Техніка, 1971. 336 с.
3. Грищенко С. Г., Власенко С. Г. Разработка рациональных составов комплексных марганцевых ферросплавов с ванадием и исследование эффективности их применения для микролегирования сталей массового производства. Запорожье : УкрНИИСпецсталь, 1977. 121 с.
4. Власенко В. Е. Расчет рациональных составов комплексных марганцевых ферросплавов с ванадием и исследование эффективности их применения для микролегирования сталей массового производства. Запорожье : УкрНИИСпецсталь, 1977. 121 с.
5. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов : справочник. М.: Металлургиздат, 1962. Т. 2. 1488 с.
6. Металлургия марганца Украины / Б. Ф. Величко, В. А. Гаврилов, М. И. Гасик [и др.]; под общ. и науч. ред. акад. НАН Украины М. И. Гасика. Київ : Техніка, 1996. 472 с.
7. Мампория Г. Ш. О диаграмме состояния марганец – азот. *Сообщения Акад. Наук Груз*. 1967. Т. 45. №3. С. 663-667
8. Хитрик С. И., Нефедов Ю. А., Рабинович А. В., Немогай В. Е. Разработка и внедрение технологии производства азотированного марганца в формовочных спеках в вакуумных печах сопротивления и совершенствование технологии производства азотированного марганца. Днепропетровск : ДМетИ, 1974. 55 с.

9. Кравченко В. А., Серебренников А. А., Рунов М. А. Отработка технологии получения опытно-промышленной партии азотированного марганца. Лабораторные исследования параметров процесса азотирования металлического марганца. Запорожье : УкрНИИ-спецсталь, 1964. 42 с.
10. Гаврилов В. А., Стебливец А. Н., Кураева И. П. Усовершенствование процесса производства азотированных сплавов в электропечах. Запорожье : ЗФЗ, 1988. 48 с.
11. Гаврилов В. А., Поляков И. И., Поляков О. И. Оптимизация режимов работы ферросплавных печей. Київ : Техніка, 1996. 497 с.
12. Недин В. В., Нейков О. Д. Взрывоопасность металлических порошков Київ : Наукова думка, 1971. 132 с.
13. Основи металургійного виробництва металів і сплавів : підручник для металург. спец. вищ. навч. закл. / Д. Ф. Чернега, В. С. Богушевський, Ю. Я. Готвянський [та ін.] ; за ред. Д. Ф. Чернеги, Ю. Я. Готвянського. Київ : Вища школа, 2006. 503 с.
14. Теорія будови рідкого, аморфного і кристалічного стану (об’єм поверхні та поверхня в об’ємі) : монографія / М.М. Бережний та ін. Кривий Ріг : «Мінерал», 2007. 291 с.
15. Попович В. В., Попович В. В. Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство. Львів : Світ, 2006. 624 с.
16. Атаманюк В. В. Технологія конструкційних матеріалів. Київ : Кондор, 2006. 528 с.
17. Збожна О. М. Основи технологій : навч. посіб. Тернопіль : Картбланш, 2002. С. 30–58.
18. Смирнов В. О., Білецький В. С. Фізичні та хімічні основи виробництва. Київ : Наука, 2005. С. 45−48.
19. Попович В. Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство. Книга І. Львів. 2000. С. 264.

20. Інструкція з безпеки праці для апаратників ділянки азотованого марганцю БТІ 03-09-2009. Запоріжжя : ЗФЗ, 2009. 40 с.
21. Інструкція щодо дотримання пожежної безпеки на ділянці азотованого марганцю БТІ 03-25-2010. Запоріжжя : ЗФЗ, 2010. 10 с.
22. Технологічна інструкція Виробництво марганцю металевого азотованого ТІ 144-Ф-38-2007. Запоріжжя : ЗФЗ, 2007. 60 с.
23. Державні санітарні правила "Підприємства чорної металургії" ДСП 3.3.1.038-99.
24. Наказ МОЗ від 14.07.2020 № 1596 «Про затвердження гігієнічних регламентів допустимого вмісту хімічних і біологічних речовин у повітрі робочої зони».
25. Наказ МОЗ України «Про затвердження гігієнічних регламентів допустимого вмісту хімічних і біологічних речовин у повітрі робочої зони» 14.07.2020 № 1596.
26. ДСТУ 2867-94 Шум. Методи оцінювання виробничого шумового навантаження. Загальні вимоги.
27. ГОСТ 12.1.012-90. ССБТ. Вібраційна безпека. Загальні вимоги.
28. ДСТУ 3038-95 Гігієна. Терміни та визначення основних понять.
29. ДСТУ ГОСТ 12.4.221:2004 Система стандартов безопасности труда. Одежда специальная для защиты от повышенных температур теплового излучения, конвективной теплоты. Общие технические требования (ГОСТ 12.4.221-2002, IDT).
30. НПАОП 40.1-1.01-97 Правила безопасной эксплуатации электроустановок (ДНАОП 1.1.10-1.01-97).
31. СНиП 2.01.02-85*. Протипожежні норми (Діє ДБН В 1.1-7-2002) (2.01.02-85*) (СНиП 2.01.02-85*. Противопожарные нормы (Действует ДБН В 1.1-7-2002)).
32. ДБН В.2.5-28:2018. Природне і штучне освітлення.
33. ДБН В.2.5-67:2013 Опалення, вентиляція та кондиціонування.

