



УКРАЇНА

(19) UA (11) 81593 (13) C2
(51) МПК (2006)
C22B 5/12 (2007.01)
C23G 5/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВІДНОВЛЕННЯ ОКАЛИНИ НА СТАЛЕВИХ ВИРОБАХ

1

(21) а200704448

(22) 23.04.2007

(24) 10.01.2008

(72) АФТАНДІЛЯНЦЬ ЄВГЕН ГРИГОРОВИЧ, UA,
ЗАЗИМКО ОКСАНА ВОЛОДИМИРІВНА, UA,
ЛОПАТЬКО КОСТЯНТИН ГЕОРГІЙОВИЧ, UA,
КОТРЕЧКО ОЛЕКСІЙ ОЛЕКСІЙОВИЧ, UA

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ,
UA

(56)	JP	62013248	A,	22.01.1987
	JP	06279842	A,	04.10.1994
	JP	06279843	A,	04.10.1994
	JP	07132316	A,	23.05.1995
	JP	07252534	A,	03.10.1995
	JP	10259420	A,	29.09.1998

WO 9731136 A1, 28.08.1997

(57) Спосіб відновлення окалини на сталевих виробках, який включає контакт окалини з відновлюючою атмосферою при нагріванні, який відрізняється тим, що перед відновленням визначають максимальну товщину окалини, значення якої включають у заздалегідь складене рівняння регресії, що має наступний вигляд:

$$\tau = \delta_{\max} / V_{\text{ок}} = \delta_{\max} / (0,028 \cdot t_{\text{вз}} - 0,5733),$$

2

де: τ - розрахунковий час, потрібний для відновлення окалини, хв;

δ_{\max} - максимальна товщина окалини, мкм;

$V_{\text{ок}}$ - швидкість відновлення окалини, мкм/хв;

$t_{\text{вз}}$ - температура зони відновлення, °C,

за яким визначають розрахунковий час, потрібний для відновлення окалини, нагрівання проводять з витримкою у відновлюючій атмосфері полум'я ацетиленового пальника, для чого відстань від сопла пальника до поверхні сталевих виробів з окалиною, в залежності від діаметра сопла пальника, визначають наступним співвідношенням:

$$11,872 - 3,6815 \cdot d + 3,4984 \cdot d^2 - 0,5315 \cdot d^3 \leq l \leq 15,872 - 3,6815 \cdot d + 3,4984 \cdot d^2 - 0,5315 \cdot d^3,$$

де: l - відстань від сопла пальника до поверхні сталевих виробів з окалиною, мм;

d - діаметр сопла пальника, мм,

а витримка повинна бути не меншою від розрахункового часу, потрібного для відновлення окалини, після чого проводять охолодження місця відновлення в нейтральному середовищі.

Винахід відноситься до галузі машинобудування, металургії і ливарного виробництва, а саме до способів відновлення оксидів.

Відомі способи відновлення прокатної окалини у випалювальній обертовій печі прямого відновлення в процесі руху прокатної окалини через піч [Патент Росії №93056640, МПК⁶, C21B13/08, 1996] і одержання виробів, що включає розмел окалини, пресування виробу, розміщення спресованих виробів у засипку з відновленого матеріалу [Патент Росії №2004135976, МПК⁷, B22F3/12, 2006]. Однак ці способи призначені для відновлення окалини, вилученої з виробу і не можуть бути застосовні для відновлення окалини на сталевих виробках, оскільки в них не регламентовані температурно-часові режими нагрівання, що може призвести до перегріву або перепалу виробів.

