

В. А. НУДРИН

МЕТАЛЛУРГИЯ
СТАЛИ



УДК 669.18 (075.8)

Р е ц е н з е н т: кафедра металлургии стали ДМетИ (чл.-кор. АН УССР
В. И. Балтизманский)

УДК 669.18 (075.8)

Металлургия стали. Кудрин В. А. Учебник для вузов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Металлургия, 1989 — 560 с.

Во втором издании (первое — в 1981 г.) приведены способы производства стали и основные реакции, протекающие в сталеплавильных агрегатах. Описана технология плавки стали в конвертерах, мартеновских, двухванных печах и агрегатах непрерывного действия. Рассмотрены современные методы вспечной обработки металлов, а также вопросы разливки стали и кристаллизации стального слитка. Дано описание конструкций сталеплавильных агрегатов. Значительное внимание уделено вопросам организации работы сталеплавильных цехов, проблемам создания безотходной технологии, а также охраны окружающей среды.

Для студентов metallургических вузов и факультетов, обучающихся по специальности «Металлургия черных металлов». Ил. 319. Табл. 24. Библиогр. список: 22 назв.

K 260400000—212
040 (01)—89 41—89

ISBN 5-229-00234-4

© Издательство «Металлургия», 1989

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
Г л а в а 1. Развитие сталеплавильного производства.	8
§ 1. Значение стали в народном хозяйстве	8
§ 2. Основные этапы развития сталеплавильного производства	10
§ 3. Производство стали в СССР	25
§ 4. Классификация стали. Стандарты	27
Г л а в а 2. Теоретические основы металлургии стали.	35
§ 1. Физико-химические закономерности сталеплавильных процессов	35
§ 2. Кинетика сталеплавильных процессов	48
§ 3. Поверхностные явления в сталеплавильных процессах	54
§ 4. Шлаки сталеплавильных процессов	61
§ 5. Строение жидкой стали	82
Г л а в а 3. Основные реакции сталеплавильных процессов.	95
§ 1. Влияние атмосферы агрегата	95
§ 2. Окисление углерода	98
§ 3. Окисление и восстановление кремния	107
§ 4. Окисление и восстановление марганца	108
§ 5. Окисление и восстановление фосфора	110
§ 6. Удаление серы из металла	118
§ 7. Окисление и восстановление хрома	127
§ 8. Испарение и окисление железа под воздействием кислорода	129
§ 9. Удаление примесей цветных металлов	131
Г л а в а 4. Газы и неметаллические включения в стали.	134
§ 1. Газы в стали	134
§ 2. Источники газов, растворенных в металле. Удаление газов из металла	142
§ 3. Неметаллические включения в стали	145
§ 4. Образование и удаление включений	147
§ 5. Влияние газов и включений на свойства стали	151
Г л а в а 5. Раскисление и легирование стали.	156
§ 1. Глубинное или осаждающее раскисление	157
§ 2. Особенности использования щелочноземельных и редкоземельных металлов	162
§ 3. Применение комплексных раскислителей	164
§ 4. Введение раскислителей в металл	165
§ 5. Диффузионное раскисление	169
§ 6. Обработка металла вакуумом	169
§ 7. Электрохимическое раскисление металлических расплавов	170
§ 8. Обработка металла синтетическими шлаками	170
§ 9. Легирование стали	170
10. Раскисление стали при легировании	173
§ 11. Прямое легирование	173
Г л а в а 6. Материалы, используемые в сталеплавильном производстве	176
§ 1. Металлошлаки	176
§ 2. Лом	193
§ 3. Использование металлизированного сырья	195
§ 4. Ферросплавы	199
§ 5. Добавочные материалы	200
§ 6. Оксидители	203
§ 7. Карбюризаторы	205
§ 8. Топливо	205
§ 9. Огнеупорные материалы	206

Г л а в а 7. Производство стали в конвертерах	211
§ 1. История развития	211
2. Кислородно-конвертерный процесс с верхней продувкой	220
3. Особенности работы конвертеров с донной продувкой	246
4. Конвертерный процесс с комбинированной продувкой	253
5. Особенности конвертерного передела высокофосфористых чугунов	257
6. Конвертерный процесс с использованием в шихте больших количеств металлического лома	267
7. Продувка в конвертере с циклическим расходом кислорода	272
8. Применение пульсирующего дутья	274
9. Вибрация и колебания корпусов конвертеров при донном дутье	275
10. Контроль и автоматизация конвертерного процесса	276
§ 11. Типовая инструкция	280
Г л а в а 8. Производство стали в мартеновских печах	284
§ 1. История развития	284
2. Конструкция и работа мартеновской печи	285
3. Периоды плавки	302
4. Тепловая работа мартеновской печи	304
5. Автоматизация работы мартеновской печи	309
6. Топливо для мартеновских печей и условия его сжигания	310
7. Особенности технологии плавки стали в мартеновских печах	312
8. Основной мартеновский процесс	314
§ 9. Кислый мартеновский процесс	334
Г л а в а 9. Производство стали в сталеплавильных агрегатах непрерывного действия	340
§ 1. Конструкция сталеплавильных агрегатов непрерывного действия (САНД)	341
§ 2. Производство стали в двухкаменных сталеплавильных печах	358
Г л а в а 10. Современная технология получения стали высокого качества. Внепечная обработка стали	365
§ 1. Обработка металла вакуумом	366
2. Обработка металла вакуумом и кислородом	377
3. Продувка металла инертными газами	380
4. Аргоно-кислородная продувка	385
5. Обработка металла синтетическими шлаками	388
6. Введение реагентов в глубь металла	393
7. Другие методы воздействия на металл	406
8. Методы отделения шлака от металла	407
9. Предотвращение вторичного окисления	411
§ 10. Комбинированные (комплексные) методы. Агрегаты для внепечной обработки	413
Г л а в а 11. Разливка стали и кристаллизация стального слитка	419
§ 1. Оборудование для разливки в слитки	419
2. Оборудование для непрерывной разливки стали	432
3. Кристаллизация стального слитка	460
4. Особенности строения слитка спокойной стали	468
5. Особенности строения слитка кипящей стали	474
6. Особенности разливки полуспокойной стали	479
7. Особенности разливки стали сверху и сифоном	481
8. Виды брака стали, разливаемой в изложницы	482
9. Особенности технологии непрерывной разливки стали	486
§ 10. Классификация способов внепечных воздействий на кристаллизующийся металл	499

Г л а в а 12. Устройство сталеплавильных цехов и организация их работы	500
§ 1. Особенности организации работы	501
§ 2. Основные отделения сталеплавильного цеха	502
§ 3. Расчет оборудования сталеплавильного цеха	516
Г л а в а 13. Экология. Охрана природы	517
§ 1. Общие положения	517
§ 2. Правовые аспекты проблем охраны природы	518
§ 3. Охрана природы и металлургия	519
Г л а в а 14. Утилизация отходов сталеплавильного производства. Безотходная технология	529
§ 1. Утилизация отходящих газов	529
§ 2. Системы газоотвода и газоочистки	530
§ 3. Утилизация технологических выбросов	532
§ 4. Утилизация шлаков сталеплавильного производства	533
§ 5. Использование отходов смежных производств	541
Г л а в а 15. Автоматизация и роботизация	542
§ 1. Кибернетика и сталеплавильное производство	543
§ 2. Автоматические манипуляторы и роботы в металлургии	545
Г л а в а 16. Охрана труда. Техника безопасности	549
§ 1. Правовые основы и контроль	549
§ 2. Техника безопасности	550
§ 3. Эргономика	551
Г л а в а 17. Перспективы развития сталеплавильного производства в СССР	552
Рекомендательный библиографический список	555
Предметный указатель	556

ПРЕДИСЛОВИЕ

В соответствии с решениями ХХVII съезда КПСС основными задачами тяжелой промышленности являются обеспечение народного хозяйства топливно-сырьевыми ресурсами, машинами, оборудованием и другими современными средствами производства, увеличение выпуска высококачественных товаров для населения, повышение эффективности работы ее отраслей. ХХVII съезд КПСС поставил также задачу ускорения технического перевооружения отрасли, в частности коренного изменения технологии сталеплавильного производства.

Масштабы и эффективность сталеплавильного производства невозможно оценить без учета качества выплавляемой стали. Современный период развития металлургической технологии характеризуется переносом операций непосредственно из плавильного агрегата во вспомогательный агрегат или в специально оборудованный ковш, что обеспечивает получение металла высокого качества. Роль самих плавильных агрегатов в этом случае сводится к получению жидкого полуфабриката определенного состава и температуры. Существовавшие до последнего времени заметные различия технологий получения качественной стали в крупных конвертерах, мартеновских или электродуговых печах постепенно исчезают, особенно если окисление примесей в этих агрегатах осуществляется при помощи продувки ванны кислородом. В различных странах на некоторых заводах создают новые варианты конструкций агрегатов для обработки жидкой стали для повышения ее качества, появляются новые процессы и разновидности существующих. Однако общие принципы организации технологии производства качественной стали одинаковы.

Настоящий учебник ставит своей задачей дать студентам металлургических специальностей и прежде всего студентам, обучающимся по специальности «Металлургия черных металлов», достаточно полное представление о теории и современной практике металлургии стали. При этом учтено, что вопросы производства стали в дуговых сталеплавильных печах и переплавные процессы рассматриваются в специальном курсе «Электрометаллургия стали».

В учебник не включены примеры расчетов, необходимые при выполнении курсовых проектов и работ, а также расчетов теплового и материального балансов плавки, поскольку эти вопросы рассматриваются в специальных учебных пособиях. Автор попытался избежать повторения описания одних и тех же основных реакций, протекающих в сталеплавильных агрегатах, при рассмотрении конвертерного, мартеновского процессов и т. д., поэтому общие вопросы теории протекания основных технологических процессов рассмотрены один раз, в первых главах учебника. В учебнике широко использованы материалы, опубликованные

в трудах известных советских металлургов В. И. Баптизманского, А. М. Бигеева, И. И. Борнацкого, В. А. Ефимова, В. А. Григоряна, Д. Я. Повоцкого, А. М. Самарина, В. И. Явойского и др., а также материалы, освещающие передовой опыт советских заводов и опубликованные в технической литературе последних лет. При подготовке этого (второго) издания автор стремился учесть как сделанные ему замечания и предложения, так и тот огромный новый материал, который дала теория и практика за восемь лет, прошедших после первого издания. Значительная часть текста и рисунков заново переработана. Заново написаны главы 1, 4, 6, 7, 9, 10, 11; впервые в учебник включены такие разделы, как экология и охрана природы, утилизация отходов, роботизация, эргономика, удаление примесей цветных металлов, электрохимическое раскисление расплавов, внедоменная обработка чугуна и др. Неоценимую помощь при подготовке рукописи сказали рецензенты: кафедра металлургии стали Днепропетровского металлургического института и ее заведующий чл.-кор. АН УССР В. И. Баптизманский. Автор искренне признателен всем товарищам, помогавшим ему при подготовке рукописи, и с благодарностью примет все замечания и пожелания.

Глава 1

РАЗВИТИЕ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Металлургией стали называют науку о способах получения стали в количествах, имеющих промышленное значение. Сталью называют деформируемый сплав железа с углеродом и другими элементами (марганцем, кремнием, серой, фосфором). Для получения стали со специальными свойствами в металл вводят легирующие элементы: хром, никель, молибден, вольфрам, медь, ниобий, ванадий и др., а также в увеличенных количествах марганец и кремний. Получение железа в чистом виде является трудоемким и дорогостоящим процессом. Механические свойства, в частности прочность, стали значительно выше, чем чистого железа. В связи с этим чистое железо используют только для специальных целей, в технике и в быту обычно применяют сталь. Основной примесью стали, в значительной мере определяющей ее свойства, является углерод. По содержанию углерода сплавы Fe—C делят на сталь и чугун.

При содержании ниже 1,7—2 % C сплав Fe—C называют сталью, при содержании $>1,7$ % C — чугуном (от 1,7 до 2,8—3 % C — сталистые чугуны, выше 3 % — обычные чугуны). При высоких температурах сталь обладает высокой пластичностью, способностью коваться и прокатываться. Чугун этими свойствами не обладает. Чугун имеет температуру плавления, значительно более низкую, чем сталь, поэтому обладает хорошими литейными качествами и широко применяется в литейном производстве. В настоящее время выплавляют стали, содержащие, как правило, $\leqslant 1,2$ % C, и чугуны с 3,5—4,5 % C.

§ 1. Значение стали в народном хозяйстве

Значение черных металлов вообще и стали в частности в народном хозяйстве огромно. Без использования стали не могли бы развиваться ни горная промышленность, ни транспорт, ни машиностроение, ни сельское хозяйство. За последние 60—100 лет во много раз увеличилось производство цветных металлов, особенно алюминия, однако доля черных металлов в мировом производстве продолжает оставаться преобладающей и почти неизменной — около 95 % общего производства металлов. В течение многих лет уровень экономической мощи того или иного государства определялся в первую очередь количеством выплавленной стали. При этом основную массу составляли так называемые рядовые марки стали; доля качественных и высококачественных марок была невелика.

Настоящий период развития металлургии характеризуется коренным изменением как масштабов производства качественной и высококачественной стали и доли ее в общем производстве.

так и методов ее получения. Это связано с рядом обстоятельств: 1) для производства стали требуются добыча и обогащение железной руды, добыча угля и получение из него кокса, добыча добавочных материалов, сооружение металлургических заводов, что связано с огромными и все возрастающими (в связи с истощением запасов богатых руд и дефицитом коксующихся углей) затратами материальных, энергетических и трудовых ресурсов; 2) развитие техники позволяет непрерывно повышать эффективность металлургического производства, т. е. из того же количества руды и угля получать все большее количество металлоизделий; 3) непрерывное и осуществляемое все возрастающими темпами перевооружение промышленности связано с выводом из строя устаревшего оборудования и соответственно с получением большого количества металломолота; металломолотом (а не железная руда) все в большей мере становится основным сырьем для производства стали (это относится прежде всего к развитым в промышленном отношении странам, т. е. к странам с большой «металлоемкостью» народного хозяйства); 4) высокие требования к качеству стали привели к разработке большого числа новых технологий, что существенно изменило в последние годы положение дел в сталеплавильной промышленности. Требования новых отраслей техники к качеству многих марок стали резко возросли 20—30 лет назад и продолжают возрастать. Это привело к увеличению масштабов производства стали и сплавов, содержащих ничтожно малое количество газов, неметаллических включений и других нежелательных примесей, однородных по свойствам. Были разработаны новые способы обработки металла как в самом агрегате, так и вне его. Возможность получения стали с гарантированно низким содержанием вредных примесей при минимальном развитии ликвации обеспечивает возможность роста промышленного производства без увеличения количества выплавляемой стали.

Все это вместе взятое явилось причиной новой ситуации в промышленности, при которой масштабы выплавки стали уже не характеризуют промышленную мощь. Главным становится высокое качество, чистота и надежность металлопродукции. Неизбежное при этом усложнение технологии оправдывается достигаемым результатом. Поясним это следующим расчетом. При работе по традиционной технологии, существовавшей 20—30 лет тому назад, из каждого 100 млн. т выплавленной и разлитой в слитки стали получают ~ 75 млн. т проката, из которого в свою очередь получают ~ 60 млн. т изделий. Из-за отсутствия уверенности в высоком качестве металла, отсутствии в нем вредных примесей, возможной их ликвации, отсутствии местных нарушений сплошности металла (пузырей, включений, трещин и т. д.) конструктор закладывает в конструкцию запас прочности (в зависимости от характера нагрузки от 1,5 до 3,0). Если принять этот коэффициент равным 2, то оказывается, что эффективно используется лишь 30 млн. т из каждого 100 млн. т выплавленной стали.

При использовании непрерывной разливки вместо традиционных способов выход проката повышается до 95—97 %; замена сортового проката и обработки на металлорежущих станках прокатом сложных профилей и листовым прокатом с последующей сваркой и штамповкой позволяет довести массу изделий до 80—85 %. Получение стали с гарантированно низким содержанием вредных примесей исключает основную причину ликвации, газовых пузырей, трещин, расслоя и т. п. и позволяет приблизить коэффициент запаса к 1. В результате (учитывая все сказанное выше) оказывается, что из каждого 100 млн. т эффективно используются не 30 млн. т, а 60—70 млн. т. В связи с этим вопросы качества получаемой стали, чистой от нежелательных включений и газов, приобретают первостепенную важность.

Производство стали во всем мире в настоящее время составляет 700—750 млн. т в год, а потребность в изделиях из стали постоянно растет. В промышленно развитых странах эта потребность удовлетворяется в основном благодаря совершенствованию технологии, ее эффективности, а не в результате увеличения расхода сырьевых, энергетических и трудовых ресурсов. В слаборазвитых и развивающихся странах годовая выплавка стали постоянно возрастает. На обозримый период времени сталь остается основным конструкционным материалом.

§ 2. Основные этапы развития сталеплавильного производства

Принято считать, что человек впервые познакомился с метеоритным железом. Об этом свидетельствуют названия железа на языках древних народов: «небесное тело» (древнеегипетск., древнегреч.), «звезда» (древнегреч.). В расшифрованных хеттских текстах XIV в. до н. э. упоминается о железе как о металле, «упавшем с неба». Шумеры называли железо «небесной медью». Возможно поэтому железо в древности было окружено ореолом таинственности и люди, добывавшие и перерабатывающие железо, были окружены почетом и уважением, к которым примешивалось и чувство страха (их часто изображали колдунами, с безобразной внешностью). Даже в близкое нам время у коренных жителей Гренландии находили ножи и наконечники ножей, сделанные из метеоритного железа.

В середине XIX в. датский историк Х. Ю. Томсен ввел понятия «каменный век», «бронзовый век», «железный век». В исторической литературе эпоху железного века делят на два периода: ранний (X—V вв. до н. э.) железный век (так называемая гальштатская культура по названию города в Австрии, в окрестностях которого были найдены железные предметы того времени) и поздний или второй железный век (V—II вв. до н. э. — начало н. э.), соответствующий периоду, от которого осталось много железных предметов (так называемая латенская культура — по

месту в Швейцарии). Латенская культура связывается с кельтами, считавшимися мастерами изготовления различных орудий из железа. Большое переселение кельтов, начавшееся на рубеже V в. до н. э., способствовало распространению этого опыта на территории Западной Европы. От кельтского названия железа «изарнон» произошли немецкое «айзен» и английское «айрон».

На территории СССР железо появилось в конце второго тысячелетия до нашей эры в Закавказье. В степях Сев. Причерноморья в VII—I вв. до н. э. обитали племена скифов, создавших наиболее развитую культуру раннего железного века на территории СССР.

Вначале железо ценилось очень дорого, использовалось для изготовления монет, хранилось в царских сокровищницах. Затем все шире использовалось и как орудия труда, и как оружие. Об использовании железа в качестве орудий труда упоминается в «Иллиаде» Гомера. Там же упоминается о том, что Ахилл наградил диском из железа победителя в соревновании по метанию диска. По преданию, колыбелью монголов и туркменов были богатые рудами Алтайские горы, а вышли они из этой колыбели при помощи кузнецких горнов; верховными богами эти народы считали тех, кто ведал кузнецким искусством. Несомненно, пришедшие с Востока народы внесли свой вклад в распространение металлургии. Воинственные кочевники из Средней Азии имели металлические доспехи и железное оружие. Своеобразная культура сложилась в Китае, где, возможно, ранее, чем у других народов, научились получать жидкий чугун и делать из него отливки. До наших дней сохранились некоторые уникальные отливки из чугуна, изготовленные в первом тысячелетии н. э., например 60-т колокол высотой 4 и диаметром 3 м.

Известны уникальные изделия металлургов древней Индии. В Дели стоит знаменитая Кутубская колонна массой 6 т, высотой 7,5 м и диаметром 40 см. Надпись на колонне гласит, что она сооружена примерно в 380—330 гг. до н. э. Она сооружена из отдельных криц, сваренных в кузнецком горне. Еще большее удивление, чем размеры колонны, вызывает тот факт, что на ней нет ржавчины. В захоронениях древней Индии найдено стальное оружие, изготовленное в середине первого тысячелетия до н. э. Греческие мастера уже в древние времена использовали железо. В построенном зодчим Гермогеном около 200 г. до н. э. храме Артемиды барабаны мраморных колонн храма скреплены мощными железными дюбелями длиной 130, шириной 90 и толщиной 15 мм. Нынешняя цивилизация основывается прежде всего на использовании железа как основного материала в технике. Массовое получение железных материалов стало возможным лишь на определенном уровне развития техники (и сравнительно недавно) тогда, когда научились восстанавливать его из руд. По содержанию в литосфере (земной коре и прилегающей к ней исследованной

полости) железо занимает второе место после алюминия [$\sim 4,65\%$ (по массе)] и входит в состав различных минералов (руд).

Первым из известных способов получения железа из руд явился так называемый сырдутный способ (второе тысячелетие до н. э.). Предполагают, что этот способ впервые применен подчиненными хеттам племенами, жившими в горах Армении в 15 в. до н. э. Вся история металлургии характеризуется непрерывным совершенствованием технологии. Условно процесс непрерывного совершенствования методов и технологии производства стали можно разделить на ряд этапов.

Первый этап. Прямое получение железа из руды. Получение железа непосредственно из руды — наиболее древний способ производства железа. В глубокой древности железо получали восстановлением его из руды в примитивных горнах. Поскольку в этом процессе использовался неподогретый воздух (сырое дутье), способ получил название сырдутного. Сущность сырдутного способа получения железа заключается в следующем: в горн загружают древесный уголь и железную руду; уголь разжигают и начинают подавать дутье; по мере сгорания и оседания угля руда опускается, подвергаясь непрерывному контакту с восстановительными газами и раскаленным углем и постепенно при этом восстанавливаясь. Расчетная температура горения угля в холодном воздухе с нормальной влажностью $\sim 1400^{\circ}\text{C}$. Учитывая неизбежные потери тепла, можно предполагать, что температура процесса составляла 1300 — 1350°C . При таких температурах шлак образовывался в жидком виде. Поскольку шлак в основном состоял из оксидов железа, то значительная часть железа руды переходила в шлак и терялась и только $2/3$ восстанавливалось до железа. В результате процесса получали раскаленный ком (крицу) восстановленного железа (с прожилками шлака), который вытаскивали из горна и обрабатывали под молотами, уплотняя крицу и выдавливая из нее шлак. Состав металла зависел от состава пустой породы руды, а также от температуры процесса и продолжительности пребывания крицы в горне.

Существовало много разновидностей сырдутного процесса, причем в некоторых установках получали за одну операцию, длившуюся 6—7 ч, до 200 кг железа. Недостатки сырдутного способа производства (малая производительность, большой расход топлива, значительные потери железа со шлаком, высокая трудоемкость процесса и низкое качество металла) определили повсеместное исчезновение этого способа к концу XIX в. (в XX в. сырдутные горны еще можно было встретить в Африке). Единственное преимущество сырдутного процесса заключается в том, что железо получали непосредственно из руды, минуя промежуточную операцию — получение чугуна. Однако это существенное преимущество, поэтому метод прямого получения железа из руд возродился теперь на основе новой техники и в последнее время получает все большее развитие, появляются все новые и новые

варианты технологий. По одному из вариантов работает построенный в СССР Оскольский электрометаллургический комбинат.

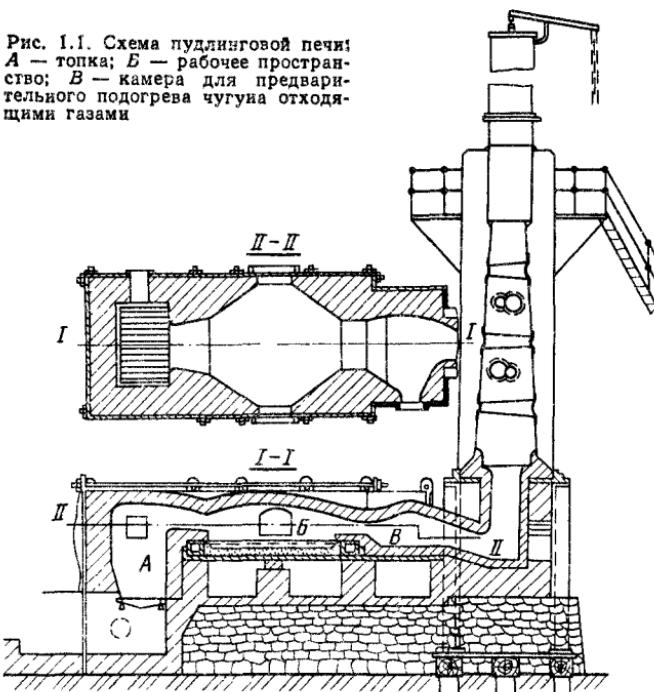
Второй этап. Получение кричного (сварочного) железа из чугуна. По мере усовершенствования сыродутного процесса горны строили большей вместимости, более высокими, подачу дутья интенсифицировали, что приводило к повышению температуры в горне и к более продолжительному пребыванию шихтовых материалов в зоне высоких температур. В результате в ряде случаев происходило заметное науглероживание железа; в этом случае продуктом процесса оказывалось не низкоуглеродистое губчатое железо, а высокоуглеродистое, т. е. чугун. Поскольку чугун не обладает пластическими свойствами, то его считали нежелательным продуктом и выбрасывали. Позже было замечено, что при загрузке в горн чугуна вместо железной руды (или при оставлении в горне высокоуглеродистой крицы и продолжении операции) также получается низкоуглеродистая железная крица. Такой двустадийный процесс (вначале получение чугуна, а потом получение из чугуна низкоуглеродистого металла) оказался более производительным. Так возник более совершенный способ получения железа — так называемый кричный процесс. Дата появления кричного процесса, так же как сыродутного, неизвестна, но уже в XII—XIII вв. кричный способ был распространен.

Сущность кричного способа переработки чугуна в железо и сталь заключается в расплавлении чугуна в горне на древесном угле и окислении углерода, кремния, марганца и других примесей кислородом дутья и действием шлаков, богатых оксидами железа.

Выложенный оgneупорными материалами или водоохлаждаемыми чугунными плитами горн наполняют древесным углем, разжигают его и подают дутье. После того как уголь хорошо разгорелся, присаживают чугун и богатые оксидами железа шлаки (или окалину, или богатую железную руду). Чугун помещают обычно на уровне фурмы или несколько выше ее, он постепенно плавится и капельками стекает вниз. Одновременно с этим под действием кислорода дутья и оксидов железа шлака происходит окисление (выгорание) примесей чугуна. По мере окисления примесей чугуна (в частности, углерода) повышается температура его плавления (температура плавления чугуна 1150—1200 °C, низкоуглеродистого железа ~1500 °C). Температура в горне достигает 1300—1400 °C, т. е. достаточна для расплавления чугуна, но недостаточна для поддержания в жидком виде образующегося низкоуглеродистого сплава. По мере окисления примесей металл становится все более тугоплавким и все более вязким. В результате на дне горна получается зернистая тестообразная железистая масса, которую собирают в один ком, или крицу, извлекают из горна и подвергают обработке под молотом для удаления из металла шлака и образования возможно более плотного и однородного куска железа.

В связи с тем что горючие материалы, применяющиеся в кричном производстве, находятся в тесном соприкосновении с металлом, они должны быть чистыми от золы и вредных примесей (главным образом, серы). Таким требованиям лучше всего удовлетворяет древесный уголь. Сера во время процесса удаляется в незначительной степени. Фосфор удается удалить на 50—60 %, чему способствуют умеренная температура процесса и высокое (иногда >90 %) содержание оксидов железа в шлаке. Готовая

Рис. 1.1. Схема пудлинговой печи:
A — топка; B — рабочее пространство;
B — камера для предварительного подогрева чугуна отходящими газами



крица содержит, %: С 0,03—0,05; Si 0,01—0,02; Mn 0,08; P 0,01—0,04; S 0,004—0,006. Кричный способ производства имеет целый ряд существенных недостатков: низкую производительность, высокий угар железа (до 20 %), большой расход топлива, значительную трудоемкость процесса и др.

В СССР и большинстве других промышленных стран кричный процесс, как крайне непроизводительный и дорогой, исчез в конце XIX—начале XX вв. Низкая производительность и высокая стоимость кричного передела, а также массовое уничтожение лесов вокруг промышленных центров, вызванное необходимостью получения больших количеств древесного угля, — все это заставляло искать более производительный способ производства кричного железа, причем такой, при котором можно было заменить чистый древесный уголь другим топливом — более дешевым и менее дефицитным. Такой способ был предложен в 1784 г. Г. Кор-

том (Англия). Способ заключался в получении стали окислительным плавлением чугуна на поду отражательной печи. Печь получила название пудлинговой (рис. 1.1). При этом способе можно сжигать в топке любое топливо, причем чистота его не играла такой роли, как при кричном переделе, так как непосредственного контакта топлива с металлом не было. Садка типичной пудлинговой печи составляла 250—500 кг (редко больше, до 1 т). Площадь пода 0,5 м² на 100 кг садки. Слой расплавленного чугуна 25—35 мм. Длина рабочего пространства 1,5—1,8 м, ширина — не более 1,5 м (при большей ширине трудно перемешивать металл в печи). Высота от чугунной доски, на которую набивали материал пода, до свода 0,6—0,8 м. Высота трубы 12—16 м. Иногда устанавливали трубы высотой до 50 м, которые обслуживали несколько печей.

С 1830 г. в Англии по предложению Галла подины пудлинговых печей начали выполнять из материалов, богатых оксидами железа: богатой железной руды, окалины [подины первых печей были выполнены из песка, при этом имели место большие потери железа вследствие образования силикатов железа при взаимодействии песка SiO_2 с оксидами железа: $2(\text{FeO}) + \text{SiO}_2 = 2(\text{FeO}) \cdot \text{SiO}_2$]. Обычно операция пудлингования протекала следующим образом: после необходимого по окончании предыдущей операции исправления пода на него загружали предварительно подогретый чугун. В процессе расплавления происходило окисление примесей чугуна. После расплавления чугуна начиналось так называемое вымешивание: температуру на короткий промежуток времени несколько снижали (для достижения более тесного контакта металла со шлаком) и рабочие-пудлингеры перемешивали металл и шлак клюкой (или ломами) *. Источниками образующегося шлака являются: подина, специально добавляемая окалина, железная руда или железистые шлаки и оксиды, образовавшиеся в результате окисления железа и примесей чугуна атмосферой печи. По мере окисления примесей и снижения содержания углерода С температура плавления $t_{\text{пл}}$ расплава данного состава возрастает. Наступает момент, когда $t_{\text{пл}}$ оказывается равной температуре в печи t_p . Дальнейшее возрастание $t_{\text{пл}}$ приводит к тому, что из расплава начинают выпадать кристаллы наиболее чистого железа с высокой температурой плавления. Этот процесс называют избирательным вымораживанием (рис. 1.2). После обезуглероживания металла производят «накатку» криц (комьями по 30—50 кг), их вынимают из печи и отправляют под мелот. Пудлинговый процесс, так же как и кричный, позволяет удалять из металла в шлак значительную часть фосфора (до 50—80 %), а также некоторое количество серы. Для получения готового продукта однородного состава применяют многократную прокатку криц в пакетах. Состав низкоуглероди-

* Процесс называют пудлинговым (*to puddle* англ. — месить, перемешивать).

стого железа, получаемого в пудлинговых печах (на уральских заводах), следующий, %: С 0,1—0,2; Si 0,05—0,1; Mn ~0,1; P ~0,01; S 0,004, т. е. получается очень чистый металл. В зависимости от методов работы шлаковые включения составляют от 0,2 до 1 %.

Усовершенствованные регенеративные пудлинговые печи со сдвоенным рабочим пространством позволяли получать в сутки ~15 т металла при расходе угля ~9 т. В начале XX в. стоимость пудлингового железа ненамного превышала стоимость марганцевской стали (в 1908 г. в России стоимость пуда кричного железа 94 коп., пудлингового 80 коп., марганцевского 75 коп.). Недостатками пудлингового процесса являются: высокий расход топлива,

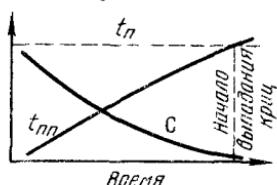


Рис. I 2. Схема избирательного вымораживания при плавке в пудлинговой печи или кричном горне

низкая производительность, низкий выход годного, невозможность получения литой стали. Несмотря на то что было приложено много усилий для повышения производительности и уменьшения трудоемкости пудлингового процесса (применение регенеративных печей, печей с врачающимся вокруг вертикальной или горизонтальной оси рабочим пространством, работа на жидким чугуне и т. п.), этот процесс не выдержал конкуренции с появившимися конвертерным, а затем марганцевским.

Одним из существенных недостатков и кричного, и пудлингового процессов является невозможность получения плотной литой отливки из стали, так как и в кричных горнах, и в пудлинговых печах температура оказывалась недостаточной для расплавления металла. Получаемые крицы представляли собой комья сварившихся между собой зерен металла. Окончательная сварка зерен происходила при последующих нагревах и обработке металла давлением, поэтому продукты и кричного, и пудлингового процессов часто называют сварочным железом. В СССР пудлинговый процесс не применяют с 30-х годов XX в. Однако из-за особых качеств пудлингового металла этот процесс еще долго сохранялся в таких промышленно развитых странах, как Англия, Швеция, США.

В 1930 г. в США фирмой «Bayers» был построен завод для получения сварочного железа (25—50 тыс. т в год) оригинальным способом, получившим по имени изобретателя (Астона) название «процесса Байерс—Астон». Жидкий чугун продували в конвертерах, затем металл медленно с большой высоты выливали в шлаковни, наполненные жидким железистым шлаком. Температура стали, заливаемой в шлаковни, значительно выше температуры шлака (1260—1300 °C), объем которого значительно (в шесть—восемь раз) превышает объем металла. При соприкосновении мелкораздробленных капелек металла с высокожелезистым жидким шлаком происходят примерно те же процессы, что и в пуд-

линговой печи, но с очень большой скоростью. Очищенный от примесей металл застывает и в виде крицы опускается на дно шлаковни. Застывшую под слоем шлака крицу извлекают из шлаковен и подают сначала под пресс, а затем на блюминг для вторичного обжатия. Масса извлекаемых из шлаковен криц до 2,5 т. Выход металла в виде криц составляет 90—91 % от массы металлической шихты, заданной в конвертер. Расход топлива очень мал: в мартеновских печах на формирование шлака расход топлива составляет 2,5—4,5 % от массы металла, а в нагревательных печах перед прокаткой 8 %. По качеству металл не уступает пудлинговому, но стоимость его значительно ниже и приближается к стоимости литой стали.

Свойства сварочного железа обусловлены способом его получения. Этот металл получается в процессе окисления примесей чугуна и выпадения образовавшихся частиц тугоплавкого чистого металла из раствора («вымораживания»). Растворимость газов в твердом металле значительно ниже, чем в жидком, поэтому при выпадении из раствора зерен металла газы, растворимые в нем, почти полностью удаляются. Кроме того, шлаковые включения, которые в значительном количестве остаются в кричном металле, представляют собой крупные включения, расположенные между кристаллами чистого металла, в отличие от микроскопических включений, встречающихся в больших количествах в литой стали, выплавляемой современными способами, имеющих часто остроугольную форму и являющихся концентраторами напряжений. Коагулированные шлаковые включения, пронизывающие металл, несколько снижают его механические характеристики (например, сопротивление разрыву), но одновременно эти включения препятствуют распространению процесса коррозии, развитию внутренних трещин в металле, благодаря чему повышается сопротивление металла ударной нагрузке и усталости, способствуют гашению вибраций, развивающихся в металле различных конструкций, подвергающихся ударным воздействиям, и т. п. Определенное значение имеет и многократная обработка давлением полученного из кричного металла продукта (обычно листового проката). Кричный металл хорошо сваривается, в нем мало таких вредных примесей, как сера (благодаря чистоте шихтовых материалов) и фосфор (в результате интенсивного окисления фосфора по ходу процесса). Благодаря этим особым свойствам сварочного железа оно продолжало пользоваться определенным спросом. Из сварочного железа изготавливали полосы для сварных труб, листы для строительства подводных частей мостов и портовых сооружений, стяжные болты, цилиндры паровых машин, изделия для свайных и кессонных работ, цепи ответственного назначения, цельнотянутые трубы и т. п.

Третий этап. Возникновение способа получения жидкой (литой) стали. Наиболее древним из всех существующих способов

получения стали в жидким, расплавленном виде, т. е. так называемой литой стали, является тигельный процесс. Точная дата появления этого способа неизвестна. О булатной стали (от перс. «пулад» — сталь) упоминает еще Аристотель. Изготавливаемое из тигельной булатной стали оружие (очень дорогое) называлось в Индии «вуз», в Иране «хорасан», в Сирии «дамасская сталь». Считают, что секрет технологии тигельной плавки утерян в средние века. Возрождение этого способа в Западной Европе произошло в конце первой половины XVIII в. В 1740 г. Б. Гентсману (Англия) удалось возродить процесс переплава кусков сварочного железа в изготовленных им тиглях и получить литую сталь; добавляя в шихту различное количество чугуна, графита или мягкого железа, он регулировал твердость выплавляемой стали. В России производство высококачественной стали тигельным процессом было развито на Златоустовском, Обуховском, Путиловском и других заводах. Знаменитый русский металлург П. П. Аносов, работавший на Златоустовском заводе в течение 30 лет (1817—1847 гг.), предложил методы тигельной выплавки и последующей обработки булатов (сталей, сочетающих высокую упругость с высокой твердостью).

Выплавка стали в тиглях производится следующим образом: в тигли вместимостью обычно 25—35 кг загружают металлическую шихту, по составу близкую к стали, которую необходимо получить. Шихтовые материалы должны содержать минимальное количество вредных примесей, так как сера и фосфор при тигельном процессе практически не удаляются. Закрытые крышками тигли помещают в горны или пламенные регенеративные печи (передача тепла металлу осуществляется через стенки тигля). После расплавления шихты при участии кислорода оксидов железа, имеющихся в шихтовых материалах, идут реакции окисления углерода, марганца, кремния, а также процессы шлакообразования. Шлаки тигельного процесса имеют кислый характер и основными их составляющими являются силикаты железа и марганца. Шлак формируется из продуктов реакций окисления, всплывающих в форме неметаллических включений, случайно попавших вместе с шихтой в тигель загрязнений, а также шлакообразующего материала тигля. При окислении содержащегося в металле углерода с образованием газообразного монооксида углерода создается эффект кипения. При повышении температуры углерод, имеющийся в шихте (а также входящий в состав материала тигля), начинает восстанавливать марганец, железо из шлака в металл. В результате развития процессов восстановления тигельные шлаки характеризуются чрезвычайно низкой концентрацией оксидов железа. Тигельная сталь характеризуется очень высокими механическими свойствами как вдоль, так и поперек направления прокатки или ковки. Отсутствие окислительной атмосферы и раскисляющее действие материала тигля, а также сравнительно невысокие температуры процесса, не позволяющие

перегреть металл, дают возможность получать плотную сталь с ничтожным количеством неметаллических включений и низким содержанием газов. Однако тигельный процесс также имеет ряд существенных недостатков, к ним относятся низкая производительность труда, высокие требования к чистоте исходных материалов, малая стойкость тиглей (до трех плавок), высокий расход топлива и др. В СССР тигельный процесс уже не используется.

Четвертый этап. Возникновение относительно простых и дешевых способов массового производства литого металла. Простой и дешевый способ получения литой стали в больших количествах путем продувки жидкого чугуна воздухом был предложен в 1855 г. английским механиком Генри Бессемером. Продувку чугуна проводили в специальном агрегате — конвертере с кислой футеровкой. Способ получил название конвертерного (бессемеровского).

В 1878—1879 гг. Томасом (Англия) был разработан вариант конвертерного процесса, при котором футеровку конвертера выполняли из доломита (материала, обладающего основными свойствами). Этот процесс получил название томасовского или основного конвертерного. В 1865 г. во Франции Эмиль и Пьер Мартены успешно осуществили выплавку стали из чугуна и железного лома в регенеративных пламенных печах. Получение в этих печах высокой температуры, достаточной для расплавления стали, стало возможным благодаря подаче в печь подогретых газа и воздуха. Принцип использования тепла отходящих газов для подогрева топлива и воздуха в так называемых регенераторах был разработан Сименсом, поэтому в ряде стран процесс называют сименс-мартеновским. Во Франции и в России он получил распространение под названием мартеновского.

Конвертерный и мартеновский способы явились базой, обеспечивающей бурный рост индустриальной мощи промышленно развитых стран. Менее чем за 100 лет мировое производство стали возросло более чем в тысячу раз (с 330 тыс. т в 1868 г. до 346 млн. т в 1960 г.).

Пятый этап. Развитие электрометаллургии стали. Во второй половине XIX в. появился ряд предложений по использованию для плавки стали электрической энергии. В конце XIX—начале XX вв. были созданы и начали работать электропечи различных конструкций. Особенно бурными темпами электросталеплавильное производство развивается в последние десятилетия. Появились дуговые сталеплавильные печи вместимостью 200—350 т. Доведение удельной мощности трансформаторов до 700—800 кВ·А/т позволяет расплавлять такую массу металла за 1,5—2 ч. Развитие электрометаллургии стимулируется также возможностью переплава больших количеств такой дешевой шихты, как металлический лом. К настоящему времени уже большое число промышленно развитых стран выплавляют в электродуговых пе-

чах более 20—30 % всей стали. Высокопроизводительные дуговые электросталеплавильные печи часто устанавливают на смену старых, отслуживших свой срок мартеновских печей.

Шестой этап. Интенсификация сталеплавильного процесса кислородом. Замена воздуха, используемого в сталеплавильных агрегатах для сжигания топлива или окисления примесей чугуна, чистым кислородом существенно изменяет тепловой баланс процессов (исключаются потери тепла вследствие нагрева балластного азота, поступающего вместе с кислородом воздуха), а также облегчает решение проблемы повышения качества металла. Однако высокая стоимость кислорода длительное время препятствовала осуществлению этой замены. Лишь в послевоенные годы появившиеся относительно дешевые способы получения кислорода позволили начать в широких масштабах разработку соответствующей технологии. Одной из первых стран, где были развернуты эти работы, был СССР. Исследования проводили во второй половине 40-х годов под общим руководством акад. И. П. Бардина по интенсификации как конвертерного (работу проводили в ЦНИИЧМ под руководством проф. В. В. Кондакова), так и мартеновского (работу проводили в МИСиС под руководством проф. К. Г. Трубина) процессов. Первые опыты подтвердили теоретические расчеты, однако потребовалось несколько лет, прежде чем были отработаны оптимальные приемы работы и конструкции агрегатов, фирм, горелок и т. п. К концу 50-х годов использование кислорода в сталеплавильном производстве стало обычной практикой, которая оказала существенное влияние на масштабы выплавки стали в мире. В результате только за 10 лет (с 1960 по 1970 г.) мировое производство стали возросло с 346 до 603 млн. т. Основная масса стали, производимой в настоящее время в мире, выплавляется в агрегатах, где роль окислителя выполняет технически чистый кислород.

Седьмой этап. Появление и распространение переплавных процессов. На процессы удаления из стали вредных примесей влияют такие факторы, как изменение давления, увеличение поверхностей контакта взаимодействующих фаз, ускорение процесса охлаждения металла, использование плазменной и электронно-лучевой технологий и др. В результате появились и получили за последние годы значительное распространение такие способы переплава стали, как вакуумный индукционный (ВИП), вакуумный дуговой (ВДГ), электрошлаковый (ЭШП), электронно-лучевой, плазменный и др. Поскольку в этих процессах осуществляется переплав стали, предварительно выплавленной в «обычном» агрегате (конвертерах, мартеновской печи, электродуговой печи), такие процессы называют переплавными. Эти способы сравнительно дорогостоящие и малопроизводительные, но обеспечивают получение металла очень высокого качества с особыми свойствами. Ежегодно сотни тысяч тонн слитков стали переплавляют (иногда дважды и даже трижды) для более полного рафини-

рования металла от нежелательных примесей и получения стали с заданными свойствами.

Восьмой этап. Появление и развитие внепечной, вторичной или ковшовой металлургии. Многие технологические операции, проводимые для уменьшения содержания вредных примесей в металле и повышения его качества, можно перенести из плавильного агрегата в ковш (или иной агрегат, заменяющий ковш), специально оборудованный устройствами для соответствующей обработки жидкого металла. Производительность плавильного агрегата при этом возрастает, одновременно обеспечивается повышение качества стали. Для удаления из металла вредных примесей, усреднения состава и регулирования температуры металла в ковше подвергают вакуумированию, продувают инертными газами, обрабатывают жидкими или порошкообразными смесями или специальной лигатурой, подвергают электромагнитному перемешиванию и т. п. Поскольку эти операции в некоторых случаях продолжительны, а металл постепенно охлаждается, были созданы устройства для подогрева металла в процессе его обработки, т. е. ковш превратился в самостоятельный иногда довольно сложный агрегат. Эти методы получили название ковшовой (или вторичной) металлургии, внепечной обработки или внепечного рафинирования. Помимо повышения качества, внепечная обработка обеспечивает стабильность (от плавки к плавке) свойств металла данной марки, что очень важно потребителям; в результате она за очень короткий срок (в течение 70-х годов XX в.) получила повсеместное распространение. В настоящее время сотни миллионов тонн выплавляемой в мире стали подвергают той или иной внепечной обработке. Мероприятия, проводимые для повышения степени чистоты стали (главным образом, в результате внепечной обработки) и выхода годного (главным образом, в результате перехода на непрерывную разливку), вот уже в течение десяти последних лет обеспечивают развитие машиностроения без увеличения количества выплавляемой стали.

Приведенная выше схема исторического развития сталеплавильного производства условна. Появление тех или иных новых способов производства стали и методов, обеспечивающих повышение ее качества, происходит во времени и многие способы (и старые, и новые) существуют одновременно. Масштабы производства металлов в мире в последние годы изменяются незначительно (~ 760 млн. т/год). Из общего количества выплавка стали составляет ~ 715 млн. т; алюминия 19—20; меди 7—7,5; цинка ~ 6 ; свинца ~ 4 млн. т. Сталь является и на обозримое будущее остается основным конструкционным материалом, используемым в технике. Изменяется лишь (непрерывно возрастает) эффективность использования стали. Более $\frac{3}{4}$ выплавляемой в мире стали приходится на долю сравнительно небольшой группы стран (табл. 1.1). В настоящее время наиболее крупными производителями стали в мире (данные за 1986 г.) являются: СССР (160,5 млн.т);

Таблица 1.1. Выплавка стали в 1980—1986 гг. в странах мира, производящих более 1 млн. т стали в год

Страна	Год						
	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986
СССР	147 931	148 517	147 153	152 511	154200	154500	160500
НРБ	2 567	2 484	2 588	2 825	2868	2880	2825
ЧССР	14 925	15 270	14 992	15 024	14831	14955	15125
ГДР	7 308	7 487	7 168	7 219	7573	7840	7925
ВНР	3 767	3 645	3 702	3 617	3751	3620	3725
ПНР	19 485	15 719	14 794	16 236	16533	15800	17200
СРР	13 175	13 025	13 055	12 593	14437	13790	14300
КНР	37 121	35 604	37 160	40 020	43380	46700	51900
КНДР	5 800	5 500	5 600	6 100	6500	6400	9000
СФРЮ	3 634	3 977	3 840	4 134	4286	4470	4718
Бельгия	12 422	12 377	9 992	10 154	11300	10683	9722
Франция	23 176	21 258	18 402	17 582	19000	18815	17903
ФРГ	43 838	41 610	35 880	35 729	39389	40497	37136
Италия	26 501	24 777	24 009	21 811	24062	23872	22868
Люксембург	4 618	3 790	3 510	3 294	3987	3945	3707
Нидерланды	5 272	5 472	4 354	4 477	5739	5517	5283
Великобритания	11 277	15 573	13 704	14 988	16121	15722	14811
Австрия	4 623	4 656	4 258	4 411	4670	4660	4292
Финляндия	2 508	2 428	2 414	2 416	2639	2518	2586
Испания	12 643	12 896	13 178	13 009	13497	13233	11977
Швеция	4 237	3 770	3 900	4 210	4705	4813	4710
Турция	2 538	2 425	3 183	3 834	4330	4990	5976
Канада	15 901	14 811	11 871	12 832	14699	14652	14081
США	101 456	109 614	67 656	76 762	83941	79240	73750
Япония	111 395	101 676	99 548	97 179	105588	105781	98275
Австралия	7 589	7 635	6 371	5 676	6302	6407	6674
ЮАР	9 067	9 005	8 280	7 180	7732	8507	9055
Аргентина	2 687	2 526	2 913	2 942	2647	2940	3243
Бразилия	15 309	13 226	12 995	14 671	18385	20454	21234
Мексика	7 158	7 605	7 056	6 917	7482	7261	7168
Венесуэла	1 975	2 030	2 278	2 320	2770	3055	3456
Иран	1 200	1 200	1 200	1 200	1200	1200	1200
Индия	9 514	10 780	10 997	10 237	10549	11140	11872
Индонезия	360	500	500	800	1000	1200	1500
Южная Корея	8 558	10 753	11 758	11 915	13034	13539	14555
Тайвань	3 417	3 157	4 152	5 031	5008	5088	5545
Общее количество в мире	716 204	707 579	645 168	663 681	710071	719461	714489

Япония (98,3); США (73,8); КНР (51,9); ФРГ (37,1); Италия (22,9); Бразилия (21,2); Франция (17,9); ПНР (17,4); ЧССР (15,3); Великобритания (14,8); Южная Корея (14,6); Канада (14,1); СРР (13,8); Испания (12,0); Индия (11,9).

Основными способами производства стали в настоящее время являются конвертерный, электросталеплавильный и маркеновский. В зависимости от исторических и других условий соотношение между количеством стали, выплавляемой различными способами в странах мира, различно. В ряде промышленно развитых стран (Япония, ФРГ и др.) маркеновский процесс уже не

применяют, а соотношение количества стали, выплавляемой в конвертерах и электропечах, близко к 70 : 30. «Основными направлениями экономического и социального развития СССР на 1986—1990 годы и на период до 2000 года» предусмотрено ускорить техническое перевооружение отрасли, при этом предусмотрено увеличить выплавку конвертерной стали и электростали в 1,3—1,4 раза, разливку стали непрерывным способом не менее чем в два раза и выпуск металлических порошков более чем в три раза. Количество стали, выплавляемой в конвертерах и в крупных электропечах, непрерывно возрастает, соответственно доля стали, выплавляемой в мартеновских печах, постепенно уменьшается. Трудно предвидеть, останутся ли на ближайший обозримый отрезок времени эти способы основными или будут заменены новыми способами, например получением стали непосредственно из руды.