ДОДАТОК А

ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ КВАЛІФІКАЦІЙНОЇ РОБОТИ

Міністерство освіти і науки України
Запорізький національний університет
Інженерний навчально-науковий
інститут ім. Ю. М. Потебні

ІНЖЕНЕРНІ ІННОВАЦІЇ ТА РОЗБУДОВА НАЦІОНАЛЬНОЇ ЕКОНОМІКИ

Матеріали
ІІ Міжнародної науково-практичної конференції
Інженерного навчально-наукового інституту
ім. Ю. М. Потебні

15–16 травня 2025 року

Видавничий дім
«Гельветика»
2025

УДК 669.74:669-155.3

Безрук Валерій Сергійович
здобувач вищої освіти другого освітнього рівня, 1 курс,
кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки
Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю. М. Потебні
Запорізького національного університету

Вовк Олександр Сергійович
здобувач вищої освіти першого освітнього рівня, 1 курс,
кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки
Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю. М. Потебні
Запорізького національного університету

Кириченко Олексій Геннадійович
к. т. н., доцент, доцент кафедри металургійних технологій,
екології та техногенної безпеки
Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю. М. Потебні
Запорізького національного університету

Воляр Роман Миколайович
к. т. н., доцент, доцент кафедри металургійних технологій,
екології та техногенної безпеки
Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю. М. Потебні
Запорізького національного університету

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ОТРИМАННЯ АЗОТОВАНОГО МАРГАНЦЮ

Актуальність. За останні роки у вітчизняній та закордонній практиці добувають використання жароміцні, жаростійкі, нержавіючі та деякі інші сталі, леговані азотом (0,1–0,25 %). Вплив азоту на структуру цих сталей полягає в стабілізації аустеніту, якщо сталь містить 24–26 % Cr та 17–20 % Ni, виникненні феритної складової при більш низькому вмісті нікелю. При цьому стійкість аустеніту забезпечується до температури 1200 °С. Збільшення зерна, викликане подібним нагріванням, не дає зниження ударної в'язкості сталей. Сталі, виготовлені з частковою заміною нікелю азотом, мають добру стійкість проти окислення при високих температурах [1]. У високоміцних сталях феритного класу азот усуває транскристалізацію та, тим самим, підвищує їх пластичність та міцність. У нержавіючих сталях типу 18-8 азот у комбінації з марганцем частково замінює нікель, а при вмісті в сталях 15 % Cr, 15 % Mn, 0,2 % N_2 нікель може бути зовсім виключений [2]. Таким чином, азот, який, будучи легуючою і мікролегуючою добавкою, може добре впливати

на властивості сталей й при цьому значно знизити витрати гостродефіцитних і дорогих легуючих компонентів – нікелю, вольфраму, молібдену.

Актуальність даної роботи визначається тим, що в найближчі роки панівним способом уведення азоту в сталь буде використання азотованих феросплавів. Це найбільш простий та вивірений спосіб введення необхідних кількостей азоту, що не вимагає модернізації устаткування або технологічного процесу в сталеплавильних цехах. Це робить актуальними дослідження з розширення сортаменту удосконалення технології виробництва легуючих азотовмісних феросплавів.

Аналіз останніх досліджень. Найбільш повно інформація щодо цього питання представлена у роботах [1; 2].

Мета. Дослідження технологічних властивостей процесу азотування марганцю.

Основний текст. Нещодавно потреби вітчизняної феросплавної промисловості в азотованих феросплавах задовольнялися переважно за рахунок азотованого ферохрому. Азотований марганець вироблявся в обмежених обсягах на основі електролітичного марганцю, що негативно впливало на його вартість.

Зростання попиту на азотовані марганцеві сплави стало підставою для впровадження виробництва металевого азотованого марганцю. Для цього було обрано метод азотування феросплавів у вакуумно-термічних електропечах, який широко використовується у світовій практиці та вже апробований в нашій країні.

Цей метод має кілька значних недоліків. Перш за все, кінцевий продукт виходить у формі порошку, що спричиняє дуже низький рівень засвоєння як азоту, так і основного елемента. Навіть при легуванні порошком розкисленої сталевої ванни засвоєння азоту не перевищує 10–15 %, що фактично робить його пряме застосування неможливим і потребує додаткових етапів обробки. Огрудкування початкового порошкового матеріалу може бути реалізоване безпосередньо під час процесу азотування завдяки значному екзотермічному ефекту взаємодії азоту з марганцем та перегріву поверхні частинок. У роботі [1] запропоновано технологічну схему, яка дозволяє максимально ефективно використовувати тепловий ефект від взаємодії азоту з марганцем для формування огрудків у процесі азотування.