Відомі також способи відновлення металевго заліза шляхом плавлення вихідного матеріалу для одержання заліза, у якому залізо присутнє у вигляді оксиду, причому вихідний матеріал плавиться і піддається відновленню в зоні відновлення у ванні, створеною однією верхньою фурмою, що загрузається [Патент Росії №2005126707, C21B13/10, 2006] і прямої плавки металомісткої сировини, що полягає в тому, що відновлюють оксиди заліза у твердому стані, одержують відновлені оксиди заліза, здійснюють пряму плавку відновлених оксидів заліза, отриманих, до розплавленого заліза в ємності для прямої плавки, що містить рідку ванну заліза і шлаку, і в яку подають твердий матеріал, що містить вуглець, як джерело відновлювача [Патент Росії №2002105609, МПК⁷, C21B13/14, 2003]. Однак застосування відомих способів для відновлення окалини на сталевих виробках

C2
(13)

81593
(11)

UA
(19)

неможливо, тому що в них передбачається розплавлення виробу.

Відомі способи відновлення оксидів металів, що включають, термообробку оксидів металів при температурі від приблизно 1000°C до приблизно 1300°C [Патент Росії №2001110115, МПК⁷, C01G33/00, 2003], 1000-1500°C [Патент Росії №2001110114, МПК⁷ C01G33/00, 1999] протягом від приблизно 10 до приблизно 90хв., в атмосфері водню, протягом часу та при температурі, достатній для одержання оксиду металу зі зниженим вмістом кисню. Недоліком вище наведених способів відновлення оксидів металів є те, що в процесі їх реалізації відсутнє повне відновлення оксидів, що неприпустимо при відновленні окалини на поверхні сталевих виробів.

Відомий спосіб одержання чавуна з металевих руд, згідно якого металеві руди пропускають зверху вниз через продув знизу нагору гарячим, відновлюючим газом, що містить оксид вуглецю і водень, при температурі 800-900°C [Патент Росії №95113866, МПК⁶, C21B11/00, 1997]. Однак при температурах 800-900°C відновлення оксидів металевих руд відбувається дуже повільно і час відновлення може знаходитися в межах кількох годин, що неприпустимо при відновленні окалини, наприклад, на сталевих листах у процесі їхнього виробництва.

Відомі способи відновлення окисленої вторинної сировини одночасно у газовому середовищі, що містить вуглець і водень [Патент Росії №2068320, МПК⁷, B22F9/16, 1996] і прямого одержання заліза в багатоподовій печі під час якого, руду безперервно завантажують у багатоподову піч, подають у надлишку твердий або рідкий відновлювач-газ, що містить кисень та вступає у взаємодію з частиною відновлювача з утворенням відновлюючого газу, при цьому відновлюючий газ реагує з рудою з утворенням відновленого прямим шляхом заліза. Через спеціальні форсунки додають газоподібний відновлювач, наприклад монооксид вуглецю або водень. [Патент Росії №2000118782, 321B13/06, 1998]. Недоліком вище наведених способів є відсутність можливості локального відновлення окалини на поверхні сталевих виробів, оскільки у випадку часткового покриття виробу окалиною немає необхідності обробки всієї поверхні сталевих виробів.

Відомий спосіб відновлення оксиду марганцю з руди, що включає контакт оксиду металу у твердій формі з газоподібним відновлюючим агентом, що представляє собою газову суміш водень-вуглеводень і, необов'язково, з інертним газом, при температурі в межах приблизно 1000-1250°C [Патент Росії №2247071, МПК⁷, C01B31/30, 2005 – прототип]. Однак недоліком відомого способу є те, що в наслідок низької температури нагрівання швидкість відновлення оксиду недостатньо висока і, як наслідок, спостерігається низька ефективність процесу відновлення. Крім того, у відомому способі не регламентований час контакту оксиду металу з газоподібним відновлюючим агентом, що приводить або до

перевитрати воднево-вуглеводневої газової суміші або до недостатньо повного відновлення оксиду.

Винаходом ставитися завдання-підвищення швидкості відновлення окалини, а також можливість локального відновлення окалини на сталевому виробі.