По распространенной в настоящее время схеме металлургического производства получение стали осуществляется в две стадии: 1) восстановление в доменных печах железа из руды; 2) окисление в сталеплавильных агрегатах углерода, кремния, марганца, фосфора, удаление серы, т. е. получение из чугуна стали заданного состава. Идея создания процесса получения железа непосредственно из руды, но более совершенного, чем сырдутный, привлекает внимание металлургов. Еще в 1899 г. в докладе «О прямом получении литого железа и стали в доменной печи» известный русский металлург Д. К. Чернов указывал, что в определенной зоне доменной печи образуется железная губка, и предлагал, несколько изменив процесс и конструкцию печи, сохранить железную губку от перехода ее в чугун, т. е. от насыщения кремнием, углеродом, марганцем, фосфором, и получать продукт, пригодный для дальнейшего переплава в мартеновских печах. За последние 50 лет разработаны различные методы получения губчатого железа в шахтных печах, в ретортах, в реакторах кипящего слоя. В настоящее время имеется ряд технологических решений процесса прямого получения железа из руд, которые прошли достаточно широкое промышленное опробование. Получаемый этими способами продукт называют по-разному: продуктом прямого восстановления, металлизованным продуктом, губчатым железом и др. Процесс получения этого продукта называют процессом восстановления или процессом металлизации (при этом под степенью металлизации понимают обычно процент восстановления железа, содержащегося в сырье). Разработанные современные агрегаты для восстановления железа существенно отличаются от древних примитивных сырдутных горнов.

Из многих предложенных конструкций агрегатов для металлизации железорудных материалов наибольшее распространение получили шахтные печи. Шахтные печи и их работа в противотоке позволяют достигать высокой производительности печей при хорошем использовании газа. Одним из распространенных спо-

солов металлизации железорудных материалов (в виде окатышей) является процесс «Мидрекс» (рис. 1.3). В процессе предусмотрено использование отходящих газов (в состав которых входит CO_2) для конверсии природного газа (состоящего в основном из CH_4) по реакции $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$. Конвертированный газ, содержащий 35 % CO и 65 % H_2 , при температуре $\sim 1000^\circ\text{C}$ подают в печь. Получаемые металлизованные окатыши содержат $\sim 95\%$ Fe и $\sim 1\%$ С. Охлажденные окатыши хранятся в инерт-

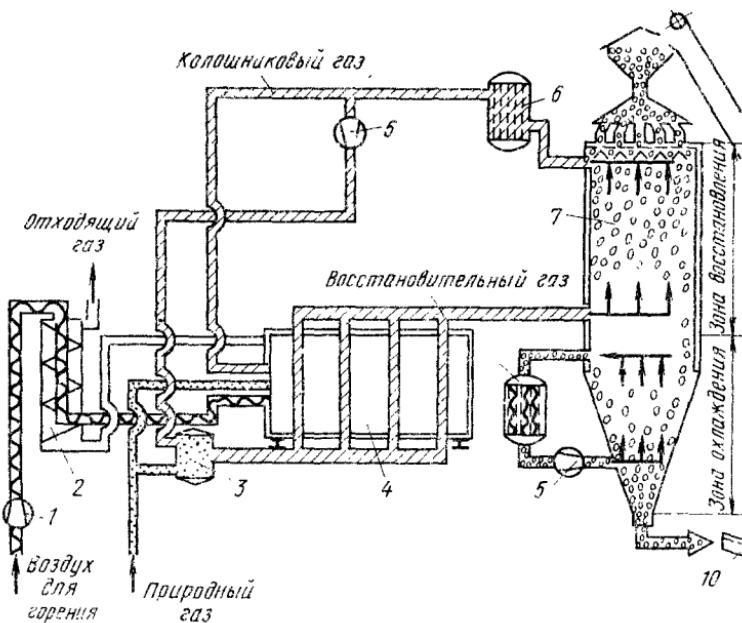


Рис. 1.3. Принципиальная схема процесса «Мидрекс» для получения губчатого железа в шахтной печи:
 1 — воздуходувка; 2 — теплообменник; 3 — смеситель газов; 4 — конверсионная установка; 5 — компрессор; 6 — скруббер для колошникового газа; 7 — шахтная печь; 8 — скруббер; 9 — вибрационный грохот; 10 — брикетный пресс

ной атмосфере. Процесс «Мидрекс» использован в СССР на ОЭМК. Расход природного газа на процесс составляет $\sim 400 \text{ м}^3$ на 1 т губчатого железа. Высокая стоимость достаточно сложного оборудования и значительный расход топлива-восстановителя (в данном случае природного газа) определяют высокую стоимость продукта. В настоящее время ведут активные поиски упрощения и удешевления конструкции агрегатов, снижения расхода топлива, возможности замены сравнительно дорогого газа дешевым углем, использования для восстановления не дорогих окатышей, получаемых из обогащенных руд, а дешевой бедной необогащенной руды.

Перспективной является также возможность использования для процесса прямого восстановления атомной энергии (например, получение водорода с использованием дешевой энергии из

воды, подогрев его до температуры ~ 1000 °С и восстановление им распыленной железной руды или получение непосредственно из какого-либо распространенного углеводорода нагретого восстановительного газа и использование его затем для прямого восстановления железа). Пока $\sim 2\%$ выплавляемой в мире стали производится с использованием материалов, полученных на установках прямого восстановления. При решении вопроса о том, как долго основное количество стали будет выплавляться традиционными методами, следует учитывать перспективы создания сталеплавильных агрегатов нового типа, в том числе сталеплавильных агрегатов непрерывного действия (непрерывный сталеплавильный процесс). В настоящее время высокомощные агрегаты известных конструкций (доменные печи вместимостью 4—5 тыс. м³, конвертеры вместимостью 300—350 т, дуговые электропечи вместимостью 200—300 т) имеют настолько высокую производительность, что другие агрегаты и способы сталеплавильного процесса пока не могут с ними конкурировать.

§ 3. Производство стали в СССР

Черная металлургия в России достигла расцвета во второй половине XVIII в., когда Россия занимала первое место по производству черных металлов. Русское кровельное железо экспортировалось за границу и считалось лучшим в мире. К первой половине XIX в. относится деятельность П. П. Аносова. Помимо своих выдающихся открытий в области изучения свойств стали, П. П. Аносов был по существу первым металлургом, которому удалось получить булатную сталь и описать этот процесс в литературе.

Однако общая промышленная отсталость России отразилась также и на металлургии. В 1913 г., перед первой мировой войной, по количеству выплавляемой стали Россия стояла на пятом месте в мире. В это время в России выплавлялось $\sim 4,3$ млн. т стали в год. После разрухи, вызванной интервенцией и гражданской войной, на территории СССР выплавлялось <200 тыс. т стали. В период восстановления народного хозяйства и за годы пятилеток в результате героического труда советского народа производство стали увеличилось более чем в четыре раза по сравнению с дореволюционным. Такое значительное увеличение производства стало возможным в результате строительства ряда новых крупных металлургических комбинатов: Магнитогорского, Кузнецкого, Нижнетагильского и др., а также коренной реконструкции старых заводов.

Во время Великой Отечественной войны 1941—1945 гг. в результате оккупации врагом значительной территории страны производство стали уменьшилось вдвое, объем производства черных металлов в стране снизился до уровня 1933 г. Благодаря исключительному мужеству, самоотверженности, высокой орга-

низованности и сознательности советским металлургам уже в марте 1942 г. удалось приостановить снижение выпуска черных металлов. За годы войны на Востоке страны было построено 10 доменных, 29 мартеновских и 16 электродуговых печей, сталеплавильщики Урала освоили выплавку высоколегированной, в том числе броневой, стали в 185-т мартеновских печах, мартеновцы Кузнецка и Магнитки впервые в мировой практике сумели удвоить вместимость действующих мартеновских печей. Начиная с весны 1942 г. производство стали в стране неуклонно возрастило и в 1945 г. было выплавлено уже более 12 млн. т. Огромная работа была проведена по восстановлению разрушенных врагом металлургических заводов, расположенных в центральных районах РСФСР и на Украине. В результате выполнения плана четвертой пятилетки (первой послевоенной) выплавка стали в стране превзошла довоенный уровень в полтора раза. К концу пятой пятилетки (в 1955 г.) в СССР было выплавлено уже более 45 млн. т стали. Такой значительный рост производства стали после войны был достигнут в основном не за счет строительства новых заводов, а за счет увеличения производственных мощностей на действующих предприятиях, увеличения вместимости печей и в первую очередь совершенствования технологии и организации работ. Так, например, за годы пятой пятилетки производство стали на Кузнецком металлургическом комбинате (КМК) увеличилось почти на $\frac{1}{3}$, причем не было введено в строй ни одной новой печи. Съем стали с 1 м² пода мартеновских печей в среднем по СССР увеличился с 3,75 в 1945 г. до 6,96 т в 1957 г. В 1967 г. — году празднования 50-летия Великого Октября — черная металлургия СССР достигла знаменательного рубежа: выплавка стали превысила 100 млн. т. Таким образом, за 10 лет, с 1957 по 1967 г., металлурги СССР сумели удвоить производство стали. В 1971 г. СССР по выплавке стали вышел на первое место в мире.

На душу населения в странах с развитой промышленностью производится 400—600 кг и более стали в год. В СССР на душу населения в настоящее время выплавляется около 600 кг стали в год.

Громадное значение для роста выплавки стали в СССР и улучшения ее качества имеют научно-исследовательские работы, выполненные в послевоенные годы под руководством ведущих советских металлургов И. П. Бардина, К. Г. Трубина, А. М. Самирина, В. И. Явойского и других, по теории плавки и разливки стали, внедрению в производство стали кислорода, непрерывной разливки стали и т. п. Особое значение имеют работы, связанные с повышением качества выплавляемой стали. Металлурги страны совместно с машиностроителями непрерывно и успешно решают проблему повышения эффективности использования выплавляемой стали (повышение качества металла, рост доли листового металла и замена громоздких отливок сварными конструкциями, прокат с минусовыми допусками и т. д.). Так, объем всей про-

мышленной продукции увеличился с 1960 по 1975 г. в 3,3 раза, машиностроительной и металлообрабатывающей промышленности — в 5,2 раза, в то время как производство металлургической продукции увеличилось всего в 2,5 раза. Однако поле деятельности в этой области беспрецедентно, особенно учитывая огромные масштабы производства стали в СССР. Поясним это расчетом. Можно приблизенно принять, что около 150 млн. т выплавляемой в СССР ежегодно стали разливается в слитки и поступает затем в прокатные цехи. Расходный коэффициент от слитка к прокату близок к 1,33, т. е. из 150 млн. т стали получается $150 : 1,33 = 113$ млн. т проката. Расходный коэффициент в машиностроении в среднем близок к 0,8 (в общем машиностроении 0,82; в подшипниковой промышленности 0,55; в транспортном машиностроении 0,86; в строительстве 0,95 и т. д.); ~20 % годового проката уходит в стружку, обрезь, выдавки, концы, облой и т. п. В результате масса готовых изделий составит $113 \cdot 0,8 = 90,4$ млн. т. Из-за отсутствия уверенности в качестве и надежности получающегося металла и его однородности конструкторы предусматривают определенный запас прочности от расчетного ($\geq 50\%$ и более).

Таким образом, полноценную, полезную службу несут $90,4 \times 0,50 = 45,2$ млн. т (из 150 млн. т). Задача заключается в том, чтобы путем повышения качества стали, ее однородности, отсутствия дефектов и т. д. снизить расходный коэффициент от слитка к прокату и гарантировать конструкторам и технологам высокое качество, надежность и однородность металла. Решениями XXVII съезда КПСС предусмотрено в 1990 г. выпуск готового проката в черной металлургии довести до 116—119 млн. т, без роста производства чугуна и при существенном снижении расхода кокса улучшить структуру металлопродукции, обеспечить производство не менее 50 млн. т листового проката, 20—21 млн. т проката из низколегированной стали и 15—16 млн. т с упрочняющей обработкой.

§ 4. Классификация стали. Стандарты

Классификация стали

Единой мировой системы классификации стали нет. В ряде стран (а также в ряде крупных фирм) имеются свои системы классификации.

Полученные тем или иным способом стали разнообразны по своим свойствам. В технической литературе их обычно классифицируют по следующим признакам:

1. По назначению. По этому признаку можно выделить следующие основные группы сталей: топочную и котельную, для железнодорожного транспорта (рельсовую, сталь для бандажей железнодорожных колес и т. п.), конструкционную (для изготовления различных металлоконструкций при строительстве зда-

ий, мостов, для изготовления различных машин и т. п.), подшипниковую, инструментальную (для различных инструментов, резцов, валков прокатных станов, деталей кузнечно-штамповочного оборудования и т. п.), рессорно-пружинную, трансформаторную, орудийную, трубную и др.

2. *По качеству.* Стали обычно делят на следующие группы: обыкновенного качества, качественная и высококачественная. Различия между этими группами заключаются в допускаемом содержании вредных примесей (в первую очередь серы и фосфора), а также в особых требованиях по содержанию неметаллических включений, газов и примесей цветных металлов. Акад. Н. Т. Гудцов предложил классифицировать примеси, содержащиеся в стали, на следующие четыре группы: 1) постоянные или обыкновенные примеси (Mn , Si , S , P), содержащиеся в тех или иных количествах в любой стали; содержание этих примесей регламентируется стандартами; 2) скрытые примеси (O , H , N), присутствующие в стали в очень малых количествах; методы определения их содержания сложны, поэтому содержание этих элементов в обычных технических условиях не указывается; 3) случайные примеси, т. е. примеси, попавшие в сталь из шихтовых материалов или случайно; 4) легирующие элементы, специально вводимые в сталь в определенных количествах для изменения ее строения и свойств. Примеси первых трех групп содержатся в любой стали. Массовое содержание их оценивается обычно в процентах. С точки зрения общего представления о чистоте стали наглядно также пользоваться атомными или миллионными долями (в технической литературе обозначается часто латинскими буквами ppm) *. В стали обычного качества на 1 млн. атомов железа 1500—2000 атомов примесей; современные методы обработки жидкого металла и рафинирующие переплавы позволяют снизить количество примесей до 500—1000 атомов на 1 млн. атомов железа.

3. *По составу.* Различают стали углеродистые, хромистые, хромо никелевые, марганцовистые и т. п.

4. *По характеру застывания стали в изложницах.* Различают стали: спокойные, кипящие и полуспокойные. Поведение металла при кристаллизации в изложницах зависит от степени его раскисленности: чем полнее раскислена сталь, тем спокойнее кристаллизуется слиток.

5. *По способу производства.* Сталь классифицируют: 1) по типу агрегата (конвертерная, марганцовская, электросталь, сталь электрошлакового переплава и т. д.); 2) по технологии (основная и кислая марганцовская, основная и кислая электросталь, обработанная вакуумом, синтетическими шлаками, продувкой инертными газами и т. п.); 3) по состоянию — в твердом состоянии (губчатое железо — продукт прямого восстановления), в электролитическом (продукт электролиза железосодержащих мате-

* ppm —(part per million англ.) — часть на миллион.

риалов), в порошкообразном (продукт процессов распыления на мельчайшие капли жидкой стали), в тестообразном (продукт сырого тутого, кричного, пудлингового железа, продукт процесса Байерс—Астон), в жидким, литом (продукт конвертерного, марлевского и т. п. процессов).

Стандарты СССР

Стандартизация * в СССР тесно связана с системой планирования и управления народным хозяйством и является одним из элементов государственной технической политики. Сложившаяся в СССР Государственная система стандартизации объединяет работы по стандартизации на всех уровнях управления народным хозяйством и представляет собой комплекс взаимосвязанных правил и положений, в которых содержатся основные задачи стандартизации, порядок разработки, внедрения и обращения нормативно-технических документов, порядок государственного надзора и контроля и т. п. Основным нормативно-техническим документом в этой системе является стандарт, устанавливающий комплекс норм, правил, требований к объекту стандартизации. Имеется ряд категорий стандартов: государственные стандарты (ГОСТы), утверждаемые Госстандартом СССР (за исключением стандартов, утверждаемых Советом Министров СССР, Госстроем СССР и Минздравом СССР) и действующие на всей территории СССР; отраслевые стандарты (ОСТы), утверждаемые министерством (например, Минметом СССР) и обязательные для всех предприятий отрасли; стандарты союзных республик (РСТ); стандарты предприятий (СТП). В странах СЭВ действуют стандарты СЭВ (СТ СЭВ). Наряду со стандартами в СССР действуют технические условия (ТУ) на конкретные виды продукции (например, на конкретные марки стали). В ТУ указаны требования (комплекс требований) к продукции, правила приема и поставки, методы контроля, условия эксплуатации, транспортировки и хранения. ТУ составляют в соответствии с ГОСТом, утверждают и регистрируют органами Госстандарта СССР.

Отраслевой стандарт. Металлурги СССР при классификации стали используют отраслевой стандарт ОСТ 14-1-142—84**, введенный в действие приказом Минчермета СССР от 28.05.84 № 564 с 01.01.85. В соответствии с этим документом вводится ряд стандартизованных терминов, из них наиболее часто используют следующие:

Нелегированная углеродистая сталь (сталь, не содержащая легирующих элементов, при этом содержание в стали кремния, как правило, не должно превышать 0,40; марганца 0,80; хрома 0,30; никеля 0,30; меди 0,30 %).

* От англ. *standard* — норма, образец, мерило.

** Последние две цифры в ОСТ и ГОСТ обозначают год издания соответствующего документа.

Низкоуглеродистая сталь (сталь с содержанием углерода до 0,25 %).

Среднеуглеродистая сталь (сталь с содержанием углерода 0,25—0,60 %).

Высокоуглеродистая сталь (сталь с содержанием углерода >0,60 %).

Легированная сталь (сталь, содержащая один или несколько легирующих элементов, вводимых для придания продукции из стали определенных физико-механических свойств и ограниченных нижним и верхним пределами).

Низколегированная сталь [сталь, легированная одним элементом при содержании его $\leq 2\%$ (по верхнему пределу) или несколькими элементами при суммарном их содержании 3,5 % (по верхнему пределу)].

Среднелегированная сталь [сталь, легированная одним элементом при содержании его $\leq 8\%$ (по верхнему пределу) или несколькими элементами при суммарном их содержании, как правило, не более 12 % (по верхнему пределу)].

Высоколегированная сталь [сталь с суммарным содержанием легирующих элементов $\geq 10\%$ (по верхнему пределу) при содержании одного из элементов $\geq 8\%$ (по нижнему пределу), при содержании железа $>45\%$].

Сплав (высоколегированная сталь, содержащая железа, как правило $<45\%$) и др.

Всего таких стандартизованных терминов введено 57.

По химическому составу стали ОСТ делит на два класса: 1) сталь нелегированная (углеродистая); 2) сталь легированная. В свою очередь классы делят на подклассы: 1) сталь низкоуглеродистая; 2) сталь среднеуглеродистая; 3) сталь высокоуглеродистая или 1) сталь низколегированная; 2) сталь среднелегированная; 3) сталь высоколегированная; 4) сплавы. Подклассы делят на группы, например сплавы: 1) безникелевые; 2) на железоникелевой основе; 3) на никелевой основе; 4) на других основах.

По основным свойствам и (или) области применения стали делят на классы: 1) конструкционные; 2) инструментальные; 3) со специальными физическими свойствами; 4) прецизионные; 5) для сварочных и наплавочных материалов. В свою очередь классы делят на подклассы, а подклассы на группы. Пример наименования подклассов класса «конструкционные стали»: 1) сталь обыкновенного качества общего назначения; 2) конструкционная для транспорта; 3) конструкционная низколегированная; 4) конструкционная качественная. Пример групп подкласса сталей конструкционных качественных: 1) сталь конструкционная без назначения; 2) рессорно-пружинная; 3) конструкционная сталь повышенной и высокой обрабатываемости *; 4) сталь

* Ранее для обозначения таких сталей часто использовали термин «автоматная» сталь. После выхода упомянутого ОСТа использование термина «автоматная» сталь не допускается.

для подшипников (или подшипниковая сталь); 5) сталь теплоустойчивая.

ГОСТ. Для каждой группы марок сталей имеется ГОСТ со сроком действия, установленным постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР. Несоблюдение стандарта преследуется по закону. В зависимости от группы сталей содержание текста ГОСТа изменяется, однако общее построение остается примерно одинаковым. В качестве примера рассмотрим содержание ГОСТ 1050—74 «Сталь углеродистая, качественная конструкционная». ГОСТ включает следующие разделы:

Раздел 1. Классификация. В этом разделе устанавливаются различные виды стали: 1.1) по видам обработки: а) горячекатаная и кованая; б) калиброванная; в) круглая со специальной отделкой поверхности (серебрянка); 1.2) по требованиям к испытанию механических свойств (пять категорий); 1.3) по состоянию материала: а) без термической обработки; б) термически обработанная; в) нагартованная; 1.4) в зависимости от назначения: а) для горячей обработки давлением; б) для холодной механической обработки (обточки, строжки, фрезерования и т. д.); в) для холодного волочения. Назначение стали (подгруппа) указывается в заказе.

Раздел 2. Марки. В данном разделе указывается химический состав всех марок стали, входящих в группу (всего в данной группе около 30 марок).

Раздел 3. Сортамент. В этом разделе перечислены ГОСТы, которым должна соответствовать изготовленная из данной стали металлопродукция (горячекатаная круглая и квадратная, кованая круглая и квадратная, шестигранная, полосовая, калиброванная круглая, квадратная и т. п.).

Раздел 4. Технические требования. Раздел включает: 4.1) указание на то, что данная сталь может изготавливаться в конвертерах, в мартеновских и в электродуговых печах по выбору изготовителя (если это не оговорено в заказе); 4.2) указание на то, что сталь может быть изготовлена как термически обработанной, так и без термической обработки; 4.3) таблица с нормами твердости горячекатаной и кованой стали; 4.4) таблицы с нормами твердости калиброванной стали и стали-серебрянки; 4.5, 4.6, 4.7 и 4.8) требования, предъявляемые к поверхности различных профилей и видов прокатанной и кованой стали; 4.9) требование проводить испытания на осадку в горячем состоянии для стали, предназначенной для высадки, осадки и штамповки; 4.10) требования к испытанию механических свойств; 4.11, 4.12, 4.13, 4.14, 4.15, 4.16) таблицы и указания требуемых свойств при испытаниях на растяжение, ударную вязкость, излом, глубину обезуглероженного слоя; 4.17) указание о праве потребителя требовать изготовления стали с пониженными содержаниями серы, фосфора, хрома, никеля, меди, с нормированным содержанием бора и др.

Раздел 5. Правила приемки. Изложены правила, включающие требования поставлять сталь определенными партиями (из одной плавки, одного размера, одного режима термической обработки), правила проверки качества (количество образцов от плавки, от партии, от каждого прутка и т. п.).

Раздел 6. Методы испытаний. Раздел содержит указания о том, какими ГОСТами руководствоваться при проведении химического анализа, при проведении испытаний механических свойств, на твердость, на осадку, порядок изготовления образцов для испытаний и т. п.

Раздел 7. Маркировка и упаковка. Раздел содержит изложение порядка упаковки, маркировки и оформления документации.

Обозначения. В соответствии с ГОСТ 4543—71 в СССР в обозначении марок стали первые две цифры указывают среднее содержание углерода в сотых долях процента, буквы за цифрами означают: Р — бор, Ю — алюминий, С — кремний, Т — титан, Ф — ванадий, Х — хром, Г — марганец, Н — никель, М — молибден, В — вольфрам.

Цифры, стоящие после букв, указывают примерное содержание легирующего элемента в целых единицах. Отсутствие цифры означает, что в марке содержится до 1,5 % этого легирующего элемента. Буква А в конце наименования марки обозначает «высококачественная сталь». «Особо высококачественная» сталь обозначается буквой Ш через тире в конце наименования марки. Например, качественная 30ХГС, высококачественная 30ХГСА особо высококачественная 30ХГС—Ш, 30ХГСА—Ш. Содержание фосфора, серы, остаточных меди, никеля и хрома в стали всех марок не должно превышать норм, приведенных ниже [% (не более)]:

	P	S	Cu	Ni	Cr
Сталь:					
качественная	0,035	0,035	0,30	0,3	0,3
высококачественная	0,025	0,025	0,30	0,3	0,3
особо высококачественная	0,025	0,015	0,25	0,3	0,3

В процессе производства стали принимают участие как сталеплавильщики (выплавка и разливка стали), так и теплотехники (подогрев под прокатку или ковку), специалисты по обработке металла давлением, термической обработке, испытаниям качества, контролю и пр. Всем им необходимо знать и уметь пользоваться материалами, содержащимися в ГОСТах, ОСТах и ТУ. Это необходимо не только для обеспечения выпуска продукции с требуемым качеством и товарным видом, но и потому, что от знания этих нормативных документов зависит правильное установление цены металлопродукции (соответственно прибыли предприятия и т. д.).

Цены. Система цен, сложившаяся в СССР, включает ряд видов и разновидностей цен: оптовые, закупочные, розничные, постоянные, временные, сезонные, поясные, зональные и др.

Основной продукцией черной металлургии является прокат. Оптовые цены на прокат черных металлов в СССР являются единными по стране; по способу включения транспортных расходов они установлены как цены франко-вагон станция назначения [т. е. в оптовых ценах учтены расходы по доставке металлопродукции на станцию отправления, погрузке ее в вагон (судно), все станционные сборы, провозная плата до станции назначения, плата за работы по перевалке груза с одного вида транспорта на другой].

Оптовые цены на сталь и металлопродукцию определяются с учетом средних * по отрасли и утверждаются Государственным комитетом СССР по ценам (Госкомцен СССР). Действующие в настоящее время оптовые цены введены с 01.01.82. Каждой группе видов металлопродукции соответствует свой прейскурант; каждый прейскурант утверждается постановлением Госкомцена СССР. Цены на различные виды металлопродукции существенно различаются в зависимости от сортамента, марки стали, профиля проката, дополнительных требований к качеству и проч. Так, оптовая цена стали марки 08, выплавленной по ГОСТ 1050—74, за 1 т слитков 102 руб., а за 1 т обжатой заготовки размером квадрат 36—55 мм 124 руб. Эта же сталь в прутках размером 5 мм имеет цену 203 руб/т, а цена легированной стали марки 35ХГСА (по ГОСТ 10702—78) в прутках размером 5 мм составляет 289 руб/т. Оптовые цены, указанные в таблицах прейскуранта, установлены в соответствии с обязательными требованиями стандартов или технических условий.

За выполнение *дополнительных требований* потребителя и за ряд других условий к оптовым ценам применяют *приплаты*. Приплаты применяют за повышенную точность прокатки, за ужесточение требований по кривизне и плоскостности, за состояние концов, за различные виды отделки поверхности, за термическую обработку, за дополнительные требования к химическому составу, за дополнительные требования по механическим и технологическим свойствам, за дополнительные требования по чистоте и однородности металла, за нормирование микроструктуры, за улучшенную упаковку и пр. Приплаты могут быть значительными. Так, сужение пределов по углероду или снижение верхнего предела на 0,05 % позволяет получить приплаты (в зависимости от марки стали) в размере 7—10 %, понижение предела содержания серы и фосфора (каждого элемента) $>0,01\%$ — приплаты на 3—7 %, нормирование суммарного содержания серы и фосфора до 0,02—0,03 % — приплаты от 28 до 30 %, нормирование содержания остаточных элементов: никеля, меди, хрома,

* При разработке оптовых цен на черные металлы учитывалась нормативная себестоимость, т. е. отраслевая себестоимость, из которой исключено влияние особо благоприятных условий (например, природных), а также затрат небольших устаревших предприятий.

титана (каждого элемента) 0,05—0,10 % — от 8 до 10 %, нормирование ударной вязкости в состоянии поставки при температуре —100 °С и ниже — от 9 до 16 %, нормирование волосовин — приплаты 10 %, нормирование неметаллических включений с баллом менее 2,0—20 %, определение содержания газов в стали — приплаты в размере 12—25 руб/т и др.*

Металлург, ведущий плавку или проектирующий усложнение технологического процесса, связанное с повышением качества и позволяющее получать сталь со стандартно низким содержанием вредных примесей и слитков высокого качества, должен учитывать возможности получения установленных приплат. Таким образом, борьба за высокое качество металлопродукции стимулируется политикой цен. Существующий порядок стимулирует также поставку металла потребителям малыми партиями. Так, при объеме заказа <20 т приплата к оптовой цене составляет 3 %, <5 т 8 %, <0,5 т 25 %.

Система ценообразования в СССР непрерывно совершенствуется. С 1 января 1988 г. в соответствии с требованиями Закона СССР о государственном предприятии введено в действие Положение о порядке установления предприятиями договорных оптовых цен на продукцию производственно-технического назначения и услуги производственного характера. В этом Положении зафиксировано право предприятий с целью расширения самостоятельности в хозяйственной деятельности, более полного учета индивидуальных запросов потребителей, стимулирования выпуска высококачественной продукции устанавливать по договоренности с заказчиками договорные оптовые цены на новую и впервые осваиваемую продукцию, на продукцию, изготавливаемую по разовым заказам, на опытные образцы новой продукции и др.

Мировая практика показывает, что интенсивный путь развития металлургии связан прежде всего с повышением качества металлопродукции. В свою очередь это связано с затратами, иногда значительными. Правильное определение цен на металлопродукцию должно стимулировать непрерывное повышение ее качества.

* Например, прейскурант 01—08 оптовых цен на сортовую и фасонную сталь, утвержденный Госкомцен СССР 13.05.80 № 373 и другие прейскуранты.

Глава 2

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИИ СТАЛИ

§ 1. Физико-химические закономерности сталеплавильных процессов

Процессы производства стали представляют собой сложные комплексы физико-химических превращений, происходящих при высоких температурах. Участие в процессах принимают одновременно многие компоненты, находящиеся в различных агрегатных состояниях: в твердом (футеровка плавильных агрегатов, добавочные материалы и т. п.), жидком (металлы, шлак) и газообразном (атмосфера печи, продуваемые через металл воздух или кислород и т. п.).

Непрерывно повышаются требования к качеству металла, к уровню технико-экономических показателей того или иного процесса. Для выполнения этих требований необходимо непрерывно углублять знания в области теории металлургических процессов. Попытки использовать достижения физической химии для понимания и усовершенствования металлургических процессов были сделаны в 20—30-х годах XX в. Пионерами использования законов физической химии в металлургии в нашей стране были В. Е. Грум-Гржимайло, А. А. Байков, М. М. Каинахов. Сейчас невозможно не только развитие и усовершенствование сталеплавильных процессов, но и получение качественной стали без использования для этой цели основных положений физической химии. При изучении металлургии стали следует учитывать также тесную связь металлургии стали с химией, физикой, теплотехникой, металлографией и другими науками. Физико-химические явления могут изучаться как опытным путем, путем непосредственного эксперимента, так и на основе выводов и обобщений теоретического характера и учета научных достижений в смежных областях знаний. Существующие методы контроля позволяют получать информацию о параметрах плавки стали (концентрации взаимодействующих веществ, давлении, температуре и т. д.). Полученная информация дает возможность при использовании законов физической химии определить:

1. Направление протекания процесса, реакции; какие продукты образуются в результате протекания процесса.
2. Конечное состояние системы; пределы, до которых может протекать процесс, состояние системы при окончании процесса.
3. Скорость протекания процесса, ее зависимость от отдельных параметров.

Первые две задачи решаются методами термодинамики, третья — современными методами исследования кинетики процесса. Очень часто основные характеристики процесса (коэффициенты,

параметры и т. п.), используемые при решении практических задач, получают экспериментально в лабораторных условиях. Однако результаты, полученные в лабораторных условиях (маленькие ванны, маленькие слитки и т. п.), не всегда совпадают с результатами, полученными в заводских условиях. Кроме того, в заводских условиях могут одновременно действовать очень много факторов, которые не всегда легко учесть в лабораторных условиях. Для получения возможно более достоверной информации о процессе желательно сочетание, по крайней мере, трех методов: расчетного; экспериментального; опытного.

Основные понятия физической химии, используемые при изучении металлургии стали

Система — группа тел, находящихся во взаимодействии и мысленно или физически отделяемых от окружающей среды, например система металл—шлак, футеровка—металл и т. п. На практике чаще приходится иметь дело со сложной системой, например футеровка — металл—шлак—атмосфера агрегата, футеровка — металл—шлак—атмосфера агрегата—футеровка. Исследовать сложные системы трудно, поэтому для получения достаточно полного представления о процессах, происходящих в таких системах, обычно проводят исследования процессов, идущих в частных системах: металл—шлак, шлак—атмосфера и т. д., а затем пытаются представить полную картину процесса, происходящего в системе в целом. Таким методом не всегда можно достичь цели, так как на практике процессы, протекающие в частных системах, идут одновременно и оказывают непрерывное взаимное влияние. Так, например, при продувке металла кислородом одновременно имеет место контакт газовой фазы и с металлом, и со шлаком, а также непосредственный контакт металла и шлака, шлака и футеровки и т. д. В связи с этим результаты, полученные при исследовании процессов, протекающих в частных системах, распространять на всю систему нужно с большой осторожностью, во многих случаях это сделать вообще невозможно. Это в какой-то мере объясняет то обстоятельство, что, несмотря на обилие экспериментальных и теоретических работ по исследованию отдельных частных систем, многие вопросы, касающиеся объяснения процессов, протекающих в реальных сложных системах, остаются до сих пор не совсем ясными.

Гомогенная система * — система, внутри которой нет поверхностей раздела, отделяющих друг от друга части системы, различные по свойствам.

Гетерогенная система ** — система, внутри которой имеются поверхности раздела.

* Гомо (*homos* греч.) — равный, одинаковый.

** Гетеро (*heteros* греч.) — другой.

Используя понятия «металл», «шлак», «атмосфера» и т. д., часто подразумевают, что эти части системы гомогенны. На самом деле в большинстве случаев это не так. В металле содержатся неметаллические включения и пузыри газов, в шлаке — нерас-творившиеся шлакообразующие, корольки металла, пузыри га-зов, в атмосфере — частички шлака (плавильная пыль), а иногда и металла.

Системы также могут быть однородными и неоднородными. Однородной называется система, в которой все участки объема имеют одинаковые состав (химически однородная) и свойства (физически однородная). В реальных сталеплавильных процес-сах как состав, так и свойства отдельных частей системы обычно очень неоднородны. Если, например, сделать мгновенный услов-ный вертикальный разрез сталеплавильной печи (во время плавки), то можно увидеть, что различны: 1) химический состав подины, химический состав металлической ванны (по глубине), химиче-ский состав шлака (по толщине), состав атмосферы (по высоте), химический состав свода (по толщине кирпича); 2) температура (а соответственно и физические свойства) по толщине пода, глу-бине ванны, толщине шлака, высоте рабочего пространства, тол-щине свода. Даже в конвертере, несмотря на интенсивное пере-мешивание, состав всех частей системы неоднороден.

Фаза — совокупность всех гомогенных частей системы, от-деленных от других частей системы поверхностью раздела и оди-наковых по составу и свойствам. В металлургии имеют дело со следующими фазами: металл, шлак, атмосфера агрегата, дисперс-ная взвесь неметаллических включений в жидком металле и т. д. На практике фазой называют части системы (металл, шлак и т. д.), не учитывая, что в действительности то, что, например, называ-ется металлической фазой, на самом деле представляет систему, состоящую из нескольких фаз: жидкого металла, взвешенных твердых частиц, неметаллических материалов (футеровка, не-металлические включения), всплывающих жидких неметалличе-ских включений, пузырей газа. Из перечисленного видно, на-сколько условно можно использовать термины физической химии.

Параметры состояния — величины, служащие для характе-ристики состояния системы (давление, объем, концентрация, температура и др.).

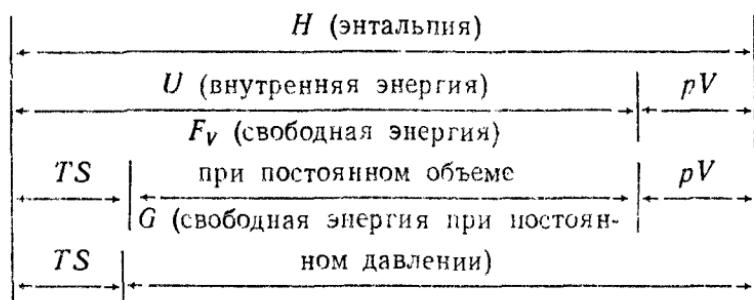
Параметры процесса — величины, характеризующие процесс, т. е. изменение системы, связанное с изменением параметров состояния. Сталеплавильные процессы обычно протекают при значениях давлений, близких к постоянным ($p = \text{const}$), т. е. являются изобарическими, поэтому для термодинамических рас-четов используют величины изменения изобарно-изотермического потенциала ΔG , энталпии * ΔH , теплового эффекта Q_p [при постоянном давлении $Q_p = -\Delta H$, соотношение между Q_p и теп-

*¹ Энталпия (*enthalpo* греч.) — согреваю.

ловым эффектом при постоянном объеме $Q_V Q_p = Q_V - \Delta (pV)$; если в реакции не принимают участие газообразные вещества, различиями между Q_p и Q_V можно пренебречь]. В настоящее время не существует методов определения абсолютного значения энталпии H . Для проведения термодинамических расчетов усвоились принимать энталпию простых веществ (элементов) при 298 К (25 °C) равной нулю ($H_{298} = 0$). При образовании из элементов каких-либо соединений определяют не абсолютные значения энталпии H , а изменение ΔH .

Энтропии * всех веществ при абсолютном нуле принимают равными нулю; $S_0 = 0$ при $T = 0$.

Соотношение между основными термодинамическими функциями можно проиллюстрировать следующей схемой:



где H — энталпия; S — энтропия; F_V — изохорно-изотермический потенциал или свободная энергия при постоянном объеме; U — величина, характеризующая запас внутренней энергии системы (энергия движения молекул, внутримолекулярного движения атомов, их взаимодействия, энергия движения электронов и т. п.). Она не включает (в отличие от полной энергии системы) кинетическую энергию системы в целом, потенциальную энергию относительно земного притяжения, земного, магнитного и других полей и т. п. Так же как для энталпии, в настоящее время не существует метода определения абсолютного значения U , для термодинамических расчетов достаточно знать изменение ΔU .

Энталпия связана с внутренней энергией следующим соотношением: $H = U + pV$, где V — объем системы.

Произведение TS называют связанной энергией, величины F_V и G свободной энергией.

Кроме названия изобарно-изотермический потенциал, в технической литературе встречаются и другие названия этого же параметра: изобарный потенциал, потенциал Гиббса, свободная энергия при постоянном давлении и просто свободная энергия. Чаще других используют названия «свободная энергия» и «изобарный потенциал». Из курса физической химии известно, что

*¹ Энтропия (*entropia* греч.) — поворот, превращение.

общее уравнение для определения изменения свободной энергии при температуре T

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T.$$

Для проведения практических расчетов и сравнимости получаемых результатов оказалось удобным определять изменения свободной энергии для каждого рассматриваемого процесса (реакции) при стандартных условиях. В качестве стандартных обычно принимают условия, при которых парциальные давления для каждого компонента равны 100 кПа *, активности каждого компонента равны 1, а конденсированные вещества (жидкости и твердые тела) в жидком виде находятся под давлением 100 кПа. Для того чтобы показать, что параметры заданы при стандартных условиях, используют индекс $^\circ$ (ΔG° , ΔS° , ΔH°). Между стандартным изменением свободной энергии и константой равновесия существует непосредственная связь:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p.$$

Это соотношение применимо для любой температуры. В качестве «стандартной» принимают обычно температуру 25 °С, т. е. 298,15 К (обозначают индексом 298).

При стандартных условиях и стандартной температуре параметры процесса обозначают следующим образом: ΔG_{298}° , ΔH_{298}° , ΔS_{298}° .

В большинстве случаев температура металлургических процессов существенно отличается от стандартной, поэтому величины ΔH могут существенно отличаться от величины ΔH_{298}° . Изменение величины ΔH в зависимости от температуры связано с изменением теплоемкости:

$$dH/dT = \Delta C_p; \quad \Delta H_T = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT.$$

Если в пределах исследуемых температур происходит изменение состояния какого-либо компонента (аллотропическое превращение, плавление, испарение — это также обычно указывается в таблицах), то тепловой эффект этого изменения (часто используют понятие теплоты превращения $L_{\text{пр}}$ или $Q_{\text{пр}}$) должен быть учтен в расчетах:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{T_{\text{пр}}} \Delta C_p dT \pm L_{\text{пр}} + \int_{T_{\text{пр}}}^T \Delta C_p dT.$$

Значения величины изменения энтропии ΔS° при изменении температуры также изменяется. Уравнение для расчета значений изменения энтропии при изменении температуры имеет вид

$$\Delta S_T^\circ = \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} dT.$$

* 100 кПа = 1 атм.

Таблица 1.2. Стандартные энергии Гиббса образования некоторых соединений при температурах сталеплавильного производства (1800—2000 К)

Реакция	$\Delta G^\circ = A + BT$, дж	
	A	B
$2\text{Al}_{\text{ж}} + 3/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{T})}$	-1 676 000	320,08
$\text{Ca}_{\text{г}} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CaO}_{\text{T}}$	-186 000	191,21
$\text{C}_{\text{T}} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{\text{T}}$	-119 700	-83,05
$\text{C}_{\text{T}} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{T})}$	-396 400	0,04
$2\text{Ce}_{\text{ж}} + 3/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{Ce}_2\text{O}_{3(\text{T})}$	-1 826 300	336,64
$\text{Ce}_{\text{ж}} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CeO}_{2(\text{T})}$	-1 029 300	214,22
$2\text{Cr}_{\text{T}} + 3/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{T})}$	-1 132 000	256,69
$2\text{Cu}_{\text{ж}} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{Cu}_2\text{O}_{\text{ж}}$	-146 000	60,25
$\text{Cu}_{\text{ж}} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CuO}_{\text{ж}}$	-154 000	88,95
$\text{H}_{2(\text{г})} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{H}_2\text{O}_{\text{T}}$	-251 500	57,91
$\text{Fe}_{\text{ж}} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{FeO}_{\text{T}}$	-282 000	69,41
$\text{Fe}_{\text{ж}} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{FeO}_{\text{ж}}$	-257 300	54,39
$2\text{Fe}_{\text{ж}} + 3/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{T})}$	-834 300	260,20
$2\text{Fe}_{\text{ж}} + 2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{T})$	-1 136 800	324,43
$\text{Mg}_{\text{г}} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{MgO}_{\text{T}}$	-729 300	204,26
$\text{Mn}_{\text{ж}} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{MnO}_{\text{T}}$	-408 000	88,78
$3\text{Mn}_{\text{ж}} + 2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{Mn}_3\text{O}_4$	-1 418 600	372,63
$\text{Mo}_{\text{T}} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{MoO}_{2(\text{T})}$	-437 300	142,97
$2\text{Na}_{\text{г}} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{Na}_2\text{O}_{\text{T}}$	-564 000	266,90
$\text{Ni}_{\text{ж}} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{NiO}_{\text{T}}$	-252 500	94,60
$2\text{P}_{2(\text{г})} + 5\text{O}_{2(\text{г})} = \text{P}_4\text{O}_{10(\text{г})}$	-3 141 000	851,80
$\text{Si}_{\text{ж}} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{SiO}_2$	-945 800	197,36
$2\text{Ti}_{\text{T}} + 3/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{Ti}_2\text{O}_3$	-1 480 000	243,30
$\text{Ti}_{\text{T}} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{TiO}_{2(\text{T})}$	-935 500	176,11
$\text{W}_{\text{T}} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{WO}_{2(\text{T})}$	-564 000	162,84
$\text{W}_{\text{T}} + 3/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{WO}_3(\text{T})$	-810 000	230,12
$2\text{V}_{\text{T}} + 3/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{V}_2\text{O}_{3(\text{T})}$	-1 200 000	225,94
$2\text{V}_{\text{T}} + 5/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{V}_2\text{O}_5(\text{ж})$	-1 450 000	317,27
$\text{Zr}_{\text{T}} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{ZrO}_{2(\text{T})}$	-1 084 000	179,91
$\text{Al}_{\text{ж}} + 1/2\text{S}_{2(\text{г})} = \text{AlS}_{\text{T}}$	109 200	-58,70
$\text{Ca}_{\text{ж}} + 1/2\text{S}_{2(\text{г})} = \text{CaS}_{\text{T}}$	-702 500	193,34
$\text{Fe}_{\text{ж}} + 1/2\text{S}_{2(\text{г})} = \text{FeS}_{\text{ж}}$	-125 300	33,05
$\text{Mg}_{\text{г}} + 1/2\text{S}_{2(\text{г})} = \text{MgS}_{\text{T}}$	-554 600	197,65
$\text{Mn}_{\text{ж}} + 1/2\text{S}_{2(\text{г})} = \text{MnS}_{\text{ж}}$	-264 000	65,98
$1/2\text{S}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{SO}_{2(\text{г})}$	-360 700	72,26

Если в рассматриваемом интервале температур имеет место какое-то превращение, то

$$\Delta S_{\text{пп}}^\circ = L_{\text{пп}}/T_{\text{пп}} \text{ и } \Delta S_T^\circ = \int_0^{T_{\text{пп}}} \frac{\Delta C_p}{T} dT + \frac{L_{\text{пп}}}{T_{\text{пп}}} + \int_{T_{\text{пп}}}^T \frac{\Delta C_p}{T_{\text{пп}}} dT.$$

Если же никаких превращений в рассматриваемом интервале температур не происходит, то значение ΔG определяют при помощи выражения:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ.$$

Для практических целей чаще используют таблицы, в которых приведены значения термодинамических функций при темпера-

турах сталеплавильных процессов, обычно при 1600 °С. На практике зачастую температурные условия процесса существенно отличаются от 1600 °С, это необходимо учитывать, чтобы дать тому или иному процессу точную количественную оценку.

На практике чаще всего используют формулу

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

где ΔH и ΔS близки к средним значениям ΔH и ΔS для данного интервала температур. В таблицах значения приводят обычно в виде $\Delta G = A + BT$ (табл. 1.2).

При изменении температуры изменяются ΔH и ΔS , но ΔS изменяется в большей мере, в результате оказывается, что $\Delta G < 0$; при равновесии $\Delta G = 0$, поэтому величина ΔG , если реакция написана в направлении ее протекания, всегда получается с минусом. Если в результате расчета величина ΔG получается с плюсом, то реакция (процесс) идет в обратном направлении. Процесс или реакция могут идти самопроизвольно лишь в том случае, когда энергия Гиббса системы уменьшается.

Растворы

В сталеплавильной ванне участвующие в реакциях компоненты находятся в виде раствора в металле (железе) и шлаке.

Раствором называют однородную смесь, состоящую из двух или большего числа веществ, состав которой в известных пределах может непрерывно изменяться (однородными являются и химические соединения, однако их состав не может изменяться непрерывно, так как они подчиняются законам постоянства состава и кратных отношений).

При рассмотрении растворов вообще и растворов, встречающихся в сталеплавильной практике, в частности следует учитывать химическое и физическое взаимодействие между компонентами раствора. В одних случаях при образовании раствора никаких химических реакций не происходит, имеет место просто разбавление одного компонента другим, в других одновременно с разбавлением происходит химическое взаимодействие между растворителем и растворенным веществом, при этом выделяется (или поглощается) тепло. Это учитывается на практике. Например, при образовании раствора кремния в железе выделяется значительное количество тепла. Это учитывается, например, при производстве кремнистой стали (динамной, трансформаторной, 30ХГС и т. п.). Плавку можно организовать таким образом, что перед выпуском металла богатые кремнием ферросплавы в твердом виде можно загружать в ковш без опасения переохлаждения плавки.

Вещество, переходя в раствор, становясь компонентом раствора, теряет свою индивидуальность. Значение термодинамических функций для процессов, реакций, происходящих между веществами, находящимися в растворе, существенно отличается

от таковых для реакций между чистыми веществами. Например, значения ΔG для реакции окисления углерода, растворенного в металле, кислородом, находящимся в газообразном состоянии, или кислородом, растворенным в металле, различны:



Взаимодействие между частицами растворителя и растворенного вещества может быть различным. Количественной характеристикой, учитывающей как концентрацию данного компонента в растворе, так и его взаимодействие с растворителем (или вообще с другими компонентами раствора), является величина, называемая *активностью* данного компонента в данном растворе. Смысл понятия «активность» может быть понятен из следующего. Между любой жидкостью и парами этой жидкости устанавливается определенное равновесие (зависящее от температуры). Если в жидкости растворять какой-то другой компонент, то давление пара этой жидкости изменяется. Значение этого изменения широко используют в термодинамических расчетах. Для того чтобы результаты расчетов были сравнимы, необходимо выбрать стандартное состояние, которое является единицей сравнения. В качестве стандартного состояния можно выбрать любое состояние вещества. Обычно в качестве стандартного состояния выбирают либо чистое вещество, либо однопроцентный раствор этого вещества.

Если p — давление пара компонента, находящегося в растворе, а p° — давление пара компонента в стандартном состоянии, то отношение p/p° принято называть активностью данного компонента и обозначать a , т. е. $p/p^\circ = a$. Активность вещества в стандартном состоянии принимают равной 1.

Для термодинамических расчетов активность представляет собой вспомогательную расчетную величину, которая характеризует степень связности молекул, атомов или ионов исследуемого компонента. При образовании данным компонентом в растворе каких-либо соединений его активность понижается, и, наоборот, активность возрастает при уменьшении сил взаимодействия между частицами растворителя и растворенного вещества. Теоретически можно представить случай, когда взаимодействие между частицами растворителя и растворенного вещества равно взаимодействию между частицами растворителя или чистого растворенного вещества. В этом случае при уменьшении концентрации в растворе одного из этих двух компонентов давление пара этого компонента над раствором уменьшается пропорционально уменьшению его концентрации в растворе, т. е. $p = p^\circ x$, где x — мольная или атомная доля данного вещества в растворе. Это соотношение известно как закон Рауля. Согласно этому закону давление пара каждого из компонентов раствора прямо пропорционально мольной доле данного компонента. В рассматрива-

мом случае ($p = p^{\circ}x$; $a = x$) активность численно равна мольной доле компонента. Такой раствор принято называть *идеальным*.

Для реальных растворов закон Рауля не всегда соблюдается. Наблюдаемые отклонения от закона Рауля помогают установить природу образования тех или иных растворов. Представим себе раствор, состоящий из компонентов A и B . Частицы A и B каким-то образом взаимодействуют между собой и друг с другом. Можно принять, что имеются какие-то силы F_{A-A} взаимодействия частиц A между собой, силы F_{B-B} взаимодействия частиц B между собой и силы F_{A-B} взаимодействия частиц A и B .

Возможно несколько случаев:

1. Силы взаимодействия частиц A и B равны: $F_{A-A} = F_{A-B} = F_{B-B}$. В этом случае активности компонентов A и B равны их мольной доле (активности изменяются по мере разбавления раствора): $a_A = x_A$ и $a_B = x_B$. Это — идеальный раствор.

2. Силы взаимодействия между частицами A и B больше сил взаимодействия между частицами $A-A$ и $B-B$, т. е. $F_{A-A} > F_{A-B} < F_{B-B}$; ассоциированные молекулы $A-B$ разъединяются; число молекул (частиц, комплексов) в растворе становится больше их числа в чистых компонентах. Практически наблюдается расширение системы ($\Delta V > 0$), а также поглощение теплоты ($\Delta H > 0$), которая затрачивается на разъединение ассоциированных молекул в чистых компонентах. Вследствие увеличения числа частиц в растворе парциальные давления и общее давление пара больше, чем в случае $p_A = p^{\circ}x_A$ и $p = p_A + p_B$. Это — положительное отклонение от закона Рауля.