У процесі насичення металевого марганцю азотом спостерігається лінійне зменшення теплового ефекту від їх взаємодії. Це пояснює, чому попередньо азотований порошок при подальшому насиченні азотом не здатен формувати дуже міцні спеки. Запропонований новий метод спрямований на організацію процесу, де азотуванню піддається матеріал, попередньо розігрітий до температури, яка дозволяє швидке поглинання азоту в необхідних кількостях, з подальшим спіканням завдяки теплоті реакції.

Для досягнення цього процес нагріву до потрібної температури проводиться у вакуумі, за аналогією до виробництва азотованого ферохрому. Перевагою такого підходу є відсутність необхідності зневуглецювання сплаву та нижча температура плавлення і азотування металевого марганцю. Це полегшує використання звичайних металевих піддонів зі знімними перегородками як прес-форм. Нагрівання матеріалу у вакуумі має ще одну важливу перевагу. Сплави марганцю містять значну кількість водню, який виділяється при нагріванні. Щоб усунути водень, азотування зазвичай проводять у потоці азоту. Попереднє ж вакуумування забезпечує глибоку дегазацію матеріалу, дозволяючи обійтися без постійного потоку азоту. Це не лише знижує споживання азоту, але й зменшує енергетичні витрати та окисленість сплаву, що позитивно позначається на швидкості процесу.

Згідно з технологією, металевий марганець фракцією до 2 мм засипається в металеві форми з листового заліза, які встановлюються у вакуумно-термічній печі. Нагрівання проводиться при залишковому тиску до 65 Па, потім вводиться азот до атмосферного тиску, здійснюється ізотермічна витримка і охолодження у газовому середовищі до температури 570–670 К. Внаслідок такого режиму більша частина тепла, яка виділяється при взаємодії азоту з марганцем, концентрується у короткий інтервал часу під час напуску азоту, забезпечуючи необхідну міцність спека в залежності від робочої температури. З порошкової металургії відомо, що для дрібнодисперсних матеріалів спікання без навантаження інтенсивно проходить за температури понад $0{,}85T_{пл}$. Для марганцю цей поріг становить близько 1300 К, що вимагає забезпечення температури напуску такої, аби теплота розчинення азоту швидко підвела температуру до цього рівня. Якщо напуск виконати при дуже низьких температурах, теплота реакції може виявитися недостатньою для утворення міцного спека. З іншого боку, якщо температура перевищить $0{,}85T_{пл}$ надто значно, це може призвести до інтенсивного спікання або навіть локального плавлення, що спричинить зниження пористості та ускладнить рівномірне насичення азотом.

Розрахунок оптимальної температури напуску базується на тепловому ефекті реакції та теплоємності марганцю, однак точність таких розрахунків обмежена через складність врахування розподілу тепла між твердою фазою і газом. При цьому дані досліджень кінетики азотування свідчать на користь температурної межі до 1223 К. Випробування запропонованої технології виконувались у вакуумно-термічній печі ОКБ-616.

Висновки. Проведено аналіз фізико-хімічних особливостей процесу азотування та розглянуто існуючі технології виробництва азотованих феросплавів. Перспективною визначено технологію виробництва азотованого марганцю у формувальних спеках. Під час легування сталей

кусковим сплавом засвоєння азоту сталевою ванною становить не менше 70 %, що є значно вищим порівняно з 16 % при використанні порошкоподібного сплаву.

Список використаних джерел

1. Гасик М. И., Лякишев Н. П. Теория и технология электометаллургии ферросплавов : учебник для вузов. Киев : СП Интермет Инжиниринг, 1999. 764 с.
2. Металлургия марганца Украины. Величко Б. Ф., Гаврилов В. А., Гасик М. И. и др. ; под общ. и науч. ред. акад. НАН Украины М. И. Гасика. Київ : Техніка, 1996. 472 с.

UDC 669.715: 620.179.1

Bondarenko Yulia
Associate Professor, Candidate of Technical Sciences
Zaporizhzhia National University

Yavtushenko Ganna
Associate Professor, Candidate of Technical Sciences
Zaporizhzhia National University

METHODS OF SYNTHESIS OF ACTUATORS OF MECHANICAL PRESSES

The article addresses the critical role of actuators in mechanical presses, emphasizing their influence on the technological capabilities and overall quality of the press. Actuators, as the primary mechanisms, are central to the press's performance, making their synthesis a key task in press design. The synthesis of crank and slide mechanisms, commonly used in mechanical presses, has been extensively studied. However, for more complex multi-link lever mechanisms employed in specialized processes like extrusion, drawing, and finishing, synthesis is often approached generally or limited to analyzing specific mechanisms.

The synthesis of press actuators involves designing a kinematic scheme that adheres to a prescribed motion law for the working body while meeting technological and operational constraints. This process is divided into three stages: structural synthesis, kinematic synthesis, and dynamic synthesis. Structural synthesis focuses on selecting a mechanism scheme that ensures the desired motion law.