Поставлене винаходом завдання досягається тим, що у способі відновлення окалини на сталевих виробках, який включає контакт окалини з відновлюючою атмосферою при нагріванні, згідно винаходу перед відновленням визначають максимальну товщину окалини, значення якої включають у заздалегідь складене рівняння регресії, що має наступний вигляд:

$$\tau = \delta_{\max} / V_{\text{ок}} = \delta_{\max} / (0,0028 \cdot T_{\text{вз}} - 0,5733)$$

де τ - розрахунковий час потрібний для відновлення окалини, хв;

δ_{\max} - максимальна товщина окалини, мкм;

$V_{\text{ок}}$ - швидкість відновлення окалини, мкм/хв;

$T_{\text{вз}}$ - температура зони відновлення, °C, за яким визначають розрахунковий час потрібний для відновлення окалини, нагрів проводять у відновлюючій атмосфері полум'я ацетиленового пальника, для чого відстань від сопла пальника до поверхні сталевих виробів з окалиною, в залежності від діаметра сопла пальника визначають наступним співвідношенням:

$$11,872 - 3,6815 \cdot d + 3,4984 \cdot d^2 - 0,5315 \cdot d^3 \leq l \leq 15,872 - 3,6815 \cdot d + 3,4984 \cdot d^2 - 0,5315 \cdot d^3,$$

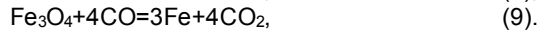
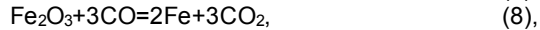
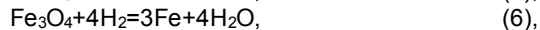
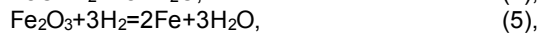
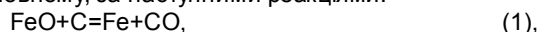
де l - відстань від сопла пальника до поверхні сталевих виробів з окалиною, мм;

d - діаметра сопла пальника, мм,

а витримка повинна, бути не меншою розрахункового часу, потрібного для відновлення окалини, причому охолодження місця відновлення проводять в нейтральному середовищі.

Відомо, що окалина на сталевих виробках складається в основному з наступних оксидів заліза: FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄.

Відновлення окалини відбувається, в основному, за наступними реакціями:



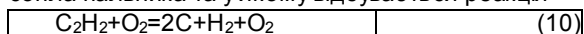
Відновлення окислів у газових відновлюючих атмосферах більш ефективно, ніж у твердому або рідкому відновлювачі, однак для створення газових відновлюючих середовищ необхідно спеціальне обладнання, в якому виробляються відновлюючі середовища необхідного складу [А.А.Шмыков. Довідник терміста. М: Машгиз, 1956.- с.141-143].

При згорянні вуглеводнів (ацетилен, етан, пропан, бутан тощо) також можливе утворення зон згорання, що мають відновлюючі властивості [Патент Росії №2000118782, 321B13/06, 1998; Патент Росії №2005126707, C21B13/10, 2006]. У роботі [Сварка в машиностроєнні. Т.1. Під ред. Н.А.Ольшанского. М.: Машинобудування, 1978.-

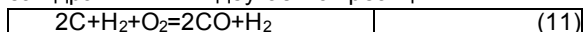
с.31] наведені значення максимальної температури полум'я газових пальників, що складає для ацетилен-кисневої суміші - 3100-3150°C, метан-кисневої суміші - 2100-2200°C, пропано-бутанової суміші - 2400-2500°C, коксового газу - 2000-2100°C, водню - 2000-2100°C. Порівняння температури полум'я вуглець-водневих пальників, показує, що максимальна температура полум'я спостерігається в пальників працюючих на ацетилені, тому застосування полум'я ацетиленових пальників для відновлення окалини на поверхні сталевих виробів є найбільш вживаним, оскільки із збільшенням температури полум'я пальника збільшується температура прогріву окалини, що знаходиться на поверхні сталевих виробів, і відповідно швидкість відновлення окалини. Однак така закономірність буде спостерігатися тільки в тому випадку, якщо поверхня виробу з окалиною буде знаходитися в тій зоні полум'я пальника, де відбуваються реакції відновлення оксидів.