3. $F_{A-A} < F_{A-B} > F_{B-B}$, т. е. различные молекулы стремятся ко взаимодействию типа притяжения (комплексообразование, образование диполей и т. п.). В этом случае образование раствора сопровождается выделением теплоты ($\Delta H < 0$) и уменьшением объема ($\Delta V < 0$). Уменьшение числа частиц в растворе по сравнению с их числом в чистых растворителях приводит к уменьшению парциальных давлений пара компонентов и общего давления пара системы. Это — отрицательное отклонение от закона Рауля. Характерным примером отрицательного отклонения от закона Рауля может служить раствор кремния в железе (рис. 2.1). Вид экспериментально полученной кривой свидетельствует о том, что силы взаимодействия кремния с железом F_{Si-Fe} многое больше сил взаимодействия F_{Si-Si} и F_{Fe-Fe} , т. е. $F_{Si-Si} \ll F_{Si-Fe} \gg F_{Fe-Fe}$. Отрицательным отклонением от закона Рауля характеризуются также растворы в железе таких компонентов, как алюминий, ванадий, титан. Если рассмотреть диаграммы состояния этих сплавов, то кажется, что в этих сплавах при охлаждении образуются химические соединения железа и растворенного компонента. Однако часто нас интересует не столько характер этих связей, сколько сам факт того, что какие-то связи имеются, значит активность данного компонента в результате наличия этих связей уменьшается.

Примером положительного отклонения от закона Рауля (тенденция к отталкиванию молекул растворенного компонента) может служить раствор меди в железе (см. рис. 2.1). При сильных положительных отклонениях от закона Рауля наблюдается расслоение на две несмешивающиеся жидкости (система Fe—Ag, Fe—Pb). Это также приходится учитывать на практике. Например, для улучшения обрабатываемости, полируемости и других свойств некоторых стальных изделий в сталь необходимо вводить свинец. В связи с трудностью образования однородного раствора свинца в железе применяют специальные, иногда дорогостоящие технологические приемы, для получения стали, содержащей

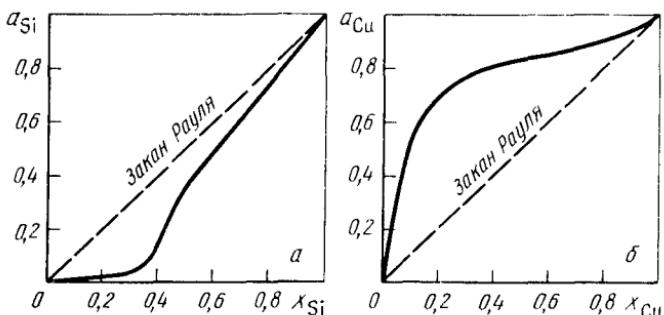


Рис. 2.1. Активности при 1873 К кремния (а) и меди (б) в жидких сплавах с железом

необходимое количество равномерно распределенного по массе металла свинца. На практике чаще приходится иметь дело со сложными растворами (например, в железе одновременно растворены и кремний, и марганец, и углерод, и т. д.). Влияние «третьего» компонента может быть различным. Так, например, такие примеси, как марганец или хром, образуют с железом раствор, близкий к идеальному; если же в железе имеется растворенный углерод, то при растворении марганца или хрома наблюдается отрицательное отклонение от закона Рауля.

Большинство компонентов, встречающихся в металлургической практике, образует в железе растворы, далекие от идеальных. Соотношения между составом и свойствами большинства реальных растворов очень сложны и не всегда ясны. Положение облегчается тем, что обычно мы имеем дело с растворами в железе небольших количеств (часто $<1\%$) других компонентов. При уменьшении концентрации растворенного вещества свойства реального раствора приближаются к свойствам идеального. Такие растворы принято называть бесконечно разбавленными или разбавленными. В этих случаях принято использовать закон Генри, согласно которому в разбавленном растворе давление пара растворенного вещества p_j прямо пропорционально его концентрации c_j , т. е. $p_j = rc_j$, где r — коэффициент (константа Генри).

Таблица 2.1. Изменение энергии Гиббса при образовании 1 %-ного раствора ряда элементов в жидком железе

Растворенный элемент	$\gamma_{1873\text{K}}$	$(\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ)$, Дж	Растворенный элемент	$\gamma_{1873\text{K}}$	$(\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ)$, Дж
Al	0,049	$-62\ 800 - 23,85 T$	Ni	0,66	$-18\ 000 - 32,63 T$
B	0,040	$-73\ 200 - 12,30 T$	$1/2\text{O}_2(\text{г})$	—	$-117\ 000 - 2,89 T$
C	0,57	$22\ 600 - 42,26 T$	$1/2\text{P}_2(\text{г})$	—	$-140\ 200 - 9,62 T$
Ca	2270	$163\ 200 - 58,58 T$	Pb	850	$212\ 500 - 106,27 T$
Co	1,07	$1\ 400 - 38,91 T$	$1/2\text{S}_2(\text{г})$	—	$-72\ 000 - 10,25 T$
Cr	1,0	$-37,66 T$	Si	0,0013	$-131\ 800 - 17,32 T$
Cu	8,6	$47\ 200 - 46,65 T$	Ti	0,037	$-69\ 500 - 27,28 T$
$1/2\text{H}_2(\text{г})$	—	$36\ 500 + 30,46 T$	V	0,18	$-42\ 300 - 29,20 T$
Mn	1,3	$5\ 500 - 39,12 T$	W	1,0	$-48,12 T$
Mo	1,0	$-42,80 T$	Zr	0,022	$-80\ 300 - 31,38 T$
$1/2\text{N}_2(\text{г})$	—	$10\ 500 + 20,38 T$			

Обычно реальные растворы подчиняются закону Генри при изменении концентрации в интервале от долей процента до нескольких процентов *.

В достаточно сильно разбавленном растворе можно принять активность равной концентрации: $a_j = c_j$ или $a_j = x_j$. При повышении концентрации растворенного компонента приходится вводить вспомогательную величину $\gamma_j = a_j/x_j$, соответственно $a_j = \gamma_j x_j$. Величина γ_j , называемая *коэффициентом активности*, характеризует степень отклонения свойств рассматриваемого компонента в данном растворе от его свойств в идеальном растворе. Для идеальных растворов $\gamma = 1$. К таким растворам близки растворы никеля, кобальта, марганца, хрома в железе.

Для ряда компонентов процесс растворения в железе сопровождается выделением (или поглощением) тепла ($\Delta H \neq 0$), но изменение энтропии при растворении происходит так же, как и в идеальных растворах, только вследствие изменения концентрации $\Delta S^\circ = -R \ln x$. Это справедливо для растворов кремния, алюминия, меди в железе (такие растворы иногда называют *регулярными*). Для многих растворов приходится учитывать изменение энтропии не только вследствие изменения концентрации, но и вследствие взаимодействия вещества с растворителем $\Delta S^\circ = -R \ln x + \Delta S_{\text{вз}}^\circ$. К ним относятся, например, растворы в железе углерода, серы (подобные растворы иногда называют *реальными*). Численные значения уравнений изменения энергии Гиббса при растворении различных элементов в жидкой стали приведены в табл. 2.1. Для обозначения коэффициентов активности обычно используют буквы γ или f . Буквой γ обозначают

* Обычно в качестве стандартного в разбавленных растворах принимают 1 %-ный раствор растворенного вещества. Стандартное состояние выбирают таким образом, чтобы активность переходила в разбавленных растворах в концентрацию, или чтобы закон Генри соблюдался во всей области концентраций.

Таблица 2.2. Параметры взаимодействия $e_t^I \cdot 100$ в железе при 1873 К

Элемент <i>i</i>	Элемент					
	Al	C	Cr	Cu	Mn	H
Al	4,5	9,1	—	—	—	24
C	4,3	14	-2,4	1,6	-1,2	67
Cr	—	-12	-0,03	1,6	—	-33
Cu	—	6,6	1,8	2,3	—	-24
Mn	—	-7	—	—	0	-31
H	1,3	6	-0,22	0,05	-0,14	0
N	-2,8	13	-4,7	0,9	-2	—
O	-390	-45	-4	-1,3	-2,1	-310
Ni	—	4,2	-0,03	—	—	-25
P	—	13	-3	2,4	0	21
S	3,5	11	-1,1	-0,84	-2,6	12
Si	5,8	18	-0,03	1,4	0,2	64

Элемент <i>i</i>	Элемент					
	N	O	Ni	P	S	Si
Al	-5,8	-660	—	—	3	0,56
C	11	-34	1,2	5,1	4,6	8
Cr	-19	-14	0,02	-5,3	-2	-0,43
Cu	2,6	-6,5	—	4,4	-2,1	2,7
Mn	-9,1	-8,3	—	-0,35	4,8	0
H	—	-19	0	1,1	0,8	2,7
N	0	5	1	4,5	0,7	4,7
O	5,7	-20	0,6	7	-13,3	-13,1
Ni	2,8	1	0,09	-0,35	-0,37	0,57
P	9,4	13	0,02	6,2	2,8	12
S	1	-27	0	29	-2,8	6,3
Si	9	-23	0,5	11	5,6	11

коэффициент активности при использовании соотношения $a_j = \gamma_j x_j$, т. е. тогда, когда концентрация выражается в мольных долях (компонент *j*). Если массовая концентрация выражается в процентах, то для обозначения чаще используют букву *f*. В реальных условиях на величину коэффициента активности компонента в растворе влияет взаимодействие растворенных в металле других компонентов. Для определения характера изменения коэффициента активности при изменении концентрации компонентов расплава обычно используют соотношения, предложенные К. Вагнером. Если за стандартное состояние принят чистый компонент *i*, то при наличии в растворе, кроме *i*, других компонентов с молярными долями *a*, *b* ... *j*

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + e_i^I \cdot i + e_i^2 \cdot a + e_i^b \cdot b + \dots e_i^j \cdot j,$$

где e_i^t ; e_i^a ; e_i^b ... e_i^j — параметры взаимодействия;

$$e_i^t = \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial t}; \quad e_i^a = \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial a}; \quad e_i^b = \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial b} \dots e_i^j = \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial j},$$

т. е. параметр взаимодействия e_i^t показывает, как изменяется коэффициент активности γ_i при изменении молярной доли t ; параметр e_i^a — как изменяется γ_i при изменении молярной доли компонента a и т. д. Для удобства расчетов параметры взаимодействия чаще определяют, принимая за стандартное состояние однопроцентный (по массе) идеальный разбавленный раствор компонента i . В этом случае параметр взаимодействия обозначают буквой e (а коэффициент активности буквой f):

$$\lg f_i = \lg f_i^t + e_i^a [a] + e_i^b [b] + \dots + e_i^j [j] \text{ или}$$

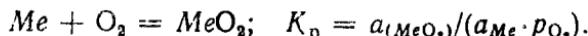
$$\lg f_i = \lg f_i^t + \lg f_i^a + \lg f_i^b + \dots + \lg f_i^j, \text{ или } f_i = f_i^t f_i^a f_i^b \dots f_i^j.$$

Если компонент a увеличивает величину f_i , этому соответствует $e_i^a > 0$ (т. е. параметр взаимодействия имеет знак плюс). Если компонент b уменьшает f_i , этому соответствует $e_i^b < 0$ (т. е. параметр взаимодействия имеет знак минус). Это означает, что компонент a взаимодействует с железом сильнее, чем компонент i , а компонент b слабее. Значения некоторых параметров взаимодействия приведены в табл. 2.2.

Химическое средство

Химическим средством называют способность веществ вступать в химическое взаимодействие. Изменение энергии Гиббса используют для определения меры химического средства веществ. Константа равновесия K_p характеризует степень протекания реакции в ту или иную сторону. Поскольку $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ и $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$, то $-RT \ln K_p = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$, откуда $R \ln K_p = \Delta S^\circ - \Delta H^\circ / T$. Отсюда видно, что чем больше величина ΔS° и чем меньше $\Delta H^\circ / T$, тем полнее идет реакция. Из уравнения видно также, что чем выше температура, тем большее значение имеет величина ΔS° (энтропийный фактор) и меньшее $\Delta H^\circ / T$ (энタルпийный фактор).

При производстве стали протекают процессы окисления железа и его примесей (углерода, кремния, марганца) и образования соответствующих оксидов (CO , SiO_2 , MnO). Способность железа и его примесей окисляться, т. е. химическое средство к кислороду, часто выражают при помощи давления диссоциации оксидов. Давление диссоциации* в данном случае представляет собой давление кислорода p_{O_2} , при равновесии системы кислород—оксид:



* Прежнее название — упругость диссоциации.

В случае чистых металла и оксида $a_{(MeO_2)} = 1$ и $a_{Me} = 1$, а тогда

$$K_p = 1/p_{O_2} \text{ и } \Delta G^\circ = RT \ln p_{O_2}.$$

Таким образом, давление диссоциации является мерой прочности оксида: чем меньше эта величина, тем прочней оксид. Процессы окисления примесей в сталеплавильной ванне с использованием понятия давления диссоциации их оксидов исследованы акад. М. М. Карнауховым. Вычисленные им давления диссоциации оксидов в зависимости от изменения температуры при различных концентрациях того или иного компонента широко используют в металлургической литературе. Если металлы и их оксиды находятся в растворе, а не в свободном состоянии, то давление диссоциации зависит от активности растворенных веществ:

$$(MeO_2) = [Me] + O_2; \quad K_p = \frac{p_{O_2} \cdot a_{[Me]}}{a_{(MeO_2)}};$$

$$p_{O_2} = K_p \frac{a_{(MeO_2)}}{a_{[Me]}}.$$

Если металл и его оксид находятся в стандартном состоянии, т. е. активности их могут быть приняты равными 1, то $p_{O_2} = K_p = p^\circ$. Таким образом, в общем случае

$$p_{O_2} = p_O^\circ \frac{a_{(MeO_2)}}{a_{[Me]}},$$

т. е. давление диссоциации прямо пропорционально активности данного оксида в растворе и обратно пропорционально активности растворенного компонента.

§ 2. Кинетика сталеплавильных процессов

Кинетика * сталеплавильных процессов может быть рассмотрена как частный случай кинетики химических реакций. Кинетика химических реакций — это учение о законах их протекания во времени. В сталеплавильных агрегатах химические процессы взаимодействия осложняются протекающими одновременно процессами теплопередачи, передачи или подвода реагентов в зону реакции, искусственного или естественного перемешивания реагентов,нского отвода продуктов реакции и т. п. Современные представления о кинетике процесса позволяют дать ориентировочный ответ на вопрос о том, каковы скорость данного процесса и ее зависимость от отдельных параметров и стадий процесса. В общем случае процесс, протекающий в сталеплавильной ванне, может быть представлен состоящим из следующих стадий: 1) подвод реагентов к месту реакции; 2) акт химической реакции; 3) выделение продуктов реакции в отдельную фазу и их удаление от места реакции.

* (*Kinetikos* греч.) — приводящий в движение.

Каждая из стадий может быть разделена на ряд промежуточных. Скорость процесса в целом v_{Σ} зависит от скоростей v_1 , v_2 , v_3 ... и т. д. протекания каждой из стадий:

$$v_{\Sigma} = 1/(1/v_1 + 1/v_2 + 1/v_3 + \dots).$$

В каждом конкретном случае любая из этих стадий может лимитировать протекание процесса в целом, если скорость ее протекания меньше, чем других. Если, например, скорость v_2 снизится до нуля, то значение $1/v_2$ возрастает до ∞ , а v_{Σ} уменьшается до нуля.

Скорость протекания реакции. В основе кинетики химических реакций как учения о скоростях химических превращений лежит закон действующих масс, согласно которому скорость реакции веществ A , B , C ... пропорциональна произведению их концентраций. Скорость реакции обычно характеризуется уменьшением за единицу времени концентрации какого-либо из исходных веществ или конечных продуктов реакции. Например, скорость вступления в реакцию вещества A (скорость уменьшения его концентрации в единицу времени) выражается уравнением

$$\frac{d[A]}{dt} = k [A]^{\alpha} [B]^{\beta} [C]^{\gamma} \dots,$$

где k — константа скорости реакции; $[A]$, $[B]$, $[C]$... концентрации взаимодействующих веществ; минус показывает, что концентрация вещества A убывает со временем. Сумму величин α , β , γ называют порядком реакции.

Константа скорости реакции численно равна скорости реакции, если концентрация каждого из исходных веществ равна 1. Практически значения скоростей реакций, протекающих в реальных сталеплавильных процессах, значительно отличаются от определенных в соответствии с законом действующих масс, так как, во-первых, приходится иметь дело с растворами того или иного компонента в шлаке или металле и учитывать влияние растворителя (т. е. неидеальность раствора); во-вторых, реакции в реальных условиях протекают, как правило, в средах гетерогенных, а не гомогенных. В связи с этим часто скорости реакций определяют для каждого конкретного случая экспериментально. Обычно скорость реакции выражается в изменении концентрации вещества в процентах от массы металла (или шлака) в единицу времени (час или минута); например, скорость окисления углерода составляет 0,5 % С/ч и т. п.

Энергия активации; понятие об активированном комплексе. Влияние температуры на константу скорости химической реакции k видно из известного уравнения Аррениуса

$$k = k_0 \exp(-E/RT);$$

$$\ln k = -E/RT + B,$$

где k_0 — константа (так называемый предэкспоненциальный множитель константы скорости); R — универсальная газовая постоянная; E — энергия активации реакции. Энергию активации E экспериментально определяют обычно следующим образом: исследуют кинетику реакции при нескольких температурах и строят график (рис. 2.2) в координатах $\ln k$ — $1/T$; тангенс угла наклона прямой 1 на этом графике в соответствии с уравнением Аррениуса равен E . В более сложных случаях зависимость $\ln k$ от величины $1/T$ выражается кривой линией 2. Константа скорости реакции k , а следовательно, и скорость реакции сильнее изменяются с изменением температуры в тех реакциях, в которых энергия активации

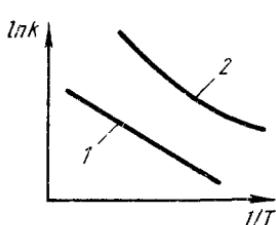


Рис. 2.2. Зависимость константы скорости реакции от температуры

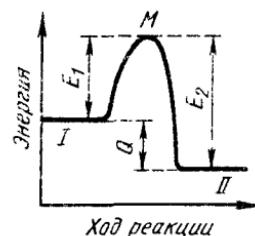


Рис. 2.3. Схема изменения энергии системы при реакции

больше. Физический смысл энергии активации можно объяснить следующим образом: в реакциях, протекающих с конечной скоростью, число столкновений между молекулами, приводящих к химическому взаимодействию, составляет лишь некоторую (небольшую) часть от общего числа столкновений. Эффективными оказываются лишь столкновения между такими молекулами, между такими конфигурациями атомов, которые в момент столкновения обладают некоторым избытком внутренней энергии по сравнению со средней для всех частиц при данной температуре. Этот избыток энергии определяется энергией активации.

На рис. 2.3 по вертикальной оси отложена энергия рассматриваемой системы молекул, а по горизонтальной — ход реакции (в единицах времени или массы прореагировавшего вещества). Если прямая реакция (переход из состояния I в состояние II) является эндотермической, то общий запас энергии продуктов реакции меньше, чем исходных веществ, т. е. система в результате этой реакции переходит на более низкий энергетический уровень (с уровня I на уровень II). Разность энергии уровней I и II равна тепловому эффекту реакции Q . Уровень M определяет тот наименьший запас энергии, которым должны обладать молекулы, чтобы их столкновения могли приводить к химическому взаимодействию. Разность энергий уровней M и I представляет энергию активации прямой реакции E_1 , а разность энергий уровней M и II — энергию активации обратной реакции E_2 . Таким образом, при переходе из исходного состояния в конечное система должна

преодолеть своего рода энергетический барьер. Иногда, помимо истинной энергии активации, определяемой по уравнению Аррениуса, используют понятие *кажущейся энергии активации*. Кажущаяся энергия активации может отличаться от истинной, например, на величину тепловых эффектов, сопровождающих процессы адсорбции и десорбции взаимодействующих веществ и т. п. Таким образом, величина кажущейся энергии активации не учитывает влияние всех факторов на кинетику процесса.

В теории скоростей химических реакций широко используют понятие *активированного комплекса*, т. е. группировку атомов в решающий момент элементарного акта химической реакции. Сущность этого понятия может быть пояснена следующим образом. При сближении разноименных взаимодействующих между собой молекул (например, кислорода и углерода) на расстояние, сравнимое с размерами молекул, они отталкиваются друг от друга с силой, быстро растущей при уменьшении расстояния. Большинство столкновений при этом не приводит к реакции, так как энергия теплового движения молекул недостаточна для преодоления отталкивания. Однако у некоторой доли молекул интенсивность теплового движения случайно оказывается много больше средней, это создает возможность настолько тесного сближения, что между разноименными атомами возникают химические связи, а существовавшие прежде химические связи между одноименными атомами (например, между атомами кислорода) разрушаются. Вновь образовавшиеся молекулы отталкиваются друг от друга и расходятся, чем завершается элементарный акт реакции. Переход от прежнего расположения связей между одноименными атомами (например, O—O) к новому расположению связей между разноименными атомами (например, O—C) происходит постепенно: по мере сближения разноименных молекул связи между одноименными молекулами ослабевают и одновременно усиливаются связи между разноименными молекулами. Наступает момент, когда новое расположение связей начинает превалировать над старым. Таким образом, в ходе элементарного акта реакции возникает состояние, являющееся критическим в том смысле, что если оно достигнуто, то дальнейшее движение атомов происходит беспрепятственно, не требуя запаса энергии. Совокупность атомов в этом состоянии принято называть *активированным комплексом* или *переходным состоянием*. Если ввести понятие *концентрации активированных комплексов* прямой реакции $c_{\text{акт}}$ и обозначить продолжительность жизни этих комплексов τ , то скорость прямой реакции v представляет собой число соответствующих актов реакции в единице объема в единицу времени, т. е. $v = c_{\text{акт}}/\tau$. Величины $c_{\text{акт}}$ и τ вычисляют методами статистической механики, а их соотношение позволяет устанавливать абсолютное значение скорости реакции. Если принять представление об активированных комплексах, то можно сказать, что энергия активации представляет собой разность между значениями средних энергий активи-

рованных комплексов и исходных молекул. Для случая, когда число активных молекул N_a составляет относительно малую долю от общего числа молекул N , их отношение может быть представлено уравнением Больцмана:

$$N_a/N = \exp(-E/RT);$$

$$\ln N_a/N = -E/RT,$$

где N_a/N — относительное число активных молекул.

Зная энергию активации, можно определить относительное число активных молекул. Если величина N_a/N значительно меньше 10^{-20} , то скорость реакции чрезвычайно мала и реакция практически не идет. Если N_a/N существенно больше 10^{-10} , то реакция в большинстве случаев происходит практически мгновенно. Значениям N_a/N от 10^{-20} до 10^{-10} соответствуют значения E/T в пределах от 100 до 50, что для температур сталеварения (порядка 2000 К) соответствует значениям энергии активации от 840 до 420 кДж. Имеющиеся данные показывают, что значения энергии активации большинства реакций сталеплавильных процессов существенно ниже указанных значений, т. е. сам акт химического взаимодействия обычно не лимитирует протекания процесса в целом.

Условия зарождения новой фазы. В тех случаях, когда в пределах исходной фазы должна образоваться новая фаза (например, пузырь газа внутри стальной ванны, неметаллическое включение, твердый кристалл металла и т. п.), скорость процесса при прочих равных условиях (давление, температура и т. п.) может лимитировать третья стадия процесса: зарождение и выделение новой фазы. Это связано с тем, что в обычных условиях зародыши любой новой фазы становятся устойчивыми лишь после достижения определенных значительных размеров, а рост зародыша до этих размеров приводит не к уменьшению, а к увеличению энергии Гиббса системы (образование зародыша новой фазы внутри исходной приводит к созданию поверхности раздела фаз, а это в свою очередь связано с затратой энергии).

Общее изменение энергии Гиббса при протекании процесса $\Delta G_{\text{проц}}$ складывается в данном случае из изменения энергии Гиббса при протекании химической реакции $\Delta G_{x.p}$ и образовании поверхности новой фазы $\Delta G_{\text{пов}}$:

$$\Delta G_{\text{проц}} = \Delta G_{x.p} + \Delta G_{\text{пов}},$$

где $\Delta G_{\text{пов}}$ — функция размеров зародыша, т. е. $\Delta G_{\text{пов}} = f(r_{\text{зар}})$; $r_{\text{зар}}$ — радиус зародыша (обычно принимают, что зародыш имеет сферическую форму). Для роста зародыша до известных пределов требуется затрата работы, в результате чего свободная энергия системы возрастает. По достижении зародышем определенного размера, называемого *критическим*, значение изменения энергии Гиббса достигает максимума, и при дальнейшем увеличении за-

родыша энергия Гиббса системы уменьшается и процесс начинает протекать самопроизвольно.

Зародыш новой фазы, имеющий критические размеры, находится в состоянии неустойчивого равновесия с окружающей его средой: если размеры его увеличатся, он будет самопроизвольно расти дальше и суммарная величина $\Delta G_{\text{проц}}$ будет уменьшаться, если же немного уменьшится, то последует дальнейшее самопроизвольное его уменьшение вплоть до полного исчезновения. В соответствии с этим зародыш критического размера называют иногда также *равновесным*. Значение энергии Гиббса системы до начала процесса G^1 больше, чем после завершения процесса G^2 . Таким образом, величина $\Delta G_{\text{проц}} = G^2 - G^1$ является отрицательной. При этом значение $\Delta G_{\text{проц}}$ в формуле: $\Delta G_{\text{проц}} = \Delta G_{x, p} + \Delta G_{\text{пов}}$ складывается из двух слагаемых: $\Delta G_{x, p}$, зависящей от количества (объема) вещества, т. е. величины, пропорциональной $r_{\text{зар}}^3$, и $\Delta G_{\text{пов}}$, зависящей от поверхности (площади) новой фазы, т. е. величины, пропорциональной $r_{\text{зар}}^2$. При очень малых начальных значениях радиуса зародыша $r_{\text{зар}}$ величина $r_{\text{зар}}^3$ значительно меньше величины $r_{\text{зар}}^2$ ($r_{\text{зар}}^3 \ll r_{\text{зар}}^2$) и роль $\Delta G_{\text{пов}}$ будет определяющей. Для случая зародыша сферической формы $\Delta G_{\text{пов}} = -4\pi r_{\text{зар}}^2 \sigma$. Чем меньше поверхностное натяжение σ , тем меньшая энергия затрачивается на образование поверхности, однако во всех случаях при малых значениях $r_{\text{зар}}$ величина $\Delta G_{\text{пов}}$ определяет возможность протекания процесса. Самопроизвольное образование зародышей новой фазы внутри исходной связано с явлениями флюктуации *.

В результате флюктуаций в веществе могут возникать такие сочетания, скопления молекул или атомов, размеры которых достаточны, чтобы служить центрами для выделения новой фазы в данных условиях. Вероятность возникновения зародышей новой фазы зависит от степени пересыщения раствора и от других факторов. Чем выше степень пересыщения (при данной температуре), чем выше вероятность возникновения зародышей. Размер критического радиуса зародыша $r_{\text{зар}}^{\text{крит}}$ прямо пропорционален поверхностному натяжению σ и обратно пропорционален степени пересыщения. Чем больше степень пересыщения и чем меньше σ , тем меньше $r_{\text{зар}}^{\text{крит}}$.

В случае, когда новая фаза уже образовалась, изменение $\Delta G_{\text{пов}}$ зависит от поверхностного натяжения σ и от характеристик состояния фазы, в которую переходят продукты реакции:

$$\Delta G_{\text{пов}} = \beta \sigma g^{-1/3},$$

где β — коэффициент, зависящий от молекулярной массы, плотности и геометрической формы фазы, в которую переходят про-

* Флюктуации (*fluctuatio* лат. — колебание) — случайные отклонения наблюдаемых величин от их средних значений.

дукты реакции; g — общее число молекул в фазе, в которую переходят продукты реакции. На поверхности раздела фаз значение g очень велико и $\Delta G_{\text{пов}} \approx 0$, поэтому наличие готовых поверхностей раздела существенно ускоряет процессы образования новой фазы. Такими поверхностями раздела могут быть, например, границы: металл — футеровка, металл — пузырь газа, металл — взвешенные твердые частички включений и т. д.

Роль диффузии. В большинстве случаев сталеплавильная ванна представляет собой систему, в которой поверхности раздела фаз уже имеются и они достаточно велики (например, при интенсивной продувке ванны) и процессы выделения новой фазы существенно облегчены. В этих случаях, как уже отмечалось, скорость процесса в целом определяется скоростями массопереноса. При неподвижной или малоподвижной ванне решающее значение имеет интенсивность диффузии реагентов. Под диффузией обычно понимают процесс взаимного проникновения соприкасающихся веществ вследствие теплового движения частиц вещества. А. Эйнштейн показал, что средний квадрат смещения частицы при диффузии пропорционален продолжительности диффузии. Коэффициент пропорциональности этого соотношения называют *коэффициентом диффузии* и обычно обозначают буквой D . Знание величин коэффициентов диффузии примесей металла позволяет решать многие практические задачи. Коэффициент диффузии зависит от температуры. При рассмотрении диффузионных процессов в жидкой сталеплавильной ванне обычно пользуются законом Фика, показывающим, что диффузионный поток вещества Q пропорционален градиенту концентрации Δc этого вещества: $Q = -D \Delta c$.

На практике часто используют уравнение, устанавливающее связь между вязкостью и интенсивностью диффузии: $D \eta \approx \text{const}$.

§ 3. Поверхностные явления в сталеплавильных процессах

При рассмотрении свойств жидкости (а также и твердого тела) следует иметь в виду, что частицы жидкости, расположенные во внутренних и внешних ее слоях, испытывают различное воздействие со стороны окружающих их частиц, поэтому свойства поверхностных слоев вещества всегда несколько отличаются от свойств его внутренних слоев. При увеличении поверхности изобарный потенциал вещества возрастает, в результате чего увеличивается способность вещества к выделению из данной фазы в любом процессе, т. е. увеличиваются давление насыщенного пара, растворимость, химическая активность и пр. Избыток энергии в тонком слое вещества у поверхности соприкосновения веществ (тел) по сравнению с энергией вещества внутри тела называют *поверхностной энергией*. Полная поверхностная энергия складывается из работы, затрачиваемой на образование поверхности,

т. е. работы, необходимой для преодоления сил межмолекулярного (или межатомного) сцепления (когезии *) при перемещении молекул (атомов) из объема фазы в поверхностный слой, и теплового эффекта, связанного с этим процессом.

Удельная полная поверхностная энергия $u = \sigma + q$, где σ — удельная свободная поверхностная энергия; q — скрытая теплота (связанная энергия) единицы площади поверхности: $q = -T(\partial\sigma/\partial T)$.

Удельная свободная поверхностная энергия σ для подвижных жидкостей тождественно равна поверхностному натяжению. *Поверхностное натяжение* — важнейшая термодинамическая характеристика поверхности раздела фаз (тел), определяемая как работа, которую необходимо затратить (при данной температуре) для образования единицы площади этой поверхности. В случае жидкой поверхности раздела поверхностное натяжение правильно рассматривать также как силу, действующую на единицу длины контура поверхности и стремящуюся уменьшить поверхность до минимума при заданных объемах фаз. Поверхностное натяжение выражается в Дж/м² (энергия на единицу поверхности) или Н/м (сила на единицу длины).

Как известно, процессы, связанные с уменьшением потенциала, протекают самопроизвольно. Таким образом, процессы, связанные с уменьшением поверхностного натяжения, будут протекать самопроизвольно. Обычно термин «поверхностное натяжение» применяют при рассмотрении свойств жидкого или твердого тела на границе жидкость — газ или твердое тело — газ, т. е. тогда, когда можно практически пренебречь поверхностным натяжением второй фазы. Для случая поверхностного раздела жидкостей (например, металл — шлак) используют термин «межфазное натяжение». Если поверхностное натяжение одной жидкости σ_1 , а другой σ_2 , то в случае идеального взаимного смачивания в соответствии с правилом Антонова межфазное натяжение $\sigma_{1,2} \approx \sigma_1 - \sigma_2$. В большинстве случаев межфазное натяжение определяется экспериментально.

Интенсивности межмолекулярного и межатомного взаимодействия (а следовательно, силы когезии) резко уменьшаются с увеличением расстояния. Наиболее сильна когезия в твердых телах и жидкостях; в газах средние расстояния между молекулами велики по сравнению с их размерами, поэтому когезия в них незначительна. Равнодействующая межмолекулярных сил в поверхностном слое не равна нулю (как в объеме тела) и направлена внутрь фазы с большой когезией. Благодаря поверхностному натяжению жидкость при отсутствии внешних силовых воздействий принимает форму шара, т. е. форму, соответствующую минимальной поверхности, следовательно, наименьшей свободной поверхностной энергии. Для иллюстрации определения численного

* *Cohæsus* лат. — связанный, сцепленный.

значения когезии можно привести следующий пример. Если взять столб металла сечением 1 м² и разорвать (разделить) на два столба такого же сечения, то образуются две новые поверхности, каждая по 1 м². На образование поверхности в 1 м² затрачивается энергия, численно равная поверхностному натяжению σ . Следовательно, в нашем примере затрата энергии равна 2σ и работа когезии $W_{\text{ког}} = -2\sigma_{\text{ж-г}}$.

При рассмотрении сталеплавильных процессов обычно имеют дело с растворами, где силы взаимодействия между различными компонентами не одинаковы. Имея в виду самопроизвольность протекания процессов, в результате которых энергия Гиббса системы уменьшается (в данном случае связанных с уменьшением поверхностного натяжения), в поверхностном слое повышается концентрация того из компонентов, прибавление которого понижает поверхностное натяжение. Явление изменения содержания данного компонента в поверхностном слое по сравнению с содержанием его во внутренних слоях называют *адсорбцией*^{*}, вещества, снижающие поверхностное натяжение растворителя, т. е. вещества, концентрация которых в поверхностном слое выше, чем в растворе, называют *поверхностно-активными*. Любое вещество в виде компонента жидкого раствора или газа (пара) при соответствующих условиях может проявить поверхностную активность, т. е. адсорбироваться под действием межмолекулярных сил на той или иной поверхности, понижая энергию Гиббса. Однако поверхностью-активными обычно называют лишь те вещества, адсорбция которых уже при очень малой концентрации (десятые и сотые доли процента) приводит к резкому снижению поверхностного натяжения.

В соответствии с уравнением адсорбции Гиббса

$$\Gamma = -\frac{c_{\text{об}}}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_{\text{об}}} \right)_T,$$

где $c_{\text{об}}$ — объемная концентрация растворенного вещества в разбавленном растворе; Γ — избыток растворенного вещества в поверхностном слое (обычно выражается в моль/см²); $(\partial\sigma/\partial c_{\text{об}})_T$ — изменение поверхностного натяжения раствора при изменении концентрации $c_{\text{об}}$ или в случае неразбавленных растворов при изменении активности $a_{\text{об}}$. Если σ уменьшается с повышением концентрации ($\partial\sigma/\partial c_{\text{об}} < 0$), то $\Gamma > 0$ и концентрация растворенного вещества в поверхностном слое выше, чем в самом растворе (положительная адсорбция), и наоборот. Уравнение Гиббса — приближенное, так как оно предполагает обогащение растворенным веществом лишь мономолекулярного поверхностного слоя жидкости, тогда как адсорбция распространяется на несколько таких слоев.

* Адсорбция (от лат. *ad* — при, *sorbere* — поглощение) — поверхностное поглощение, поглощение поверхностью слоем. Адсорбент — тело, на поверхности которого происходит адсорбция. Десорбция — явление, обратное адсорбции.

Поверхностное натяжение расплавов железа составляет $\sim 1,8$ Н/м, а сталеплавильных шлаков значительно ниже и, например, для основных мартеновских шлаков составляет 0,4—0,5 Н/м, с повышением температуры оно несколько уменьшается.

Исследования показали, что такие элементы, как кислород, сера, бор, церий, кальций и др., являются по отношению к железу поверхностно-активными (рис. 2.4). Небольшие добавки поверхностно-активных элементов снижают σ_{Fe} на 20—30 %; при этом содержание этих элементов в поверхностном слое (на границе металл — шлак, металл — под, жидкий металл — растущий кристалл при застывании металла) увеличивается.

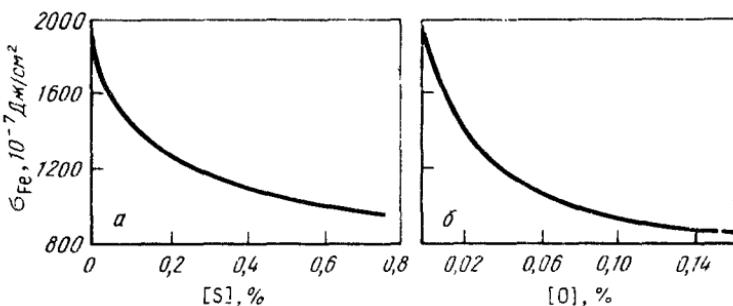


Рис. 2.4. Влияние серы (а) и кислорода (б) на поверхностиное натяжение жидкого железа

Различие в объемных и поверхностных концентрациях поверхностно-активных веществ может быть значительным. Например, если объемная концентрация серы в металле 0,05 %, то поверхностная ее концентрация составляет несколько процентов. Особенность поверхностных явлений заключается в том, что при этом проявляется действие ничтожных концентраций примесей (такие же концентрации примесей, но равномерно распределенные в объеме вещества не могут существенно влиять на объемные свойства). Роль поверхностных явлений в металлургических процессах очень велика. Большинство металлургических процессов основано на гетерогенных химических реакциях и процессах, связанных с исчезновением одних и появлением других фаз, поэтому необходимо учитывать, что и свойства, и составы пограничных слоев отличаются от объемных свойств. При образовании новой фазы сначала путем флюктуации должны образоваться термодинамически неустойчивые зародыши новой фазы. Вероятность флюктуаций определяется работой, необходимой для ее осуществления. Эта работа связана с наличием у зародыша большей удельной поверхности, поэтому зависит от поверхностного натяжения на границе зародыш—среда. Чем меньше поверхностное натяжение, тем меньшая работа требуется для образования зародыша, тем благоприятнее условия для образования (выделения) новой фазы.

Наличие в металле поверхностно-активных примесей облегчает условия выделения (образования) новой фазы (образование в металле пузырей газа, неметаллических включений, кристаллов и т. д.). Вместе с тем эти же поверхностно-активные вещества, адсорбируясь на поверхности образующейся (новой) фазы, могут тормозить их рост. На этом свойстве поверхностно-активных примесей основаны, например, способы модифицирования чугуна и стали. Небольшая добавка модификатора, например, такого элемента, как бор, позволяет получить мелкозернистую структуру металла.

Значение поверхностного натяжения железа при 1550 °С, т. е. при небольшом перегреве, над линией ликвидуса, составляет ~1860 мДж/м². По мере увеличения перегрева (повышения температуры) поверхностное натяжение большинства металлов линейно снижается:

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{d\sigma}{dT} (T - T_{пл}).$$

Для железа коэффициент $\frac{d\sigma}{dT}$ равен —0,35 мДж/(м²·К).

Поскольку многие процессы идут на границе раздела фаз, то необходимо учитывать различную степень смачивания между различными фазами. Практика показывает, что разделение отдельных фаз (например, отделение шлака от металла) встречает трудности, так как почти всегда на границе раздела имеет место взаимное притяжение фаз. Это явление называют *адгезией**. Работу, которую необходимо совершить для разделения двух фаз (обычно рассматривается случай, когда площадь контакта равна 1 см²), называют *работой адгезии*. Если обозначить работу адгезии $W_{адг}$, поверхностное натяжение металла $\sigma_{м-г}$, поверхностное натяжение шлака $\sigma_{ш-г}$, то для работы адгезии можно записать следующее выражение:

$$W_{адг} = \sigma_{м-г} + \sigma_{ш-г} - \sigma_{м-ш}.$$

Сумма $\sigma_{м-г} + \sigma_{ш-г}$ характеризует возрастание энергии, величина $\sigma_{м-ш}$ — «экономию» энергии при разделении фаз. Чем больше $W_{адг}$, тем сильнее сцепление двух фаз и тем труднее их разделить. В предельном случае, когда затраты на создание новых поверхностей $\sigma_{м-г} + \sigma_{ш-г}$ равны энергии «слипания» $\sigma_{м-ш}$, $W_{адг} = 0$, и имеет место случай полной несмешиваемости двух жидкостей. Если жидкая фаза (например, шлак) соприкасается с твердой (например, оgneупором), то капля шлака, расплавленная на поверхности оgneупора (рис. 2.5), испытывает одновременно воздействие трех величин: $\sigma_{ш-г}$, $\sigma_{ш-огн}$ и $\sigma_{огн-г}$.

* Адгезия (от лат. *adhaesio*) — прилипание.

Силы поверхностного натяжения стремятся уменьшить поверхности контактирующих фаз. В результате наступает равновесие трех сил:

$$\sigma_{\text{огн-г}} = \sigma_{\text{ш-огн}} + \sigma_{\text{ш-г}} \cos \theta.$$

Угол θ называют *краевым углом смачивания*. Величина угла θ определяется соотношением

$$\cos \theta = (\sigma_{\text{огн-г}} - \sigma_{\text{ш-огн}}) / \sigma_{\text{ш-г}}$$

или в общем случае

$$\cos \theta = (\sigma_{\text{тв-г}} - \sigma_{\text{жк-тв}}) / \sigma_{\text{жк-г}}.$$

В зависимости от природы контактирующих фаз угол смачивания изменяется от 180° до 0° . При $\theta = 180^\circ$ имеет место случай полного несмачивания жидкой каплей твердой «подложки». При $\theta = 90 \div 180^\circ$ смачивание имеет место, но его можно считать плохим. При $\theta = 0 \div 90^\circ$ имеет место хорошее смачивание, а при $\theta = 0$ наблюдается (рис. 2.6) полное смачивание (растекание).

Помимо природы контактирующих веществ, на угол смачивания θ влияет температура. В большинстве случаев с повышением температуры угол смачивания уменьшается и жидкость растекается более полно. В случае двух плохо смачивающихся жидкостей (например, когда на поверхности металла плавает шлаковая частица) картина приобретает вид, показанный на рис. 2.7. На практике почти всегда имеет место частичное смачивание. Значение краевого угла смачивания позволяет решать многие задачи. Если, например, известно, что при соприкосновении жидкого шлака определенного состава с футеровкой краевой угол смачивания невелик ($\theta < 90^\circ$), имеет место проникновение этого шлака в поры, имеющиеся в огнеупорном материале. Если нежелательно, чтобы это проникновение имело место, то необходимо подбирать такие составы шлаков (или огнеупоров), при которых возрастет краевой угол смачивания ($\theta > 90^\circ$). Если между металлом и находящимся в нем неметаллическим включением плохое смачивание, то это включение быстрее всплывает и удаляется, чем в случае, когда смачивание между включением и металлом хорошее. Силы смачивания мешают полностью отделять шлак от металла. Это можно наблюдать при проведении операции скачивания шлака с поверхности металлической ванны или выпуска металла после окончания плавки. Рис. 2.7 иллюстрирует случай, когда на поверхности металла плавает шлаковая частица. Форма этой частицы по существу определяется соотношением работ адгезии и когезии. Если работа адгезии шлака к металлу $W_{\text{адг}}$ больше

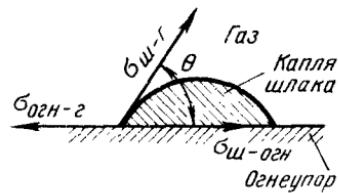


Рис. 2.6. Условия равновесия сил поверхности натяжения в случае расплавления капли шлака на положение из огнеупора

работы когезии $W_{\text{ког}}$, то шлак растекается по металлу, если $W_{\text{ког}} > W_{\text{адг}}$, шлак не растекается, а образует на поверхности металла линзу. Разность $W_{\text{адг}} - W_{\text{ког}}$ иногда называют *степенью растекания*: $S = W_{\text{адг}} - W_{\text{ког}}$. При большой степени растекания труднее отделить шлаковые частицы от металла.

Приведенное выше рассмотрение взаимодействия (с учетом лишь сил смачивания) твердой, жидкой и газообразной фаз условно, так как процессы контакта различных фаз и взаимного

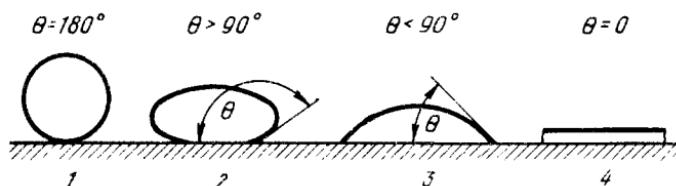


Рис. 2.6 Влияние угла смачивания θ на степень смачивания каплей жидкости твердого тела:
1 — полное несмачивание; 2 — плохое смачивание; 3 — хорошее смачивание; 4 — растекание (полное смачивание)

смачивания сопровождаются процессами химического взаимодействия. Если жидкий металл Me' вступает в контакт с оксидом другого металла Me'' (условно обозначим $Me''O$), то взаимодействие между ними определяется степенью химического сродства металлов Me' и Me'' к кислороду. Если химическое сродство к кислороду металла Me'' , из оксидов которого $Me''O$ состоит подложка, выше химического сродства к кислороду металла Me' , то химического взаимодействия между $Me''O$ и Me' не происходит. Этому случаю соответствует обычно плохое смачивание ($\theta > 90^\circ$). Например, химическое сродство к кислороду таких металлов, как кальций или алюминий, выше химического сродства к кислороду железа, химическое взаимодействие между CaO или Al_2O_3

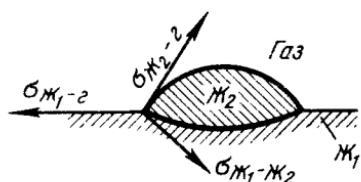


Рис. 2.7. Характер растекания капли одной жидкости J_2 (например, шлака) на поверхности другой J_1 (например, металла)

с железом практически отсутствует и капля жидкого железа на подложке из CaO или Al_2O_3 принимает форму, показанную на рис. 2.6 ($\theta > 90^\circ$). В отличие от чистого железа в стали всегда содержится некоторое количество примесей, в том числе таких, химическое сродство которых к кислороду выше, чем железа (Ti , Mn , V , Si). В присутствии заметного количества таких примесей угол смачивания θ уменьшается (рис. 2.8).

Присутствие даже небольшого количества поверхностно-активных примесей (например, кислорода или серы) приводит к заметному уменьшению угла θ . Вместе с тем такие примеси, как никель и молибден, которые не являются поверхностно-активными,

не имеют высокого химического сродства к кислороду и практически не влияют на угол смачивания θ . Если в расплаве содержится несколько поверхностно-активных компонентов, то между ними возникает как бы борьба за поверхность. Так, например, при десульфурации стали, если в расплаве много кислорода (кислород — поверхностно-активный элемент), удаление серы через поверхность контакта металла — десульфурирующая добавка затруднено, так как поверхность металла занята кислородом; при уменьшении содержания кислорода сера из металла начинает

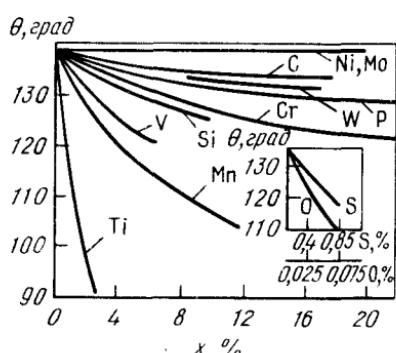


Рис. 2.8. Влияние атомного содержания компонентов, растворенных в жидкем железе, на угол смачивания θ (подложка из Al_2O_3)

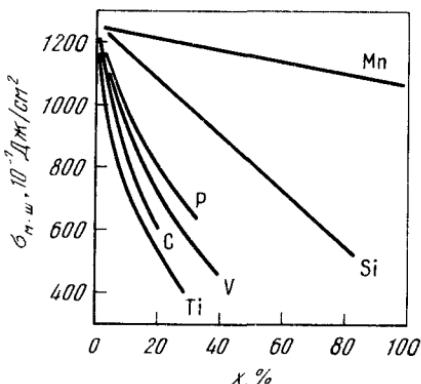


Рис. 2.9. Влияние добавок в металле различных элементов на межфазное натяжение $\sigma_{m-\text{ш}}$ на границе металл—шлак (x — атомное содержание элемента)

интенсивно удаляться. Аналогичная картина наблюдается, например, при удалении азота из металла в вакуумной печи. Если в металле много кислорода, то он как поверхностно-активный элемент занимает поверхность и препятствует быстрому удалению азота из металла. При обдувке поверхности металла природным газом (природный газ состоит в основном из метана CH_4) кислород, адсорбированный на поверхности, взаимодействует с газом-восстановителем $3\text{O}_{\text{адс}} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$, поверхность освобождается и скорость удаления азота из металла увеличивается. Состав металла влияет также на межфазное натяжение на границе металл—шлак (рис. 2.9).

§ 4. Шлаки сталеплавильных процессов

Источники шлака. При наличии окислительной атмосферы в агрегате выплавка стали неизбежно сопровождается процессами окисления железа и его примесей. В процессе плавки происходит постепенное разрушение футеровки агрегатов. При проведении различных технологических операций в сталеплавильные агрегаты используют различные добавки (флюсы). Образующиеся при этом соединения легче стали, они всплывают и образуют над

металлической ванной слой шлака. Основные источники шлака следующие:

1. Продукты окисления примесей чугуна и скрапа: кремния, марганца, фосфора, хрома и т. п., т. е. SiO_2 , MnO , P_2O_5 , Cr_2O_3 и т. п.

2. Продукты разрушения футеровки агрегата. Если футеровка агрегата выполнена из магнезита, то, постепенно от плавки к плавке разрушаясь, она обогащает шлак MgO ; если футеровка магнезитохромитовая, то, кроме MgO , шлак обогащается таким соединением, как Cr_2O_3 ; если футеровка выполнена из динасового кирпича, то шлак обогащается SiO_2 и т. д.

3. Загрязнения, внесенные шихтой (песок, грязь, миксерный шлак и т. п.). Песок и глина состоят в основном из SiO_2 и Al_2O_3 , в миксерном шлаке часто содержится большое количество серы (в виде MnS).

4. Ржавчина, покрывающая скрап, особенно легковесный (стружка, кровельное железо и т. п.), т. е. FeO , Fe_2O_3 , Fe(OH)_2 .

5. Добавочные материалы и окислители (известняк, известь, боксит, плавиковый шпат, железная и марганцевая руда и т. п.), т. е. CaCO_3 , CaO , Al_2O_3 , CaF_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MnO_2 и т. п.

Роль шлака. Жидкий металл в процессе плавки и разливки постоянно находится в контакте со шлаком и взаимодействует с ним. Состав шлака, его температура, жидкотекучесть и другие параметры оказывают решающее влияние на процесс плавки и на качество металла. Основная задача сталеплавильщика: удалить из металла вредные примеси (обычно это сера и фосфор). Задача эта решается путем перевода этих нежелательных примесей в шлак и создания условий, препятствующих их обратному переходу из шлака в металл. Изменяя состав шлака, его свойства и температуру, можно также увеличить или уменьшить содержание в металле марганца, кремния, хрома и других примесей, поэтому сталеплавильщику для выплавки качественной стали необходимо прежде всего получить шлак заданных состава и консистенции.

К шлаку предъявляют следующие требования.

1. Шлак должен обеспечить необходимую степень удаления из металла содержащихся в нем вредных примесей.

2. В окислительные периоды плавки шлак должен обеспечить интенсивный переход кислорода из атмосферы агрегата через шлак в металл.

3. В другие периоды, а также в ковше после выпуска плавки шлак должен препятствовать переходу кислорода из атмосферы в металл.

4. Шлак должен препятствовать процессам перехода газов (азота и водорода) из атмосферы в металл.

5. Шлак, удаляемый из агрегата, не должен содержать большое количество железа, так как в этом случае степень использования железа шихты снижается.

6. Во время плавки стали в марганцевых или двухванных печах шлак должен хорошо передавать тепло от факела металлу.

7. Во время разливки шлак должен препятствовать охлаждению (т. е. передаче тепла) металла, находящегося в ковше.

8. Во многих случаях к составам шлаков предъявляют дополнительные требования (например, если шлаки используют для изготовления строительных или других материалов, для дорожных покрытий, для известкования или удобрения почвы, для извлечения из металла таких ценных примесей, как ванадий, титан, хром и т. д.).

Как видно, требования к шлаку различны. Вводя то или иное расчетное количество добавок (шлакообразующих материалов), добиваются получения шлака заданного состава. В необходимых случаях производят операцию скачивания шлака, когда определенное количество шлака (иногда почти 100 %) удаляют (скачивают) из агрегата, а затем, вводя необходимое количество тех или иных добавок, формируют новый шлак заданного состава. Операция скачивания и обновления шлака может производиться дважды, а в некоторых случаях и трижды.

Методы контроля состава и свойств шлака. Наиболее распространенным методом контроля состава шлака является отбор шлака специальной пробной ложкой с последующим химическим или спектральным анализом. Обычно контролируют содержание FeO и основность шлака. Кроме того, в тех случаях, когда это требуется, определяют отдельно содержание SiO₂, CaO, MgO, MnO и т. п. На практике распространение получил также метод визуального контроля шлака (например, по внешнему виду поверхности и характеру излома шлаковых лепешек при наполнении отобранным из печи шлаком специальных открытых изложниц обычно круглой формы). Если в печи выплавляют сталь одних и тех же марок и технология выплавки стабильна, то такой визуальный контроль позволяет сравнительно легко (а главное быстро) установить произошедшее по какой-то причине отклонение от обычной технологии. Степень подвижности шлака можно установить путем непосредственного наблюдения за его поведением в печи, однако для более точного контроля, особенно при проведении научно-исследовательских работ, пользуются специальными приборами. Степень подвижности, или обратная ее величина вязкость шлака, играет большую роль в процессах взаимодействия шлака и металла, особенно в тех случаях, когда скорость всего процесса определяется скоростью диффузии. Коэффициент диффузии и вязкость связаны зависимостью $D\eta \approx \text{const}$, т. е. чем меньше вязкость шлака, тем интенсивнее происходит диффузия.

Вязкость шлаков различного состава изучали и продолжают изучать различные исследователи с использованием различных методик. Чаще других для измерения вязкости шлаков используют следующие методы: 1) концентрических врачающихся ци-

линдров (исследуемый шлак помещают между двумя концентрическими цилиндрами, один из которых вращается; жидкий шлак увлекается силами внутреннего трения или вязкости и замедляет вращение второго цилиндра; в качестве материалов для изготовления тиглей используют молибден, графит и др.); 2) вибрационный, основанный на том, что амплитуда вынужденных колебаний шпинделя, погруженного в расплав, зависит от вязкости среды; 3) крутильных колебаний (тигель, например из корунда, подвешивают на упругой нити и приводят во вращение, затухание колебаний вращения тигля зависит от вязкости помещенной в нем жидкости; по фамилии автора, советского ученого Е. Г. Швидковского, этот метод часто называют методом крутильных колебаний Швидковского). Вязкость шлаков в зависимости от состава изменяется в широких пределах. Наибольшие значения вязкости у кислых шлаков. Вязкость SiO_2 (в момент расплавления) 15 000, Al_2O_3 0,05, CaO 0,05, FeO 0,03 Па·с; вязкость силикатов железа и марганца возрастает по мере роста SiO_2 от 0,058 до 0,4 Па·с. При повышении температуры значения вязкости уменьшаются. Следует иметь в виду, что в литературе приведены данные о вязкости шлаков, полученные экспериментально различными исследователями, использовавшими различную методику; эти данные могут различаться, иногда заметно. Экспериментаторы, определяя в лабораторных условиях значения вязкости шлаков, принимают специальные меры для обеспечения возможно более полной гомогенности шлакового расплава, выдерживая его длительное время в жидком виде, так как вязкость шлака в значительной степени зависит от его однородности. При этом необходимо учитывать, что составляющие шлак оксиды заметно различаются по плотности и при длительной выдержке в верхних слоях тигля можно зафиксировать повышенное содержание более «легких» оксидов (CaO , SiO_2), а в нижних слоях более «тяжелых» (FeO , MnO).

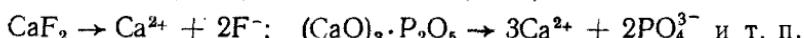
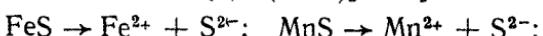
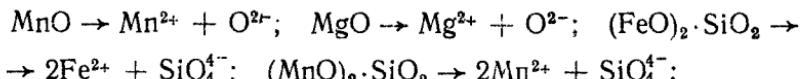
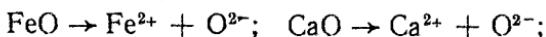
В практических условиях по ходу плавки в печи или в конвертере шлаки, как правило, не являются гомогенными, они содержат определенное (часто значительное) количество нерастворившихся твердых частиц оксидов, в том числе тугоплавких (например, CaO). Кроме того, в условиях плавки реальные шлаки отличаются по высоте (по толщине) неравномерностью и состава и температуры. Если, например, характер газовой фазы над шлаком окислительный, то на границе шлак—газовая фаза содержание высших оксидов железа заметно выше, чем внизу, на границе шлак—металл. Если передача тепла металлу осуществляется сверху вниз (от факела, от электрических дуг), температура шлака в верхних горизонтах заметно выше, чем в нижних. Неравномерность состава и температуры шлака заметно изменяется в зависимости от степени перемешивания ванны, поэтому при оценке вязкости шлака в заводских условиях иногда используют термин «каждущаяся вязкость». Для оценки степени подвижности промышленных шлаков используют величину, которую принято называть

жидкотекучестью. Для получения данных о жидкотекучести пользуются приборами, называемыми *вискозиметрами*. Имеется несколько вариантов конструкций вискозиметров *. На рис. 2.10 показана конструкция прибора, предназначенного для определения жидкотекучести шлака в цеховых условиях (так называемого *вискозиметра Герти*). Небольшую порцию шлака отбирают из сталеплавильного агрегата пробной ложкой и заливают в приемную воронку разъемного стального вискозиметра. Чем больше жидкотекучесть шлака, тем дальше он затечет в канал. Если обеспечено постоянство отбора пробы, то по длине заполненной шлаком части канала можно судить о жидкотекучести шлака, поэтому жидкотекучесть шлака часто измеряют в сантиметрах. Имеется также ряд приборов (более сложных в изготовлении) для измерения жидкотекучести шлака непосредственно в печи. При помощи всех этих приборов измеряют не абсолютную величину вязкости, а некое значение жидкотекучести реального шлака в конкретном месте отбора пробы.



Рис. 2.10. Схема вискозиметра

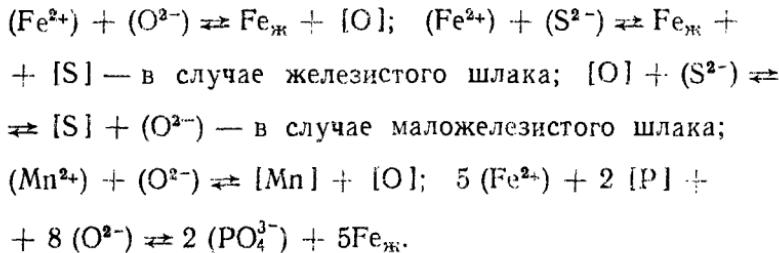
Строение и состав шлаков. После отбора пробы шлака и проведения соответствующего ее анализа мастер, ведущий плавку, получает данные о том, сколько в этой пробе содержится (%) CaO, SiO₂, FeO и т. д. Необходимо учитывать при этом, что в лаборатории анализируют шлак, уже застывший после отбора пробы. Существуют различные представления о природе жидких шлаков, о взаимодействии составляющих их компонентов. Современные представления позволяют считать, что непосредственно в самом сталеплавильном агрегате в жидких шлаках между составляющими шлака возможна и ионная, и ковалентная связь. В большинстве случаев преобладает ионная связь. Образование ионов при расплавлении компонентов шлака представляют обычно следующими реакциями:



Какое-то количество этих элементарных структурных единиц (ионов) может входить в состав более или менее сложных комплексов или электронейтральных молекул оксидов. Примеры катионов: Fe²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺; примеры анионов: O²⁻, S²⁻, SiO₄⁴⁻, PO₄³⁻, FeO₂⁻, Si₂O₇⁶⁻.

* Вискозиметр (от лат. viscosus вязкий и... метр — измеритель).

Состав ионов может изменяться в зависимости от состава шлаков; так, например, в кислом шлаке можно представить существование следующих сложных ионов, включающих ионы Si_4^{4+} и O^{2-} : SiO_4^{4-} ; $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$; $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$; $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$; $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$. По мере усложнения размеры (радиусы) ионов увеличиваются (при этом соответственно возрастает вязкость шлаков). Силы взаимодействия между ионами в шлаке зависят от отношения величины заряда иона к его радиусу (чем меньше радиус, тем сильней данный ион при одинаковой величине заряда). Различие в силе ионов приводит к тому, что наиболее сильные катионы соседствуют с сильными анионами, например катион Fe^{2+} соседствует преимущественно с ионами O^{2-} ; таким образом шлак приобретает определенную упорядоченность. Имея в виду ионный характер связей частиц в шлаке, основные реакции между компонентами шлака и металла могут быть выражены в следующем виде:



Для каждой реакции могут быть вычислены соответствующие константы равновесия. Для реальных шлаков, состоящих из многих компонентов, такие расчеты усложняются из-за отсутствия полных данных об активностях компонентов. Решение облегчается, если принять, что шлак представляет собой совершенный ионный раствор, т. е. если принять, что шлак состоит только из ионов, что силы взаимодействия всех анионов и всех катионов равнозначны и что ближайшими соседями являются только разноименно заряженные ионы. Тогда активности компонентов шлака равны их ионным долям: $a_{\text{Fe}^{2+}} = x_{\text{Fe}^{2+}}$; $a_{\text{S}^{2-}} = x_{\text{S}^{2-}}$; $a_{\text{O}^{2-}} = x_{\text{O}^{2-}}$ и т. д.

Число молей тех или иных ионов рассчитывают при этом по данным химического состава шлака. Допускается, что $n_{\text{Fe}^{2+}} = n_{(\text{FeO})}$; $n_{\text{Mn}^{2+}} = n_{(\text{MnO})}$; $n_{\text{Ca}^{2+}} = n_{(\text{CaO})}$; $n_{\text{Mg}^{2+}} = n_{(\text{MgO})}$; $n_{\text{SiO}_4^{4-}} = n_{(\text{SiO}_2)}$; $n_{\text{S}^{2-}} = n_{(\text{S})}$ и т. д. Присутствие в шлаках Fe_2O_3 , P_2O_5 и некоторых других оксидов не учитывается. Однако такой упрощенный подход дает положительные результаты только для ограниченного числа случаев. Предложен ряд методов расчета активностей компонентов шлака, однако все они пока имеют частный характер и пригодны для расчетов шлаков лишь определенного состава. Надежных методов объективной оценки активностей компонентов шлака путем непосредственного изме-

рения пока не разработано (в настоящее время в ряде стран создают приборы для определения активности оксидов железа в шлаке). Для практических целей пользуются полуэмпирическими расчетными уравнениями. Комплекс представлений о характере ионной связи между составляющими жидким шлаком называют *ионной теорией шлаков**. Большой вклад в создание и развитие этой теории внесли советские ученые-металлурги О. А. Есин, В. А. Ванюков, П. А. Герасименко, В. А. Кожеуров, А. А. Шварцман, М. И. Темкин, В. И. Явойский и др. М. И. Темкин предложил упомянутую выше модель *совершенных ионных растворов*; В. А. Кожеуров разработал теоретические основы для вычисления коэффициентов активностей компонентов шлака; В. И. Явойский развил представления о механизме передачи газов (водорода, кислорода) из газовой фазы через шлак в металл. Работы в этом направлении продолжаются, так как общая теория строения шлаков еще далека от совершенства. Для решения ряда частных задач, имеющих значение для отдельных случаев практики, разработаны частные решения. Помимо полуэмпирических уравнений, многие решения доведены до удобной для практического использования формы в виде диаграмм.

Так, для шлаков, состоящих из CaO , SiO_2 и FeO (или шлаков близкого состава), активность FeO часто вычисляют по диаграммам Тейлора и Чипмена, Туркдогана и Пирсона, Эллиота и др. Эти диаграммы обычно имеются в справочниках и учебниках (рис. 2.11). Данные анализа проб шлака металлурги получают с соответствующим пересчетом на массовый состав, при этом приводится содержание компонентов шлака в виде обычных оксидов (FeO , CaO , MnO , SiO_2 и т. д.) или в чистом виде $\text{I}(\text{Fe})$, (S) , (P) и т. д.). Составляющие шлак оксиды могут быть в соответствии с их химическими свойствами разделены на три группы: 1) кислотные (SiO_2 , P_2O_5 , TiO_2 , V_2O_5); 2) основные (CaO , MgO , FeO , MnO); 3) амфотерные (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3). Минералогический анализ шлаков различных вариантов сталеплавильных процессов показал, что чаще всего в шлаковых пробах встречаются следующие соединения.

1. Силикаты: $\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$; $(\text{FeO})_2\cdot\text{SiO}_2$; $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$; $(\text{MnO})_2\cdot\text{SiO}_2$; $(\text{CaO})_2\cdot\text{SiO}_2$; $(\text{CaO})_3\cdot\text{SiO}_2$; $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$; $(\text{MgO})_2\cdot\text{SiO}_2$; $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$.
2. Фосфаты: $(\text{FeO})_3\cdot\text{P}_2\text{O}_5$; $(\text{MnO})_3\cdot\text{P}_2\text{O}_5$; $(\text{CaO})_3\text{P}_2\text{O}_5$; $(\text{CaO})_4\text{P}_2\text{O}_5$; $(\text{MgO})_3\text{P}_2\text{O}_5$.

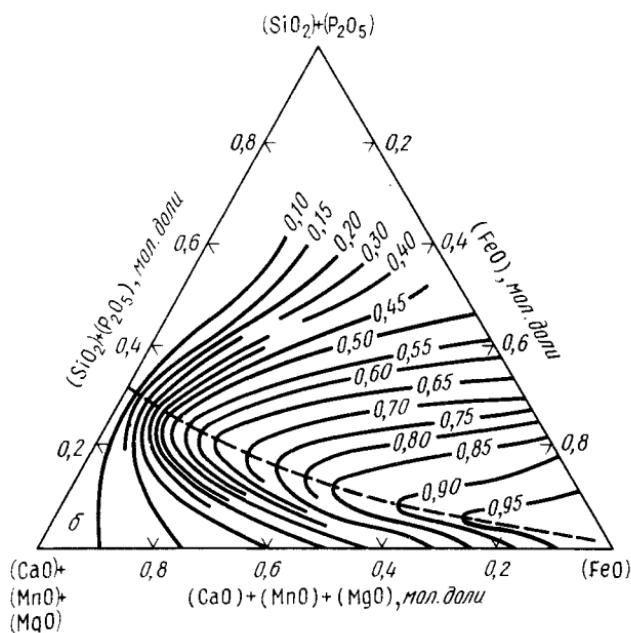
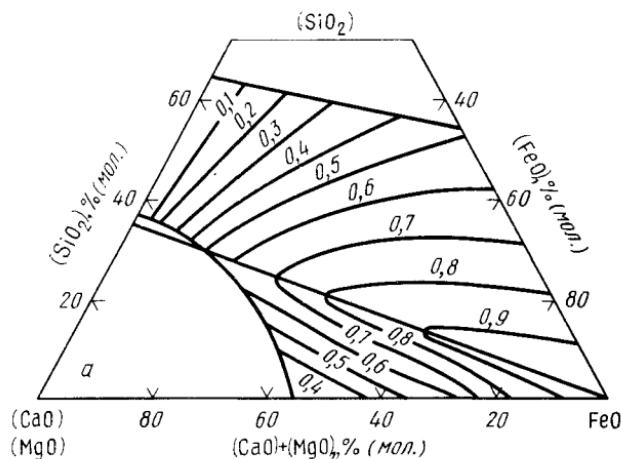
* Такое название отличает эту теорию от *молекулярной теории шлаков*, в соответствии с которой шлаки состоят из молекул, причем часть компонентов шлака связана в соединения (силикаты, ферриты и т. п.), часть — находится в свободном состоянии. Концентрации свободных компонентов (CaO , MgO , FeO — в основных, SiO_2 — в кислых шлаках) определяются их избытком по сравнению с количеством, необходимым для образования тех или иных соединений в соответствии со стехиометрическим составом последних. Молекулярную теорию шлаков часто связывают с именем германского металлурга Г. Шенка, разработавшего методы расчета концентраций свободных оксидов.

3. Алюминаты: $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

4. Ферриты: $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; $(\text{CaO})_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$;

$(\text{CaO})_m \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_n$.

Из соединений более сложного состава чаще встречаются такие, как монтичеллит $\text{CaO} \cdot RO \cdot \text{SiO}_2$ (где $R = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}$), мервинит $3\text{CaO} \cdot RO \cdot 2\text{SiO}_2$, силикокарнотит $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$, а также различные шпинели смешанного состава, типа алюмоферрита



кальция $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. В хромистых шлаках образуется хромовая шпинель $(\text{FeO})_n \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_m$ переменного состава. В высокомагнезиальных шлаках могут присутствовать в твердом виде твердые включения кристаллов периклаза MgO . В высокоосновных шлаках в виде твердых включений также может присутствовать CaO . Все эти соединения обнаружены при минералогическом анализе проб затвердевшего шлака.

Часто формулы сложных соединений используют при описании процессов, протекающих в сталеплавильных агрегатах, в которых шлак находится в расплавленном состоянии. Необходимо помнить, что по химическим формулам, например FeO или $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$, нельзя установить, состоят ли данные вещества в расплавленном шлаке из молекул или из ионов. Эти формулы характеризуют только соотношения элементов в рассматриваемых шлаках.

Шлак, в котором преобладают основные оксиды (CaO , MgO , MnO , FeO), называют *основным*; в случае преобладания кислотных оксидов шлак называется *кислым*. В сталеплавильном производстве используют обе группы шлаков: кислые [45—60 % SiO_2 , 35—45 % $(\text{FeO} + \text{MnO})$] и основные (35—60 % $\text{CaO} + \text{MgO}$; 10—25 % FeO ; 15—30 % SiO_2 ; 5—20 % MnO). Диаграммы состояния шлаковых систем показаны на рис. 2.12 и 2.13.

Под *основностью шлака* понимают отношение массовых концентраций $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ или в случае высоких концентраций фосфора $(\text{CaO})/[\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5]$. Какой-либо общепринятой градации шлаков в зависимости от их основности нет, однако часто шлаки

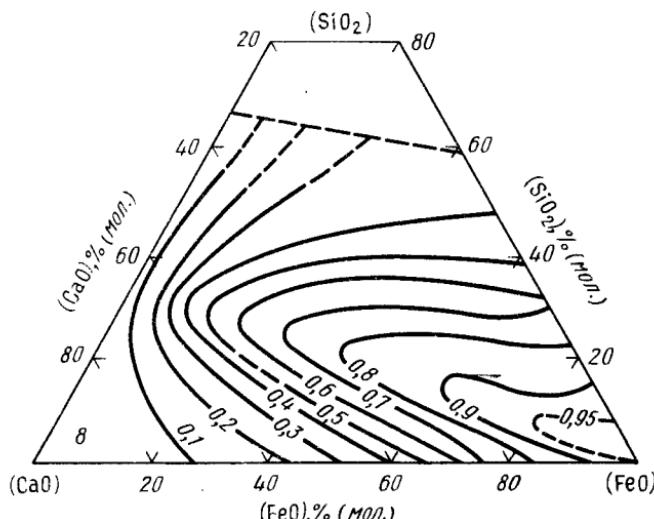


Рис. 2.11. Диаграммы для определения активности оксида железа FeO в шлаковых расплавах $a(\text{FeO})$:
а — Тейлора и Чипмена; б — Туркдогана и Пирсона; в — Эллиотта и Бодеуорта

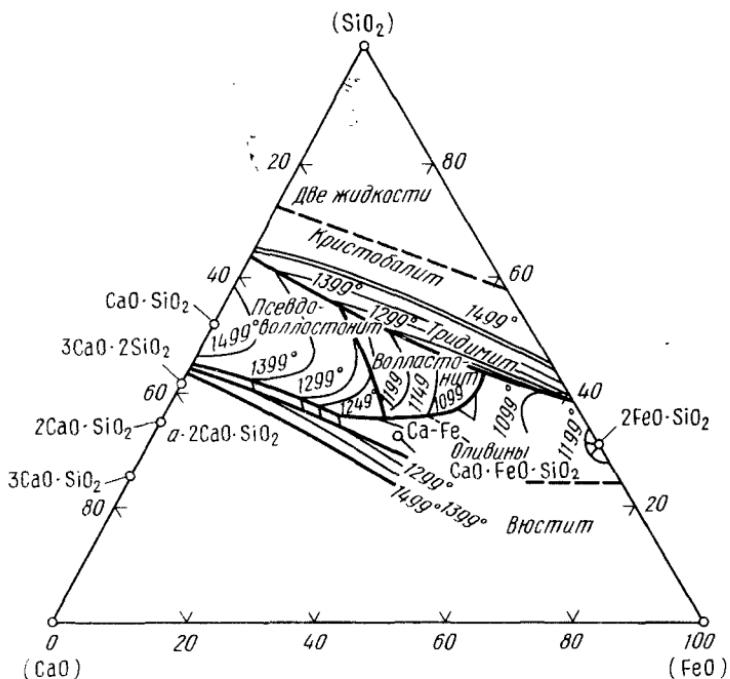


Рис. 2.12. Диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$

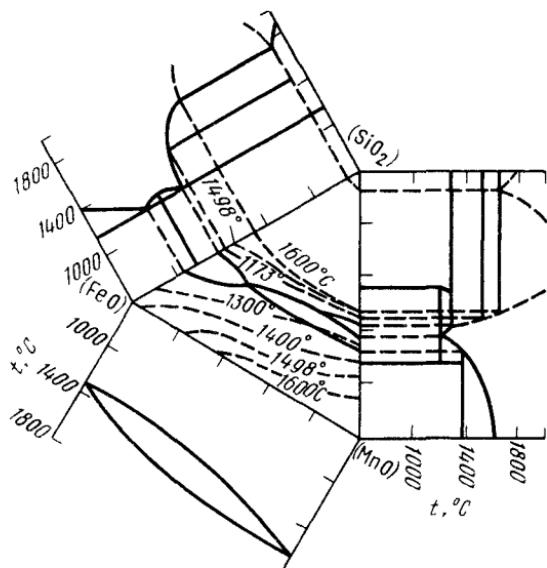


Рис. 2.13. Диаграмма состояния $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{MnO}$

делят на три группы: если $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2) \leq 1,5$, шлаки называют низкоосновными; при $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2) = 1,6 \div 2,5$ — средний основности и $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2) > 2,5$ — высокоосновными. Знание основности шлака (для основных процессов) и постоянный контроль за этим параметром очень важны, так как эта характеристика шлака обычно определяет важнейшее свойство шлака: способность извлекать из металла такие вредные примеси, как сера и фосфор, и удерживать их в шлаке.

Характеристикой кислых шлаков может служить отношение $(\text{SiO}_2)/(\text{FeO} + \text{MnO})$ или $(\text{SiO}_2)/(\text{FeO} + \text{MnO} + \text{CaO})$, которое называют *кислотностью шлака*.

Важнейшей характеристикой шлака является также величина, называемая *окисленностью шлака*. Под окисленностью шлака обычно понимают способность шлака передавать металлу кислород. Роль основного окислителя при взаимодействии металла со шлаком принадлежит оксиду железа (FeO). Определенную роль играет также и трехвалентное железо (Fe_2O_3).

Соотношение между двух- и трехвалентным железом в шлаке определяется многими факторами, в том числе составом шлака и окисленностью газовой фазы. Характер влияния этого соотношения на протекание процесса передачи кислорода из шлака в металл достаточно сложен и полностью еще не изучен. Сложившаяся практика определения окислительной способности шлака свидетельствует об отсутствии полной ясности и единства мнений в этом важном вопросе. Для расчета окислительной способности основных шлаков применяют на различных заводах (и по данным различных литературных источников) следующие способы.

1. Определение суммарной массовой концентрации FeO в шлаке, рассчитанной по кислороду (%):

$$\Sigma(\text{FeO}) = (\text{FeO}) + 1,35 (\text{Fe}_2\text{O}_3).$$

2. Определение суммарной массовой концентрации кислорода, содержащегося в оксидах железа в шлаке (%):

$$\Sigma(\text{O}) = 0,222 (\text{FeO}) + 0,300 (\text{Fe}_2\text{O}_3).$$

3. Определение суммарной массовой концентрации оксидов железа в шлаке (%):

$$\Sigma(\text{FeO}) = (\text{FeO}) + (\text{Fe}_2\text{O}_3).$$

4. Определение суммарной массовой концентрации FeO в шлаке, рассчитанной по железу (%):

$$\Sigma(\text{FeO}) = (\text{FeO}) + 0,9 (\text{Fe}_2\text{O}_3).$$

5. Определение суммарной массовой концентрации железа, содержащегося в оксидах железа в шлаке (%):

$$\Sigma(\text{Fe}) = 0,778 (\text{FeO}) + 0,700 (\text{Fe}_2\text{O}_3).$$

6. Определение массовой концентрации (%) (FeO) в шлаке, содержание Fe_2O_3 не учитывается.

7. Определение активности FeO в шлаке $a_{(\text{FeO})}$. Активность определяют экспериментально или рассчитывают.

8. По формуле $R_{(\text{FeO})} = (\text{FeO}) - k (\text{Fe}_2\text{O}_3)$; в данном случае на основании проведенных исследований установлено, что Fe_2O_3 как амфотерный оксид участвует в основном в образовании сложных комплексов типа $(\text{CaO}\cdot\text{MgO})_x \cdot (\text{FeO})_y \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_z$ или анионов типа $\text{Fe}_x\text{O}_y^{2-}$, снижая содержание свободных ионов Fe^{2+} и O^{2-} , т. е. уменьшая $a_{(\text{FeO})}$. Величина k для условий обычной плавки в основной мартеиновской печи близка к 0,7.

Наиболее достоверные результаты получаются при оценке окислительной способности шлака двумя последними методами.

Активность компонентов шлака. Для расчета активностей компонентов шлака используют методику, разработанную В. А. Кожеворовым, упомянутые выше тройные диаграммы или другие полуэмпирические формулы. Чаще всего приходится сталкиваться с необходимостью расчета активностей таких компонентов шлака, как FeO , CaO , SiO_2 .

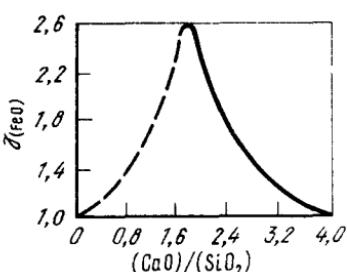


Рис. 2.14. Зависимость коэффициента активности оксида FeO от основности шлака при 1600°C

При расчетах активности $a_{(\text{FeO})}$ прежде всего учитывают состав шлака (кислый или основной). Исследования показали, что содержание (FeO) в кислом шлаке, насыщенном кремнеземом, пропорционально концентрации кислорода в металле $[\text{O}] / (\text{FeO}) = \text{const} = L_0$, откуда $[\text{O}] = L_0 (\text{FeO})$, т. е. если вдвое увеличить (FeO), то вдвое возрастает и $[\text{O}]$. Это указывает на то, что активность FeO $a_{(\text{FeO})}$ в кислом шлаке пропорциональна ее концентрации, поэтому при определении $a_{(\text{FeO})}$ в кислом шлаке в качестве стандартного состояния обычно принимают кислый шлак, содержащий 1 % FeO . Для такого шлака $a_{(\text{FeO})} = 1$. Тогда при содержании в кислом шлаке при 2 % (FeO) $a_{(\text{FeO})} = 2$, при 3 % (FeO) $a_{(\text{FeO})} = 3$ и т. д.

Для основных шлаков расчеты активности FeO более сложны, т. е. $a_{(\text{FeO})} = \gamma_{(\text{FeO})} (\text{FeO})$.

Коэффициент активности $\gamma_{(\text{FeO})}$ зависит от многих факторов, но главным образом от основности шлака.

Влияние основности шлака на коэффициент активности FeO показано на рис. 2.14. Это влияние обычно объясняют следующим образом: при введении CaO в шлак в нем образуются сложные силикаты кальция $(\text{CaO})_2 \cdot \text{SiO}_2$ и $(\text{CaO})_4 \cdot \text{SiO}_2$. Это приводит к значительному уменьшению общего числа молекул. При одном и том же массовом содержании FeO в шлаке мольная доля FeO

тем больше, чем меньше общее число молекул, содержащихся в шлаке. Таким образом, повышение основности шлака до 1,6—1,8 приводит к увеличению мольной доли FeO при одной и той же массовой концентрации FeO в шлаке и, следовательно, ведет к увеличению активности FeO. При дальнейшем увеличении содержания CaO в шлаке весь кремнезем оказывается связанным в силикаты кальция. Избыточный оксид кальция связывается с оксидом железа Fe_2O_3 в ферриты кальция. Это приводит к уменьшению активности FeO в шлаке.

Рассуждая таким же образом, можно принять, что кислотные оксиды (SiO_2 , P_2O_5) взаимодействуют с FeO и таким образом понижают $a_{(FeO)}$. Вместе с тем если увеличивать содержание CaO и MnO в шлаке, то они образуют с SiO_2 более прочные силикаты, чем силикаты железа, вытесняют FeO из силикатов, в результате чего $a_{(FeO)}$ увеличивается. Как правило, компонентами шлака любого сталеплавильного процесса являются кремнезем и оксид кальция CaO. Для оценки активности этих компонентов в качестве стандартного состояния принимают обычно чистый кремнезем, чистый оксид CaO или шлак, насыщенный SiO_2 или CaO. Когда раствор насыщен каким-либо веществом, активность этого вещества в растворе может быть принята равной 1. Например, в заключительной стадии плавки в кислой печи шлак обычно насыщается кремнеземом, частицы SiO_2 начинают выпадать из раствора и при 55—60 % SiO_2 шлак становится гетерогенным. Величину $a_{(SiO_2)}$ в таком шлаке принимают равной 1. При уменьшении концентрации SiO_2 в шлаке $a_{(SiO_2)}$ уменьшается (рис. 2.15). В основных шлаках состояние насыщения шлака оксидом кальция достигается реже. Кроме CaO, основные шлаки содержат обычно значительные количества такого кислотного оксида, как SiO_2 (иногда также и P_2O_5), в результате происходит образование силикатов кальция и активность CaO уменьшается. В высокоосновных шлаках $a_{(SiO_2)}$ ничтожно мала, так как при избытке CaO все количество SiO_2 связано в прочные силикаты кальция. Для изменения активности компонентов шлака обычно используют простые приемы. Например, для повышения $a_{(CaO)}$ в шлак вводят известь, для повышения $a_{(FeO)}$ железную руду и т. д. Однако влиять на активность компонентов в шлаке и на технологию плавки можно и другими способами. В качестве примера можно привести следующий технологический прием, который иногда используют при плавке качественной стали в марганцевских печах: введение в конце плавки в высокоосновный шлак некоторого количества боя шамотного кирпича (шамот состоит

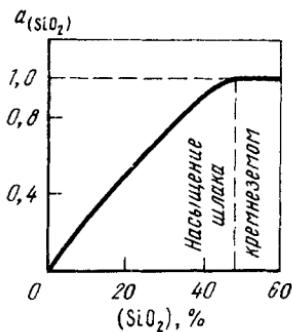


Рис. 2.15. Активность SiO_2 в кислом шлаке

в основном из SiO_2 и Al_2O_3). В высокоосновном шлаке CaO связан в прочные силикаты, избыток CaO в менее прочные ферриты кальция. При введении в такой шлак шамотного боя входящий в его состав кремнезем разрушает ферриты кальция $(\text{CaO})_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Fe} = (\text{CaO})_3 \cdot \text{SiO}_2 + 3(\text{FeO})$, при этом образуются более прочные силикаты кальция и возрастает активность оксидов железа.

Химический анализ проб показывает, что после присадок шамота в шлаке заметно возрастает содержание SiO_2 и Al_2O_3 и одновременно заметно снижаются основность шлака и содержание железа. Снижение содержания железа в шлаке объясняется тем, что в момент ввода шамота содержание железа в шлаке не изменяется, но *возрастает активность* оксидов железа. Следствием повышения $a_{(\text{FeO})}$ является интенсивное расходование оксидов железа на обезуглероживание ванны $(\text{FeO}) + \text{C} = \text{CO}_f + \text{Fe}$ и в пробе шлака, отобранной из печи через несколько минут, фиксируется снижение содержания железа, а в пробе металла снижение содержания углерода. Таким путем добиваются ускорения обезуглероживания ванны и снижения содержания оксидов железа в шлаке в случаях, когда из опасений получить металл с повышенной окисленностью технологические инструкции строго регламентируют содержание оксидов железа в шлаке.

В кислом шлаке, насыщенном кремнеземом, оксиды железа связаны в силикаты железа. Если в такой шлак ввести некоторое количество извести (CaO), то имевшиеся в шлаке силикаты железа разрушаются и образуются более прочные силикаты кальция $(\text{FeO})_2\text{SiO}_2 + 2(\text{CaO}) = (\text{CaO})_2 \cdot \text{SiO}_2 + 2(\text{FeO})$. В результате активность оксидов железа в шлаке возрастает и соответственно возрастает интенсивность окислительных процессов (в частности, возрастает скорость окисления углерода). Эти примеры показывают, что ускорение протекания окислительных процессов не обязательно связано с такими операциями, как введение железной руды или продувка кислородом. Большое значение имеет и изменение активности компонентов шлака путем изменения его состава.

Шлакообразование. Процесс образования шлака протекает во времени. С определенной скоростью идут процессы окисления примесей шихты (кремния, марганца, фосфора и т. д.) и образования соответствующих оксидов, продолжительны процессы прогрева и расплавления загруженных в агрегат кусков железной руды, извести и т. д.; процессам расплавления предшествуют процессы разложения карбонатов и гидратов, из которых часто состоят шлакообразующие материалы, и т. д. Расход шлакообразующих материалов определяют расчетом, выполняемым с учетом состава шихтовых материалов, самих шлакообразующих добавок и того шлака, который желательно получить в процессе шлакообразования.

Так, например, при расчете шихты мартеновской плавки учитывают, какое количество кремнезема образуется от окисления

кремния, содержащегося в загружаемых в печь чугуне и железном ломе, какое количество кремнезема попадает в печь с железной рудой (SiO_2 входит в состав руды) и другими добавочными материалами. В результате расчетом определяется общее количество кремнезема, попавшее в печь за время плавки. Если к концу плавки необходимо иметь шлак определенной основности CaO/SiO_2 , то, установив, какое количество CaO должно быть в таком шлаке, можно рассчитать, какое количество извести (известь содержит 85—90 % CaO) или известняка (известняк содержит ~95 % CaCO_3 , т. е. 50—55 % CaO) необходимо ввести для получения требуемого количества CaO . Однако следует учитывать, что процесс разложения, например, известняка $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ совершается во времени, во времени протекает и процесс расплавления и перехода в раствор в шлаке кусков извести. Так что, если по ходу плавки отобрать пробу шлака, состав его может отличаться от расчетного, а в пробе шлака будут присутствовать куски нерастворившейся извести. То же относится и к расчету шихты конвертерной плавки.

Приведем такой пример: предположим, что в кислородный конвертер вместимостью 100 т загружают 24 т стального лома, содержащего 0,20 % Si, и заливают 76 т жидкого чугуна, содержащего 0,8 % Si. В 100 т шихты содержится кремния $24 \cdot 0,0020 + 76 \cdot 0,008 = 0,656$ т. При подаче в конвертер кислородного дутья весь кремний окисляется и образуется $0,656 \cdot 60/28 = 1,4$ т SiO_2 (предполагаем, что других источников поступления кремнезема нет). Обычно стремятся иметь основность шлака $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 3$. Если в шлак перешло 1,4 т SiO_2 и необходимо получить основность шлака, равную 3, то в шлаке должно быть $1,4 \cdot 3 = 4,2$ т CaO . Оксид кальция CaO вводят в шлак в виде извести. Если принять, что изесть содержит 85 % CaO , то для получения основности $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 3$ в 100-т конвертере необходимо ввести $4,2 : 0,85 = 4,94$ т извести, или ~50 кг извести на 1 т металла. Практически извести загружают в конвертер почти вдвое больше (~100 кг/т), так как не вся изесть успевает за короткое время плавки раствориться в шлаке *.

Скорость шлакообразования, т. е. скорость перехода всех составляющих шлака в жидкий гомогенный раствор, зависит от многих факторов: температуры ванны, состава первичного (образующегося в начале плавки) шлака, интенсивности перемешивания ванны, размеров кусков шлакообразующих материалов, порядка их загрузки и т. д. Производительность современных сталеплавильных агрегатов очень велика (>500 т/ч), продолжительность собственно продувки в современном конвертере <20 мин; на 1 т стали образуется ~0,15 т шлака. Это означает, что в счи-

* Кроме того, часть извести, особенно пылевидной, удаляется (улетает) вместе с отходящими газами (конвертеров улетает иногда до 10—15 % от общей массы извести).

танные минуты формируется шлак массой в несколько десятков тонн. Если не принять специальных мер, то может оказаться, что операция плавки закончилась, а шлак требуемого состава сформироваться не успел, вредные примеси не полностью удалены и т. д. Для ускорения шлакообразования используют ряд приемов: оставление в агрегате жидкого конечного шлака предыдущей плавки, предварительное смешение или спекание шлакообразующих (например, получение ожелезненной извести), искусственное перемешивание шлака с металлом, вдувание в металл шлакообразующих в порошкообразном состоянии, введение добавочных материалов, снижающих температуру плавления шлакообразующих материалов (в качестве таких добавочных материалов в основных процессах используют обычно плавиковый шпат и боксит), и т. п.

Вспенивание шлака. Для протекания процесса шлакообразования характерно явление вспенивания шлака, сопровождающееся резким подъемом уровня шлака над металлической ванной, существенным снижением его плотности, ухудшением теплопроводности и пр. Вспенивание шлака заметно влияет на протекание ряда процессов, оно может быть и полезным (при вспененном шлаке снижается вынос из ванны плавильной пыли, так как часть пыли задерживается в шлаке), и вредным, нежелательным, особенно в агрегатах подового типа (марганцовских, двухванных, электродуговых печах), где передача тепла осуществляется сверху вниз, через шлак. Вспенивание шлака сопровождается резким снижением скорости перехода кислорода из атмосферы печи через шлак в металл, интенсивность нагрева металла замедляется, усиливается теплоотдача от шлака футеровке печи. В результате снижается производительность печи, увеличивается износ свода и стен, перегреваются насадки регенераторов, затрудняются условия безопасной работы у печи вследствие возможных выбросов (или выплесков) шлака. Низкие скорости окисления углерода и нагрева металла под вспененным, часто неоднородным шлаком затрудняют условия получения качественного металла. В процессе вспенивания высота слоя шлака (соответственно его объем) возрастает в два-три раза, а объемная доля газовых пузырей в шлаке может достигать 70—80 %.

Согласно определениям, принятым в коллоидной химии, пены представляют собой высококонцентрированные эмульсии газа в жидкости, обладающие определенной структурой и жесткостью, когда ячейки образованы газом, объем которого превышает 74 % (если объем газа меньше 74 %, то такие системы называют эмульсиями газа в жидкости). В какой мере эти положения коллоидной химии можно распространять на рассмотрение вспениваемости сталеплавильных шлаков, пока не установлено, но тем не менее вспенивание шлака в некоторых чертах может быть подчинено тем же закономерностям, что и вспенивание любых жидкостей. Процесс образования пены в значительной степени зависит

от скорости прохождения объемов газа через поверхность жидкости.

Для количественной оценки скорости газообразования удобно пользоваться значениями критерия Рейнольдса. При малых значениях критерия Рейнольдса высота слоя пены H определяется скоростью поступления снизу газа v (м/с) и стойкостью (устойчивостью) пены τ (с), т. е. $H = v\tau$. Поскольку из сталеплавильных ванн выделяются газы, состоящие в основном из CO , образующегося в результате окисления углерода при взаимодействии с оксидами железа шлака $\text{C} + (\text{FeO}) = \text{CO}_r + \text{Fe}$ или кислорода $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_r$, то скорость прохождения через шлак газов v определяется в основном скоростью окисления углерода v_c . Факторы, характеризующие устойчивость пены, изучены недостаточно. Единой теории устойчивости пен пока не существует. Можно отметить лишь следующее.

1. Процесс пенообразования жидкостей связан с возникновением в массе жидкости газообразной дисперсной фазы и выделением ее на поверхность в виде слоя пены.

2. Высота слоя пены зависит от количества пузырей пены, образующихся в единицу времени на поверхности, и от продолжительности существования единичных пузырей (устойчивости пены).

3. На процесс образования и устойчивость пены в той или иной степени влияют состав раствора и концентрация растворенного вещества, поверхностное натяжение и вязкость, температура раствора, степень дисперсности пены, гидродинамика процесса.

4. Разрушение пены при отсутствии внешних сил происходит под действием избыточного давления поверхностных сил внутри пузырей (ячеек) и в результате утончения их стенок при стекании раствора, заключенного между адсорбционными слоями, как под действием силы тяжести, так и под давлением поверхностных слоев.

5. Пена как термодинамически неустойчивая система может существовать длительное время лишь в том случае, когда внутри нее происходят какие-либо процессы, упрочняющие составляющие пену пузыри и удлиняющие сроки их существования (увеличивающие ее стабильность); при наличии в растворе поверхностно-активных веществ стабилизация пены может происходить вследствие кинетического фактора стабилизации адсорбционных

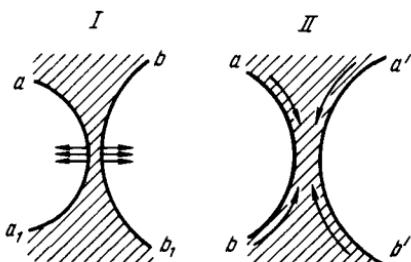


Рис. 2.16 Схема расклинивающего (отталкивающего) действия однотипно заряженных ионов, расположенных на поверхности газовых пузырьков aa_1 и bb_1 (I) и эффекта Мерегони в поверхностных слоях ab и $a'b'$, охватывающих газовые пузыри (II) (заштрихованная часть — жидкость)

слоев — *эффекта Гиббса—Меренгони** (рис. 2.16).

С повышением температуры стабильность пены снижается.

Общепризнанной теории, объясняющей причины вспенивания сталеплавильных шлаков, пока нет. Существуют различные точки зрения. Так, советский исследователь С. И. Сапиро предложил не смешивать вспучивание шлака как следствие сопротивления шлака подъему пузырей и вспенивание шлака — явление, ассоциируемое С. И. Сапиро с пенистым кипением. Под *пенистым кипением* в данном случае понимают зарождение огромного количества мельчайших пузырей монооксида углерода CO критического размера на границе шлак — металл и увеличение их стабильности под влиянием механически прочных адсорбционных пленок. Пузыри монооксида углерода расположены в шлаке с минимальной границей газ — металл. Шлак вспенивается при непрерывном отрыве пузырей от границы шлак — металл. Поверхностное пенистое кипение невозможно и не происходит в условиях $\omega_{адг} \geq \omega_{ког}$, $\theta_{1,3} = 0$, $\theta_{2,3} = 0$ или $\sigma_{1,2} > (\sigma_{1,3} + \sigma_{2,3})$, т. е. когда капля шлака образует на поверхности металла тонкую шлаковую пленку. Это происходит в кислой ванне и в некоторых случаях в основной ванне. Пенистое кипение в сталеплавильной ванне осуществляется при условии:

$$\omega_{адг} < \omega_{ког}, \theta_{1,3} > 0, \theta_{2,3} > 0,$$

где $\omega_{адг}$ — работа адгезии на границе шлак — металл; $\omega_{ког}$ — работа когезии шлака; $\theta_{1,3}$ — краевой угол смачивания металла шлаковой линзой в газовой среде; $\theta_{2,3}$ — краевой угол, образуемый шлаковой линзой на границе шлак — металл; $\sigma_{1,2}$, $\sigma_{1,3}$, $\sigma_{2,3}$ — коэффициенты поверхностного натяжения на границах газ — металл, газ — шлак и металл — шлак.

В. Я. Явойский определяет склонность шлака к вспениванию следующими факторами.

1. Поверхностной вязкостью шлака, т. е. механической прочностью поверхностной пленки, в свою очередь определяемой

* В данном случае под *эффектом Гиббса—Меренгони* понимают следующее: при растяжении жидкости в поверхностном слое уменьшается концентрация поверхностно-активных компонентов, что сопровождается соответствующим повышением межфазного натяжения. Если жидкость достаточно подвижна (вязкость ее мала), происходит интенсивное перемещение поверхностно-активных ионов в направлении участков с пониженной концентрацией поверхностно-активных компонентов (противоток жидкости в поверхностном слое) и утончение пленки замедляется (*эффект Меренгони*). Схема, поясняющая действие эффекта Меренгони, показана на рис. 2.16. Гиббс, рассматривая возможность повышения поверхностного натяжения при растягивании пленки жидкости вокруг пузыря, обращал внимание на то, что растянутый участок, имея более высокое поверхностное натяжение, стремится сжаться в большей степени, чем соседние нерастянутые участки, и отсасывает из них жидкость, восстанавливая свою первоначальную толщину. Такое сопротивление растяжению или стремление к сохранению первоначальной толщины пленки Гиббс называл эластичностью.

В том случае, когда скорость вытекания соизмерима со скоростью диффузии (или меньше) поверхностно-активных компонентов, действие этих эффектов можно не учитывать.

концентрацией поверхностно-активных крупных анионов (кремнекислородных или кремнефосфористых комплексов).

2. Гетерогенностью шлаков, присутствием в них хорошо смачиваемых шлаком (лиофильных) твердых частиц.

3. Содержанием поверхностно-активных компонентов, вызывающих расклинивающий эффект и поверхностную диффузию в направлении только что образовавшихся участков пленки пузыря (эффект Меренгона).

4. Температурой шлака; низкая температура определяет повышенные механическую прочность пленки, поверхностную вязкость шлака и замедленный характер растворения взвешенных в шлаке твердых частиц.

5. Интенсивностью и характером газового потока, пронизывающего слой шлака. Увеличение интенсивности газовыделения, а главное степени дисперсности газовых пузырей, образующих поток, пронизывающий шлаковый расплав, приводит к росту вспениваемости шлака.

6. Химическим составом шлака. В основных шлаках склонность к пенообразованию повышается при повышении концентрации SiO_2 и P_2O_5 и понижении истинной основности (т. е. основности, рассчитанной по концентрации растворенного оксида кальция). Присадка плавикового шпата в подвижных шлаках несколько повышает склонность шлаков к вспениванию в связи с повышением в шлаке концентрации поверхностно-активного иона F^{1-} . Повышение концентраций оксидов железа увеличивает склонность шлаков к вспениванию только в результате того, что оно стимулирует развитие подшлакового процесса окисления углерода, сопровождающегося образованием множества мелких пузырей, медленно всплывающих в шлаке.

7. Давлением газовой среды над слоем шлака. Повышение давления в плавильном пространстве печи, наличие настильной упругой струи факела, осаживающей пену, приводят к уменьшению пенообразования.

Наиболее легко выполнимым способом уменьшения вспениваемости шлака является изменение состава шлака, прежде всего основности шлака, а также содержания FeO и MnO . Влияние этих параметров проявляется различно при различных методах ведения процесса (конвертерный процесс с продувкой сверху или снизу, мартеновский процесс с продувкой ванны через сводовые фурмы или без продувки ванны кислородом и т. п.). На рис. 2.17 показаны результаты контроля степени вспенивания шлака в зависимости от основности в 150-т мартеновских печах, работающих без продувки ванны кислородом.

Наибольшей склонностью к вспениванию обладают шлаки с основностью 1,5--1,6. Повышение в шлаке содержания оксидов железа и марганца способствует снижению склонности шлаков к вспениванию. Все мероприятия по ускорению шлакообразования для получения по расплавлению более благоприятной и более

высокой основности способствуют уменьшению вспениваемости шлаков. К ним относятся различные приемы интенсивного перемешивания ванны, методы ускоренного нагрева, способы замены обычных шлакообразующих (известняка, железной руды) комплексными, заранее подготовленными флюсами (продукты, например, совместного обжига известняка, железной и марганцевой руд и др.), использования шлакообразующих в порошкообразном виде и т. д.

Свойства шлаков. Свойства шлаков определяются их составом и температурой. Основные компоненты шлака имеют следующую плотность, $\text{г}/\text{см}^3$ (при комнатной температуре): 1) «легкие» компоненты: SiO_2 (тридимит) 2,26; CaO 3,4; MgO 3,65; 2) «тяжелые» компоненты: MnO 4,5; Fe_2O_3 5,24; FeO 5,7. Соответственно плотность шлака практически определяется содержанием в нем «тяжелых» оксидов (рис. 2.18). Значения плотности шлаков используются на практике при проведении расчетов вместимости металлургических агрегатов, при конструировании плавающих на границе шлака с металлом устройств для отсечки шлака и в других слу-

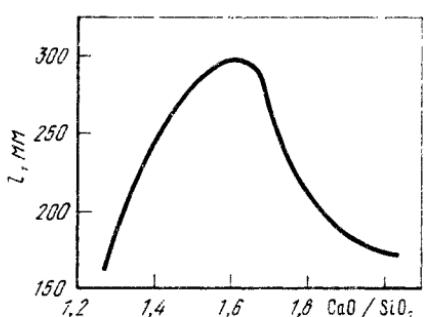


Рис. 2.17. Толщина слоя шлака l в 150-т мартеновских печах в момент расплавления ванны

чаях. Плотность реальных шлаков во время плавки непосредственно в сталеплавильном агрегате изменяется в зависимости от степени вспенивания шлака. Вязкость жидкого сталеплавильных шлаков колеблется в широких пределах, причем характер изменения вязкости от температуры зависит от состава шлака. Из рис. 2.19 видно, что в то время, как вязкость кислых шлаков по мере изменения температуры изменяется плавно («длинные» шлаки), основные шлаки имеют короткий температурный интервал перехода из жидкого в твердое состояние («короткие» шлаки), вязкость таких шлаков обычно резко возрастает при снижении температуры ниже 1500 °C. Вязкость основных шлаков в значительной степени зависит от содержания таких тугоплавких составляющих, как Cr_2O_3 ($t_{\text{пл}} = 2280$ °C) и MgO ($t_{\text{пл}} = 2800$ °C). При продувке кислородом расплава, содержащего более 2 % Cr, содержание Cr_2O_3 в шлаке может превысить 20 %; температура плавления такого шлака возрастает настолько, что шлак становится комкообразным. При интенсивном разрушении футеровки агрегата в шлаке начинает увеличиваться содержание MgO , вязкость такого шлака растет вплоть до превращения шлака в вязкую, полутвердую массу. Теплоемкость шлаков в зависимости от состава и температуры изменяется в довольно узких пределах: 0,8—1,2 кДж/(кг · K).