Відомо [Л.А.Колганов. Сварочное производство. Ростов-на-Дону, Фенікс, 2002.- с.41), що полум'я ацетиленового пальника складається з трьох зон:

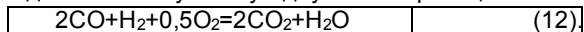
1 зона-ядро, що розташовується за зрізом сопла пальника та у якому відбувається реакція



2 зона-зона відновлення, що розташовується за ядром і в якій відбувається реакція



3 зона-факел, який розташовується за зоною відновлення й у якому відбувається реакція



Максимальна температура полум'я ацетиленового пальника знаходиться в зоні відновлення, тому для відновлення окислів найбільш перспективним є застосування ацетиленових пальників, що мають більш високу температуру полум'я у зоні відновлення, ніж пальники, що працюють на інших сумішах.

Нашими дослідженнями встановлено, що розмір і розташування зони відновлення ацетиленового пальника, у якій проходить реакція $2C + H_2 + O_2 = 2CO + H_2$, залежить, в основному, від діаметра сопла пальника (d, мм) і знаходиться на відстані (l, мм) від $l_{min} = 11,872 - 3,6815 \cdot d + 3,4984 \cdot d^2 - 0,5315 \cdot d^3$ до $l_{max} = 15,872 - 3,6815 \cdot d + 3,4984 \cdot d^2 - 0,5315 \cdot d^3$, від сопла пальника, при цьому на початку зони відновлення (мінімальна відстань від сопла пальника) хімічний склад атмосфери наступний (про. %): $CO = 60\%$; $H_2 = 31\%$; $N_2 = 8\%$; інші - 1%, в кінці зони відновлення - $CO = 33\%$; $H_2 = 15\%$; $CO_2 = 9\%$; $H_2O = 6\%$; $N_2 = 33\%$; інші - 7%. Відновлення окалини на поверхні сталевих виробів у полум'ї ацетиленового пальника буде відбуватися тільки в тому випадку, якщо поверхня сталевих виробів з окалиною, буде знаходитися від сопла пальника на відстані більшій, ніж $l_{min} = 11,872 - 3,6815 \cdot d + 3,4984 \cdot d^2 - 0,5315 \cdot d^3$ і меншій, ніж $l_{max} = 15,872 - 3,6815 \cdot d + 3,4984 \cdot d^2 - 0,5315 \cdot d^3$. У цій зоні газоподібний монооксид вуглецю (CO) і водень (H_2) взаємодіючи з окалиною на поверхні сталевих виробів, згідно реакцій 4...9, будуть

відновлювати окалину на поверхні сталевих виробів. Область оптимальних відстаней для відновлення окалини від сопла ацетиленового пальника до поверхні сталевих виробів показана на Фіг.1.

У зв'язку з тим, що температура полум'я, на вище зазначеній відстані від сопла пальника, знаходиться в межах 3000...3100°C швидкість відновлення окалини в цій зоні повинна бути досить високою. Нашими дослідженнями встановлено, що швидкість відновлення окалини ($V_{ок}$), при перебуванні поверхні сталевих виробів з окалиною від сопла пальника, на відстані більшій, ніж $l_{min} = 11,872 - 3,6815 \cdot d + 3,4984 \cdot d^2 - 0,5315 \cdot d^3$ і меншій, ніж $l_{max} = 15,872 - 3,6815 \cdot d + 3,4984 \cdot d^2 - 0,5315 \cdot d^3$, визначається наступним рівнянням (13):

Фіг.1. Область оптимальних відстаней для відновлення окалини від сопла ацетиленового пальника до поверхні сталевих виробів.