Плотность реальных шлаков во время плавки непосредственно в сталеплавильном агрегате изменяется в зависимости от степени вспенивания шлака. Вязкость жидкого сталеплавильных шлаков колеблется в широких пределах, причем характер изменения вязкости от температуры зависит от состава шлака. Из рис. 2.19 видно, что в то время, как вязкость кислых шлаков по мере изменения температуры изменяется плавно («длинные» шлаки), основные шлаки имеют короткий температурный интервал перехода из жидкого в твердое состояние («короткие» шлаки), вязкость таких шлаков обычно резко возрастает при снижении температуры ниже 1500 °C. Вязкость основных шлаков в значительной степени зависит от содержания таких тугоплавких составляющих, как Cr_2O_3 ($t_{\text{пл}} = 2280$ °C) и MgO ($t_{\text{пл}} = 2800$ °C). При продувке кислородом расплава, содержащего более 2 % Cr, содержание Cr_2O_3 в шлаке может превысить 20 %; температура плавления такого шлака возрастает настолько, что шлак становится комкообразным. При интенсивном разрушении футеровки агрегата в шлаке начинает увеличиваться содержание MgO , вязкость такого шлака растет вплоть до превращения шлака в вязкую, полутвердую массу. Теплоемкость шлаков в зависимости от состава и температуры изменяется в довольно узких пределах: 0,8—1,2 кДж/(кг · K).

Жидкие шлаки обладают электрической проводимостью, что является показателем их ионного строения. Электрическая проводимость основных шлаков выше, чем кислых. При повышении температуры электрическая проводимость увеличивается. При температурах сталеплавильных процессов электрическая проводимость шлаков в зависимости от их состава колеблется в пре-

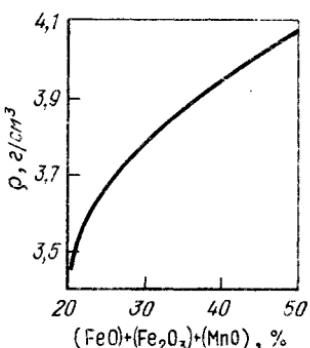


Рис. 2.18. Зависимость плотности основных шлаков от содержания оксидов железа и марганца

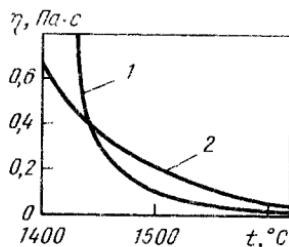


Рис. 2.19. Зависимость вязкости шлака от температуры:
1 — основные шлаки; 2 — кислые шлаки

делах от 0,20 до 1,0 Ом⁻¹·см⁻¹. Данные об электрической проводимости шлаков используют при организации процессов электроплавки, электроподогрева шлака в ковше при внепечной обработке металла, при электрошлаковом переплаве и т. п. Электрическая проводимость обычно выше у шлаков, обладающих

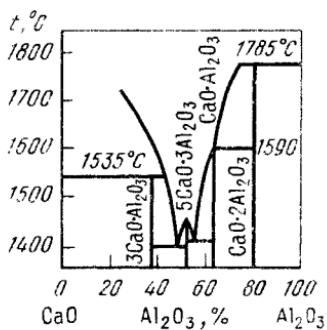


Рис. 2.20. Диаграмма состояния CaO—Al₂O₃

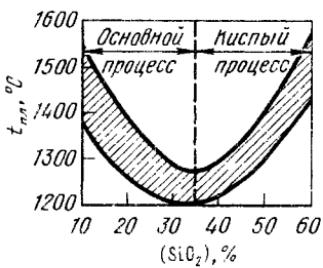


Рис. 2.21. Зависимость температуры плавления марлененских шлаков $t_{\text{пл}}$ от содержания в них SiO₂

повышенной теплопроводностью и пониженной вязкостью. Теплопроводность шлаков изменяется в зависимости от состава в широких пределах; при повышении температуры теплопроводность возрастает. Реальные шлаки представляют собой многокомпонентные системы, поэтому сложно определить их температуру плавления, зная температуры плавления составляющих этих шлаков. Обычно используют данные тройных диаграмм состояния шлаковых си-

стем, позволяющие приближенно судить о температурах плавления реальных шлаков более сложного состава. Из диаграммы состояния $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2.20) видно, что при введении в основной шлак Al_2O_3 (Al_2O_3 много в боксите) температура плавления шлака снизится (или при неизменной температуре плавления) и соответственно понизится вязкость шлака и повысится его жидкоподвижность. На температуру плавления шлаков в значительной степени влияет изменение содержания в них кремнезема (рис. 2.21).

§ 5. Строение жидкой стали

Общие сведения. Как известно, жидкое состояние вещества является промежуточным между твердым и газообразным. И если идеальный газ характеризуется полным разупорядочением строения, а идеальное твердое тело (кристалл) — полным упорядочением в расположении частиц и неизменностью этого расположения в пространстве и времени, то для жидкости такой идеальной модели пока нет. Известный английский физик Дж. Бернал считает, что жидкость имеет структуру, отличную от структуры кристалла и газа. Более того, каждая жидкость имеет ряд структур, которые могут свободно переходить одна в другую. По Берналу, состояния материи можно классифицировать следующим образом: кристаллы обладают регулярной и связанной структурой; жидкости — нерегулярной и связанной структурой; газы — нерегулярной и несвязанной структурой.

Расплавленные металлы обладают комплексом свойств, с одной стороны, сходных со свойствами неметаллических жидкостей, а с другой — со свойствами твердых металлов. Характерными отличительными признаками металлических жидкостей (расплавов) от всех остальных жидкостей являются высокие электрические и гальваномагнитные свойства (электрическая проводимость, т. э. д. с., эффект Холла, обусловленные наличием коллективизированных валентных электронов), высокая плотность в размещении частиц (ионов), при этом удельный объем металлической жидкости в точке плавления не превышает удельный объем кристалла более чем на 2—6 %, т. е. при плавлении кристалла между составляющими его частицами расстояния изменяются незначительно.

Железо является $3d$ -переходным металлом. Конфигурация внешних электронных оболочек в твердом железе $3p^63d^64s^2$. Радиус атома железа 0,128 нм.

Кристаллическое железо в зависимости от температуры и давления может иметь ряд модификаций (α , β , γ , δ).

При рассмотрении свойств железа и его сплавов приходится учитывать, что для сталеплавильных процессов характерны небольшие перегревы металла относительно температуры плавления. Температура плавления стали в зависимости от ее состава

обычно колеблется в пределах от 1450 до 1535 °С, а температура жидкого стального расплава в сталеплавильном агрегате — от 1500 до 1650 °С. Если температура плавления стали ~ 1500 °С, а температура жидкого расплава в печи ~ 1600 °С, то степень перегрева составляет $<10\%$. При таких малых перегревах жидкость (в данном случае жидккая сталь) по некоторым свойствам оказывается ближе к твердому телу, чем к газу. Это обстоятельство (неполная разупорядоченность при переходе стали в расплавленное состояние) приходится учитывать при рассмотрении проблем и технологии плавки и качества металла.

Используемые понятия и термины. В специальной литературе, освещющей проблемы строения жидких металлов, используют термины: статистическая теория жидкости, парный потенциал взаимодействия, функция радиального распределения атомов. Статистическая теория обосновывает взаимосвязь действующих на частицы сил со структурой. Частицы в жидких металлах — это катионы, окруженные электронным газом. Энергия взаимодействия двух частиц, находящихся одна от другой на расстоянии r , характеризуется величиной, называемой эффективным парным потенциалом взаимодействия и обозначается обычно $\Phi(r)$. Вид функции $\Phi(r)$ может быть определен из соответствующих квантовомеханических расчетов. Однако такие расчеты сложны и не привели еще к решению поставленной задачи. По мере уменьшения расстояния между частицами возникают большие квантовомеханические силы отталкивания и функция $\Phi(r)$ резко возрастает; по мере увеличения расстояния функция $\Phi(r)$ уменьшается. В жидких металлах, состоящих из положительных ионов, погруженных в электронный газ высокой плотности, на расстояниях, больших, чем диаметр иона, приходится учитывать не только притяжение ионов, но и эффект экранирования электронами положительных ионов. Все это создает достаточно сложную картину взаимодействия.

Найденные из рентгеноструктурных данных значения эффективных потенциалов взаимодействия показывают, что это уменьшение имеет четко выраженный осциллирующий (колебательный) характер.

Поскольку истинный вид парного потенциала взаимодействия определить достаточно сложно, то в расчетах используют различные модели. На рис. 2.22, *a* показан общий вид потенциала парного взаимодействия между частицами (ионами) в жидких металлах. На рис. 2.22, *б* показана модель потенциала взаимодействия, для которой принимают следующее: частицы не могут быть сближены на расстояние, меньшее, чем a ; на некотором расстоянии r , равном эффективному диаметру частиц a ($r = a$), действуют большие силы отталкивания и $\Phi(r) = +\infty$; на расстоянии $r > a$ взаимодействие между частицами отсутствует (частицы не отталкиваются и не притягиваются) и $\Phi(r) = 0$. Такую модель называют моделью жидкости твердых сфер. Изве-

стен ряд методов, позволяющих определить эффективный парный потенциал взаимодействия $\phi(r)$.

В статистической теории жидкости используется также функция радиального распределения. Физический смысл этого понятия может быть объяснен следующим образом. Для одноатомной жидкости, не подвергаемой внешним воздействиям и обладающей одинаковыми во всех направлениях свойствами (изотропной), все положения любой ее частицы равновероятны. В такой жидкости распределение частиц относительно любой произвольно выбранной частицы сферически симметрично, а величина g , характеризующая интенсивность взаимодействия частиц, определяется

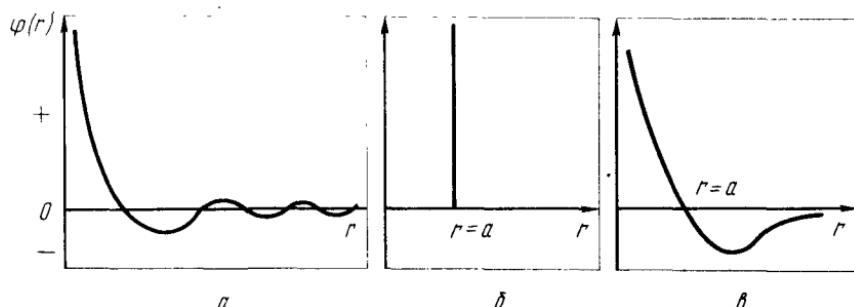


Рис. 2.22. Схематический вид парных потенциалов взаимодействия

только расстоянием r между частицами. Функцию $g(r)$ называют радиальной функцией атомного распределения (или просто функцией радиального распределения) и определяют экспериментально методами рентгено-, электронно- и нейtronографии. Величина $g(r)$ характеризует изменение вероятности обнаружения какой-либо частицы в сферическом слое на расстоянии r от частицы, выбранной за начало координат (в области вблизи начала координат вероятность нахождения другой частицы равна нулю). На определенном расстоянии от начала координат (обычно равном нескольким диаметрам частицы) все взаимные расположения частиц становятся равновероятными (« дальний» порядок). Колебания значения функции $g(r)$ вблизи начала координат свидетельствуют о «ближнем» порядке. Если известны потенциал межчастичного взаимодействия $\phi(r)$ и функция радиального распределения $g(r)$, то можно рассчитать многие равновесные свойства жидкости.

Модели строения жидкого металла. В настоящее время существует большое число модельных теорий строения жидкости. В 1924 г. Я. И. Френкель один из первых обратил внимание на то, что жидкие металлы при температурах, близких к температуре плавления, по многим характеристикам незначительно отличаются от кристаллических тел. По Я. И. Френкелю, свободный объем жидкости, равный избытку объема по сравнению с объемом соответствующего твердого тела при абсолютном нуле, сосредоточивается в виде отдельных микрополостей, вакантных узлов или

«дырок». Модель получила название *дырочной*. В соответствии с этой моделью благодаря наличию дырок степень порядка в расположении атомов в жидкости меньше, чем у кристалла. Наличием дырок объясняются большие текучесть, сжимаемость и термическое расширение и коэффициенты диффузии у жидкости. Упорядоченное расположение атомов имеется только вблизи каждой частицы («ближний» порядок). В рамках дырочной теории тепловое движение в жидкости имеет такой же характер, как и в твердых телах, т. е. сводится в основном к гармоническим колебаниям частиц около некоторого среднего положения. Через некоторое время частица может занять новое положение, перескочив на расстояние, близкое к межатомному.

В 1927 г. Стюартом и Морроу разработана модель строения жидкости, основанная на представлении о том, что при плавлении межмолекулярное взаимодействие в определенной степени сохраняется (по крайней мере, вплоть до достижения определенной критической степени перегрева). При этом допускается, что упорядоченное размещение частиц в жидкости не ограничивается непосредственно соседними частицами, а простирается на большие объемы, комплексы или группы (« дальний» порядок взаимного расположения частиц). Эти группы вначале были названы *субтаксисами* *. Субтаксисы не имеют резко очерченных границ, преимущественная ориентация молекул или атомов в сердцевине непрерывно сменяется беспорядочным расположением частиц в разделяющем субтаксисы объеме, субтаксисы непрерывно зарождаются и разрушаются. В последние годы в технической литературе вместо термина «субтаксис» часто используют термин «*кластер*** (используют также термины — микрогруппировка, группировка, рой, комплекс и др.). Принято считать, что кластер (или субтаксис, рой и т. п.) не может быть квалифицирован как представитель другой фазы, он не имеет физической границы раздела, при переходе через которую параметры состояния и свойства изменялись бы скачкообразно, и в то же время он характеризует структуру самой жидкости. В настоящее время теория жидкого состояния находится еще в стадии разработки. Не ясны вопросы, связанные с определением продолжительности жизни кластеров, частотой их зарождения и распада, с определением соотношения объемов, занимаемых кластерами и разупорядоченной зоной, с определением температуры (степени перегрева), при которой наступает полное разупорядочение расплава. По некоторым данным, полное разупорядочение наступает при очень высоких перегревах (800—900 °С) над линией ликвидуса.

Имеются и другие модели жидкостей. Большой вклад в исследование жидкого состояния стали внести и вносят советские исследователи В. И. Данилов, Я. И. Френкель, Н. А. Ватолин,

* Ковчег (греч.).

** Обломочный (англ.).

В. И. Явойский, П. В. Гельд, С. И. Попель, Б. А. Баум, А. М. Са-
марин, А. А. Вертман, П. П. Арсентьев, В. А. Григорян,
Г. Н. Еланский и др.

Свойства жидкой стали. Жидкая сталь представляет собой сплав железа с различными элементами (примесями). Сочетания этих примесей многообразны, поэтому свойства жидкой стали изменяются в широких пределах. Если определять с высокой точностью, как изменяются свойства жидкой стали с изменением температуры или концентрации примесей, то немонотонное (скачкообразное) изменение свойств характеризует изменение структуры жидкости (разупорядочивание или, наоборот, ассоциацию атомов, возникновение микрогруппировок, расслаивание и т. п.). Свойства жидкости, которые изменяются при изменениях ее структуры, называют *структурно-чувствительными*. К их числу прежде всего относят плотность, вязкость, поверхностное натяжение, электрическую проводимость, теплопроводность, скорость распространения звука и др. В металлургии стали чаще используют данные о плотности, вязкости и поверхностном натяжении. Для исследования строения и свойств жидких расплавов используют различные методы: *термодинамический* (определение степени отклонения системы от идеальной); *дифракционные* (использование пучка рентгеновских лучей для просвечивания, на отражение и др.); *физико-химические* (измерение плотности расплавов методами гидростатического взвешивания по силе выталкивания поплавка из расплава, измерение плотности методом дилатометра, основанным на измерении высоты расплава в тигле известных размеров, и др.; измерение вязкости методами падающего шарика, крутильных колебаний Швидковского, вибрационным и др.; измерение электрической проводимости и магнитных свойств контактными и бесконтактными методами и т. д.).

Плотность является одним из важнейших структурно-чувствительных свойств и определяется выражением: $d = 1/V_{уд}$, где $V_{уд}$ — удельный объем жидкого (или твердого) металла; $V_{уд} = V_{ат} + V_{св}$, где $V_{ат}$ — сумма объема атомов или молекул, не изменяющаяся при изменении температуры и давления; $V_{св}$ — свободное пространство между атомами (молекулами), которое изменяется при изменении внешних условий. При изменении $V_{св}$ изменится и плотность. Если это изменение имеет скачкообразный характер, то при этих условиях (температуре, концентрации примеси и др.) имеет место изменение строения (структуры) жидкой стали. Таким образом, перегибы или переломы, наблюдаемые на полиграфах (изменения температуры расплава) или изотермах (изменения состава расплава при данной температуре) плотности, свидетельствуют об определенных изменениях строения расплава. В большинстве проведенных исследований установлен линейный (без перегибов) характер изменения плотности жидких металлов от температуры, однако в некоторых исследованиях на полиграфах плотности обнаружены перегибы.

Существует зависимость между типом кристаллической решетки металла и изменением плотности при плавлении. Металлы, обладающие плотными кристаллическими решетками, плавятся с увеличением объема, понижением плотности и координационного числа. Металлы, имеющие «рыхлые» кристаллические решетки (тетрагональные, ромбоэдрические и т. д.), плавятся с увеличением плотности и координационного числа и уменьшением удельного объема. К таким металлам относятся, например, висмут, сурьма и др. Железо имеет плотную решетку, оно относится к первой группе металлов. Плотность железа при 1600 °C составляет $\sim 7,0$ г/см³, она уменьшается при повышении температуры.

Вязкость, так же как и плотность, является важнейшим физико-химическим свойством жидкости. Вязкость (внутреннее трение) характеризует способность текучих тел (жидкостей и газов) оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой. Основной закон вязкого течения был установлен Ньютоном:

$$F = \eta \frac{v_2 - v_1}{z_2 - z_1} S,$$

где F — тангенциальная (касательная) сила, вызывающая сдвиг слоев жидкости (газа) относительно друг друга; S — площадь слоя, по которому происходит сдвиг; отношение $(v_2 - v_1)/(z_2 - z_1)$ — градиент скорости течения (быстрота изменения ее от слоя к слою) или скорость сдвига; η — коэффициент пропорциональности, называемый *коэффициентом динамической вязкости* или *вязкостью*, Н·с/м² = Па·с. Величину, обратную вязкости ($1/\eta$), называют *текучестью*.

Наряду с динамической вязкостью для характеристики свойств жидкости часто удобно использовать величину $v = \eta/\rho$ (ρ — плотность жидкости), называемую *кинематической вязкостью* (м²/с или см²/с). Приборы, при помощи которых определяют вязкость жидкостей (и газов), называют *вискозиметрами* *, а раздел физики, посвященный измерению вязкости, — *вискозиметрией*.

Вязкость воды при 25 °C равна 0,00089 Па·с, глицерина 0,5 Па·с. Вязкость при 1600 °C чистого железа, по данным различных исследователей, составляет 0,0045—0,0060 Па·с, вязкость стали в зависимости от ее состава 0,005—0,0085 Па·с, марганцевистого шлака 0,02—0,04 Па·с.

В жидкостях вязкость обусловлена в первую очередь межмолекулярным взаимодействием, ограничивающим подвижность молекул. Молекула может проникнуть в соседний слой лишь при образовании в нем полости, достаточной для проскальзывания туда молекулы. На образование полости (на «рыхление» жидкости) расходуется энергия (так называемая *энергия активации вязкого течения*). Энергия активации вязкого течения уменьшается с повышением температуры и понижением давления.

* Viscosus (лат.) — вязкий.

В 1912 г. русский физик Л. И. Бачинский исходя из предположения, что вязкостные свойства жидкости определяются силами межмолекулярного взаимодействия, установил зависимость между коэффициентом динамической вязкости и удельным объемом V :

$$\eta = c/(V - b),$$

где c и b — постоянные.

Постоянная b близка к удельному объему твердого тела в момент плавления V_{tb} ; соответственно разность $V - b$ представляет величину, которую можно условно называть *свободным объемом жидкости*. Чем больше свободный объем, тем меньше ее вязкость. В формуле Бачинского влияние температуры на вязкость учитывается через удельный объем жидкости V , поскольку он непосредственно зависит от температуры. С повышением температуры вязкость уменьшается, так как при этом происходит как бы разрыхление жидкости (на что затрачивается энергия).

Если обозначить разность между объемами жидкого и твердого металлов $V_{jk} - V_{tb}$, то $\eta \approx c/(V_{jk} - V_{tb})$. Величина $V_{jk} - V_{tb}$ характеризует степень разрыхления жидкости или суммарный объем вакансий.

Я. И. Френкель, разрабатывающий кинетическую теорию жидкостей, предложил использовать формулу, характеризующую связь между вязкостью и температурой:

$$\eta = A \cdot \exp(E_\eta/RT); \quad \ln \eta = \ln A + E_\eta/RT,$$

где E_η — энергия активации вязкого течения, характеризующая энергию, необходимую для перехода частицы (или группы частиц) из одного положения равновесия в другое. В соответствии с этой формулой величина η является функцией $1/T$, поэтому зависимость вязкости от температуры выражается обычно графически в координатах $\ln \eta = 1/T$. В случае изменения структуры жидкого металла при температурах, соответствующих изменению строения (структуре) жидкого металла, на графике данной функции наблюдается перелом. При рассмотрении экспериментальных данных о вязкости стали необходимо помнить, что примеси, особенно неметаллические включения, заметно увеличивают вязкость. Влияние примесей в жидком железе проявляется в усилении межчастичного взаимодействия и уменьшении подвижности атомов железа, приводящих к повышению вязкости. Кроме примесей, на вязкость стали заметно влияют и другие факторы.

Гистерезис вязкости. Известны многочисленные эксперименты, в ходе которых был установлен гистерезис вязкости жидкой стали, заключающийся в несоответствии значений вязкости, полученных в режимах нагрева и охлаждения металла: вязкость расплава в режиме охлаждения после нагрева часто оказывается выше вязкости при первоначальном нагреве. Этот гистерезис особенно заметен для легированных сталей. При объяснении

этого явления иногда используют термин «гетерогенность строения жидкой стали». При этом подразумевается обычно явление сохранения или создания медленно распадающихся группировок или решеток, отличающихся наличием определенных связей. Состав и размеры этих группировок зависят от состава стали и технологии плавки. Предполагается, что для каждой стали существует определенная критическая температура, достижение которой позволяет получить квазигомогенное строение расплава, устраняющее гистерезис вязкости. Между свойствами стали и ее вязкостью в жидком состоянии существует связь. Одновременно с получением квазигомогенного строения жидкости, устранением гистерезиса вязкости достигаются максимальные пластичность

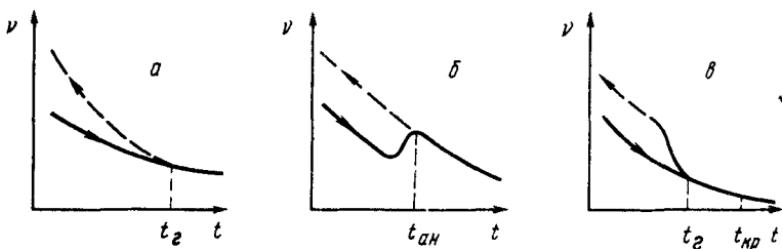


Рис. 2.23. Формы гистерезиса вязкости

и ударная вязкость стали в твердом состоянии; прочностные свойства стали при этом понижаются. Цикл исследований свойств жидкой стали в СССР выполнен П. В. Гельдом, Б. А. Баумом и др. Результаты этих исследований свидетельствуют о том, что для большинства сталей и сплавов характерно различие вязкости и удельного электрического сопротивления при нагреве и охлаждении. Авторы этих исследований предполагают, что гистерезис вязкости и электрического сопротивления объясняется изменениями в структуре расплавов.

На рис. 2.23 представлены наиболее часто встречающиеся (по мнению этих ученых) три формы гистерезиса вязкости. Рис. 2.23, а иллюстрирует случай, когда гистерезис появляется лишь при определенном перегреве над линией ликвидуса (t_r — температура начала ветвления политерм или начала гистерезиса). При большем перегреве положение политерм не изменяется. По мнению авторов этой теории (Гельда, Баума), в этом случае, по-видимому, изменения неравновесной структуры и приближение расплава к состоянию равновесия начиная с некоторой температуры происходят монотонно и завершаются при t_r . Рис. 2.23, б иллюстрирует случай, когда гистерезис наблюдается только при нагреве расплава до температур, превышающих температуру аномального уменьшения свойств $t_{ах}$. При этой температуре происходит скачкообразное изменение структуры расплава, что и вызывает аномальное повышение вязкости и быстрый переход в равновесное состояние. Рис. 2.23, в иллюстрирует случай, когда

гистерезис наблюдается только при нагреве до критической температуры t_{kp} , нагрев до которой при последующем охлаждении вызывает ветвление полимера. По мнению Б. А. Баума и Г. В. Тягунова, один из возможных вариантов объяснения такой зависимости состоит в следующем. Расплав имеет не менее двух структурных составляющих, например карбидоподобные комплексы и металлическую матрицу. При нагреве энергия теплового движения частиц возрастает пропорционально абсолютной температуре, устойчивость межатомных связей уменьшается немонотонно. Однако эта немонотонность в ходе нагрева может не проявиться на данном свойстве, если изменения в отдельных структурных составляющих взаимосвязаны и компенсируют друг друга. Они полностью завершаются только вблизи t_{kp} . В ходе обратного понижения температуры исчезнувшая неравновесная структура не восстанавливается, но силы межатомного взаимодействия проявляются по-прежнему немонотонно. Так, в упомянутой модели атомы углерода снова становятся соседями атомов карбидообразующих элементов. Это ухудшает условия их взаимного перемещения и обнаруживается в резком возрастании вязкости при t_{kp} .

Все сказанное выше является лишь одним из возможных объяснений наблюдаемых факторов. В настоящее время нет убедительного объяснения обнаруженным явлениям гистерезиса вязкости. Не ясны и многие другие обнаруженные явления: например, во многих (но не во всех) случаях гистерезис наблюдается лишь при первичном цикле нагрева и охлаждения; для некоторых легированных сталей (например, шарикоподшипниковых) переплав не изменяет гистерезис; для многих групп легированных сталей чем ниже пластичность твердых образцов, тем больше гистерезис.

Влияние исходных материалов на свойства сталей исследовалось и продолжает исследоваться на протяжении многих лет. Существующий термин «металлургическая наследственность» характеризует влияние металлической шихты на свойства выплавленной из нее стали. По мере роста требований к качеству металла, а также совершенствования методов испытания и контроля качества появляются все новые и новые результаты исследований, в которых установлено различие свойств жидких металлов как при выплавке их в одном сталеплавильном агрегате, но из различных шихт, так и при производстве их различными процессами. Иногда это может быть объяснено возможным различием содержаний в сталях примесей, наличие которых в металле обычно не контролируется (свинца, олова, сурьмы, мышьяка, висмута и т. п.). Однако трудно ожидать, чтобы случайные колебания неконтролируемых примесей могли вызвать однотипные изменения физических свойств металлических расплавов. Возможной причиной этих явлений может быть также неравновесность микроскопических состояний жидкого расплава. Неравномерность ми-

макроскопического состояния расплава сложного состава связана с рядом причин, в том числе и с тем, что продолжительность протекания диффузионных процессов, определяющих выравнивание состава и свойств, может быть больше продолжительности пребывания металла в жидком состоянии. Существующие представления позволяют предполагать, что в процессе получения любого сплава даже после расплавления шихты и возникновения макроскопической однородности в жидкости продолжает осуществляться переход от различных типов структур ближнего порядка компонентов шихты к иной, более разупорядоченной и более однородной структуре. При этом изменяется характер как межчастичных взаимодействий, так и распределения атомов.

Заслуживает упоминания обнаруженное недавно явление так называемой *радиационной наследственности*, которая проявляется в заметном отличии структуры облученных и необлученных образцов после их расплавления и последующей кристаллизации (т. е. «память» о радиации сохраняется даже после полного расплавления образца).

В общем случае можно считать, что после расплавления металл находится в неравновесном состоянии. На скорость перехода расплава в состояние, которое можно назвать равновесным, влияют температура, интенсивность и продолжительность перемешивания (при продувке газами, вакуумировании, обработке ультразвуком, воздействии электромагнитного поля и т. п.). Нагрев стали до высоких ($1700-1800^{\circ}\text{C}$ и более) температур приводит к быстрому достижению равновесного состояния и стабилизации свойств расплава. При относительно низкой температуре скорость перехода в равновесное состояние мала и для стабилизации свойств расплава требуются большие выдержки. На выдержке расплава при высоких температурах основана так называемая *термовременная обработка*. При достижении равновесного состояния свойства жидкого металла уже не зависят от режимов нагрева или охлаждения, гистерезис свойств исчезает. В этих случаях наблюдается улучшение пластических свойств закристаллизовавшегося металла. Подробные исследования, проведенные Б. А. Баумом, показали, что между многими свойствами твердого и жидкого металла существует определенная зависимость. Установлено, что стали одной марки, но различных плавок с одинаковыми показателями при контроле макро- и микроструктуры и одинаковым химическим составом (в том числе и одинаковым показателем при контроле на неметаллические включения) имеют различную технологическую пластичность. Это проявляется, например, при ковке жаропрочных, инструментальных и других сталей, при прошивке трубной заготовки и т. д. Расплавы этих сталей характеризуются различными значениями вязкости и электрического сопротивления с различной величиной гистерезиса этих свойств, причем малопластичная (в твердом состоянии) сталь отличается от более пластичной большей величиной гисте-

резиса. Кроме того, вязкость малопластичных сталей после расплавления и нагрева ниже вязкости после расплавления и нагрева стали, которая при испытаниях в твердом состоянии имеет более высокие пластические свойства. Все это может свидетельствовать о более высокой степени микронеоднородности малопластичной стали.

Возможной причиной влияния «предыстории» (например, условий выплавки) на свойства выплавленной стали может быть присутствие в металле дисперсной фазы (например, включений тугоплавких оксидов). Эти включения могут попасть в металлическую ванну из шихты, вводимых в металл ферросплавов и других добавочных материалов. Настоящий период характеризуется непрерывным возрастанием доли высоколегированных сталей и сплавов все более сложного состава. Отходы этих сталей или изделий из них попадают в виде шихты в сталеплавильные агрегаты. Присутствие мельчайших частичек в металлошихте не контролируется, но может заметно влиять на свойства как жидкого, так и твердого металла. Кроме упомянутых трех причин, возможны и другие, еще не установленные причины влияния состава исходных материалов на качество выплавляемой стали.

Влияние перемешивания. Установление наличия (или отсутствия) элементов структуры жидкой стали или микронеравновесности расплавленного металла для технолога важно еще и потому, что в этом случае возможное внешнее воздействие способно влиять на эту неравновесность. К числу таких внешних воздействий могут быть отнесены перемешивание жидкого металла (продувка газами, вакуумно-пульсационное воздействие, электромагнитное перемешивание и т. п.), воздействие на металл ультразвуком, раздробление на мельчайшие капли и т. д. Наиболее распространенным из перечисленных способом является перемешивание жидкой стали инертным газом (обычно аргоном). Можно предположить, что длительное перемешивание должно способствовать не только выравниванию состава и температуры, но и достижению микронеравновесного состояния расплавленной стали. Не исключено, что приближение к равновесию микроскопических состояний расплава, т. е. повышение однородности его структуры ближнего порядка, вызовет изменение физических структурно-чувствительных свойств и улучшит качественные характеристики рафинированного таким образом металла.

Например, экспериментальные данные показывают, что продувка стали (особенно легированной) в ковше аргоном изменяет такие ее структурно-чувствительные свойства, как плотность, кинематическую вязкость (и энергию активации вязкого течения), поверхностное натяжение, магнитную восприимчивость. Поверхностное натяжение образцов легированной стали, отобранных по ходу продувки металла аргоном в ковше, возрастает. Можно предположить, что уменьшение степени микронеоднородности расплава в результате интенсивного перемешивания при внепечной

обработке вызывает увеличение энергии взаимодействия его структурных единиц, что в свою очередь приводит к повышению поверхностного натяжения. Однако необходимы дальнейшие исследования для получения объективной характеристики явления. Пока отсутствует объективный практический критерий оценки степени перемешивания (часто ограничиваются внешней картиной перемешивания при моделировании или отбором проб на химический анализ и измерением температуры в различных точках конкретной емкости с металлом). Вместе с тем становится все более ясным, что получающий распространение термин «гомогенизация» расплава включает комплекс процессов, в том числе выравнивание химического состава и температуры, достижение равномерного распределения данного состава включений и газов в каждой единице объема металла, а в необходимых случаях рафинирование в процессе перемешивания металла от каких-то определенных включений; к числу этих явлений относится и ликвидация в процессе перемешивания микронеоднородности расплава.

Строение жидкой стали и технология. Теория жидкого состояния стали еще далека от совершенства, однако получено множество доказательств того, что изменения структуры жидкого металла (в зависимости от изменения его состава, степени перегрева и т. д.) должны учитываться при определении рациональной технологии плавки.

Современные исследования показывают, что структура жидкого расплава по ряду косвенных признаков подобна (в зависимости от степени перегрева и содержания углерода) структуре или δ -или γ -Fe. Наличие δ -подобной (более «рыхлой») структуры облегчает условия зарождения новой фазы, дегазации металла и т. п. Экспериментальные данные показывают, что такое ведение плавки, при котором изменение состава металла и его температуры соответствует области более рыхлой структуры, позволяет получать сталь более высокого качества с меньшим количеством газов и включений. На структуру жидкого металла влияют добавки легирующих элементов (никеля, марганца, хрома и т. д.). В тех случаях, когда легирующая добавка способствует разрыхлению структуры жидкого металла, изменяются условия ведения плавки (облегчается газовыделение и т. п.). Разрыхлению структуры расплава способствуют сравнительно небольшие добавки таких элементов, как никель, кобальт, медь (можно предполагать, что при этом обеспечивается получение δ -подобной «рыхлой» структуры). Если это так, то при этом должны улучшаться условия газовыделения (облегчаться образование пузырей газов: CO, H₂, N₂) и соответственно должны изменяться и показатели качества металла. Например, если в стали содержится 1—2 % Ni, то повышаются скорость окисления углерода и интенсивность дегазации, снижается брак стали и т. д.

Используя имеющиеся данные об изменении структурно-чувствительных свойств жидкой стали при изменении ее темпе-

ратуры и состава, можно представить возможную картину диаграммы состояния сплавов на основе железа выше линии ликвидуса. На рис. 2.24 показаны варианты диаграмм состояния систем Fe—C и Fe—Ni, составленные Г. Н. Еланским. Линии выше ликвидуса на этих диаграммах не являются, по мнению Г. Н. Еланского, показателем полиморфных превращений в жидких сплавах железа, они свидетельствуют о существовании зон с различными координационными числами (близкими к структуре δ - или γ -Fe) и о том, что лишь при перегреве ~ 250 °C осуществляется полный переход к статистической структуре перегретых расплавов.

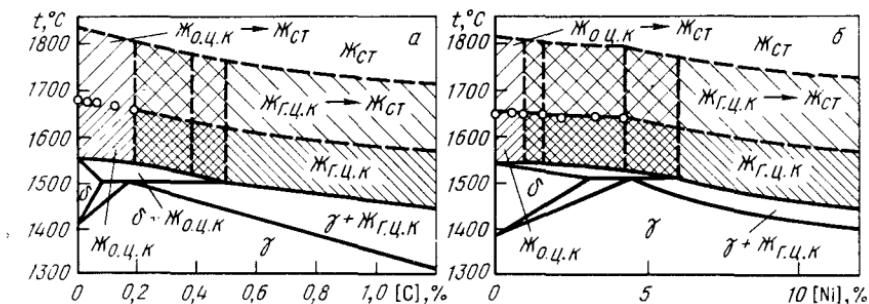


Рис. 2.24. Диаграммы состояния систем Fe—C (a) и Fe—Ni (b) выше линии ликвидус ($\text{Ж}_{\text{ст}}$ — жидкость со статистической структурой перегретых расплавов)

Используя имеющиеся данные о строении жидкой стали, можно также определить необходимую степень перегрева и продолжительность выдержки металла при этом перегреве для достижения полного разупорядочения расплава (термовременная обработка). В зависимости от состава расплава можно определять температурные области, в которых вследствие «разрыхления» структуры облегчается протекание процессов газовыделения (окисления углерода, дегазации стали), и учитывать возможное влияние строения жидкой стали (сплавов). При известных составе и температуре жидкой стали можно учитывать возможное влияние ее строения на вязкость, плотность, поверхностное натяжение и другие характеристики. В зависимости от области диаграммы состояния, через которую проходит путь изменений состава и температуры сплава, можно прогнозировать получение свойств после разливки и кристаллизации металла. В настоящее время еще недостаточно экспериментальных данных в этой области, однако по мере накопления этих данных и по мере возрастания требований к качеству и надежности выплавляемого металла наши представления будут расширяться и области практического их использования будут увеличиваться.

Глава 3

ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

При рассмотрении вопросов, связанных с изучением основных реакций, обычно используют значения констант равновесия, найденные в лабораторных условиях. В реальных сталеплавильных процессах, в частности в мартеновском или конвертерном, полное состояние равновесия не может быть достигнуто. Это связано прежде всего с тем, что на сталеплавильную ванну непрерывно воздействует атмосфера агрегата (с обычно высоким окислительным потенциалом), а также (в меньшей мере) футеровка (подина, стены печи).

§ 1. Влияние атмосферы агрегата

Атмосфера агрегата может иметь окислительный или восстановительный характер. Если атмосфера агрегата окислительная, то будут развиваться окислительные процессы, если восстановительная (как, например, в доменной печи) — восстановительные. Атмосфера агрегата может служить источником вредных примесей (водорода, азота, серы), попадание которых в ванну нежелательно. В любом топливе (угле, мазуте, природном газе и т. п.) содержатся углерод и водород; при сжигании топлива образуются H_2O , CO , CO_2 . Таким образом, всегда, когда в агрегат (печь) подают топливо, в составе атмосферы оказываются газы, содержащие кислород и водород. В тех случаях, когда сжигается топливо, содержащее серу, в газах она также содержится (обычно в виде SO_2). При подаче в сталеплавильный агрегат атмосферного воздуха (для сжигания топлива или для продувки ванны) в газах содержится также азот. Определенное количество (иногда до 1 %) азота содержится и в составе газообразного кислорода, используемого для продувки ванны.

В большинстве агрегатов (конвертерах, мартеновских печах, двухванных печах) атмосфера окислительная. При окислительной атмосфере агрегата имеет место непрерывный переход кислорода из атмосферы в металл. Это объясняется тем, что парциальное давление кислорода дутья в конвертере > 100 кПа, в воздухе ~ 20 кПа, в продуктах сгорания в рабочем пространстве мартеновской печи 1—10 кПа, равновесное же с кислородом, растворенным в металле, парциальное его давление колеблется в зависимости от содержания углерода, температуры металла и других факторов от 10^{-3} до 10^{-5} Па. Таким образом, $\rho_{O_2}^a / \rho_{O_2}^{равн} = 10^6 \div 10^7$.

Количество кислорода, перешедшего за время плавки в ванну, может быть значительным. Так, в мартеновских печах из атмо-

сферах печи в металл переходит (и расходуется на окисление железа и примесей) в зависимости от типа процесса, состава шихтовых материалов и продолжительности плавки от 5 до 30 кг, а в кислородных конвертерах от 50 до 80 кг кислорода на 1 т стали.

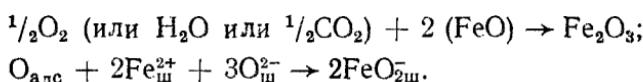
Переход кислорода из газовой фазы в металл. Передача кислорода из газовой фазы через шлак в металл может осуществляться следующим образом.

1. В результате непосредственного контакта окислительной фазы (O_2 , CO_2 , H_2O) с металлом, как это имеет место при продувке ванны воздухом или кислородом, а также в тех случаях, когда металл в печи не покрыт шлаком (завалка шахты и начало плавления, интенсивное кипение, выпуск, разливка и т. п.).

2. При помощи корольков (капель) металла, всегда в больших или меньших количествах имеющихся в шлаке: 1) корольки, окисляясь на поверхности контакта с газовой фазой, при перемешивании ванны попадают в металл и переносят кислород; 2) при интенсивном кипении заметная доля металла за время кипения успевает побывать в шлаке в виде корольков и окислиться, в результате чего соответствующим образом изменяется состав ванны.

3. Вследствие перехода кислорода из газовой фазы в металл через шлак. Этот процесс состоит, по крайней мере, из трех звеньев: 1) «окисление» частиц шлака на поверхности газ — шлак; 2) перенос кислорода через слой шлака; 3) переход кислорода в металл на границе металл — шлак.

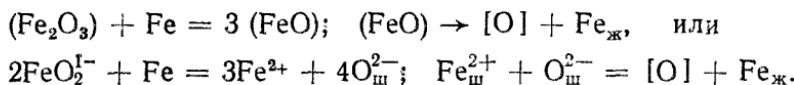
На границе атмосфера печи — шлак происходит окисление FeO шлака:



Например, отбор проб шлака из марганцевской печи на различных уровнях по высоте показывает, что в верхних слоях содержится больше Fe_2O_3 и меньше FeO , чем в нижних. В тех случаях, когда имеет место всепенивание шлака, различие в химическом составе шлака по высоте может быть значительным. Выравнивание состава шлака по высоте происходит в результате диффузии и перемешивания. На скорость этого процесса заметно влияет гетерогенность шлака. Поскольку соотношение между коэффициентом диффузии D и вязкостью шлака η имеет вид $D\eta \approx const$, то гетерогенность шлакового расплава тем больше, чем больше его вязкость η , тем, следовательно, меньше коэффициент диффузии D и ниже скорость массопереноса оксидов железа в шлаковом слое. По мере снижения гетерогенности шлака вязкость его уменьшается и состав по высоте выравнивается.

Металл практически всегда содержит кислорода меньше, чем по условиям равновесия со шлаком. Этот градиент концентраций

обуславливает переход кислорода через межфазную границу шлак — металл. Процесс переноса кислорода из шлака в металл обычно записывается в виде



Обобщенная схема передачи кислорода из окислительной атмосферы через шлак в металл представлена на рис. 3.1. Скорость процесса перехода кислорода из шлака через границу шлак — металл значительно выше, чем интенсивность обычной молекулярной диффузии в шлаке, и не лимитирует процесса передачи кислорода. Выравнивание этих скоростей происходит вследствие зна-

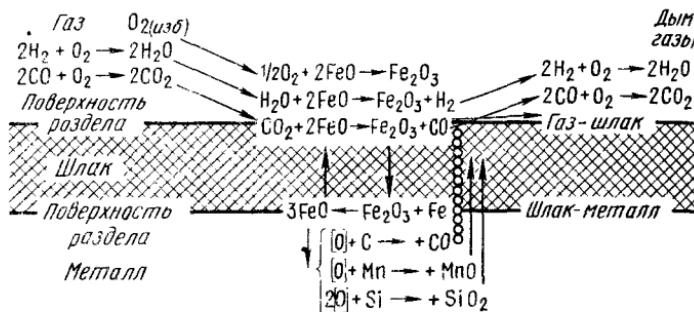


Рис. 3.1. Схема передачи кислорода из газовой фазы через шлак в металл

чительного ускорения диффузии в результате интенсивного перемешивания выделяющимися из металла газами при кипении ванны. Однако интенсивность снабжения металла кислородом через шлак значительно ниже, чем при непосредственном контакте между металлом и окислительной атмосферой. Этим, в частности, объясняются значительно более высокие скорости окисления примесей в конвертерных процессах, где окислитель вступает в контакт непосредственно с металлом, по сравнению с марганцовским, где передача кислорода осуществляется главным образом через шлак. В последнем случае интенсификация процессов окисления достигается или введением кусков руды, приходящих в непосредственное соприкосновение с металлом, или продувкой металла кислородом или воздухом. Скорость передачи кислорода через шлак металлу в основных марганцовских печах обычно колеблется в пределах 10—15 кг/м² поверхности ванны за 1 ч. При продувке ванны она возрастает во много раз.

Продувка металла кислородом или воздухом. При продувке металла воздухом или кислородом в состав атмосферы агрегата входит также конгломерат пузырей (состоящих из O₂, N₂, CO и т. д.), проходящих через ванну. При малой интенсивности продувки пузыри газа пронизывают толщу металла; по мере

повышения интенсивности продувки капли металла оказываются взвешенными в потоке газа. В первом случае при невысокой температуре и повышенной вязкости металла через металл будут проходить крупные пузыри, запас кислорода в которых достаточен для окисления всех атомов железа и его примесей, находящихся на поверхности пузыря. При этом окисляется преимущественно железо, так как число атомов железа значительно больше общего числа атомов примесей (углерода, кремния, марганца и т. д.). По мере увеличения интенсивности продувки, повышения температуры металла и понижения его вязкости размеры пузырей, пронизывающих металл, могут уменьшиться настолько, что количество содержащегося в таком пузыре кислорода недостаточно для окисления атомов железа и его примесей, условно расположенных на поверхности такого пузыря. Такое состояние называют состоянием «кислородного голода». На основании расчетов установлено, что при радиусе пузырей 10^{-2} — 10^{-3} см уже наблюдается «кислородный голод» и окисление примесей происходит в соответствии с их химическим средством к кислороду.

§ 2. Окисление углерода

Основной составляющей шихты является чугун, содержащий ~4 % С. Содержание углерода в стали значительно меньше, поэтому сталеплавильные процессы почти всегда сопровождаются реакцией окисления углерода, которую часто называют основной реакцией этих процессов. При окислении (выгорании) углерода происходит так называемое *кипение* металла в результате выделения пузырей монооксида углерода. В результате кипения происходит перемешивание металла, выравнивание его химического состава и температуры, увеличивается площадь соприкосновения металла со шлаком, что в свою очередь ускоряет протекание всех процессов на границе шлак — металл, удаляются из металла газы и неметаллические включения. В большинстве случаев в сталеплавильных агрегатах подача энергии к ванне (топливными горелками, электрической дугой и т. п.) осуществляется сверху и, если бы не было кипения, нагрев глубинных слоев ванны был бы очень затруднен. В настоящее время нет единого мнения о том, что собой представляет раствор углерода в жидким железе. Можно представить, что растворенный в металле углерод находится в виде ионов C^{4+} или C^{2+} .

Известна также точка зрения, в соответствии с которой в расплаве Fe—С существуют группировки Fe_nC_m , в которых на каждый атом углерода приходится определенное число атомов железа (величины n и m по результатам различных исследований различны). Углерод, растворенный в железе, принято обозначать [C].

Продукты реакции. Углерод, растворенный в металле, окисляется в основном до монооксида углерода. Однако при низких концентрациях углерода, кроме реакции $[C] + [O] = CO_r$, сле-

дует учитывать также реакцию $[C] + 2 [O] = CO_{2(g)}$. По расчетным данным, при 0,2 % [C] удельное значение реакции образования CO_2 составляет всего 0,5 %, однако при 0,03 % [C] оно становится равным 10 %. Из расчетов А. М. Бигеева следует, что среднее содержание CO_2 в газах, выделяющихся из мартеновской ванны в период плавления, составляет 13 % и в период доводки 5 %. В соответствии с этим при точных расчетах следует принимать расход кислорода на окисление 1 кг углерода в период плавления в среднем 1,5 кг и в период доводки 1,4 кг (без учета образования CO_2 на 1 кг углерода при окислении его до CO расходуется 1,33 кг кислорода). В большинстве случаев можно с достаточной для практических целей точностью считать, что углерод окисляется с образованием CO . Константа равновесия этой реакции K_C может быть выражена формулой

$$K_C = p_{CO}/a_{[C]} \cdot a_{[O]} = p_{CO}/[C] \gamma_{[C]} [O] \gamma_{[O]}$$

Значения коэффициента активности $\gamma_{[C]}$ и $\gamma_{[O]}$ до настоящего времени точно не определены. Но поскольку на практике обычно имеют дело с расплавами, содержащими малое (<1 %) количество углерода и очень малое (<0,1 %) количество кислорода, то можно принимать, что $\gamma_{[C]}$ и $\gamma_{[O]}$ близки к 1. Соответственно

$$K_C \approx p_{CO}/[C] \cdot [O]. \text{ При } p_{CO} = 1 \quad K_C = 1/([C] [O])$$

$$\text{или } [C] [O] = 1/K_C = m.$$

Величина $\lg K_C = A/T + B$ многократно определялась различными исследователями; значения коэффициентов A и B можно найти в справочных изданиях. При рассмотрении данных, полученных различными исследователями, следует отметить два момента: 1) различный знак теплового эффекта; 2) небольшое значение теплового эффекта. Можно считать, что тепловой эффект реакции $[C] + [O] = CO_{\text{газ}}$ близок к нулю. Произведение $[C] [O]$ при нормальном атмосферном давлении принимают обычно близким к значениям, определенным впервые Вачером и Гамильтоном (США) для 1620 °C: $m = [C] [O] = 0,0025$. Полученные на практике значения [C] и [O] сравнивают обычно со значениями, определяемыми по отношению $[C] [O] = 0,0025$.

Соотношение между содержаниями углерода и кислорода. На основании опытных данных установлено, что при протекании реакции обезуглероживания содержание кислорода в ванне определяется прежде всего концентрацией растворенного в металле углерода. На содержание [O] определенное влияние оказывают также активность оксидов железа в шлаке, температура металла, содержание в металле различных примесей и т. д. Однако в моменты интенсивного кипения ванны (протекает реакция $[O] + [C] = CO_g$) окисленность металла определяется содержанием углерода.

Наблюдаемая на практике окисленность металла $[O]_{\text{набл}}$ при данном содержании углерода обычно несколько выше равновесной

концентрации кислорода $[O]_{\text{равн}}$. Если обозначить произведение $[C][O] = m$, то $m_{\text{набл}} > m_{\text{равн}}$. Величина $[O]_{\text{набл}} - [O]_{\text{равн}} = \Delta [O]$ обычно невелика, однако в некоторые моменты плавки величина $\Delta [O]$ может стать значительной. В момент интенсивной продувки сталеплавильной ванны кислородом могут создаваться условия, когда интенсивность подачи кислорода превышает интенсивность его расходования на окисление углерода, в результате чего величина $\Delta [O]$ заметно возрастает. Это явление иногда называют аккумуляцией ванной кислорода.

Через несколько минут после прекращения продувки (продолжительность этого процесса зависит от содержания углерода

$[C] \cdot [O]$

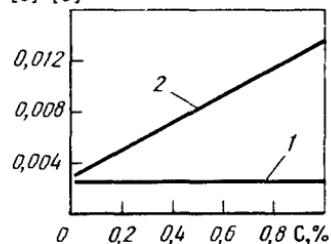


Рис. 3.2. Зависимость произведения $[C] \cdot [O]$ от содержания углерода при давлении 100 кПа:
1 — $m = [C] \cdot [O] = 0,0025$
(при равновесии); 2 — среднее при плавке в мартеновской печи

и других факторов) величина $\Delta [O]$ уменьшается до обычных пределов. Величина $\Delta [O]$ может возрасти также в том случае, когда в ванну для интенсификации процесса обезуглероживания введено очень много железной руды, вследствие чего температура ванны уменьшается настолько, что не обеспечивается необходимый для процесса минимальный перегрев металла над линией ликвидуса. В этом случае наблюдаются повышенные концентрации оксидов железа в шлаке. Поскольку кислород из атмосферы продолжает переходить через шлак в металл, а расходования кислорода на окисление углерода не происходит, то величина $\Delta [O]$ растет. Для обычных условий плавки произведение фактических концентраций углерода и кислорода в кипящей ванне является линейной функцией содержания углерода (рис. 3.2).

Кинетика процесса. Процесс обезуглероживания состоит, по крайней мере, из трех звеньев:

- Подвода к месту реакции реагентов — углерода и кислорода.
- Реакции $[C] + [O]$.
- Выделения продуктов реакции — пузырей CO (или смеси $CO + CO_2$) в газовую fazу.

Кажущаяся энергия активации E реакции $[C] + [O] = CO$ сравнительно невелика, по данным различных исследователей, $E = 80\ 000 - 120\ 000$ Дж/моль, что свидетельствует о том, что реакция протекает практически мгновенно. Растворимость CO в жидкой стали ничтожно мала, поэтому можно считать, что реакция окисления углерода протекает гетерогенно, т. е. растворенные в железе атомы углерода и кислорода только на границе металла с газовой fazой образуют молекулу CO, переходящую в газовую fazу. Соответственно лимитирующими звеньями процесса в целом являются первое или третье.

Критические концентрации углерода. Характер кинетических кривых окисления углерода при различных его концентрациях различен: при достижении определенной, так называемой критической концентрации углерода ($0,15—0,35\%$) наблюдается заметное снижение скорости его окисления (рис. 3.3). В данном случае под критической концентрацией понимают концентрацию (или область концентраций), при которой изменяется (или изменяются) режим взаимодействия. Исследованию кинетики реакции обезуглероживания посвящено большое число работ, в том числе работ советских ученых (В. И. Баптизманского, Е. А. Капустина, М. Я. Меджибожского, Г. Н. Ойкса, В. Б. Охотского, С. И. Попеля, С. И. Филиппова, В. И. Явойского и др.). Установлено, что в области концентраций углерода выше критических зависимость содержания углерода в металле от времени τ характеризуется прямой линией, что свидетельствует о том, что процесс лимитируется внешней диффузией (интенсивностью подачи кислорода). При снижении содержания углерода до критических концентраций массоперенос углерода в зону реакции уменьшается и режим процесса изменяется. Экспериментально установлено, что влияние температуры на скорость обезуглероживания (в расплаве Fe—C) незначительно и кажущаяся энергия активации процесса обезуглероживания невелика, что свидетельствует о преобладании диффузионного или смешанного режима (но не кинетического). Кажущаяся энергия активации уменьшается при увеличении интенсивности перемешивания ванны. Одновременно экспериментально установлено, что в области концентраций углерода ниже критических скорость обезуглероживания слабо зависит от интенсивности продувки и уменьшается пропорционально снижению концентрации углерода. Существует несколько подходов к объяснению кинетики реакции обезуглероживания. С одной стороны, складывается впечатление, что при высоких (выше критических) концентрациях углерода процесс обезуглероживания протекает во внешнедиффузионной области взаимодействия с лимитированием доставки кислорода к месту реакции, а при пониженных (менее критических) концентрациях углерода процесс обезуглероживания протекает во внутридиффузионном режиме взаимодействия с лимитированием массопереноса углерода к месту реакции. С другой стороны, замечено, что при окислении углерода до очень низких ($<0,05\%$) пределов изменение кинети-

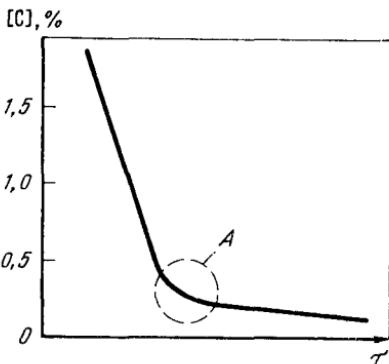


Рис. 3.3. Характер изменения скорости обезуглероживания при уменьшении в металле концентрации углерода [C] (A — область критических концентраций)

ческого режима происходит дважды ($\sim 0,3$ и $< 0,05\%$ С). При этом до первой критической концентрации ($\sim 0,3\%$) процесс может определяться массопереносом кислорода к поверхности раздела, в области от 0,30 до 0,05 % С реакция вступает в смешанный режим и может лимитироваться скоростью химической реакции и доставкой кислорода. При $< 0,05\%$ С процесс лимитируется кинетическим звеном (скоростью реакции). Наличие критических концентраций может быть объяснено также на основе поверхностных явлений. Кислород и углерод являются поверхностно-активными примесями; критические концентрации углерода (в процессе его окисления по ходу плавки) обусловлены перестройкой поверхностного слоя и переходом от преимущественной адсорбции углерода к преимущественному заполнению поверхностного слоя кислородом (т. е. к такому положению, когда скорость реакции определяется скоростью диффузии углерода к месту реакции). Проведенные исследования позволили также установить, что значение критической концентрации углерода определяется интенсивностью подвода окислителя (критическая концентрация возрастает с увеличением интенсивности питания и понижается при кипении и перемешивании ванны), а также степенью перегрева металла (возрастает при повышении степени перегрева).

При концентрациях углерода выше критических интенсивность протекания реакции обезуглероживания определяется интенсивностью подвода окислителя, при концентрациях ниже критических — диффузией углерода. Можно представить, что скорость обезуглероживания $d[C]/dt$ определяется поверхностью контакта реагентов S (m^2), объемом металла V (m^3) и интенсивностью подвода окислителя ω (m^3/c): $d[C]/dt = \beta(S/V)\omega$, где β — обобщенный коэффициент массопереноса, зависящий от условий перемешивания ванны, характера окислителя, состава металла, степени его перегрева и др. При концентрациях углерода выше критических коэффициент $\beta = \beta_1$ остается величиной практически неизменной во всем интервале концентраций углерода. В зоне критических концентраций значение коэффициента $\beta = \beta_2$ существенно изменяется и $\beta_2 \ll \beta_1$. При этом изменяется состав металла (по углероду), а вследствие затухания реакции обезуглероживания изменяется (уменьшается) также величина S . Для практики очень важно, что при достаточно высоком содержании в металле углерода чем больше интенсивность подвода кислорода, тем выше скорость окисления углерода. При низких концентрациях углерода повышение интенсивности подвода кислорода необходимого эффекта не дает, поэтому необходимо искусственное перемешивание ванны металла (интенсифицировать подвод углерода к месту реакции) для увеличения скорости окисления углерода.

Скорость процесса обезуглероживания может лимитировать также и третье звено — выделение CO. Для того чтобы пузырь CO

мог образоваться в металле, он должен преодолеть давление столба металла p_m , шлака $p_{ш}$ и атмосферы $p_{атм}$ над ним, а также силы сцепления жидкости $2\sigma/r$, т. е.

$$p_{CO}^{\text{выд}} \geq p_m + p_{ш} + p_{атм} + 2\sigma/r,$$

где r — радиус пузыря СО.

Значение $2\sigma/r$ становится практически ощутимым при малых радиусах пузырей; при $r > 1$ мм значением $2\sigma/r$ можно пренебречь. Образование пузырей внутри жидкого объема металла практически невозможно. Оно возможно лишь на границе раздела фаз. Такими границами могут быть границы раздела: шлак — металл, неметаллическое включение — металл, газовый пузырь — металл, футеровка — металл. Учитывая шероховатость и плохую смачиваемость металлом огнеупорной футеровки, можно считать, что условия образования пузырей СО на границе металл — огнеупорная футеровка наиболее благоприятны. При продувке металла в мартеновской печи или конвертере кислородом или воздухом участками преимущественного протекания реакции становятся также газообразные полости внутри металла с сильно развитой поверхностью раздела жидкой и газообразной фаз.

Наблюдаемая на практике окисленность металла в кипящей сталеплавильной ванне $[O]_{\text{набл}}$ всегда выше равновесной $[O]_{\text{равн}}$, однако разность этих величин $\Delta [O] = [O]_{\text{набл}} - [O]_{\text{равн}}$ обычно невелика. Величина $\sum p = p_{атм} + p_{ш} + p_m$ в зависимости от глубины ванны (высоты столба металла) и места отбора проб (под шлаком или у подины) для различных агрегатов может колебаться в пределах от 106 до 160 кПа. Соответственно изменяются значения равновесных концентраций растворенного в металле кислорода, так как изменения давления влияют на соотношение равновесных концентраций $[C]$ и $[O]$. Если иметь в виду, что $K_C = p_{CO}/[C] \cdot [O]$, то на поверхности ванны при нормальном атмосферном давлении $K_C = 1/[C] \cdot [O]$. На глубине с учетом давления столба шлака и металла общее давление в месте выделения пузырей СО может быть выше, например, в 1,5 раза. При этом $K_C = 1,5/[C] \cdot [O]$ и $[O] = 1,5/K_C [C]$, т. е. равновесная в данных условиях концентрация кислорода выше в 1,5 раза (рис. 3.4). Сравнение скорректированных таким образом равновесных концентраций кислорода с реально наблюдаемыми (см. рис. 3.1) показывает, что наблюдаемые при развитом кипении

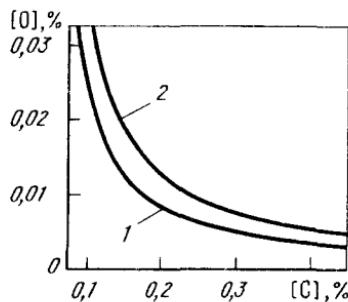


Рис. 3.4. Соотношение между содержанием углерода и кислорода в металле:

1 — $[O] = 0,0025$ на поверхности ванны при $p_{CO} = 100$ кПа;
2 — то же на глубине ванны при $p_{CO} = 150$ кПа

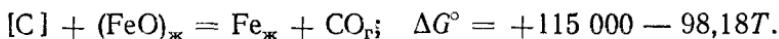
концентрации кислорода близки к равновесным (при более высоком давлении выделения пузырей CO).

Влияние температуры. Влияние температуры на процесс обезуглероживания термодинамически оценивается следующим образом.

1. При окислении углерода, растворенного в металле, растворенным в металле кислородом:



2. При окислении кислородом оксидов железа шлака:



3. При окислении непосредственно кислородом:



Таким образом, во всех случаях изменение энергии Гиббса ΔG° с повышением температуры уменьшается, т. е. создаются более благоприятные условия для протекания реакции окисления углерода. Принимая во внимание, что повышение температуры всегда приводит к увеличению скоростей реакций, а также то обстоятельство, что реакция окисления углерода практически необратима, так как образующийся монооксид углерода непрерывно покидает реакционную зону и процесс идет только в сторону уменьшения содержания углерода, можно считать, что повышение температуры всегда способствует ускорению реакции окисления углерода.

Минимальный перегрев металла над линией ликвидуса, при котором начинается процесс окисления углерода, составляет 30—40 °С. При окислении углерода газообразным кислородом выделяется большое количество тепла, а при окислении углерода оксидами железа шлака тепло поглощается. Иногда в ванну для ускорения обезуглероживания загружают чрезмерно большое количество таких окислителей, как железная руда, окалина и т. п. Температура ванны при этом снижается, так как, во-первых, тепло расходуется на нагрев самих добавок, во-вторых, начавшаяся реакция $[C] + (FeO)_{(ж)}$ требует затрат тепла. В результате наступает момент, когда перегрев металла над линией ликвидуса становится ниже минимально необходимого (для зарождения пузырей CO) перегрева и кипение ванны прекращается (или резко замедляется). При отсутствии кипения окисленность металла регулируется не углеродом, а активностью оксидов железа в шлаке, поэтому содержание кислорода в ванне в таких случаях резко возрастает. В тот момент, когда температура ванны при ее прогреве повысится до значений, при которых условия зарождения пузырей CO вновь станут благоприятными, в ванне может оказаться чрезмерно большое количество кислорода и реакции $[C] + [O]$ и $[C] + (FeO)$ могут приобрести взрывной характер.

(в короткий момент времени выделяется очень большое количество CO) и могут наблюдаться выбросы из мартеновской печи или конвертера жидкого металла и шлака.

Влияние футеровки. Выше уже отмечалось, что на границе металл — футеровка создаются благоприятные условия для зарождения пузырей CO. Любая футеровка представляет собой материал с большим или меньшим количеством крупных и мелких пор. Силы поверхностного натяжения не дают металлу возможности заполнять эти поры (рис. 3.5), в результате между поверхностями пор огнеупорной футеровки и металла всегда есть по-

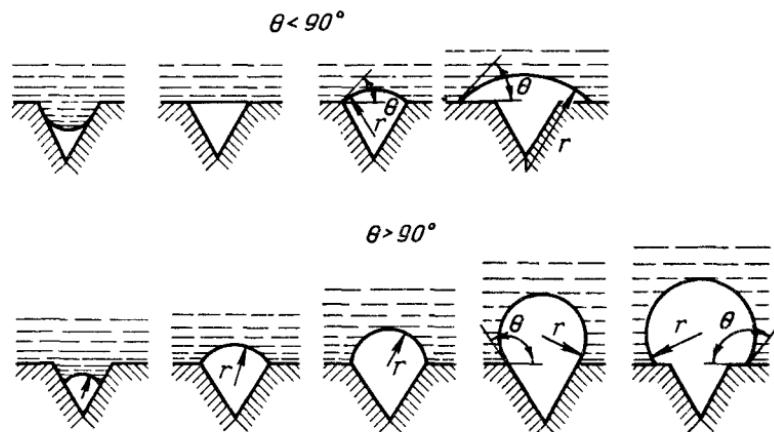


Рис. 3.5. Схема образования пузырьков на границе раздела фаз жидкость — твердое тело в зависимости от угла смачивания θ

ности, заполненные газом, а на поверхности металла — повышенные концентрации поверхностно-активных веществ. Готовые (уже зародившиеся) газовые полости-пузыри в порах огнеупорной футеровки обеспечивают возможность протекания реакции окисления углерода на границе футеровка — металл. Если после выпуска плавки проанализировать тот слой футеровки, который соприкасался с металлом, то окажется, что в нем содержится значительное количество оксидов железа. Например, согласно опытным данным в поверхностных слоях подины мартеновской печи после выпуска плавки содержалось 15—23 % FeO и 1,5—3 % Fe₂O₃, а через несколько минут перед началом завалки шихты для следующей плавки 27—35 % FeO и 7—9 % Fe₂O₃. В результате воздействия окислительной атмосферы печи небольшое количество металла и шлака, оставшихся после предыдущей плавки, окислялось и образующиеся оксиды насыщали поверхностные слои подины. Во время плавления и кипения металла происходит восстановление этих оксидов железа углеродом, и перед раскислением подина содержит для высокоуглеродистых сталей 16—21 % FeO и 2—4 % Fe₂O₃ и для низкоуглеродистых 18—26 % FeO.

и 2—4 % Fe_2O_3 . При восстановлении оксидов железа углеродом в результате образованияmonoоксида углерода в поверхностных слоях образуются поры (до 1—2 мм), что является дополнительным стимулятором кипения металла на границе металл — огнеупорная футеровка пода печи.

Влияние снижения давления (обработки вакуумом). Из значения константы равновесия реакции $[\text{C}] + [\text{O}] = \text{CO}_\text{f}$ получаем: $a_{[\text{C}]} a_{[\text{O}]} = (1/K) p_{\text{CO}}$. При уменьшении давления раскислительная способность углерода возрастает и окисленность металла снижается. Действительно, при обработке жидкой стали вакуумом в отсасываемых газах содержится monoоксид углерода, а окисленность металла снижается, однако наблюдаемое при этом снижение содержания кислорода не пропорционально снижению давления. Это кажущееся несоответствие можно объяснить следующим образом: при отсутствии шлака в вакуумной камере давление выделения CO характеризуется выражением: $p_{\text{CO}} \geq \geq p_{\text{атм}} + p_m + 2\sigma/r$. Влияние вакуума на раскислительную способность углерода определяется соотношением между $p_{\text{атм}}$ (степенью разрежения) и $p_m + 2\sigma/r$. Если $(p_m + 2\sigma/r) \geq p_{\text{атм}}$, то дальнейшее понижение давления практически уже не может изменить значение p_{CO} и поэтому не может влиять на повышение раскислительной способности углерода в жидком железе. Помимо углерода и кислорода, сталь всегда содержит определенное количество других примесей, в том числе газов — водорода и азота. При обработке вакуумом газы, растворенные в металле, выделяются, образующиеся пузыри перемешивают массу металла и этот процесс влияет на обезуглероживание. В свою очередь выделение пузырей CO влияет на изменение содержания водорода и азота. Практически при обработке больших масс металла для снижения содержания кислорода, водорода и азота стремятся иметь в вакуумной камере давление 130—260 Па. Поскольку кислород при этом удаляется в результате взаимодействия с углеродом, то содержание углерода также снижается. Метод обработки вакуумом для снижения содержания в металле углерода используют в тех случаях, когда другие, более простые способы не дают нужного результата (например, при необходимости получения металла с очень низким содержанием углерода, когда обычная продувка металла кислородом приводит к большим потерям железа вследствие его окисления).

Влияние продувки металла инертным газом. При продувке жидкой стали чистым кислородом образующаяся газовая фаза (в виде массы выделяющихся из ванны пузырей) практически состоит из CO. При продувке не чистым кислородом, а смесью кислорода с инертным газом (например, кислород + аргон) часть объема выделяющихся пузырей занимает инертный газ, в результате парциальное давление monoоксида углерода p_{CO} уменьшится, что в свою очередь сдвинет вправо равновесие реакции $[\text{C}] + [\text{O}] = \text{CO}_\text{f}$ и окисленность металла уменьшится. Для продувки

металла инертным газом необходимо более простое оборудование, чем для обработки вакуумом. Этот метод обработки широко применяют при получении сталей с особо низким содержанием углерода.

§ 3. Окисление и восстановление кремния

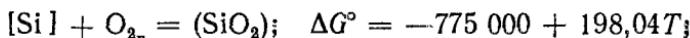
Кремний растворяется в железе в любых соотношениях. При растворении кремния в железе выделяется заметное количество тепла. Изменение энергии Гиббса при растворении кремния (в области температур сталеплавильных процессов) составляет $\Delta G^\circ = -131\ 800 - 17,32 T$. Для раствора кремния в железе характерно отрицательное отклонение от закона Рауля, что свидетельствует о наличии определенных связей между кремнием и железом. На диаграмме Fe—Si при 33 % (по массе) Si [50 % (ат.)] на линии ликвидуса наблюдается максимум; на кривых изменения вязкости и поверхностного напряжения σ также наблюдается перелом при этих соотношениях содержаний кремния и железа в сплаве, поэтому можно считать, что кремний присутствует в сплавах с железом в форме группировок, близких по составу к FeSi. Растворенный в железе кремний принято обозначать [Si].

Влияние температуры. Кремний — элемент легко окисляющийся. Окисление кремния, растворенного в металле, может происходить в результате его взаимодействия с кислородом:

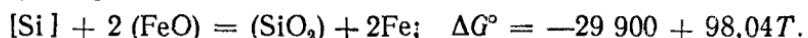
1) растворенным в металле:



2) содержащимся в газовой фазе



3) содержащимся в оксидах железа шлака:



Во всех случаях при окислении кремния выделяется значительное количество тепла.

При точных термодинамических расчетах необходимо учитывать также изменение энергии Гиббса растворения образующейся при окислении кремния SiO_2 в шлаке конкретного состава. Приведенные значения ΔG° свидетельствуют о том, что окисление кремния может протекать интенсивно при наличии окислителя во всем интервале температур, характерном для сталеплавильных процессов.

Влияние состава шлака. В агрегатах с основными шлаками реакция окисления кремния протекает практически до конца, так как образующийся кремнезем взаимодействует с основными оксидами и активность SiO_2 в основных шлаках ничтожно мала. Кислые шлаки, по крайней мере в конце плавки, насыщены кремнеземом. Активность кремнезема в кислых шлаках близка

к единице $a_{\text{SiO}_2} = 1$. Если при работе под кислыми шлаками отсутствует интенсивный подвод окислителей (кислорода, воздуха, железной руды), то между насыщенным кремнеземом шлаком и компонентами расплава может иметь место взаимодействие

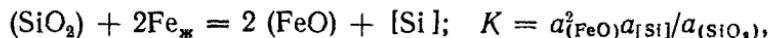


Реакции эти идут с поглощением тепла. Значения ΔG° свидетельствуют о том, что протеканию восстановления кремния способствуют высокие температуры. Кроме температуры,

на процесс восстановления кремния влияет и состав металла и шлака. Влияние температуры в расплаве, содержащем кремний, и углерод, показано на рис. 3.6. Константа равновесия реакции $(\text{SiO}_2) + 2\text{Fe}_{\text{ж}} = 2(\text{FeO}) + [\text{Si}] K = a_{(\text{FeO})}^2 a_{[\text{Si}]} / a_{(\text{SiO}_2)}$; в насыщенных SiO_2 шлаках $a_{(\text{SiO}_2)} = 1$ и $K = a_{(\text{FeO})} a_{[\text{Si}]} \text{ или } a_{[\text{Si}]} = K / a_{(\text{FeO})}$.

Чем ниже активность оксидов железа в шлаке, тем дальше пойдет процесс восстановления кремния. Такие компоненты расплава, как углерод или марганец, понижают окисленность и металла, и

шлака и повышают степень окисления кремния. Основной оксид железа FeO в кислых шлаках связан с кремнеземом в силикаты железа и его активность мала. Если в шлак ввести более сильный основной оксид, например CaO , то этот оксид разрушит силикаты железа, образуя силикаты кальция, и активность оксидов железа в шлаке возрастет, соответственно затормозится процесс восстановления кремния. Таким образом, можно считать, что процесс восстановления кремния из кислых шлаков идет по схеме



а компоненты металла или шлака влияют на $a_{(\text{FeO})}$, смешая равновесие в сторону восстановления или окисления кремния. Если в ванну интенсивно подают окислитель, то имеет место окисление железа, значение $a_{(\text{FeO})}$ возрастает и в металле остаются лишь следы кремния.

§ 4. Окисление и восстановление марганца

Марганец растворяется в железе в любых соотношениях. Имея значительное сходство с железом по атомной массе и другим свойствам, марганец образует с железом раствор, близкий к иде-

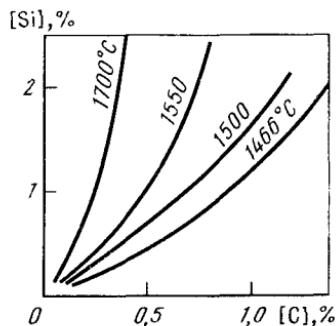


Рис. 3.6. Кривые равновесия $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightleftharpoons \text{Si} + 2\text{CO}$ в расплавах Fe—C

альному. В чистых сплавах Fe—Mn активность марганца изменяется почти полностью в соответствии с законом Рауля. На практике обычно имеется раствор Fe—C—Mn. Углерод уменьшает активность марганца (рис. 3.7), что может быть связано с образованием карбida марганца Mn_3C , и наблюдается отрицательное отклонение от закона Рауля.

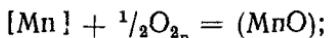
Влияние температуры. Марганец — элемент, легко окисляющийся, особенно при сравнительно низких температурах; при этом могут образовываться следующие оксиды марганца: MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO .

При высоких температурах устойчивым является только оксид MnO . Окисление марганца может происходить как в результате взаимодействия с кислородом, растворенным в металле:



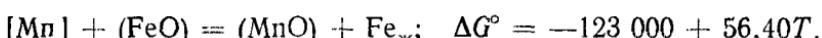
$$\Delta G^\circ = -244\,000 + 108,78T^*,$$

так и в результате непосредственного взаимодействия с кислородом газовой фазы:



$$\Delta G^\circ = -361\,000 + 106,39T,$$

или с оксидами железа шлака:



На основании данных об изменении энергии Гиббса можно сделать следующие выводы: 1) во всех случаях при окислении марганца выделяется тепло; 2) при повышении температуры возможно восстановление марганца из шлака.

Из шлака марганец при благоприятных условиях может восстанавливаться железом, углеродом, кремнием. Константа равновесия реакции $(FeO) + [Mn] = (MnO) + Fe_{\text{ж}}$, выражаемая формулой: $K_{Mn} = a_{(MnO)} / a_{(FeO)} a_{[Mn]}$, с повышением температуры уменьшается, т. е. равновесие реакции сдвигается в сторону восстановления марганца. Поскольку раствор марганца в железе близок к идеальному, K_{Mn} обычно выражают в виде: $K_{Mn} = a_{(MnO)} / a_{(FeO)} [Mn]$. По ходу плавки соотношение входящих в данное уравнение членов часто близко к равновесному, поэтому даже небольшие колебания температуры могут сказаться на изменении содержания марганца.

Влияние состава шлака. Из уравнения K_{Mn} следует, что

$$[Mn] = (1/K_{Mn}) \cdot (a_{(MnO)} / a_{(FeO)}).$$

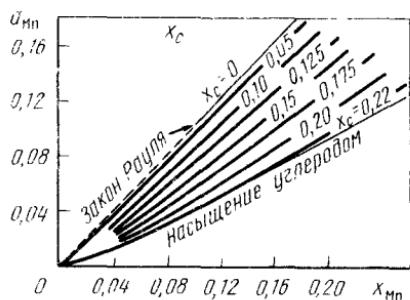


Рис. 3.7. Изменение активности марганца a_{Mn} по мере повышения в стали содержания углерода

* Значение ΔG° определено для случая растворения (MnO) в железисто-марганцовистом шлаке.

Это означает, что при данной температуре содержание марганца в металле определяется соотношением активностей MnO и FeO в шлаке. Поскольку MnO — основной оксид и в кислых шлаках $a_{(MnO)}$ уменьшается в связи с образованием силикатов марганца, то под кислыми шлаками (рис. 3.8) процесс окисления марганца идет более полно (например, в бессемеровском конвертере марганец окисляется практически до следов). При работе под основными шлаками, содержащими MnO , концентрация марганца

в металле определяется температурой и $a_{(FeO)}$. Введение в ванну большой порции железной руды вызовет повышение $a_{(FeO)}$, содержание марганца в металле при этом уменьшится. Интенсивное протекание реакции $(FeO) + [C] = CO + Fe_{ж}$ вызывает некоторое уменьшение $a_{(FeO)}$, что приводит к увеличению содержания марганца в металле. Окисленность шлака уменьшается при введении в ванну сильных раскислителей. При этом возрастает содержание $[Mn]$. В некоторых случаях для повышения $a_{(MnO)}$ в шлак добавляют марганцевую руду или другие материалы, содержащие оксиды марганца. Если ввести в ванну некоторое количество

Рис. 3.8. Зависимость отношения $(MnO)/(FeO)$ в кислом (1) и основном (2) шлаке от содержания марганца в металле

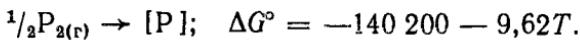
марганца (обычно в виде сплава с железом — ферромарганца), то часть его окисляется до содержаний, соответствующих соотношению

$$K_{Mn} = a_{(MnO)}/a_{(FeO)} [Mn],$$

а часть останется в металле.

§ 5. Окисление и восстановление фосфора

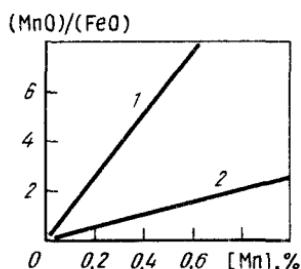
Фосфор растворяется в железе в значительных количествах. При растворении фосфора выделяется некоторое количество тепла:



Влияние фосфора на качество стали. Фосфор обычно является вредной примесью в стали и проведению операции его удаления уделяется большое внимание. Вредное влияние фосфора определяется следующим.

1. Значительное расширение двухфазной области между линиями ликвидуса и солидуса, благодаря чему при кристаллизации слитка или отливки возникает сильная первичная ликвация, а также значительное сужение γ -области, что облегчает развитие сегрегации и в твердом состоянии.

2. Относительно малая скорость диффузии фосфора в α - и γ -твёрдых растворах, вследствие чего образовавшаяся неодно-



родность плохо ликвидируется методами термической обработки (особенно в литой стали, не подвергнутой пластической деформации).

Располагающиеся в межзеренном пространстве хрупкие пролойки, богатые фосфором, снижают пластические свойства металла, особенно при низких температурах (*хладноломкость*). Вредное влияние фосфора особенно сказывается на стали при повышенном содержании углерода, поэтому в углеродистых конструкционных сталях содержание фосфора не должно превышать 0,035 %, а в некоторых марках 0,030 %. В высококачественной стали содержание фосфора не должно быть более 0,025 %.

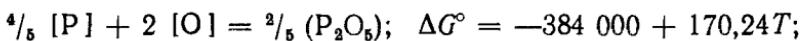
Источники фосфора. В шихту сталеплавильных печей фосфор переходит в основном из чугуна (пустая порода железной руды всегда содержит какое-то количество P_2O_5 и в процессе доменной плавки весь фосфор восстанавливается). Некоторое количество фосфора может попадать в шихту из лома, а также ферросплавов. В зависимости от содержания фосфора обычные передельные чугуны разделяют на классы: чугун, содержащий $\leq 0,15\%$ P, относится к классу А, $\leq 0,20\%$ P — к классу Б, $\leq 0,30\%$ P — к классу В. Качественная сталь должна содержать $< 0,040\%$ P, высококачественная 0,010—0,020 % P и даже менее. Операция удаления фосфора из металла называется обесфосфориванием или *дефосфорацией*.

Влияние температуры. Окисление растворенного в металле фосфора может происходить в результате взаимодействия его с кислородом:

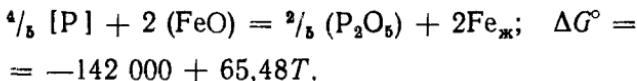
1) газовой фазы:



2) растворенным в металле:

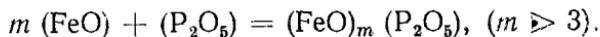


3) содержащимся в оксидах железа шлака:



Во всех случаях окисление растворенного в металле фосфора сопровождается выделением тепла. При окислении фосфора газообразным кислородом выделяется значительное количество тепла. Для некоторых процессов, связанных с переделом фосфористых чугунов (например, томасовского), благодаря окислению фосфора происходит нагрев металла. При повышении температуры могут создаться благоприятные условия для восстановления фосфора. Повышение окисленности шлака способствует процессам окисления фосфора и, наоборот, снижение активности оксидов железа в шлаке затрудняет протекание этих процессов. Приведенные выше значения ΔG° получены для чистых железистых шлаков.

При относительно низкой температуре некоторое количество фосфора может удаляться с сильно железистыми шлаками. При этом образуются фосфаты железа:



Могут образовываться также такие фосфаты железа: $(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot (\text{P}_2\text{O}_5)$ или $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_2 \cdot (\text{P}_2\text{O}_5)$. Однако при высоких температурах эти соединения непрочны и фосфор переходит обратно в металл.

Влияние состава металла. Присутствие в металле повышенных количеств легкоокисляющихся примесей (Si, Mn, C и др.) затрудняет процесс удаления фосфора, так как эти примеси взаимодействуют с оксидами железа и окисленность шлака снижается.

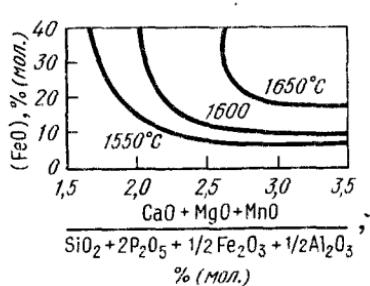


Рис. 3.9. Зависимость индекса дефосфорации от температуры

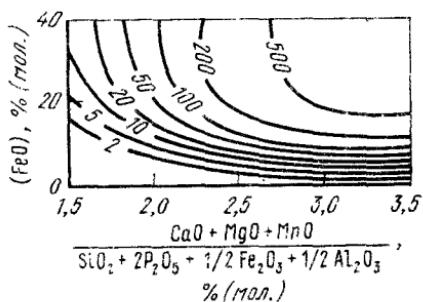
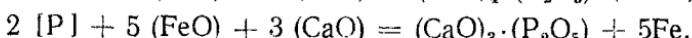
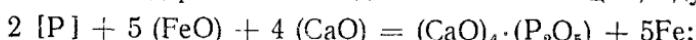
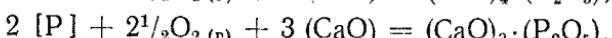
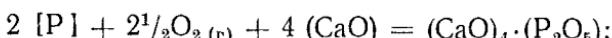


Рис. 3.10. Зависимость индекса дефосфорации от осиности шлака и содержания FeO при 1600 °C. Цифры у кривых — индекс $(4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)/[\text{P}]^2$.

Влияние состава шлака. Для удаления фосфора из металла и удержания его в шлаке необходимо снижение активности P_2O_5 в шлаке. Это достигается при наведении основного шлака добавками извести (или известняка). Основная составляющая извести CaO взаимодействует с P_2O_5 , образуя прочные соединения типа $(\text{CaO})_4 \cdot (\text{P}_2\text{O}_5)$ или $(\text{CaO})_3 \cdot (\text{P}_2\text{O}_5)$. При взаимодействии металла со шлаком, содержащим оксиды железа и кальция, идут реакции:



При продувке ванны кислородом часть железа окисляется и образующиеся оксиды железа (также при наличии основного шлака) взаимодействуют с фосфором. Итоговые реакции могут быть записаны в виде



В качестве характеристики степени дефосфорации часто используют индекс $(\text{CaO})_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 / [\text{P}]^2$. На рис. 3.9 представлен график,

позволяющий получить значение этого индекса, равное 100, при различных окисленности и основности шлака (основность определялась с учетом содержания MgO , MnO и других составляющих шлака). Из рис. 3.9 видно, что при данной основности необходимая степень дефосфорации может быть обеспечена лишь при определенном соотношении между температурой металла и окисленностью шлака. Если температура металла возрастает, необходимо обеспечить более высокую окисленность шлака. Если температура металла остается неизменной, то содержание фосфора в металле определяется основностью и содержанием оксидов железа (рис. 3.10).

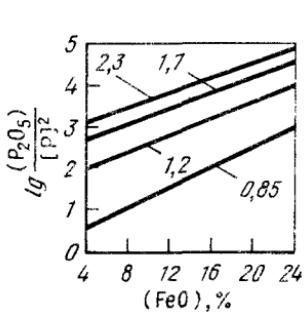


Рис. 3.11. Зависимость $\lg \left(P_2O_5/[P] \right)^2$ от основности шлака $[CaO]/([SiO_2] + [P_2O_5])$ и содержания FeO в шлаке при $1600^{\circ}C$ (цифры у кривых — основность шлака)

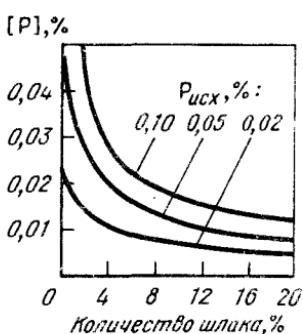


Рис. 3.12. Зависимость содержания фосфора в металле $[P]$ в конце плавки от количества шлака (% от массы плавки) при различном исходном (первоначальном) содержании фосфора $P_{исх}$ $[CaO]/[SiO_2] = 1,8$; $(FeO) = 15\%$

Для характеристики обесфосфоривающей способности шлака используют также более простые соотношения: $(P_2O_5)/[P]^2$, $(P_2O_5)/[P]$ или $(P)/[P]$. Возрастание этой величины свидетельствует о повышении обесфосфоривающей способности шлака. Влияние основности шлака и содержания в нем FeO на $(P_2O_5)/[P]^2$ показано на рис. 3.11. При данной окисленности шлака чем выше его основность, тем больше фосфора перейдет из металла в шлак. При данной основности шлака чем выше содержание в нем FeO , тем лучше условия для удаления фосфора из металла. Оксид FeO играет в процессе дефосфорации двоякую роль, являясь, с одной стороны, окислителем, а с другой — основанием, связывающим P_2O_5 в соединение типа $(FeO)_m \cdot P_2O_5$. Удаление фосфора обеспечивается протеканием реакции с участием CaO , поэтому конечный результат зависит от активности CaO в шлаке (от основности шлака, рассчитанной с учетом всех компонентов шлака). Поскольку между фосфором, содержащимся в металле и в шлаке, довольно быстро достигается состояние, близкое к равновесному, то добиться получения в конце плавки низких содержаний фосфора можно, также увеличивая массу шлака (рис. 3.12). Для этого в агрегат вводят добавки, не содержащие фосфор, т. е. искусственно сни-

жают активность фосфора в шлаке. Однако увеличение массы шлака связано с дополнительным расходом тепла на нагрев этого шлака, а также с дополнительными потерями железа (чем больше масса шлака, тем больше при той же концентрации в шлаке оксидов железа масса железа, которая теряется со шлаком). В связи с этим предпочитают проводить операцию скачивания шлака: естественным (при вспенивании шлака) или искусственным (наклоняя сталеплавильный агрегат или с помощью различных гребков) путем из агрегата удаляют (весь или частично) шлак, содержащий определенное количество фосфора. После этого в агрегат вводят добавки, не содержащие фосфора (эту операцию называют *наводкой шлака*), содержание фосфора в образующемся таким образом шлаке оказывается очень малым и равновесие реакции сдвигается в сторону дальнейшего протекания процесса окисления фосфора и перехода его в шлак. При необходимости операцию обновления шлака повторяют. Практически для большинства случаев достаточно однократного обновления шлака. Интенсивность образования шлака заданного состава влияет на скорость протекания процесса окисления фосфора. Чем быстрее образуется жидкотекущий железисто-известковый шлак, тем интенсивнее окисление фосфора. Если в сталеплавильный агрегат с жидким металлом залить приготовленный в другом агрегате жидкий железисто-известковый шлак, то процесс дефосфорации начнется в момент контакта жидкого шлака с жидким металлом. На этом принципе основана идея обработки металла *синтетическим* (искусственно приготовленным) шлаком, предложенная в СССР в конце 20-х годов инж. А. С. Точинским. Он предложил при повышенном содержании фосфора в стали смешивать в ковше эту сталь с жидким железисто-известковым шлаком. При этом содержание фосфора в металле удавалось снизить в 3—10 раз (в зависимости от начальной концентрации фосфора).

Возможно несколько способов ускорения шлакообразования. Один из наиболее часто используемых технологических приемов состоит в том, что в самом начале плавки добиваются получения шлака с высоким содержанием оксидов железа. Это достигается различными методами. Например, в кислородном конвертере форму, через которую поступает кислород, поднимают над поверхностью ванны настолько высоко, что кислородные струи «растекаются» по поверхности металла. В результате интенсивно окисляется железо, быстро формируется активный железисто-известковый шлак и начинается удаление фосфора. Если струю кислорода подать не на поверхность ванны, а в глубь ее, то при прохождении пузырей кислорода через толщу металла быстро окисляются содержащиеся в металле примеси, а на поверхности ванны так и останутся неошлаковавшиеся куски извести; необходимой степени дефосфорации при этом добиться трудно.

Другим приемом, к которому приходится прибегать для ускорения шлакообразования, является усиление перемешивания

ванны. При переделе чугуна в сталь в конвертерах металл подвергается интенсивному воздействию кислородного или воздушного дутья; создаются настолько благоприятные условия для окисления таких примесей чугуна, как кремний, марганец, углерод, что вся операция продувки продолжается не более 20 мин. Если за короткий промежуток времени продувки шлак не успеет сформироваться, то окажется, что углерод чугуна уже весь окислился, а фосфор еще не удалился. Так и происходит обычно в томасовском процессе, где при продувке чугуна воздухом через фурмы, установленные в днище конвертера, шлак не успевает сформироваться и фосфор окисляется в конце операции (когда уже все другие примеси окислились). Такая технология связана с дополнительным окислением железа, насыщением металла газами (азотом) и увеличением продолжительности плавки, что приводит к понижению производительности.

Если воздух, подаваемый для продувки чугуна, частично заменить кислородом, то ускоряются процессы повышения температуры металла, формирования шлака и окисления фосфора. Если вообще воздух заменить кислородом и подавать его сверху на поверхность ванны, то процесс шлакообразования ускорится еще в большей мере. Процесс пойдет быстрее, если к продувке кислородом добавить искусственное перемешивание. На рис. 3.13 показано, как изменяется соотношение степеней окисления углерода и фосфора при различных процессах. Крайняя левая кривая на рис. 3.13 показывает соотношение степеней окисления углерода и фосфора, полученное на экспериментальном конвертере, вращающемся (в вертикальном положении) вокруг оси, не совпадающей с осью конвертера. Такой эксцентрикитет вращения вызывал эффект, напоминающий взбалтывание жидкости в сосуде. Такое взбалтывание способствовало интенсивному перемешиванию ванны и быстрому формированию шлака, в результате в то время, как окислилось еще только 20 % углерода, в ванне уже практически не осталось фосфора. Однако реализация любого способа искусственного перемешивания сталеплавильной ванны связана с использованием сложного громоздкого и дорогостоящего оборудования. Еще одним способом ускорения шлакообразования является замена обычного метода загрузки



Рис. 3.13. Соотношение между скоростями процессов удаления из фосфористого чугуна фосфора и углерода в различных и сталеплавильных агрегатах:

1 — продувка чугуна воздухом в томасовском конвертере; 2 — продувка чугуна в томасовском конвертере воздухом, обогащенным кислородом; 3 — продувка чугуна в конвертере кислородом сверху; 4 — Калдо-процесс; 5 — роторный процесс; 6 — продувка в конвертере, вращающемся вокруг эксцентрично расположенной оси

извести вдуванием ее в виде тонкоизмельченного порошка в струе кислорода в металл. Частицы порошка очень быстро прогреваются, а окисление кислородной струей железа обеспечивает образование некоторого количества железистого шлака. В результате формирование железисто-известкового шлака происходит в процессе продувки и соответственно быстро начинает окисляться фосфор.

Ускорить шлакообразование можно также введением в ванну вместе с известью добавок, снижающих температуру плавления CaO и повышающих жидкотекучесть шлака. Этот процесс не должен сопровождаться снижением основности шлака. На практике для ускорения образования активного жидкотекущего шлака используют боксит с высоким содержанием Al_2O_3 и плавиковый шпат с высоким содержанием CaF_2 . Таким образом, основными условиями проведения операции дефосфорации являются: 1) наличие окислительной атмосферы и соответственно окислительного шлака, высокая активность оксидов железа шлака (в шлаке должно быть много FeO); 2) высокие основность шлака и активность CaO в шлаке (в шлаке должно быть много CaO и мало SiO_2); 3) быстрое формирование железисто-известкового шлака; 4) относительно низкая температура (особенно при средних и высоких концентрациях углерода); 5) малая активность (содержание) фосфора в шлаке. На практике для обеспечения этих условий используют следующие технологические приемы:

1. Введение в агрегат оксидов железа в виде железной руды или окалины.

2. Введение в агрегат CaO в виде кусковой или порошкообразной извести или известняка.

3. Введение в агрегат кислорода или воздуха.

4. Максимальное удаление фосфора в начальный период плавки, когда температура металла еще невысока.

5. Возможно более раннее формирование активного жидкотекущего шлака, для чего принимают меры для перемешивания ванны, добавляют в шлак разжижающие его добавки и т. п. В тех случаях, когда это возможно (по условиям производства), в агрегате оставляют жидкий конечный шлак предыдущей плавки, содержащий много CaO и FeO и мало фосфора.

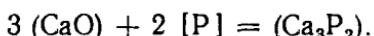
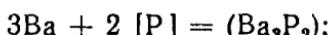
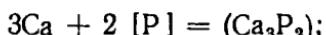
6. Обновление шлака (скачивание его с последующим наведением нового шлака, не содержащего фосфора).

Рефосфорация. Если основные условия дефосфорации в какой-то момент плавки не обеспечиваются, то окислившийся и уже перешедший в шлак фосфор может восстановиться и перейти опять в металл (происходит рефосфорация). Так, например, бывает в конце плавки, когда температура высока и в металл вводят раскислители. Часть раскислителей может попасть в шлак (а не только в металл), что вызовет понижение активности кислорода в металле и оксидов железа в шлаке. Готовую плавку выпускают в ковш, вместе с металлом в ковш попадает конечный шлак. Этот

шлак взаимодействует с футеровкой ковша (обычно футеровку ковша выполняют из шамота, состоящего из SiO_2 и Al_2O_3) и основность шлака постепенно уменьшается. Если к тому же в качестве раскислителя используют ферросилиций, то какое-то количество входящего в его состав кремния окисляется, образующийся кремнезем переходит в шлак, также уменьшая его основность. Все это вместе взятое (высокая температура, уменьшение $a_{(\text{FeO})}$ и CaO/SiO_2) создает благоприятные условия для обратного перехода фосфора в металл. В результате последние порции стали, выпускаемой из ковша при разливке, могут содержать фосфора заметно больше, чем первые.

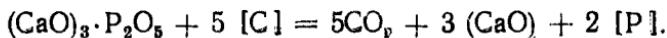
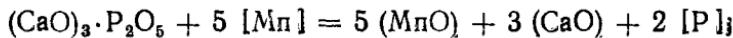
Если предполагается возможность такого явления, то необходимо в шлак, прикрывающий металл в ковше, ввести некоторое количество кусковой извести, рассчитывая, что это обеспечит увеличение вязкости, снижение активности и некоторое повышение основности шлака. Учитывая способность фосфора быстро восстанавливаться из шлака, обычно принимают все меры для обеспечения максимального удаления его еще по ходу плавки. Если, например, в соответствии со стандартом в данной марке стали содержание фосфора должно быть $\leq 0,035\%$, то стремятся к концу плавки иметь в металле $\leq 0,010—0,015\%$ Р. Лучшим решением проблемы является предотвращение попадания конечного шлака в ковш вообще («отсечка» конечного шлака). Методы борьбы с фосфором все время совершенствуются и исследования в этом направлении продолжаются. Например, установлено, что при получении стали с ультранизким содержанием фосфора ($<0,005\%$) необходимо учитывать, что некоторое количество фосфора от предыдущей плавки остается в поверхностном слое футеровки агрегата, поэтому выплавку сталей с низким содержанием фосфора нельзя проводить непосредственно после плавки (в этом же агрегате) стали с высоким содержанием фосфора.

Дефосфорация в восстановительных условиях. Специально проведенными исследованиями установлена возможность связывания фосфора непосредственно в соединения со щелочноземельными металлами ЩЗМ (кальцием, барием) с образованием фосфидов типа Ca_3P_2 , Ba_3P_2 :



ЩЗМ имеют высокое химическое сродство к кислороду, поэтому непосредственное образование фосфидов возможно лишь в сильно восстановительных условиях, при исчезающе малых значениях p_{O_2} , (менее $10^{-11}—10^{-15}$ Па). В большинстве сталеплавильных агрегатов трудно создать такие условия. При наличии окислительной фазы или кислорода будет иметь место процесс окисления фосфида

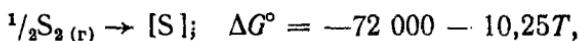
$(Ca_3P_2) + 4O_2 = (CaO)_3 \cdot P_2O_5$ и восстановления фосфора в металл (марганцем, углеродом и др.):



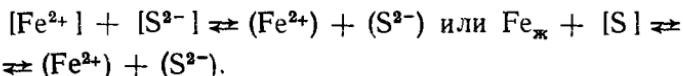
Однако осуществление процесса дефосфорации в восстановительных условиях с удалением фосфора в виде фосфидов позволило бы проводить дефосфорацию высоколегированных сталей без потерь (из-за окисления) таких ценных компонентов, как марганец, хром, титан и др. Исследования в этом направлении продолжаются. В частности, в СССР под руководством М. И. Гасика проведены успешные опыты дефосфорации высокомарганцевой стали. Хорошо раскисленную сталь обрабатывали смесью карбида кальция и плавикового шпата. В присутствии иона фтора при 1873 К карбид кальция диссоциирует: $CaC_2 \rightarrow (Ca) + 2 [C]$, затем происходит образование фосфida: $2 [P] + 3 (Ca) = (Ca_3P_2)$. Таким образом оказалось возможным получить при обработке высокомарганцевой стали (12—13 % Mn) степень дефосфорации 34—36 % без заметной потери марганца. Проводят исследования (например, в Японии) по организации дефосфорации легированных сталей соединениями типа Na_2CO_3 , K_2CO_3 и др.

§ 6. Удаление серы из металла

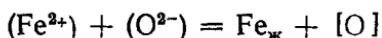
Раствор серы в железе. Процесс растворения серы в металле сопровождается выделением тепла:



что является показателем определенных связей между серой и железом в растворе. Несмотря на относительно низкую температуру испарения (445 °C), сера в элементарном виде в газовую fazu практически не переходит, что также свидетельствует о сильных связях серы с железом. Об этом же свидетельствует значительное отрицательное отклонение раствора серы в чистом железе от закона Генри. На диаграмме состояния сплавов Fe—S при 50 % (ат.) S наблюдается максимум, характерный для образования химического соединения (в данном случае FeS), поэтому предполагается, что между ионами Fe^{2+} и S^{2-} имеет место сильная ионная связь. Косвенным свидетельством образования достаточно прочных группировок Fe—S является также наблюдаемое значительное повышение вязкости железа при увеличении в нем содержания серы. Серу, растворенную в жидким металле, обычно обозначают $[S]$. Принято считать, что процесс перехода серы из металла в шлак происходит на границе со шлаком:



Можно также представить процесс как взаимодействие на поверхности контакта металл—шлак с образованием ионов серы в шлаке и атомов кислорода в металле: $[S] + (O^{2-}) = (S^{2-}) + [O]$. Иногда это выражение суммируют с уравнением распределения кислорода между металлом и шлаком:



$$\frac{Fe_{жк} + [S] = (Fe^{2+}) + (S^{2-})}{[S] + (O^{2-}) = (S^{2-}) + [O]}.$$

Для упрощения процесса перехода серы из металла в шлак часто условно обозначают $[S] \rightleftharpoons (S)$.

Влияние серы на качество стали. Сера обладает неограниченной растворимостью в жидким железе и ограниченной в твердом. Предельная растворимость серы в γ -Fe при 1365°C составляет 0,05 %, а при 1000°C 0,013 %. В α -Fe растворимость серы снижается до 0,002—0,003 % при комнатной температуре. При кристаллизации стали по границам зерен выделяются застывающие в последнюю очередь сульфиды железа. Железо и сульфид железа образуют низкоплавкую эвтектику (температура плавления 988°C), которая в присутствии кислорода (образование оксисульфидов) плавится при еще более низких температурах. Межзеренные пролойки (обычно на микрошлифе они имеют вид нитей) фазы, богатой серой, при нагревании металла перед прокаткой или ковкой размягчаются и сталь теряет свои свойства, происходит разрушение металла (*красноломкость*) *. Красноломкость особенно сильно проявляется в литой стали (в виде рванин и трещин), так как сульфиды и оксисульфиды в этом случае скапливаются по границам первичных зерен. Если сталь хотя бы однократно подвергалась горячей деформации, то вследствие измельчения зерна и образования при деформации новых зерен красноломкость проявляется в гораздо меньшей степени. Однако и в этом случае стремятся получить в стали минимальное содержание серы, так как вредное влияние серы на механические свойства (в частности, на ударную вязкость) заметно, особенно в направлении, поперечном оси прокатки или ковки.