$V_{ок} = 0,0028 \cdot t_{вз} - 0,5733$, мкм/хв, $R = 0,999$	(13)
---	------

де $t_{вз}$ - температура зони відновлення.

Розрахунковий час відновлення окалини для $t_{вз} = 3000^\circ C$ на поверхні листа зі сталі 08 залежно від товщини окалини наведено на Фіг.2.

При перебуванні поверхні сталевих виробів з окалиною біля сопла пальника на відстані меншій, ніж $l_{min} = 11,872 - 3,6815 \cdot d + 3,4984 \cdot d^2 - 0,5315 \cdot d^3$ поверхня буде знаходитися в зоні ядра полум'я, у якому у вільному виді присутній кисень, що є активним окислювачем, і таким, що нівелює відновлення окалини вуглецем і воднем. Крім того, у цій зоні температура не перевищує 1000...1100°C, що недостатньо для інтенсивного розвитку відбудовних реакцій відновлення.

При перебуванні поверхні сталевих виробів з окалиною біля сопла пальника на відстані більшій, ніж $l_{max} = 15,872 - 3,6815 \cdot d + 3,4984 \cdot d^2 - 0,5315 \cdot d^3$ поверхня буде знаходитися в зоні факела полум'я, атмосфера якого є окисною ($CO = 4\%$; $H_2 = 3\%$; $CO_2 = 22\%$; $H_2O = 3\%$; $N_2 = 58\%$; $O_2 = 8\%$; інші - 2%) і буде піддаватися додатковому окислюванню, тобто замість видалення окалини буде спостерігатися збільшення окалини на поверхні сталевих виробів.

Фіг.2. Розрахунковий час відновлення окалини, для $t_{вз} = 3000^\circ C$, на поверхні листа зі сталі 08.

Час перебування поверхні сталевих виробів з окалиною від сопла пальника на відстані більшій, ніж $l_{min} = 11,872 - 3,6815 \cdot d + 3,4984 \cdot d^2 - 0,5315 \cdot d^3$ і меншій, чим $l_{max} = 15,872 - 3,6815 \cdot d + 3,4984 \cdot d^2 - 0,5315 \cdot d^3$, повинно бути зв'язаним зі швидкістю відновлення окалини і її товщиною і бути не менше розрахованого за формулою (13).

При перебуванні поверхні сталевих виробів з окалиною у зоні відновлення полум'я ацетиленового пальника менше часу розрахованого за формулою 13, відновлення окалини не буде повним.

При перебуванні поверхні сталевих виробів з окалиною у зоні відновлення полум'я ацетиленового пальника більше часу розрахованого за формулою 13, буде відбуватися необґрунтована перевитрата ацетилену і кисню та небажаний перегрів поверхні сталевих виробів.

Після закінчення процесу відновлення окалини, при зміні позиції пальника або його відключенні, відновлену поверхню, у процесі охолодження, необхідно обдувати нейтральним середовищем для захисту відновленої поверхні від повторного окислювання в процесі охолодження до кімнатної температури.

Приклад реалізації способу.

На зразку зі сталі 08, що містить (мас. %): C=0,09; Mn=0,5; Si=0,35; S=0,032; P=0,026), розміром 190×9×1,52мм, на металографічному мікроскопі ММ-8, визначали максимальну товщину окалини, що дорівнювала 14,8 мікрон.