В катаных или кованых изделиях сульфидные включения обычно вытянуты в виде строчек в направлении горячей пластической деформации, что нарушает сплошность структуры проката или поковки, поэтому в тех случаях, когда нагрузка направлена поперек оси деформации, т. е. перпендикулярно строчкам, стальная матрица разрывается по границам раздела с сульфидами; соответственно снижается пластичность стали в поперечных об-

* Углеродистая сталь приобретает ярко-красный цвет при температуре 900 — 1000°C (цвета каления). Причиной красноломкости может быть также повышенное (более 0,4—0,5 %) содержание меди; при высоких температурах могут образовываться местные скопления структурно-свободной меди, в результате чего при деформации металла могут возникнуть поверхностные надрывы и трещины.

раздах. Это особенно важно учитывать при изготовлении изделий, подвергающихся знакопеременным нагрузкам или нагрузкам в поперечном (относительно оси прокатки) направлении (трубы для газопроводов высокого давления, резервуары, конструкции для платформ морского бурения и проч.). Степень анизотропии свойств уменьшается по мере снижения содержания серы (рис. 3.14); при снижении содержания серы до $<0,003\%$ степень анизотропии приближается к 1. Сульфиды отрицательно влияют на результаты испытаний поперечных образцов при пониженных температурах, заметно повышая порог хладноломкости.

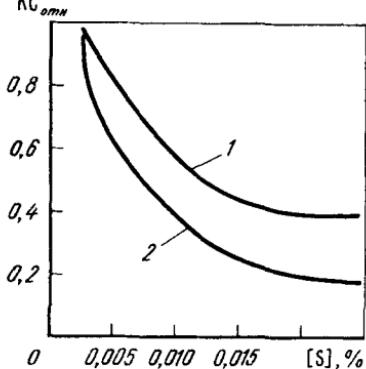


Рис. 3.14. Влияние концентрации серы в стальных бесшовных трубах на относительную ударную вязкость $K_{C\text{отн}}$, т. е. отношение ударной вязкости на поперечных образцах к ударной вязкости на продольных (1) и ударной вязкости на вертикальных образцах к ударной вязкости на продольных образцах (2).

низкого ($<0,003\%$) содержания серы не требуется. Для ряда марок стали, в частности в автомобилестроении, машиностроении, особые требования предъявляют к обрабатываемости стали на станках-автоматах. Для обеспечения высокой обрабатываемости регламентированное содержание серы возрастает до 0,02—0,08 %.

Источники серы. Основным источником серы является шихта и прежде всего чугун. В зависимости от содержания серы обычные передельные чугуны разделяют на три категории: 1) $\leq 0,030\% \text{ S}$; 2) $\leq 0,050\% \text{ S}$; 3) $\leq 0,07\% \text{ S}$. Некоторое количество серы может содержаться в стальном ломе и особенно в замасленной стальной стружке. Некоторое количество серы может переходить в металл из топлива (при отоплении печи сернистым мазутом или коксовым газом, полученным при коксации сернистых углей).

Активность серы в жидкой стали зависит от состава расплава. Такие примеси, как углерод, кремний, повышают активность серы в жидким расплаве (см. рис. 3.15).

В связи с этим десульфурация чугуна, содержащего большое количество углерода и кремния, при прочих равных условиях происходит легче, чем десульфурация обычной стали. Если в металле содержится ряд примесей (например, С, Si, Mn и т. д.), то при определении коэффициента активности серы в таком расплаве γ_S^S необходимо учитывать влияние на него каждой примеси: $\gamma_S^S = \gamma_S^S \gamma_{Si}^S \gamma_{Mn}^S$.

Сера является поверхностно-активным элементом, в результате чего на поверхности раздела фаз концентрации серы выше, чем в объеме раствора, поэтому наибольший эффект дают такие

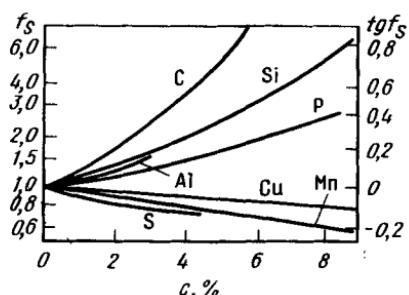


Рис. 3.15. Зависимость активности серы от концентрации различных компонентов в жидкой стали

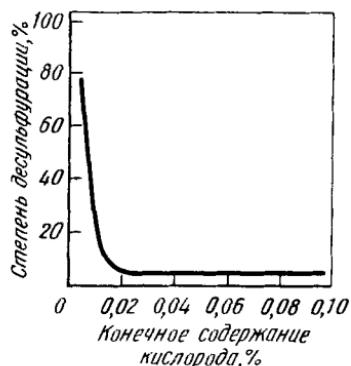


Рис. 3.16. Влияние окисленности металла на десульфурацию при продувке стали известью

методы ведения плавки, которые обеспечивают увеличение поверхности контакта металла с десульфурирующей фазой (искусственное перемешивание металла со шлаком, вдувание в металл тонкоизмельченных порошкообразных реагентов и т. д.). Приходится, однако, учитывать, что некоторые другие примеси металла также поверхностно-активны. Если в металле присутствует несколько поверхностно-активных примесей, то между ними происходит как бы «борьба за поверхность». В металле, например, всегда содержится какое-то количество кислорода. Кислород также поверхностно-активен, поэтому в тех случаях, когда в металле много кислорода (металл окислен), поверхность контакта металла с десульфурирующей фазой покрыта кислородом и реакция десульфурации идет с трудом. Если содержание кислорода в металле снизить до определенного уровня (<0,01 %), то адсорбция серы становится большей, чем адсорбция кислорода, и скорость и степень удаления серы из металла резко возрастают (рис. 3.16).

Элементы-десульфураторы. Элементы, у которых величина ΔG° при образовании соединений с серой меньше, чем при соединении серы с железом, могут быть десульфураторами. Такими элементами являются марганец, магний, натрий, кальций, а также РЗМ, например церий. Все эти элементы используют на практике; натрий — в виде соды, при внедренной десульфурации чугуна;

магний — в чистом виде или в виде сплавов (лигатур) с другими металлами, при модифицировании чугуна, идущего на чугунное литье, а также при десульфурации передельного чугуна (в тех случаях, когда нужно иметь чистую шихту); кальций — иногда в виде сплавов с другими металлами, а чаще в виде извести (CaO) или известняка (CaCO_3); марганец — в виде сплавов марганца с железом, а также в виде марганцевой руды.

Очень большим химическим средством к сере обладают РЗМ.

Десульфурация в сталеплавильном агрегате. Самым дешевым и доступным десульфуратором является известь (или известняк).

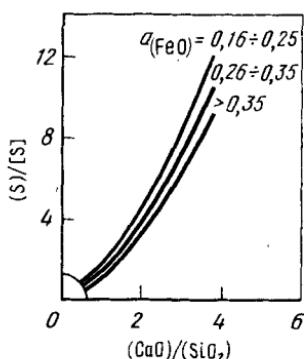


Рис. 3.17. Распределение серы между шлаком и металлом в зависимости от основности шлака и активности (FeO)

серы, имея в виду, что сера хорошо растворяется и в металле, и в основном шлаке, т. е. в данном случае могут быть использованы положения закона распределения. При повышении температуры значение η_s обычно возрастает, так как при этом улучшается растворение частичек извести, взвешенных в шлаке, а также ускоряется процесс диффузии серы из объема металла к поверхности металла — шлак.

Соединение CaS очень прочно. Изменение энергии Гиббса при образовании CaS составляет



Практически сера, перешедшая из металла в основной шлак, обратно из шлака в металл не переходит (если шлак имеет достаточную основность). В кислых шлаках активность CaO ничтожно мала и в них сера из металла не переходит.

Влияние состава шлака на распределение серы иллюстрирует рис. 3.17, из которого видно, что повысить степень десульфурации (увеличить отношение $(\text{S})/[\text{S}]$) можно двумя способами: повышением основности шлака и понижением его окисленности. При ведении плавки в окислительных условиях (мартеновская печь,

Взаимодействие между CaO , растворенным в шлаке, и серой, растворенной в металле, может быть представлено как: 1) переход серы из металла в шлак и взаимодействие серы и CaO в шлаке $(\text{FeS}) + (\text{CaS}) = (\text{CaS}) + (\text{FeO})$; 2) взаимодействие на границе металл—шлак $\text{Fe} + [\text{S}] + (\text{CaO}) = (\text{CaS}) + (\text{FeO})$, $K = a_{(\text{CaS})} a_{(\text{FeO})}/a_{[\text{S}]} a_{(\text{CaO})}$ или $a_{[\text{S}]} = a_{(\text{CaS})} a_{(\text{FeO})}/K a_{(\text{CaO})}$.

Чем выше в шлаке активность CaO и ниже активности FeO и серы, тем меньше остается серы в металле.

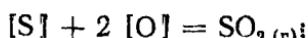
Для характеристики способности шлака «извлекать» из металла серу часто используют более простое выражение: $\eta_s = (S)/[\text{S}]$. Величину η_s называют обычно коэффициентом распределения

кислородный конвертер и т. д.) получить малоокисленный шлак (низкие значения $a_{(FeO)}$) трудно, поэтому достигаемые значения коэффициента распределения серы в этих условиях обычно малы ($\eta_s \leq 10$).

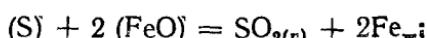
Десульфурация синтетическим шлаком в ковше. Десульфурацию металла можно осуществлять в ковше при помощи синтетических шлаков с высокой активностью CaO. Шлак выплавляют в отдельном агрегате. Для снижения температуры плавления в состав шлака вводят ряд компонентов (в основном Al_2O_3). Основным требованием к химическому составу такого шлака является отсутствие оксидов железа. Удовлетворительные результаты по десульфурации при обработке металла синтетическим шлаком получаются в том случае, если удается при выпуске металла в ковш полностью отсечь (не допустить попадания) тот шлак, который был в агрегате в конце плавки и который содержит большое количество оксидов железа. Для увеличения поверхности контакта металла—шлак и степени перемешивания выпуск металла в ковш, в который предварительно залит жидкий синтетический шлак, стремится производить с большой высоты. Если условия не позволяют установить отдельный агрегат для приготовления жидкого шлака, то в ковш перед выпуском забрасывают смесь из твердых извести CaO и плавикового шпата CaF_2 . Расход такой смеси не может быть значительным из-за опасности охладить металл, однако даже небольшое количество смеси (до 1 % от массы металла) позволяет заметно уменьшить содержание серы. При введении в металл раскислителей значения $a_{[O]}$ и $a_{(FeO)}$ снижаются, уменьшается и содержание серы.

Интенсивное перемешивание металла со шлаком при выпуске продолжается всего несколько минут, в течение которых металл выпускают в ковш, поэтому десульфурирующая способность находящегося в ковше шлака при этом полностью не используется. Для более полной десульфурации хорошо раскисленный металл, находящийся в ковше под слоем шлака, подвергают перемешиванию (обычно продувкой инертным газом). Для предотвращения окисления металла атмосферным воздухом (повышения значения $a_{(FeO)}$) ковш накрывают крышкой.

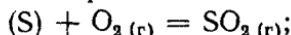
Удаление серы в газовую фазу. Некоторое количество содержащейся в металле серы в процессе плавки может быть окислено и удалено в газовую фазу. Окисление серы может идти по следующим реакциям: 1) между серой и кислородом, растворенными в металле:



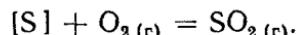
2) между оксидами железа шлака и серой в шлаке:



3) на поверхности шлака при взаимодействии с окислительной газовой фазой:



4) в случае проникновения кислородной струи в глубь металла:



Большого развития эти реакции не получают. Для реакции в металле $[S] + 2 [O] = SO_2(g)$ константа равновесия может быть определена по формуле

$$\lg K = \lg \frac{p_{SO_2}}{[S] \cdot [O]^2} = -\frac{294}{T} - 2,8,$$

при 0,04 % [S] и 0,02 % [O] $p_{SO_2} \approx 2$ мПа. Равновесное парциальное давление невелико, реакция быстро достигает состояния равновесия и заметного развития не получает.

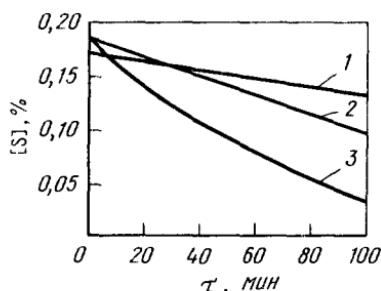


Рис. 3.18. Влияние содержаний углерода и кремния на удаление серы из железа при плавке в вакууме:
1 — чистое железо; 2 — 1,3 % С; 3 — 1,0 % Si

в газовой фазе также содержится сера (обычно в результате использования сернистого топлива), может иметь место не удаление, а поглощение ванной серы. Серу может удаляться в газовую фазу также в вакууме (в результате ее испарения). Однако процесс идет очень медленно и может быть ускорен при содержании в расплаве компонентов, повышающих активность серы (углерод, кремний). В газовой фазе в этих случаях обнаруживаются соединения типа CS, COS, CS₂, SiS. Однако и при достаточно высоких концентрациях углерода и кремния процесс удаления серы в газовую фазу идет медленно (рис. 3.18), поэтому влиянием его при проведении ориентировочных расчетов можно пренебречь.

Скачивание шлака. Помимо повышения $a_{(CaO)}$ и снижения $a_{(FeO)}$, существенное значение имеет снижение активности серы в шлаке. Это достигается повышением основности шлака и обновлением шлака. Скачивание шлака, содержащего серу, и наведение нового шлака при помощи чистых от серы добавок (прежде всего CaO) существенно снижают содержание серы в шлаке и при сохранении постоянства отношения $\sigma_S = (S)/[S]$ содержание

серы в металле [S] соответственно уменьшается. Скорость перехода серы из металла в шлак в данном случае определяется скоростью диффузии, поэтому роль температуры металла и перемешивания ванны возрастает. Если условия не позволяют организовать скачивание шлака, то приходится при помощи введения в шлак не содержащих серу материалов (прежде всего CaO) увеличивать количество шлака и тем самым снижать концентрацию серы в шлаке и ее активность. Таким образом, основными условиями, необходимыми для успешного проведения операции десульфурации, являются: 1) высокая активность CaO в шлаке; 2) низкая активность оксидов железа в шлаке; 3) низкая активность кислорода в металле (раскисленность металла); 4) малая активность (низкое содержание) серы в шлаке; 5) высокая температура; 6) большая площадь контакта металла с десульфурирующим шлаком. На практике для обеспечения этих условий используют следующие технологические приемы:

1. Вводят добавки извести (CaO) или известняка (CaCO₃).
2. Для получения активного жидкотекущего шлака и повышения тем самым активности CaO в шлаке вводят добавки, снижающие его вязкость (Al₂O₃, CaF₂, MnO и др.); эти добавки ускоряют протекание процесса ошлакования введенных кусков извести.
3. Проводят обновление шлака (скачивание его с последующим наведением нового шлака, не содержащего серы).
4. Стремятся использовать для десульфурации те периоды плавки, в которые металл максимально нагрет; при высокой температуре ванны энергично окисляется углерод, получает развитие реакция [C] + (FeO) = CO + Fe_ж и активность оксидов железа в шлаке понижается, при этом улучшаются условия перемешивания металла со шлаком; при высокой температуре ванны ускоряются процессы ошлакования извести и увеличивается $a_{(CaO)}$; при высокой температуре возрастает интенсивность диффузионных процессов и облегчаются условия диффузии серы из объема металла к поверхности контакта со шлаком.
5. Металл обрабатывают жидкими или твердыми синтетическими шлаками и шлаковыми смесями с высокой $a_{(CaO)}$ и низкой $a_{(FeO)}$.
6. В некоторых случаях, когда хотят получить сталь с особо низким содержанием серы, вдувают в металл в струе инертного газа высокоосновные шлаковые смеси (CaO + CaF₂), а в особых случаях — такие компоненты, как карбид кальция CaC₂ или другие сплавы, содержащие кальций или даже чистый кальций (а также магний).
7. Используют для десульфурации РЗМ (цирий, лантан, неодим и др.);
8. В тех случаях, когда содержание серы в металле должно быть возможно более низким, шихту для плавки специально отбирают, а иногда даже предварительно специально выплавляют чист-

стую по сере шихту (обычно ее называют *шихтовой заготовкой*).

Роль марганца. Марганец играет особую роль в борьбе с вредным влиянием серы.

Роль марганца в десульфурации проявляется на различных стадиях:

1. При транспортировке чугуна от доменного цеха к сталеплавильному и при выдержке чугуна в миксере определенное развитие получает реакция $[Mn] + [S] = (MnS)$.

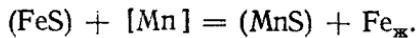
2. Марганец, содержащийся в чугуне, быстро окисляется (с выделением тепла) и образующийся при этом оксид марганца MnO

ускоряет ошлакование кусков извести и в целом ускоряет процесс шлакообразования. Если в чугуне содержится марганец, то в сталеплавильном агрегате в составе шлака всегда имеется MnO ; при подаче на шлак струи кислорода MnO окисляется до гаусманита Mn_3O_4 . При взаимодействии Mn_3O_4 с CaO образуются легкоплавкие соединения и процесс шлакообразования ускоряется. Ускорение шлакообразования ускоряет процесс удаления серы в шлак.

3. Образовавшийся при окислении марганца MnO непосредственно принимает участие в десульфурации: $(MnO) + (FeS) = (MnS) + (FeO)$.

4. Содержащийся в металле марганец также принимает участие в процессе десульфурации до момента затвердевания слитка (рис. 3.19).

Практически в готовой стали в большинстве случаев содержится 0,4—0,8 % Mn, и этот марганец активно взаимодействует с сульфидами железа:



Химическое средство марганца к сере при понижении температуры возрастает и постепенно (по мере охлаждения металла и кристаллизации слитка) большая часть серы переходит из FeS в MnS (см. рис. 3.19). При температуре прокатки углеродистой стали ($\sim 1100^{\circ}\text{C}$) уже при 0,2 % Mn около 95 % серы связано в сульфиды марганца. Сульфид MnS имеет температуру плавления, существенно более высокую, чем FeS (1610°C), и при содержании в металле $> 0,3$ % Mn легкоплавкая сульфидная пленка на границах зерен не образуется. Способность марганца уменьшать вредное влияние серы иллюстрирует рис. 3.20. Однако введение марганца не исключает полностью вредного влияния серы на свой-

ства металла. Хрупкие включения MnS, расположенные по границам зерен металла, снижают его пластические свойства и ударную вязкость.

§ 7. Окисление и восстановление хрома

Хром является одним из наиболее распространенных элементов, используемых для легирования стали (для повышения прочностных свойств, получения жаропрочных, коррозионностойких сталей и др.). Чистый хром имеет кристаллическую решетку объемно-центрированного куба, следовательно, является изоморфным $\alpha\text{-Fe}$. Свойства раствора хрома в железе близки к свойствам

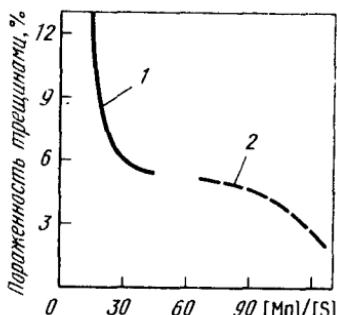


Рис. 3.20. Влияние отношения $[\text{Mn}]/[\text{S}]$ в готовой стали на пораженность и спиральночленых заготовок трещинами конвертерным цехом металлургического комбината «Азовсталь»:
1 — Cr3; 2 — 17Г1С—У

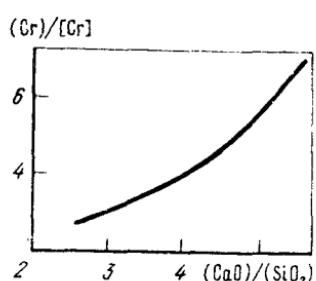


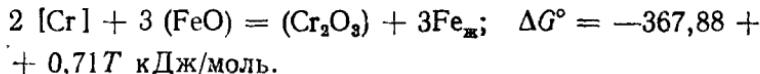
Рис. 3.21. Зависимость коэффициента распределения хрома $(\text{Cr})/[\text{Cr}]$ при плавке в мартеновских печах от основности шлака CaO/SiO_2 (температура металла 1550–1650 °C)

идеального раствора. В условиях окислительной плавки хром может окисляться с выделением тепла. Хром образует оксиды Cr_2O_3 , CrO_3 . В условиях кислого процесса (кислый шлак) окисление хрома происходит до оксида CrO , в основном процессе — до оксида Cr_2O_3 . На активность Cr_2O_3 в основном шлаке влияют все основные оксиды (FeO , CaO , MgO), так как в основных шлаках могут образовываться хромиты железа (FeCr_2O_4), кальция, магния. Для характеристики степени окисления хрома и перехода его в шлак обычно используют коэффициент распределения хрома $(\text{Cr})/[\text{Cr}]$. Чем выше значение отношения $(\text{Cr})/[\text{Cr}]$, тем выше степень окисления хрома. И для кислых, и для основных шлаков степень окисления хрома зависит от окисленности шлака, но характер этой зависимости различен. Для кислых шлаков $[\text{Cr}] + (\text{FeO}) = (\text{CrO}) + \text{Fe}_{\text{ж}}$; $K = (\text{CrO})/[\text{Cr}] a_{(\text{FeO})}$, откуда $(\text{Cr})/[\text{Cr}] = K' a_{(\text{FeO})}$.

Для основных шлаков $2 [\text{Cr}] + 3 (\text{FeO}) = (\text{Cr}_2\text{O}_3) + 3 \text{Fe}_{\text{ж}}$; $K = (\text{Cr}_2\text{O}_3)/[\text{Cr}]^2 a_{(\text{FeO})}^3$, откуда $(\text{Cr})/[\text{Cr}]^2 = K a_{(\text{FeO})}^3$; величина $(\text{Cr})/[\text{Cr}]^2$ зависит от $a_{(\text{FeO})}^3$. В основных шлаках оксид Cr_2O_3 , обладающий кислотными свойствами, взаимодействует с окси-

дами железа, образуя хромит $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ (или FeCr_2O_4). При повышении основности увеличиваются потери хрома в шлаке (рис. 3.21).

При основности шлака $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \leqslant 3$ для реакции



Значения и знаки коэффициентов свидетельствуют о возможности восстановления хрома при повышении температуры. Действительно, в условиях сталеплавильных агрегатов легко добиться восстановления хрома. В тех случаях, когда выплавляют хромистые стали и в шихте содержится какое-то количество хрома,

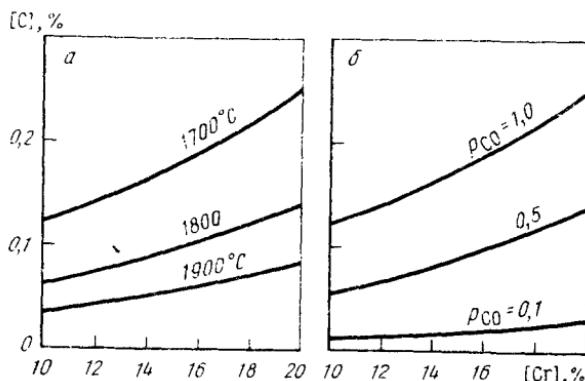


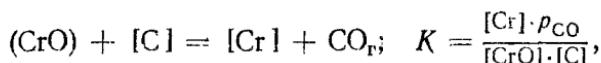
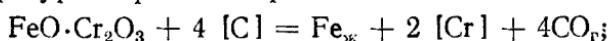
Рис. 3.22. Зависимость равновесных концентраций хрома и углерода от температуры (a) и парциального давленияmonoоксида углерода CO (б);
a — $p_{\text{CO}} = 1,0$; б — $t = 1700^\circ\text{C}$

его стремятся использовать. Технология, предусматривающая использование хрома шихты, основана на двух условиях: 1) низкой основности шлаков; 2) максимальной температуре в печи. Восстановление хрома из шлака может быть обеспечено также при раскислении шлака (например, ферросилицием). При этом уменьшается окисленность шлака и разрушаются хромиты. Однако раскисление шлака допустимо лишь в тех случаях, когда в шлаке мало фосфора, так как при раскислении фосфора, ранее перешедший в шлак, восстанавливается и переходит в металл. Температура плавления Cr_2O_3 превышает 2000°C и в начальный период плавки (невысокие температуры) окисление содержащегося в шихте хрома и обогащение шлака таким тугоплавким оксидом, как Cr_2O_3 , могут привести к получению очень вязких шлаков, затрудняющих ведение плавки, поэтому в обычных условиях стремятся иметь в шихте не более 0,5—1,0 % Cr.

Для многих высокохромистых сталей (например, стойкой против коррозии *) или сплавов важное значение имеет получение

* В соответствии с ОСТ 14—1—142—84 установлен термин коррозионно-стойкая сталь; за рубежом часто используется термин stainless steel — нержающей сталь.

низкого содержания углерода. Окисление углерода возможно при высоком окислительном потенциале, при котором происходят также интенсивное окисление хрома и переход его в шлак. Для предотвращения окисления хрома необходимо иметь в ванне очень высокие температуры. В присутствии углерода при высоких температурах протекают реакции



откуда $[\text{Cr}] = K (\text{CrO}) [\text{C}] / p_{\text{CO}}$, т. е. понижение давления p_{CO} сдвигает равновесие реакции вправо, окисляется углерод и восстанавливается хром (рис. 3.22). Снижение p_{CO} обеспечивается при обработке металла вакуумом или при продувке металла смесью кислорода и инертного газа (при этом обеспечивается снижение парциального давления CO в пузырях газа). Способ уменьшения p_{CO} позволяет получать в конвертерах высокохромистые сплавы с низким содержанием углерода без потерь хрома. На этом основаны широко применяемые в настоящее время способы вакуум-кислородного и аргоно-кислородного обезуглероживания.

§ 8. Испарение и окисление железа под воздействием кислорода

В мировой практике в настоящее время основное количество стали выплавляют в агрегатах, в которых роль окислителя выполняет кислород. Температура в зоне воздействия на металл струи кислорода составляет, по данным различных исследователей, 2200—2800 °С (обычно ~2300 °С). Воздействие на металлическую ванну струй кислорода сопровождается обильным выделением плавильной пыли, состоящей в основном из оксидов железа. Пыль эта имеет бурый цвет, поэтому выделяющиеся при продувке ванны кислородом образования обычно называют бурым дымом. В связи с трудностями экспериментирования (высокие температуры, высокие скорости движения газов и т. п.) законченной теории, описывающей характер и интенсивность образования бурого дыма, в настоящее время еще нет. Однако целый ряд общих закономерностей установлен. Содержание плавильной пыли в выделяющихся при продувке металла газах колеблется в зависимости от условий продувки в широких пределах, достигая 50—100 г/м³ и даже выше. Принято считать, что процесс образования бурого дыма происходит в две стадии: испарение железа в зоне продувки (мгновенная теоретическая температура на поверхности окисляющегося металла ~4000 °С) и последующее окисление испарившегося железа кислородом газовой фазы. Интенсивность испарения определяется соотношением скоростей массообмена (скорости подвода кислорода к поверхности) и теплообмена (скорости отвода тепла с поверхности в глубь металла).

Установлено, что количество выносимой из зоны реакции пыли зависит от содержания в металле углерода и от интенсивности его окисления: чем выше скорость окисления углерода, тем больше образуется бурого дыма. Возможной причиной этого является эффект окисления в окислительной атмосфере остатков тонкой металлической пленки, окружающей пузырь монооксида углерода, который выделяется из ванны при ее кипении. Существуют также косвенные данные, свидетельствующие о том, что количество пыли возрастает вследствие образования брызг при кипении металла и окисления этих брызг кислородом в зоне продувки. Связь между окислением углерода и количеством образующейся пыли некоторыми исследователями объясняют возможностью образования карбонила по реакции: $\text{Fe} + 5\text{CO} = \text{Fe}(\text{CO})_5$ — 226000 Дж/моль. При температуре $\sim 2000^\circ\text{C}$ значения давления пара железа и FeO близки (рис. 3.23); возможно, что наряду с железом испаряются его оксиды.

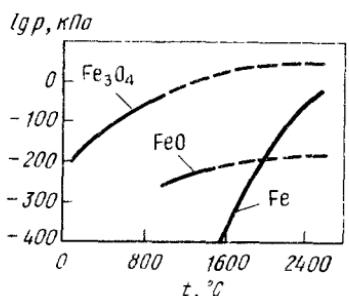


Рис. 3.23. Зависимость давления паров железа и его оксидов от температуры

На процессы образования бурого дыма в значительной степени влияет вязкость металла и шлака. В зоне продувки происходит интенсивное перемешивание. Чем интенсивнее перемешивание, тем интенсивнее протекает конвективный перенос тепла, тем соответственно меньше перегрев металла на поверхности металл—кислород. Чем выше вязкость, тем хуже перемешивание в зоне продувки, тем ниже скорость отвода тепла с поверхности и тем сильнее дымообразование. Угар металла при продувке кислородом может составить до 2 % от массы металла. Кроме того, приходится сооружать дорогостоящие устройства для улавливания образующейся пыли. Витающая над ванной пыль оказывает определенное (обычно отрицательное) воздействие на оgneупоры. Плавильная пыль в рабочем пространстве влияет также на оптические характеристики атмосферы агрегата. В зависимости от условий продувки размеры частиц пыли изменяются в широких пределах (1—200 мкм). На унос пыли в значительной степени влияют условия продувки. Испарившиеся в зоне высоких температур частицы могут конденсироваться в зонах менее высоких температур. Например, при погружении продувочного устройства в глубь ванны более крупные частицы пыли, проходя через более холодные слои металла и шлака, конденсируются и остаются в ванне (изменяя соответственно состав металла и шлака). Мельчайшие частицы, витающие в пузыре газа, уходят вместе с газами из ванны. Крупные частицы оседают также на футеровке агрегата. В связи с этим состав и количество пыли в различных местах отбора проб могут существенно различаться. Целесообразно различать следующие понятия:

1) *пылеобразование* — количество пыли, выделяющейся из ванны в единицу времени, часть этой пыли возвращается в ванну, часть оседает на кладке, часть уносится потоком газов; 2) *пылеунос* — количество пыли, уносимой из агрегата в единицу времени; 3) *запыленность* — концентрация пыли в отходящих газах. Для уменьшения пылеобразования и соответственно снижения угара металла и улучшения условий труда проводят следующие мероприятия: 1) охлаждают зону продувки, вводя с газообразным кислородом охладители (водяной пар, порошкообразные шлакообразующие материалы, пылевидную железную руду) или заменяя газообразный кислород жидким; 2) исключают возможность брызгообразования, используя многосопловые фурмы с рассредоточенной подачей дутья; 3) продувочные устройства вводят в глубь ванны и др.

§ 9. Удаление примесей цветных металлов

Поскольку металлом (обычно содержащий некоторое количество примесей цветных металлов) становится основной составляющей металлошахты, содержание в металле примесей цветных металлов, которые переходят в металл из шихты, возрастает. Во многих случаях, особенно при производстве качественных конструкционных сталей, присутствие даже сотых и тысячных долей процента нежелательных примесей цветных металлов заметно ухудшает свойства стали. Низкие температуры плавления и склонность ряда примесей к ликвации усугубляют эти последствия. В качестве иллюстрации приведем результаты проведенного ЦНИИЧМ сравнения состава канатной стали, полученной из обычной шихты и из шихты с использованием чистого от примесей губчатого железа:

	Cu	Zn	Sn	As	Sb	Ni	Co	Mo	Cr
Шихта: губчатое же-									
лезо	0,015	0,0009	0,0009	0,0005	0,0011	0,007	0,0014	0,0013	0,02
лом	0,20	0,0045	0,0034	0,012	0,0021	0,13	0,011	0,015	0,08

Сравнение качества и механических свойств показало следующее: прочность, пластичность и результаты испытания проволоки для канатов на перегиб и скручивание из стали, содержащей меньше примесей цветных металлов, оказались существенно выше. Степеплавильные процессы характеризуются окислительным характером газовой фазы. По химическому сродству к кислороду примеси цветных металлов можно расположить в следующий ряд: Bi, Cu, Pb, Sb, Ni, Co, W, Sn, Mo, Fe, Zn, Cr, Mn, V, Si, Ti, B, Zr, Al, Mg, Ca. Все элементы, размещенные справа от железа, в процессе плавки стали окисляются. По химическому сродству к кислороду и температуре испарения примеси цветных металлов, поступающие в стальеплавильные агрегаты вместе с металлом, могут быть разделены на следующие группы:

1. Кремний, алюминий, титан, цирконий, бор, ванадий, обладающие высоким химическим сродством к кислороду и окисляющиеся до следов в первые периоды плавки.

2. Марганец, хром, химическое сродство к кислороду которых близко к таковому для железа; эти элементы распределяются между шлаком и металлом в зависимости от активности их оксидов в шлаке.

3. Медь, никель, олово, молибден, кобальт, вольфрам, мышьяк, сурьма, обладающие химическим сродством к кислороду, меньшим, чем железо, и почти полностью остающиеся в стали в растворенном состоянии; удаление из стали этих элементов затруднительно.

4. Цинк и свинец, удаляющиеся из агрегата вследствие своей легкоплавкости и летучести; цинк (температуры плавления 419,5 °C, кипения 906 °C) во время плавления шихты улетучивается, окисляется и удаляется с отходящими газами; встречаясь со сравнительно холодными поверхностями, оксид цинка на них конденсируется; в результате при переработке цинксодержащей шихты (например, пакетов из кровельного железа, бытовых отходов и т. п.) на поверхности насадок регенераторов и в боровах мартеновских печей, на трубках котлов-utiлизаторов конвертеров и т. п. откладывается оксид цинка, снижается стойкость и футеровки, и оборудования. Для исключения этих нежелательных последствий необходима предварительная высокотемпературная обработка цинксодержащих отходов с одновременным улавливанием цинка. Свинец (температуры плавления 327,4 °C, кипения 1750 °C) или улетучивается из агрегата при воздействии высоких температур (что вредно для здоровья), или быстро расплывается, стекает вниз и, обладая при повышенных температурах высокой жидкотекучестью, просачивается в малейшие неплотности кладки. Образованные свинцом каналы могут способствовать уходу металла через кладку. Решение проблемы может быть в организации предварительного подогрева лома.

Наиболее трудной задачей является удаление из металла элементов группы 3. Такие элементы, как никель, кобальт, молибден, вольфрам, медь, используют для легирования некоторых сталей. Если в перечне марок, которые включены в заказ цеху, имеются стали, содержащие такие элементы, получив пробу металла с указанием о наличии этих элементов, можно выбрать соответствующую марку из общего пакета заказов. Если соответствующей марки в пакете заказов нет, то плавка или бракуется, или выпускается с полученным содержанием этих элементов. Способов удаления их из стали не разработано. Во многих случаях содержание в рядовых марках стали небольших количеств таких примесей, как никель, молибден, кобальт, вольфрам, не вредно (иногда даже полезно).

Постепенное, но неуклонное повышение содержания в стали меди, попадающей в металл вместе с ломом, заставляет металлургов многих стран искать методы ее удаления, поскольку медь

ухудшает качество металла таких групп марок стали, как электротехнические, инструментальные, пружинные, высокопрочные, для глубокой вытяжки и т. д. Эти пути и методы пока не разработаны. Одним из возможных путей является перевод содержащейся в металле меди в сульфид. Источником серы может быть такой минерал, как пирротин (магнитный колчедан), состоящий в основном из Fe_{1-n}S ($n = 0,1 \div 0,2$). При введении в сталеплавильную ванну пирротина при определенных условиях возможна реакция между сульфидом железа и растворенной медью с образованием сульфида меди, который переходит в шлак: $2 [\text{Cu}] + (\text{FeS}) = (\text{Cu}_2\text{S}) + \text{Fe}$. При этом возрастает содержание в металле серы, определяемое значением коэффициента распределения серы $\eta_{\text{S}} = (\text{S})/[\text{S}]$ для данного состава шлака. Таким образом, уменьшение содержания меди при этом методе обработки сопровождается повышением содержания серы, вследствие чего полученный после операции декупрации (удаления меди) металл должен подвергаться обессеривающей обработке. Упомянутый способ на практике пока не используют и задача разработки рациональной технологии декупрации остается нерешенной. Не менее сложной задачей является организация удаления таких примесей, как мышьяк, олово, сурьма и др. Один из возможных в будущем путей — организация продувки металла порошками (например, на основе известняка и плавикового шпата) в струе кислорода.

Одним из возможных способов рафинирования стали от примесей цветных металлов может быть использование их испарения в вакууме. Возможность и интенсивность испарения определяются давлением пара примеси i над раствором $p_i = p_i^* x_i \gamma_i$, где p_i^* — давление пара чистого элемента; x_i и γ_i — молярная доля и коэффициент активности элемента в расплаве. Значение давления пара колеблется в широких пределах. Например, давление пара железа 13,3, марганца 2600, а цинка $5,3 \cdot 10^6$ Па. По возрастанию давления пара чистые элементы (при 1600°C) можно расположить в следующем порядке: W, Ta, Mo, Zr, B, V, Ti, Co, Fe, Ni, Si, Cr, Cu, Al, Be, Sn, Mn, Pb, Sb, Bi, Mg, Zn. Отсюда следует, что при выдержке металла под пониженным давлением можно достичь уменьшения содержания (вследствие испарения) таких трудноудаляемых примесей, как медь, олово, свинец, висмут и др. Действительно, удаление этих примесей происходит (например, при вакуумном переплаве). Обычно концентрации примесей цветных металлов невелики, поэтому давления пара p_i очень малы. Соответственно для испарения необходимо обеспечить глубокий вакуум и длительную выдержку, что при массовом производстве затруднительно. Однако и в случае обработки глубоким вакуумом больших масс металла при его внепечной обработке какое-то количество примесей цветных металлов удаляется вследствие их испарения, особенно при дополнительном перемешивании расплава.

Глава 4

ГАЗЫ И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В СТАЛИ

§ 1. Газы в стали

В любой стали в некоторых количествах содержатся элементы, в обычных условиях являющиеся газами. К ним в первую очередь относятся кислород, азот и водород, в значительной степени влияющие на качество стали. Процесс проникновения газов в металл в форме атомов, ионов или с образованием химических соединений в металлургической практике обычно называют *процессом растворения газов в металле*. Этот процесс можно условно разделить на несколько стадий: 1) массоперенос газа к поверхности металла; 2) адсорбцию газа на поверхности металла; 3) переход через границу газ—металл; 4) диффузию газа в тонком неперемешиваемом (диффузионном) слое жидкости; 5) массоперенос в толщу металла.

Таким образом, лимитирующим звеном процесса растворения газов в металле является или внешнедиффузионная (подвод газа), или внутридиффузионная (массоперенос в металле) области. В некоторых случаях лимитирующим является адсорбционно-кинетическое звено (адсорбция на поверхности и переход через границный слой). Чаще лимитирующим звеном процесса является внутридиффузионная область, однако необходимо учитывать, что, кроме железа и растворяющегося газа, в металле всегда содержится большее или меньшее количество примесей. Если третий компонент обладает поверхностной активностью, он может существенно влиять на интенсивность перехода газа через границу газ—металл. Обычно *растворимостью* газа называют его количество, переходящее в раствор в металле при нормальном парциальном давлении газа. Растворимость газов в металле сильно зависит от температуры. В соответствии с уравнением изобары Ван-Гоффа зависимость растворимости газа S от температуры определяется следующими уравнениями:

$$d \ln S / dT = \Delta H_s / 2RT^2; \quad S = C \exp(-\Delta H_s / 2RT),$$

где ΔH_s — изменение энтальпии при растворении и образования раствора данного газа; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; C — постоянная интегрирования.

В логарифмической форме это уравнение имеет вид

$$\begin{aligned} \ln S &= \ln C - \Delta H_s / 2RT = C' - \Delta H_s / 2RT = C' - \\ &- \frac{\Delta H_s}{2RT} \cdot \frac{1}{T}, \end{aligned}$$

поэтому изменение растворимости газов графически удобно представлять в координатах $\ln S$ — $(1/T)$. В прямоугольных коорди-

натах зависимость $\ln S$ от $1/T$ обычно представляет собой прямую линию. В общем случае ΔH_S одновременно зависит от изменения следующих величин: 1) энталпии при диссоциации этого газа у поверхности металла $\Delta H_{\text{дис}}$; 2) энталпии при растворении $\Delta H_{\text{рас}}$; 3) энталпии в результате взаимодействия, которое может иметь место между растворяющимся газом и растворенными в железе примесями $\Delta H_{\text{вз}}$, т. е. $\sum \Delta H_S = \Delta H_{\text{дис}} + \Delta H_{\text{рас}} + \Delta H_{\text{вз}}$.

В зависимости от суммарного (результатирующего) изменения энталпии ΔH_S растворимость газов повышается или понижается с повышением температуры металла (рис. 4.1). В случае растворения в чистом железе двухатомных газов установлена четкая связь между парциальным давлением p этих газов в атмосфере над расплавом и растворимостью газа в металле: $S = -K \sqrt{p}$. Это соотношение называют законом квадратного корня, или законом Сивертса (по имени ученого, установившего это соотношение). Такое соотношение свидетельствует о том, что в процессе растворения двухатомные молекулы диссоциируют на атомы, например $H_2(r) \rightarrow 2 [H]$, при этом константа равновесия

$$K_H = [H]^2/p_{H_2}; \quad [H] = \sqrt{K_H p_{H_2}} = K' \sqrt{p_{H_2}}$$

$$\text{или } N_2(r) \rightarrow 2 [N]; \quad K_N = [N]^2/p_{N_2}; \quad [N] = K'' \sqrt{p_{N_2}}.$$

Если при растворении водорода или азота в металле образуются соединения, содержащие более одного атома газа (например, ZrH_2 , TiH_2 , Si_3N_4 и т. п.), закон квадратного корня недействителен. Однако такие случаи являются исключением, они чаще всего имеют место в конце плавки, после того как в металл вводят такие добавки, как цирконий, титан и др. Обычно по ходу плавки металл не содержит значительного количества гидридо- или нитридообразующих примесей, в заметных количествах содержится лишь углерод, а в железоуглеродистом расплаве закон квадратного корня для водорода и азота выполняется. В тех случаях, когда растворы газов в сплавах далеки от идеальных и связи между растворяющимися газами и железом и его примесями настолько сильны, что образуются достаточно прочные соединения (гидриды, нитриды, оксиды), соединения эти имеют общее название *неметаллических включений*. Характер зависимости растворимости от давления газа $S_r = f(p_r)$ различен в случаях образования раствора, близкого к идеальному, или при образовании химического соединения. При образовании соединения на кривой растворимости S_r-p_r наблюдается перелом (рис. 4.2).

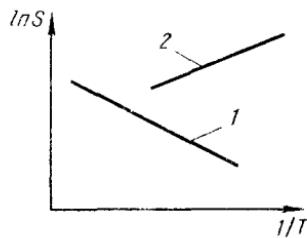


Рис. 4.1. Влияние температуры на растворимость газов S : 1 — рост растворимости; 2 — уменьшение растворимости

Растворение водорода. Кривая изменения растворимости водорода в железе представлена на рис. 4.3. На основании рис. 4.3 можно сделать следующие выводы об изменении растворимости водорода: 1) в железе возрастает при повышении температуры и уменьшается при ее снижении; 2) в различных модификациях железа различна; 3) при переходе железа из жидкого в твердое состояние и из одного аллотропического состояния в другое изменяется скачкообразно. В реальных условиях металлургического производства чистого водорода H_2 в атмосфере практически нет, но всегда имеется какое-то количество паров H_2O в атмосфере и влаги в шихтовых и добавочных материалах. Экспериментально

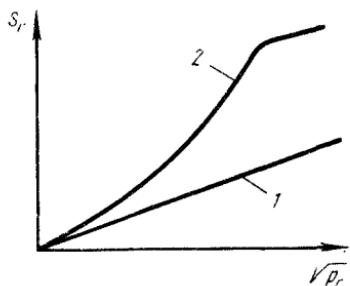


Рис. 4.2. Изменение растворимости (поглощения) газов в металле при образовании раствора (1) и химического соединения (2)

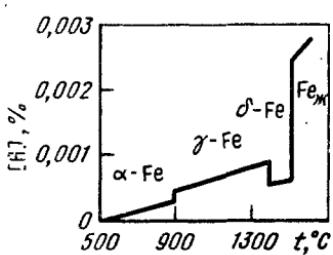


Рис. 4.3. Растворимость водорода в жидком железе

установлено, что содержание водорода в металле по ходу плавки зависит от парциального давления H_2O в атмосфере: $[H] = K' \sqrt{p_{H_2O}}$. При одинаковой технологии выплавки содержание водорода в стали, выплавленной в период влажных летних дней, может быть выше, чем в период морозных зимних дней, когда влажность атмосферы существенно ниже. Скорость растворения газов в металле зависит от многих факторов: агрегатного состояния и состояния поверхности металла, его кристаллической структуры, давления газов, температуры, от размеров молекул (атомов) растворяющегося газа.

Водород в жидком железе находится в виде протона H^+ , т. е. в виде частиц очень малых размеров. Скорость миграции таких частиц в расплавленном железе очень велика. Скорость растворения водорода в жидком металле выше, чем в твердом. В твердом состоянии проницаемость металлов для газов определяется кристаллической структурой металла. Например, α -Fe более проницаемо для водорода, чем γ -Fe, так как полости, соединяющие соседние междуузлия (поры) в пространственно-центрированной решетке α -Fe, больше полостей в гранецентрированной решетке γ -Fe (сами же поры, наоборот, шире в решетке γ -Fe, с чем и связана большая растворимость газов в железе этой модификации, а также в стальях и сплавах, имеющих аустенитную структуру). Наличие в стали различных примесей (углерода, марганца, кре-

ния и др.) изменяет растворимость газов в твердом и жидкокомпактном металле, в частности в железе. Например, введение углерода приводит к понижению растворимости в нем газов, так как углерод занимает те поры в решетке железа, в которых могут размещаться атомы других неметаллов. Легирующие присадки, расширяющие область γ -фазы (например, титан, ванадий, хром), способствуют увеличению растворимости газов, поскольку в гранецентрированной решетке этой фазы возможность растворения газа повышается, присадки, стабилизирующие α -фазу (например, углерод, кремний, алюминий), приводят к понижению растворимости газов. Влияние примесей на растворимость водорода в расплавленных бинарных сплавах железа показано на рис. 4.4.

По влиянию на растворимость водорода в жидкокомпактном железе элементы-примеси металла можно разделить на три группы: 1) повышающие растворимость водорода [титан, неодим, цирконий, торий, церий, лантан, ванадий (до 6 %)] и образующие с водородом соединения, прочные при низкой температуре; 2) снижающие растворимость водорода (углерод, кремний, алюминий) и имеющие в растворе более сильные связи с железом, чем связи с железом водорода; 3) слабовлияющие на растворимость водорода (никель, кобальт, марганец, молибден, хром); влияние этих элементов на растворимость водорода может проявляться лишь при высоких их концентрациях (высоколегированные стали).

Растворение азота. Кривая изменения растворимости азота в железе представлена на рис. 4.5. На основании рис. 4.5 можно сделать следующие выводы: растворимость азота в α - и δ -Fe возрастает при повышении температуры; растворимость азота в γ -Fe при повышении температуры снижается, что объясняется снижением прочности нитрида Fe_4N ; растворимость азота при переходе из жидкого в твердое состояние и из одного аллотропического

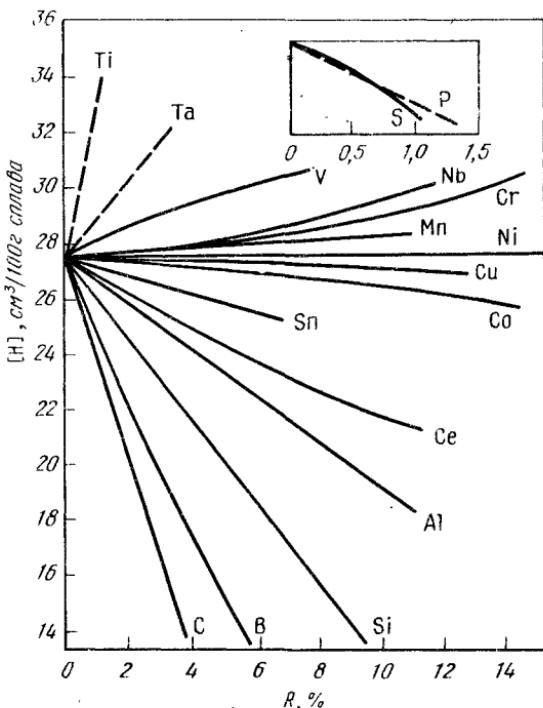


Рис. 4.4. Растворимость водорода в сплавах железо — легирующий элемент R при нормальном давлении в температуре 1600 °C

состояния в другое резко изменяется; растворимость азота в жидким железе с повышением температуры возрастает. Процесс растворения азота в жидким железе состоит, по крайней мере, из двух звеньев: диссоциации молекулярного азота на атомы $N_2 \rightarrow 2N$, что сопровождается поглощением тепла, и растворения атомарного азота $N \rightarrow [N]$, что сопровождается выделением тепла. Поскольку $\Delta H_{\text{дис}} > \Delta H_{\text{рас}}$, то суммарный процесс протекает с поглощением тепла. При повышенных температурах наблюдается повышение содержания в металле азота (например, при продувке металла техническим кислородом с повышенным содержанием азота, в высокотемпературной зоне дуги при электродуговом обогреве и т. п.).

При 1600°C и $p_N = 0,1 \text{ МПа}$ растворимость азота в жидком железе близка к 0,044 %. При этих температурах азот образует с железом раствор, близкий к идеальному. Образование нитридов железа (Fe_4N , Fe_2N) происходит в процессе охлаждения закристаллизовавшегося металла (в основном в области $\gamma\text{-Fe}$). По влиянию на растворимость азота в жидком железе элементы-примеси металла можно разделить на две группы:

1. Образующие прочные нитриды (ванадий, ниобий, лантан, церий, титан, алюминий). Эти элементы повышают растворимость азота в железе. Такие примеси, как хром, марганец, молибден, обычно нитридов не образуют, но они характеризуются большим химическим сродством к азоту, чем к железу, поэтому также заметно увеличивают растворимость азота.

Рис. 4.5. Растворимость азота в жидком железе

2. Не образующие нитридов (углерод, никель, медь, фосфор) или образующие с азотом соединения, менее прочные, чем с железом (кремний). Эти элементы заметно снижают растворимость азота в железе.