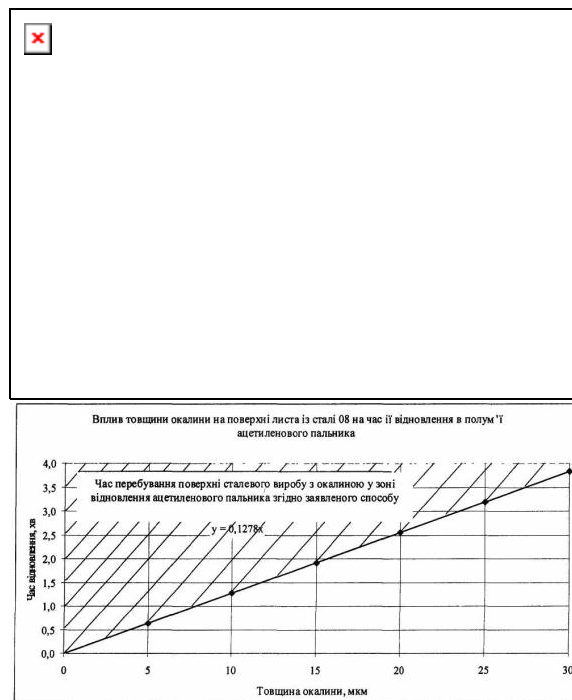
Відновлення окалини проводили у зоні відновлення ацетиленового пальника ГС-3. Номер наконечника - 5. Діаметр сопла пальника - 2,45мм. Витрата ацетилену - 1000л/год. Витрата кисню - 1200л/год. Робочий тиск ацетилену - 0,002МПа. Робочий тиск кисню - 0,3МПа. З урахуванням даних наведених на Фіг.1 визначили, що оптимальна відстань МПК соплом пальника і поверхнею зразка може змінюватися від 16 до 21мм. Після запалювання пальника за допомогою термопар ППР вимірювали температуру полум'я пальника на відстані від 16 до 21мм від сопла, яка складала 3100...3150°C.

За формулою 13 визначили швидкість відновлення окалини, що, в інтервалі температур від 3100 до 3150°C, змінювалася від 8,11 до 8,16мм/хв. Розрахунковий час відновлення окалини при відстані між соплом пальника і поверхнею зразка від 16 до 21мм складав від 14,8/8,16=1,89 до 14,8/8,11хв. Після обраної витримки зразка, пальник виключали, оброблену поверхню обдували, згідно заявленого способу, азотом і проводили металографічні дослідження поверхні зразка.

Результати дослідження зразків оброблених згідно прототипу (варіант 1), способу що заявляється (варіанти 2...4), і в умовах що виходять за межі що заявляються (варіанти 5, 6), наведені в таблиці 1.

сопла пальника до поверхні сталевих виробів з окалиною, залежно від діаметра сопла пальника; витримка в зоні відновлення атмосфери полум'я ацетиленового пальника не менш розрахункового часу, потрібного для відновлення окалини; охолодження місця відновлення в нейтральній атмосфері.

Застосування запропонованого способу відновлення окалини на сталевих виробках забезпечить зменшення часу відновлення в 4,5 рази порівняно з прототипом.



Фіг. 2

Таблиця 1

№ варіанту	Максимальна товщина окалини, мікрон	Відстань поверхні виробу від сопла, мм	t полум'я, у якому знаходиться поверхня виробу з окалиною, °C	Швидкість відновлення окалини, мікрон/хв.	Час витримки у полум'ї для відновлення окалини, хв.		Середовище охолодження	% відновлення окалини
					Розрахунок	Практика		
			Відомий спосіб-прототип					
1	14,8	12	1100	2,51	5,90	9,0	Азот	100
Пропонований спосіб								
2	14,8	16	3100	8,11	1,83	2,0	Азот	100
3	14,8	19	3150	8,16	1,81	2,0	Азот	100
4	14,8	21	3120	8,15	1,82	2,0	Азот	100
5	14,8	12	1100	2,51	5,90	6	Повітря	70
6	14,8	25	2000	5,03	2,94	3	Повітря	20

Істотними відмінностями винаходу є: визначення максимальної товщини окалини перед відновленням; складене рівняння регресії швидкості відновлення окалини в зоні відновлення полум'я ацетиленового пальника; визначення розрахункового часу, потрібного для відновлення окалини; визначення зони відновлення атмосфери полум'я ацетиленового пальника, як відстань від