Влияние содержания примесей железа на растворимость в нем азота видно из рис. 4.6. При охлаждении стали, содержащей азот, нежелательным является скачкообразное изменение растворимости. При быстром охлаждении азот не успевает выделиться и раствор становится пересыщенным. Процесс выделения избыточного азота протекает во время эксплуатации готового изделия и во многих случаях приводит к ухудшению свойств стали (старение и связанное с этим скачкообразное повышение прочности и понижение пластических свойств). Размеры частиц азота в металле значительно больше, чем частиц водорода, поэтому скорости диффузии азота в железе более низкие. Коэффициент диффузии водорода в жидком железе $D_H = (8,0 - 9,0) \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$, а азота $D_N = 3,77 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, т. е. ниже на два порядка, поэтому при снижении давления (обработке вакуумом) водород удаляется из металла с большей интенсивностью, чем азот.

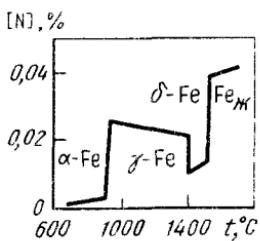


Рис. 4.5. Растворимость азота в жидком железе

1. Образующие прочные нитриды (ванадий, ниобий, лантан, церий, титан, алюминий). Эти элементы повышают растворимость азота в железе. Такие примеси, как хром, марганец, молибден, обычно нитридов не образуют, но они характеризуются большим химическим сродством к азоту, чем к железу, поэтому также заметно увеличивают растворимость азота.

2. Не образующие нитридов (углерод, никель, медь, фосфор) или образующие с азотом соединения, менее прочные, чем с железом (кремний). Эти элементы заметно снижают растворимость азота в железе.

Влияние содержания примесей железа на растворимость в нем азота видно из рис. 4.6. При охлаждении стали, содержащей азот, нежелательным является скачкообразное изменение растворимости. При быстром охлаждении азот не успевает выделиться и раствор становится пересыщенным. Процесс выделения избыточного азота протекает во время эксплуатации готового изделия и во многих случаях приводит к ухудшению свойств стали (старение и связанное с этим скачкообразное повышение прочности и понижение пластических свойств). Размеры частиц азота в металле значительно больше, чем частиц водорода, поэтому скорости диффузии азота в железе более низкие. Коэффициент диффузии водорода в жидком железе $D_H = (8,0 - 9,0) \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$, а азота $D_N = 3,77 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, т. е. ниже на два порядка, поэтому при снижении давления (обработке вакуумом) водород удаляется из металла с большей интенсивностью, чем азот.

Наличие в железе поверхностно-активных примесей заметно влияет на процессы растворения (и соответственно выделения) азота. Так, например, кислород является поверхностно-активной примесью; присутствие в расплаве кислорода обусловливает существование поверхностного слоя, богатого кислородом, что снижает скорость перехода азота через границу газ—жидкий металл, поэтому при малой степени раскисленности и небольшом перегреве металла над ликвидусом можно продувать сталь азотом без опасения получить чрезмерно высокое содержание азота. Иное положение, когда металл хорошо раскислен или когда в агрегате или в какой-то локальной зоне (например, в зоне подачи технического кислорода в ванну) имеют место заметные перегревы металла.

Растворение кислорода. Кислород находится в жидкой стали в виде раствора и в виде оксидных неметаллических включений. При температуре плавления в чистом жидким железе растворяется ~0,17 % кислорода. При повышении температуры растворимость кислорода в жидким железе возрастает (рис. 4.7). Растворение кислорода газовой фазы в жидким железе может быть описано схемой: $1/2 O_{2(g)} \rightarrow [O]$; $K = [O]/\sqrt{p_{O_2}}$. Константа K характеризует содержание кислорода, растворенного в металле, равновесное с O_2 газовой фазой; она может быть выражена формулой

$$\lg K = \lg [O]/p_{O_2}^{1/2} = -6100/T + 0,1245.$$

При содержании кислорода, превышающем предел его растворимости в жидком железе при данной температуре, кислород взаимодействует с железом по реакции $Fe + [O] = (FeO)$, образуя обособленную фазу — вюрстит. Содержание кислорода, растворенного в жидком железе, равновесное с вюрститом, может быть описано уравнением

$$\lg [O]_{FeO} = -6320/T + 2,734,$$

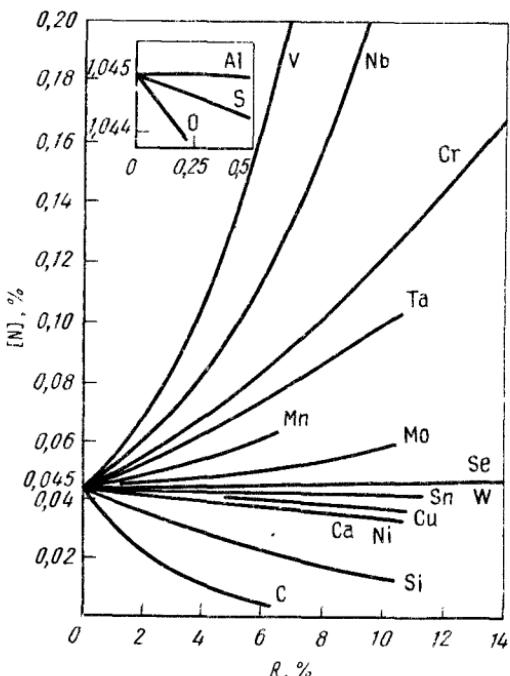


Рис. 4.6. Растворимость азота в сплавах железо — легирующий элемент R при нормальном давлении и температуре 1600 °C

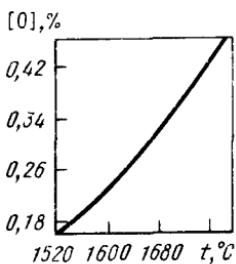
где $[O]_{(FeO)}$ — массовое содержание кислорода в жидким железе, равновесное с вьюститом, %; T — температура. Расчеты по этим уравнениям показывают, что даже при очень низких парциальных давлениях кислорода в газовой фазе, соприкасающейся с жидким железом, происходит окисление последнего с образованием вьюстита. Экспериментальное исследование взаимодействия кислорода с расплавленным железом затруднительно, поскольку равновесное давление газа имеет очень малое значение (10^{-9} — 10^{-10} МПа), измерить его практически затруднительно*.

Растворимость кислорода в δ -Fe существенно ниже, чем в жидким железе. В интервале 1400 — 1500 °С $\lg [O]_{\delta\text{-Fe}} = -17900/T +$

$+ 7,20$. В γ -Fe растворимость кислорода выше, чем в δ -Fe, что объясняется перестройкой его кристаллической решетки из о. ц. к. в г. ц. к. В α -Fe, так же как и в δ -Fe, растворимость кислорода очень низка (рис. 4.8). При комнатной температуре растворимость кислорода в железе снижается до следов ($<10^{-4}$ %). Уравнение $1/2 O_2 \rightarrow [O]$ условно, так как практически во всех существующих стальпавильных агрегатах давление кислорода всегда выше равновесного с жидким железом и идет реакция $Fe_{ж} + 1/2 O_2 = (FeO)$. На бинарных диаграммах Fe—C в левом (железному) углу обозначается ε -фаза, называемая *вьюститом* и соответствующая приблизительно составу FeO .

ε -Фаза незначительно растворяет железо и в гораздо большей степени ξ -фазу (ξ -фаза соответствует

Рис. 4.7. Растворимость кислорода в чистом железе при равновесии с чистым железистым шлаком



составу Fe_3O_4), называемую *магнетитом*. Таким образом, величина, характеризующая процесс растворения в металле кислорода и обозначаемая обычно $[O]$, относительна. В металлургической технике определенное распространение получил метод определения активностей растворенных в железе элементов, основанный на замерах э. д. с. цепи, на одном конце которой металл, активность компонента в котором известна (так называемый *электрод сравнения*), на другом — исследуемый образец. Этот метод в настоящее время широко используется для определения активности кислорода, растворенного в металле. В СССР работы по созданию этого метода были начаты по инициативе и под руководством проф. В. И. Явойского. Замеряется этим методом значение э. д. с. элемента E пропорционально отношению активностей кислорода в электроде сравнения $a_{[O]c}$ и в исследуемом расплаве $a_{[O]}$. В соответствии с уравнением Нернста $E = -(RT/nF) \ln(a_{[O]c}/a_{[O]})$, где n — число переноса

* Обычно процесс растворения кислорода обозначают $1/2 O_2(g) \rightarrow [O]$.

заряда потенциалопределяющего процесса; F — число Фарадея.

В настоящее время метод определения активности кислорода в металле $a_{[O]}$ широко используют на практике для контроля процесса плавки. Воспользовавшись выражением $a_{[O]} = f [O]$ и зная коэффициент активности $f_{[O]}$, можно определить концентрацию кислорода, растворенного в металле, эту величину часто обозначают $[O]_{\text{рас}}$. Полный количественный анализ на кислород (например, метод вакуум-плавления) позволяет определить об-

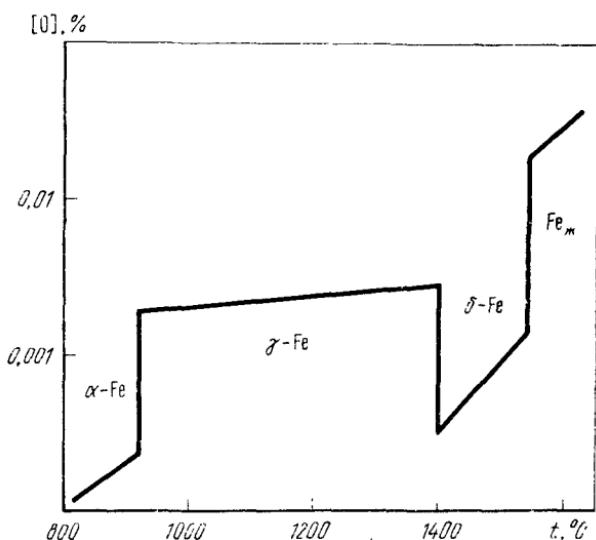


Рис. 4.8. Растворимость кислорода в железе

щее содержание кислорода в металле $[O]_{\text{общ}}$. Разность $[O]_{\text{общ}} - [O]_{\text{рас}} = [O]_{\text{св}}$ характеризует количество кислорода, связанного в оксидные включения. Достоверность результатов разделения $[O]_{\text{общ}}$ на $[O]_{\text{рас}}$ и $[O]_{\text{св}}$ зависит от точности определения коэффициента активности $f_{[O]}$. При этом приходится учитывать, что часто имеют дело с системами, состоящими не только из железа и кислорода. Обычно в жидком металле растворены и другие элементы, которые имеют большее, чем железо, химическое сродство к кислороду, поэтому, как правило, системы $\text{Fe}-\text{O}-R$ (R — элемент, растворенный в жидком железе) характеризуются отрицательными отклонениями от идеальности.

В сталеплавильных агрегатах по ходу плавки на содержание и активность кислорода очень большое (как правило, решающее) влияние оказывает углерод (рис. 4.9). Образующиеся в процессе взаимодействия углерода и кислорода пузыри монооксида углерода выделяются из сталеплавильной ванны, создавая эффект кипения ванны. При уменьшении содержания углерода $\leqslant 0,10\%$ процесс кипения ванны замедляется и углерод уже не в состоянии

регулировать окисленность металла. Тогда на уровень окисленности металла преобладающее влияние начинают оказывать другие факторы, прежде всего активность оксидов железа в шлаке. При отсутствии кипения обычно соблюдается соотношение $a_{[O]}/a_{(FeO)} = \text{const}$: чем выше активность оксидов железа в шлаке, тем выше окисленность металла. В тех случаях, когда в ванну вводят добавки, содержащие элементы, обладающие большим химическим сродством к кислороду, чем железо (например, кремний, алюминий, марганец), окисленность металла определяется уже уровнем активности этих элементов-раскислителей. Некоторые

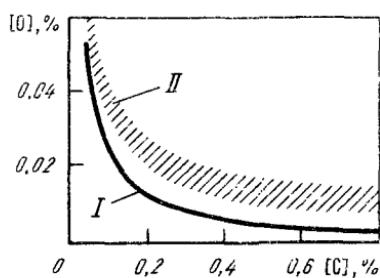


Рис. 4.9. Влияние углерода на окисленность металла в сталеплавильной ванне при ее кипении:

I — кривая равновесных концентраций $[C]$ и $[O]$; II — область концентраций $[C]$ и $[O]$, фактически наблюдавшихся в кипящей сталеплавильной ванне

примеси (такие, как никель, молибден, медь), имеющие меньшее химическое сродство к кислороду, чем железо, повышают активность кислорода в стали. При введении в металл элементов-раскислителей в металле образуются оксидные неметаллические включения. После кристаллизации в твердой стали практически весь кислород находится не в растворе, а в виде оксидных неметаллических включений, образовавшихся в различные периоды:

1) при введении раскислителей (и взаимодействии их с кислородом), растворенных в металле;

- 2) во время выпуска и разливки в результате повторного окисления (кислородом воздуха); 3) поступающие из шлака, огнеупорной кладки, попадающие в металл по ходу плавки вместе с добавками; 4) при затвердевании стали (в результате взаимодействия включений различного происхождения).

§ 2. Источники газов, растворенных в металле.

Удаление газов из металла

К основным источникам газов относятся: 1) шихтовые материалы; 2) атмосфера плавильного агрегата, а также подаваемое на поверхность или в глубь ванны дутье (технический кислород или воздух); 3) ферросплавы и различные добавки, вводимые в металл или шлак по ходу плавки и разливки; 4) атмосфера, окружающая жидкий металл при выпуске и разливке. Большое количество газов вносит в металл шихта и, несмотря на то, что эти газы в значительной мере удаляются из металла по ходу плавки, на насыщенность шихтовых материалов газами обращают особое внимание. Лом содержит обычно 0,0004—0,0008 % Н и 0,003—0,005 % N. Содержание кислорода в скрапе зависит от его состава, а также от степени окисленности поверхности. Ржавый скрап вносит с собой

также много и водорода. Содержание водорода в мелком скрапе, покрытом слоем ржавчины толщиной 0,1 мм, повышается до 0,122 %, что делает этот скрап неприемлемым при выплавке качественной стали. В некоторых случаях при производстве сталей и сплавов особо ответственного назначения поверхность используемых в качестве шихты материалов тщательно очищают (например, в дробеструйной установке).

Чугун содержит обычно 0,0010—0,0025 % Н и ~0,005 % N. Содержание водорода в чугуне в случае повышенной влажности воздуха дутья, а также при подаче в доменную печь природного газа может быть существенно выше. Во все периоды плавки металл в большей или меньшей мере соприкасается с печными газами. Площадь поверхности соприкосновения металла с газами зависит от типа процесса и периода операции; во время продувки металла в конвертере, при завалке легковесной шихты в мартеновские печи, при выпуске металла из печи и при его разливке площадь поверхности соприкосновения металла с газом больше, чем в те периоды плавки, когда металл покрыт шлаком.

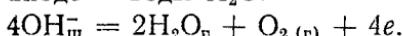
Выше уже указывалось, что содержание какого-либо газа в металле зависит от парциального давления этого газа в окружающей металл атмосфере. Практика показывает, например, что содержание азота в стали, полученной при продувке чугуна воздухом, выше, чем при продувке чистым кислородом; содержание водорода в мартеновской стали при отоплении печи природным газом выше, чем при отоплении мазутом, содержащим меньше водорода. Принимая во внимание это обстоятельство, наиболее чистую по содержанию газов сталь можно получать при плавке и разливке в вакууме. В этом случае металл не только не насыщается газами из атмосферы, а наоборот, содержащиеся в металле газы экстрагируются из него. В обычных условиях роль, аналогичную воздействию вакуума, играют пузыри CO, которые образуются при окислении углерода. Водород и азот, растворенные в металле, стремятся выделиться в пузырьmonoоксида углерода, поскольку их парциальные давления в нем равны нулю. Например, установлено, что в некоторых случаях количество азота, выделившегося из металла во время кипения мартеновской ванны, пропорционально количеству окислившегося углерода, что при продувке воздухом чугуна в бессемеровском или томасовском конвертере содержание азота не возрастает до тех пор, пока энергично окисляется углерод, но, как только углерод выгорит и кипение прекращается, содержание азота в металле начинает возрастать. В тех случаях, когда металл кипит, изменение содержания газов в нем зависит от двух действующих в противоположном направлении факторов: насыщения металла газами в результате влияния атмосферы агрегата и выделения газов из металла вместе с пузырями monoоксида углерода. В момент, когда кипение по каким-то причинам прекращается, прекратится и очищающее действие пузырей CO. Такое же очищающее воздействие оказывает продувка

металла инертным газом (например, аргоном) или разливка стали в атмосфере инертного газа. В ряде случаев, когда металл не содержит нитридообразующих примесей и температура металла невелика, аргон для продувки заменяют более дешевым азотом. Содержание азота в металле при этом почти не изменяется, а содержание водорода уменьшается. Продувка металла в ковше и защита струи металла при разливке инертным газом нашли самое широкое распространение в сталеплавильном производстве. Кроме указанных факторов, на содержание газов в металле влияют также вводимые по ходу плавки добавки (известь, руда, ферросплавы и т. д.).

Особое внимание необходимо уделять контролю состава извести. Основная составляющая извести CaO взаимодействует с содержащейся в воздухе влагой $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$. В результате получается рассыпающаяся в рыхлый порошок так называемая *пушонка*. Получаемая при обжиге известняка известь должна немедленно использоваться, длительное ее хранение недопустимо. Если по условиям производства это трудно выполнимо, известь заменяют известняком, так как он мало гигроскопичен. Много влаги (особенно, зимой) могут содержать железная руда и боксит. Некоторые виды ферросплавов и легирующих добавок содержат значительные количества азота и водорода. В виде гидроксила OH^- некоторое количество водорода содержится в шлаке. Содержание водорода в шлаке, так же как и в металле, пропорционально квадратному корню из давления паров влаги в атмосфере агрегата (H_2O) = $K \sqrt{p_{\text{H}_2\text{O}}}$. Если в шлаке много водорода, то во время выпуска плавки при перемешивании такого шлака с металлом часть водорода может перейти в металл. Учитывая, что водород в металле находится в основном в виде протона H^+ , а в шлаке в виде иона гидроксила OH^- , можно определенным образом воздействовать на процесс удаления водорода путем воздействия электрического поля, при этом на катоде идет процесс выделения водорода:



на аноде — воды H_2O :



Однако для практических целей это явление использовать сложно. Таким образом, получению металла с минимальным содержанием водорода и азота способствуют следующие мероприятия: 1) использование чистых шихтовых материалов; 2) ведение плавки в атмосфере с минимальным содержанием водорода и азота; 3) организация по ходу плавки кипения ванны; 4) обработка металла вакуумом; 5) продувка металла инертными газами. Вредное влияние водорода и азота снижается при введении в металл примесей, связывающих водород и азот в прочные гидриды и нитриды (например, при введении РЗМ — церия, лантана и др., при введении значительных количеств алюминия при выплавке нестареющей стали и т. д.).

§ 3. Неметаллические включения в стали

Неметаллические включения представляют собой химические соединения металлов с неметаллами, находящиеся в стали и сплавах в виде отдельных фаз. Неметаллические включения классифицируют по химическому и минералогическому составу, стойкости и происхождению. По химическому составу неметаллические включения подразделяют на следующие группы:

1. *Оксиды* (простые — FeO , MnO , Cr_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 и др.; сложные — $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ и др.).
2. *Сульфиды* [простые — FeS , MnS , Al_2O_3 , CaS , MgS , Zr_2S_3 , Ce_2S_3 и др.; сложные (оксисульфиды) — $\text{FeS} \cdot \text{FeO}$, $\text{MnS} \cdot \text{MnO}$, (Mn , Fe) $\text{S} \cdot \text{FeO}$ и др.].
3. *Нитриды* [простые — ZrN , TiN , AlN , CeN , NbN , VN и др.; сложные (карбонитриды) — Ti (C , N), Nb (C , N) и др.], которые встречаются в легированных сталях, имеющих в своем составе сильные нитridoобразующие элементы (титан, алюминий, ниобий, ванадий, церий и др.).
4. *Фосфиды* (Fe_3P , Fe_2P , Mn_5P_2 и др.).
5. *Карбиды* (Fe_3C ; Mn_3C ; Co_3C ; Cr_3C_2 ; W_2C ; WC и др.).
6. *Интерметаллиды*.

Наибольшее количество включений в стали составляют оксиды и сульфиды, так как содержание фосфора обычно низкое. Нитриды присутствуют в специальных сталях, имеющих в своем составе элементы с высоким химическим сродством к азоту. По минералогическому составу кислородные включения делят на следующие основные группы: 1) свободные оксиды — FeO , MnO , Cr_2O_3 , SiO_2 (кварц), Al_2O_3 (корунд) и др.; 2) шпинели — сложные оксиды, образованные двух- и трехвалентными металлами типа $M^{2+} \cdot M^{3+} \cdot O_4^{2-}$, ферриты, хромиты, алюминаты, например $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ — магнетит, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ — хромит, $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ — герценит; 3) силикаты, присутствующие в стали в виде стекол, образованных чистым SiO_2 или SiO_2 с примесями в нем оксидов железа, марганца, хрома, алюминия, вольфрама, а также кристаллических силикатов (орт- и метасиликатов) типа $M_2\text{SiO}_4$ и $M\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (Fe_2SiO_4 — файялит, Mn_2SiO_4 — тефроит, $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$ — оливин, $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})\text{SiO}_4$ — железистый монтичеллит, $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ — родонит и др.).

Силикаты составляют самую большую группу неметаллических включений. В жидкой стали неметаллические включения находятся в твердом или жидком состоянии в зависимости от их температуры плавления (табл. 4.1). По стойкости неметаллические включения разделяют на устойчивые и неустойчивые. К неустойчивым относятся включения, которые растворяются в разбавленных кислотах не более 10 %-ной концентрации. Неустойчивыми являются сульфиды и оксиды железа и марганца, мелкие включения нитридов алюминия и др. Наиболее устойчивые вклю-

Таблица 4.1. Температура плавления и плотность неметаллических включений

Включение	Температура плавления, °C	Плотность при 20 °C, г/см³	Включение	Температура плавления, °C	Плотность при 20 °C, г/см³
Оксиды:					
FeO	1369	5,8	Силикаты железа (>40 % SiO₂)	1380—1700	2,3—4,0
Fe₂O₃	1560	5,1—5,2	Силикаты марганца (15—50 % SiO₂)	1210—1600	4,0—5,0
MnO	1785	5,5	Силикат глиноzemа Al₂O₃·SiO₂	1545	3,05
SiO₂	1710	2,2—2,6	(<10 % Al₂O₃)		
MgO	2800	3,5—3,7	Сульфиды:		
TiO₂	1825	4,2	FeS	1195	4,5—4,9
Al₂O₃	2050	4,0	MnS	1530	3,8—4,0
Cr₂O₃	2280	5,0	Al₂O₃	1100	—
ZrO₂	2700	5,75	Нитриды:		
Магнетит	1597	4,9—5,9	VN	2000	5,47—5,97
FeO·Fe₂O₃			AlN	2230	—
Ферриты кальция:			TiN	2900	5,1—5,4
2CaO·Fe₂O₃	1436	—	BN	3000	—
CaO·Fe₂O₃	1216	4,68	ZrN	2900	6,93—7,10
Ортосиликат железа Fe₂SiO₄	1205	4,35	Фосфиды:		
Ортосиликат марганца Mn₂SiO₄	1327	3,95—4,12	Fe₂P	1153	6,74—7,13
Метасиликат марганца MnO·SiO₂	1270	3,58—3,70	Mn₅P₂	1365	—
Силикаты железа (<40 % SiO₂)	1180—1380	4,0—5,8			

чения — кварц SiO₂, корунд Al₂O₃, оксиды Cr₂O₃, ZrO₂ и др., ряд шпинелей и нитридов, в том числе крупные включения нитрида алюминия, а также некоторые сульфиды и окисисульфиды РЗМ. В связи с тем что газовые включения в стали также являются неметаллическими, включения типа оксидов и сульфидов иногда называют *шлаковыми*.

По размеру включения разделяют на следующие виды:

1) микровключения, обнаруживаемые на шлифе лишь под микроскопом при увеличении не менее 50 (обычно применяют увеличения от ×100 до ×600, а в некоторых случаях до ×1000 и даже ×1500);

2) макровключения, которые различаются в изломе или на поверхности стали (лучше полированной) невооруженным глазом или при незначительном увеличении (при помощи лупы).

При металлографическом контроле имеется возможность установить характер расположения включений в металле. Контролер качества металла фиксирует в паспорте плавки наличие включений глобуллярной формы, строчечных включений и т. п. В сталь могут попадать включения: 1) содержащиеся в шихтовых материалах — чугуне и скрапе; 2) перешедшие в металл в результате

механического воздействия («вымывания») металла на огнеупорную футеровку печи, желoba, ковша и т. п.; 3) образовавшиеся в результате протекания технологических процессов: взаимодействия металла со шлаком (например, перехода кислорода или серы из шлака в металл); введения в металл раскислителей или легирующих элементов; выделения из металла при кристаллизации стали вследствие уменьшения их растворимости при понижении температуры. Практика показывает, что последняя причина в большинстве случаев является основной. Лишь в некоторых случаях (при плохом состоянии футеровки агрегата или отсутствии контроля за состоянием футеровки ковша, желoba и т. д.) доля внесенных таким образом включений становится заметной; эти включения можно легко отличить под микроскопом по их относительно большим размерам и виду. Включений, вносимых шихтой, обычно немного и они сравнительно легко удаляются в первые периоды плавки. Неметаллические включения, образующиеся в результате реакций, протекающих в жидком или затвердевающем металле, называют природными или эндогенными; случайные, посторонние включения называют экзогенными. Строгое соблюдение правил ухода за футеровкой и правильная технология ведения плавки обеспечивают получение металла с незначительным количеством включений, гарантируют изменение в желательном направлении состава включений, а также успешное удаление образовавшихся включений в шлак. Обычно в стали массовое содержание включений составляет 0,01—0,02 %, причем их количество и состав определяются типом процесса, качеством шихтовых материалов и принятой технологией производства.

§ 4. Образование и удаление включений

Процесс образования включений в результате взаимодействия компонентов, растворенных в металле, а также выделение включений в результате уменьшения их растворимости в железе при понижении температуры (при кристаллизации стали в изложнице или форме) связаны с процессом образования новой фазы внутри исходной.

Процесс образования новой фазы определяется, как известно, термодинамикой (принципиальная возможность протекания процесса) и кинетикой (интенсивность, скорость протекания) процесса. Последнее прежде всего определяется интенсивностью образования зародышей новой фазы. В настоящее время процесс этот теоретически рассмотрен не совсем полно, так как пока еще не совсем ясна степень влияния микронеоднородностей в расплаве на условия образования зародышей новой фазы. Однако ясно следующее: интенсивность образования зародышей новой фазы тем больше, чем меньше σ_{m-vkl} (межфазное натяжение на границе металл—включение) и чем выше степень пересыщения. Значения σ_{m-vkl} для случаев выделения оксидных включений типа FeO

и MnO очень невелики ($\sim 0,18$ Дж/м²), и для выделения включений такого типа необходимо очень малое пересыщение. Процесс выделения включений существенно облегчается, если в расплаве имеются готовые поверхности раздела. Во многих случаях одни неметаллические включения выделяются на поверхности других тугоплавких включений, уже имеющихся в расплаве.

Если при гомогенном зарождении новой фазы радиусом r увеличение энергии Гиббса определяется как $\Delta G' = S\sigma = 4\pi r^2 \sigma_{вкл-м}$ (S — поверхность раздела металл—включение), то при зарождении включений на готовой поверхности $G'_{пов} = S'\sigma + S''\sigma = S'\sigma_{вкл-м} + S''(\sigma_{вкл-пов} - \sigma_{м-пов})$ (S' — поверхность раздела металл—включение; S'' — площадь готовой

поверхности, т. е. подложки, на которой выделяется включение; $\sigma_{вкл-м}$, $\sigma_{вкл-пов}$ и $\sigma_{м-пов}$ — межфазные натяжения на границе металл—включение, включение — готовая поверхность и металл — готовая поверхность). Как видно из рис. 4.10, S' всегда меньше S . Межфазное натяжение $\sigma_{м-пов}$ на границе металла с готовой поверхностью обычно выше межфазного натяжения $\sigma_{вкл-пов}$ на

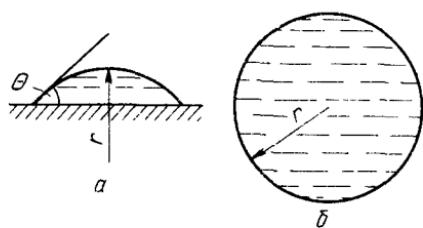


Рис. 4.10. Схема выделения зародыша критического радиуса на готовой поверхности (а) и в объеме расплава (б)

границе включения с готовой поверхностью (обычно оксидной частицей), поэтому выражение $S''(\sigma_{вкл-пов} - \sigma_{м-пов})$ отрицательно и в целом $\Delta G''_{пов} < \Delta G'$, т. е. при прочих равных условиях образование зародышей на готовой поверхности энергетически более вероятно. Чем меньше угол смачивания θ , тем легче выделяться новой фазе, тем меньшее требуется пересыщение. Это объясняется следующим. При гомогенном зарождении велика роль межфазного натяжения $\sigma_{вкл-м}$, поэтому преимущественно выделяются включения, хорошо смываемые металлом (типа FeO, MnO). В случае гетерогенного зарождения (при наличии готовых поверхностей) преимущественно могут выделяться вещества, имеющие небольшие значения межфазного натяжения (капиллярно-активные) на границе с данной готовой поверхностью, вещества, имеющие более близкое ориентационное соответствие к имеющейся подложке (например, Al₂O₃). Считается, что концентрация взвеси в жидкой стали может составлять 10⁶—10⁸ частиц/см³. Чем меньше степень пересыщения, тем выше роль готовых поверхностей.

Образовавшиеся (или попавшие в металл каким-то иным способом) неметаллические включения сталкиваются друг с другом. Число этих столкновений зависит прежде всего от интенсивности искусственного или естественного перемешивания расплава. Очень мелкие включения (<10⁻⁴ см) двигаются, кроме того, по законам

случайных блужданий (броуновское движение). При столкновении частиц неметаллических включений может происходить их полное слияние (коалесценция *) или слипание в более крупный конгломерат (коагуляция **).

Движущими силами процесса укрупнения включений являются силы межфазного натяжения. Межфазное натяжение на границе металл —включение $\sigma_{\text{м-вкл}}$ значительно выше, чем на границе столкнувшихся включений $\sigma_{\text{вкл-вкл}}$, т. е. металл гораздо хуже «смачивает» включение, чем одно включение смачивает другое, силы сцепления (адгезии) между включениями выше, чем силы сцепления между включением и металлом. Величины $\sigma_{\text{м-вкл}}$ для различных включений (и различных составов металла) различны. Чем больше $\sigma_{\text{м-вкл}}$, тем более эффективно укрупняются эти включения. Чем меньше $\sigma_{\text{вкл-вкл}}$, тем этим включениям укрупниться легче.

В момент случайного соприкосновения одного включения с другим между ними на какой-то момент остается тонкая металлическая прослойка; толщина этой прослойки может быть настолько малой, что она (прослойка) благодаря силам адгезии и к одному, и к другому включению будет удерживать эти включения рядом. В дальнейшем может произойти и полное их слияние. Большое влияние на протекание процессов соприкосновения и последующего укрупнения включений оказывают вязкость расплава и интенсивность перемешивания. Приближенно можно считать, что скорость слияния включений прямо пропорциональна межфазному натяжению $\sigma_{\text{м-вкл}}$ и обратно пропорциональна вязкости η . При очень большой интенсивности перемешивания и соответственно больших скоростях движения слоев металла связи между слипшимися включениями могут быть нарушены и включения «оторвутся» друг от друга. Опыт показал, что для укрупнения включений необходима оптимальная интенсивность перемешивания расплава.

Расчет скорости всплыvания включений часто проводят по формуле, следующей из закона Стокса, который определяет силу сопротивления F , испытываемую твердым шаром при его медленном поступательном движении в неограничено вязкой жидкости: $F = 6\pi\eta r v$, где η — коэффициент вязкости жидкости; r — радиус шара и v — его скорость. Закон Стокса справедлив лишь для малых значений критерия Рейнольдса $Re \ll 1$. В соответствии с законом Стокса предельную скорость падения шарика малых размеров в вязкой жидкости определяют по формуле: $v_{\text{пр}} = -2/9 gr^2 (\rho' - \rho)/\eta$, где ρ и ρ' — плотность жидкости и вещества шарика. Эту формулу часто используют в технике. Поскольку неметаллические включения легче металла (см. табл. 4.1), то под действием гравитационных сил они должны всплывать.

* Коалесценция (от лат. coalesce) — срастаюсь, соединяюсь.

** Коагуляция (от лат. coagulatio) — свертывание, сгущение.

Если принять, что включения в стали твердые и имеют форму шара, то скорость подъема включений в неподвижной жидкой ванне определяется формулой Стокса:

$$v = \frac{2}{9} gr^2 \frac{\rho_m - \rho_{вкл}}{\eta},$$

где ρ_m и $\rho_{вкл}$ — плотность металла и включения; r — радиус включения; η — вязкость металла. Во многих случаях всыпают не твердые включения, а жидкие (т. е. капли включений.) Вследствие возникновения вихревых потоков жидкости, составляющей каплю включения, скорости вслывания жидких капель могут отличаться от скоростей подъема твердых шариков. Для учета этого отличия используют формулу (поправку к формуле Стокса) Рыбчинского—Адомара:

$$v = \frac{2}{9} [gr^2 (\rho' - \rho)/\eta] [(3\eta + 3\eta')/(2\eta + 3\eta')],$$

где η' — коэффициент вязкости жидкости, из которой состоит всыпающаяся капля. Расчет показывает, что скорость вслывания жидких включений при прочих равных условиях выше, чем твердых.

В случае мелких включений капиллярное давление $2\sigma/r$ придает им практически сферическую форму, при увеличении размеров включений капиллярное давление $2\sigma/r$ вследствие увеличения r уменьшается и капли начинают деформироваться, что необходимо учитывать при расчетах. Формулу Стокса выводят при условии, что подъемная сила, определяемая разностью плотностей и размерами (радиусом) включений, встречает сопротивление только вязкости жидкости. Соответственно чем меньше вязкость и большие размеры включений, тем выше скорость их вслывания. Однако на практике часто приходится сталкиваться со случаями, когда металл очень интенсивно перемешивается. При небольших размерах включений большое значение имеют силы адгезии. Мелкие включения, увлекаемые струями перемешивающегося металла, могут очень долго «витать» в расплаве, перемещаясь вверх и вниз с металлом. Чем меньше степень смачиваемости (больше $\sigma_{m-вкл}$), тем меньше силы,держивающие включение в соприкосновении с металлом, и тем легче оно от металла отделяется, вслывает. И наоборот, включения, которые хорошо смачиваются металлом, плохо от него отделяются. В качестве примера включений, плохо смачиваемых жидким железом, можно привести включения глинозема ($\sigma_{m-вкл} \approx 1$ Дж/м²); в качестве примера включений, хорошо смачиваемых жидким железом (и поэтому плохо отделяемых от него), можно привести включения силикатов железа ($\sigma_{m-вкл} \approx 0,4$ Дж/м²). Включения, плохо смачиваемые металлом, иногда называют *феррофобными*, а хорошо смачиваемые — *феррофильными* (т. е. «любящими» железо).

Газовые пузыри, проходящие через ванну (при кипении металла, при продувке ванны инертным газом и т. п.), способствуют

флотации включений. Поверхностное натяжение $\sigma_{вкл-г}$ меньше адгезии включения к металлу $\sigma_{м-вкл}$, т. е. $\sigma_{вкл-г} < \sigma_{м-вкл}$. В результате включение будет «прилипать» к пузырю газа и уноситься с ним в шлак.

Очень интенсивное перемешивание может вызвать разобщение, разрушение образовавшихся ранее скоплений, конгломератов включений и тем самым ухудшить процесс их удаления. Кроме того, при чрезмерно интенсивном перемешивании ванны в металл могут «затягиваться» частички шлака, при этом содержание включений не уменьшается, а увеличивается; кроме того, может иметь место ускорение процесса эрозии огнеупоров, соответственно возрастает содержание в металле также и экзогенных включений. На практике для каждого конкретного случая существует оптимальная интенсивность перемешивания, при которой обеспечивается всплытие включений. Важно организовать технологию так, чтобы всплывающее включение в момент соприкосновения со шлаком успело им ассимилироваться прежде, чем нисходящие потоки металла увлекут его опять вниз. Скорость «захватывания» шлаком включения зависит от многих факторов, в том числе от межфазного натяжения на границе шлак—включение $\sigma_{ш-вкл}$. Чем меньше эта величина, т. е. чем лучше смачиваемость включения шлаком, тем легче идет процесс ассимиляции включений шлаком. Таким образом, чем больше $\sigma_{м-вкл}$, тем легче включение отделяется от металла и чем меньше $\sigma_{ш-вкл}$, тем легче включение ассимилируется шлаком. Скорость удаления включений из металла в шлак зависит также от площади поверхности контакта (отношения поверхности шлак—металл к массе металла), степени перемешивания ванны, физических свойств шлака и др. Таким образом, на скорость удаления включений из металла влияют: 1) размеры включений, их состав (температура плавления) и плотность; 2) способность включений к укрупнению; 3) межфазное натяжение на границе металл — включение и шлак — включение; 4) интенсивность перемешивания ванны; 5) физические характеристики металла и шлака (температура, вязкость) и др.

Руководствуясь общими соображениями, в каждом конкретном случае на практике определяют пути снижения содержаний включений в металле при данной технологии его производства, а также способы перевода включений в такое состояние, при котором вредное их влияние на свойства металла было бы минимальным.

§ 5. Влияние газов и включений на свойства стали

Газы и неметаллические включения, как правило, отрицательно влияют на качество металла. С вредным влиянием газов связаны такие дефекты, как подкорковые и внутренние пузыри (рис. 4.11), осевая пористость, пятнистая (или газовая) ликвация (рис. 4.12), волосовины, флокены (рис. 4.13) и др. С вредным влиянием неметаллических включений связаны такие дефекты, как точечная.

и точечно- пятнистая неоднородность, загрязнения и волосовины (рис. 4.14, 4.15), шиферный излом, камневидный излом и др. Многие дефекты связаны одновременно с присутствием газов, и неметаллических включений, причем число и размеры дефектов возрастают при содержании в стали вредных примесей (серы, фосфор

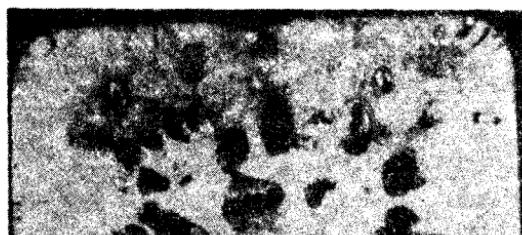


Рис. 4.11. Внутренние и подкорковые пузыри в подголовном темплете слитка

и др.), снижающих температуру плавления сплава. Это связано с развитием ликвационных явлений при кристаллизации слитка. Как известно, затвердевание сталей и сплавов происходит

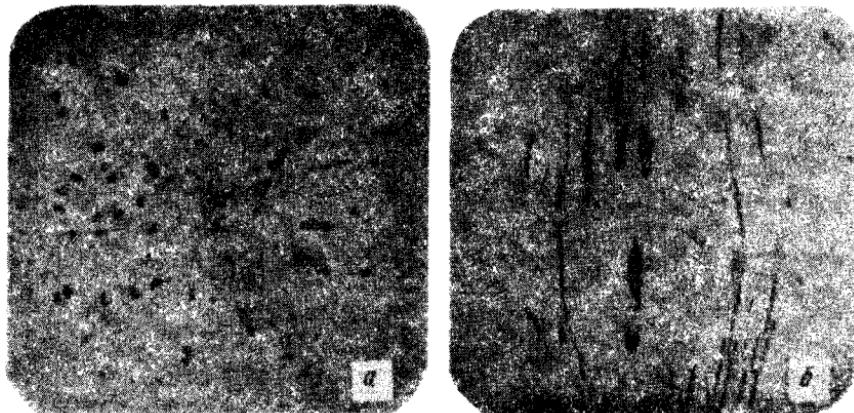


Рис. 4.12. Пятнистая ликвация на макрошлифах деформированного металла:
а — поперечный макрошлиф стали 35ХЮА; б — продольный макрошлиф стали 45ХНМФА

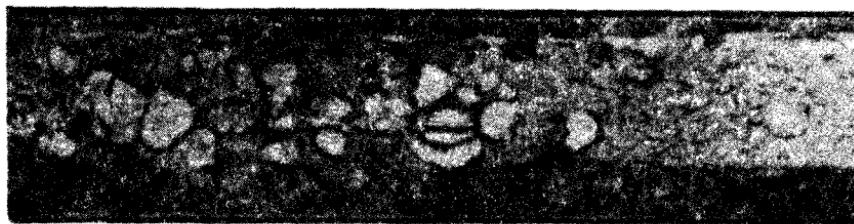


Рис. 4.13. Флокены в изломе поковки из стали 40ХНМА

в некотором интервале температур (интервале затвердевания). Вначале затвердевают оси дендритов состава, имеющего более высокую температуру затвердевания; на заключительной стадии затвердевания в незакристаллизовавшихся участках остается жид-

кость, обогащенная легкоплавкими примесями. Эта жидкость затвердевает в последнюю очередь. В этот момент в слитке формируется определенное дополнительное количество неметаллических включений. В момент окончательного затвердевания из стали выделяется вследствие снижения растворимости некоторое количество газов. В связи с уменьшением растворимости газов при понижении температуры, особенно при переходе из жидкого в твердое со-

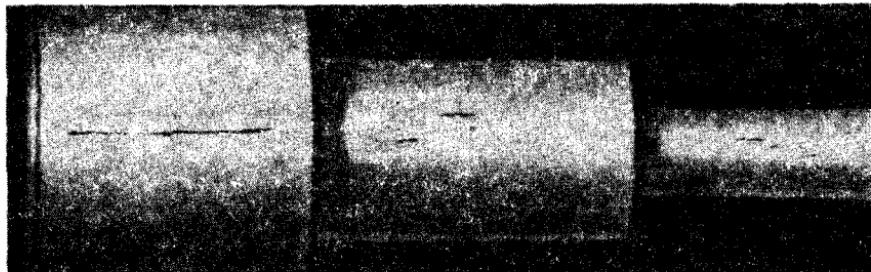


Рис. 4.14. Пруток, в котором после ступенчатой обточки обнаружены волосовинцы

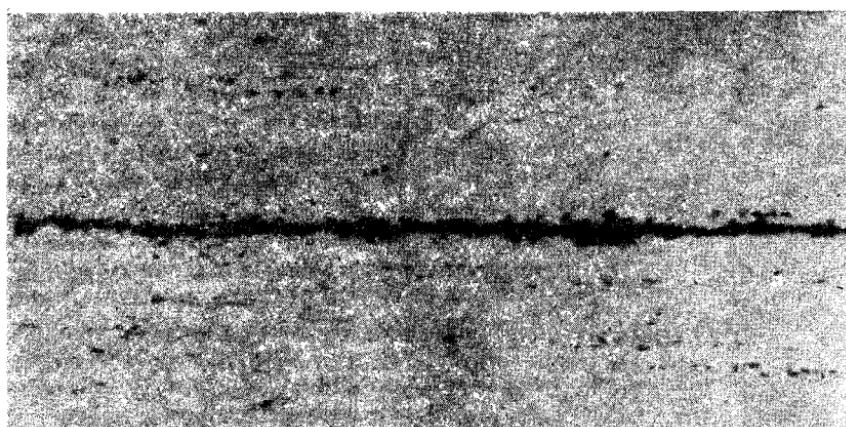


Рис. 4.15. Неметаллические включения в зоне волосовинцы (микрошлиф стали 12Х18Н9Т). $\times 100$

стояние при кристаллизации слитка или отливки, сталь, содержащая большое количество газов, получается пузырьстой, с низкими механическими свойствами и непригодной к использованию. Повышенные концентрации кислорода в спокойной стали могут вызвать образование пузырей вследствие реакций с углеродом $[O] + [C] = CO_g$. Кроме того, при высоких концентрациях кислорода в стали образуются значительные количества легкоплавких оксидных и оксисульфидных включений, застывающих по границам зерен, в результате чего понижается прочность металла при высоких температурах (*красноломкость*). Азот понижает пластические свойства стали, повышает хрупкость при низких температурах

(хладноломкость), склонность стали к старению. Водород является причиной образования ряда дефектов стали (флокенов и т. д.). Эти дефекты связаны с выделением при застывании растворенного в металле атомарного водорода (в основном при температуре превращения $\gamma \rightarrow \alpha$) и его моллизацией, в результате чего давление выделившихся молекул H_2 оказывается настолько высоким, что сплошность металла нарушается и в нем образуются видимые невооруженным глазом трещины.

Выделение молекулярного водорода (и последующее разрушение сплошности металла) происходит в местах скопления неметаллических включений, микропор, ликватов и т. д. Ряд исследователей считают, что этот процесс выделения водорода в углеродистой стали сопровождается образованием метана: $Fe_3C + 4 [H] \rightarrow CH_{4(r)} + 3Fe$. На практике используют способность водорода интенсивно диффундировать, особенно при повышенных температурах. Флокеночувствительные стали подвергают замедленному охлаждению (обычно после прокатки на обжимных станах и порезки на мерные длины); стальные заготовки часами (иногда сутками) находятся в специальных пролетах в емкостях (ямах), где штабеля металла, засыпанные слоем изолирующего щебня, медленно охлаждаются, а растворенный водород диффундирует к поверхности заготовки и удаляется. Однако снизить до безопасного уровня содержание водорода таким способом удается далеко не всегда (особенно при отливке крупных слитков), поэтому для качественной стали такие операции, как обработка вакуумом или продувка инертным газом, являются обязательными. Обработка металла вакуумом во многих случаях позволяет вообще отказаться от дорогостоящей противофлокенной обработки замедленным охлаждением. Повышенные содержания газов в стали вызывают не только понижение механических свойств стали, но и непостоянство механических свойств образцов металла, взятых из различных участков слитка; «пятнистую» ликвацию; трещины, расположенные внутри заготовки и обнаруживаемые при ступенчатой обточке (так называемые волосовины); дефектные виды излома и т. д.

Некоторое количество растворенных газов при кристаллизации выделяется в виде пузырей, часть которых остается в слитке. На межфазной границе металл—газовый пузырь могут концентрироваться неметаллические включения. Этому способствует лучшая смачиваемость включением газовой фазы, чем металла. В результате вокруг газового пузыря обнаруживается повышенная концентрация включений, что особенно заметно ухудшает качество металла. Неметаллические включения ухудшают механические и другие свойства стали (магнитную проницаемость, электрическую проводимость и т. п.), так как нарушают сплошность металла и образуют полости, в которых концентрируются напряжения. В некоторых случаях (например, при производстве подшипниковой стали) качество металла определяется

только количеством и составом неметаллических включений. Хотя отрицательное влияние большого содержания включений известно, очень многое зависит от размеров включений, состава и расположения их в готовом изделии.

Однако небольшое содержание включений в стали еще не является гарантией высокого качества. При общем малом количестве включений в отдельных местах слитка или отливки могут быть скопления включений. Особенно опасными для качества стали являются включения, расположенные по границам зерен в виде тонких пленок. Обычно это легкоплавкие включения окисульфидов, выделяющихся в жидком виде при кристаллизации стали. Такие включения вызывают ослабление межзеренных связей, особенно при повышении температуры (красноломкость). Большую опасность также представляют включения, имеющие острые грани: обычно это тугоплавкие включения, имеющие температуру плавления выше температуры жидкого металла. Такие включения часто являются местом концентрации напряжений в металле и источником начала процесса разрушения изделия. В случае, когда такое включение оказывается на поверхности изделия (шарика в подшипнике, железнодорожного рельса и т. д.), происходит выкрашивание включения с последующим преждевременным выходом изделия из строя.

Включения окружной формы, считающиеся менее вредными, образуются в том случае, если температура плавления их невелика и они плохо смачиваются металлом. Менее вредны также включения в виде расположенных равномерно по сечению металла субмикроскопических частиц. В некоторых случаях даже принимают специальные меры к тому, чтобы такие очень мелкие включения (например, включения нитридов и карбонитридов в термоупрочняемых сталях) образовались. Такие включения образуются при введении в металл элементов с высоким химическим сродством к таким примесям, как кислород, сера, азот, углерод, в случае получения при этом тугоплавких соединений (введение в отдельных случаях алюминия, РЗМ, вольфрама, титана и др.). Большое значение имеет изменение состава и количества включений при кристаллизации и охлаждении слитка. Во время прокатки или ковки форма включений, их размеры и распределение также могут существенно изменяться. Одни включения при кристаллизации могут располагаться по границам зерен, другие внутри зерен, некоторые при обработке давлением дробятся и образуют цепочку, расположенную вдоль оси прокатки, другие вытягиваются, третий не изменяют своих размеров и т. д. В результате оказывается, что видимая (под микроскопом) чистота стали по включениям зависит не только от их содержания, но и от степени обжатия при прокатке и т. п. На механические свойства металла по-разному влияют различные включения при испытании образцов, вырезанных вдоль (продольные образцы) и поперек (поперечные образцы) оси прокатки. Содержание неметаллических включений особенно

заметно влияет на показатели испытаний поперечных образцов. Допустимые пределы содержания газов и неметаллических включений в каждой группе марок сталей определяются соответствующими ГОСТами. ГОСТ определяет также методику отбора проб и методику проведения анализа и контроля.

Глава 5

РАСКИСЛЕНИЕ И ЛЕГИРОВАНИЕ СТАЛИ

Окислительные условия ведения плавки в сталеплавильных агрегатах, наличие окислительных шлаков, а также взаимодействие металла с атмосферой при выпуске и разливке — все это вместе

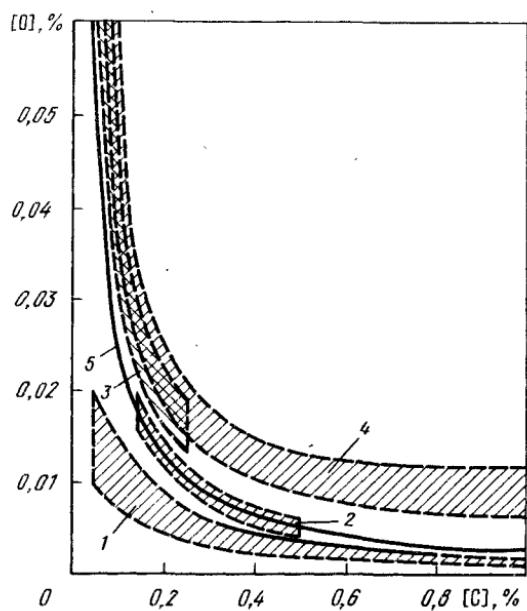


Рис. 5.1. Уровень окисленности стали после ее раскисления:

1—3 — при производстве соответственно спокойной, полуспокойной и кипящей стали; 4 — область обычного содержания кислорода в металле перед раскислением; 5 — кривая равновесия в углеродом

взятое приводит к тому, что кислород, растворенный в стали, к моменту ее выпуска имеет определенную, часто повышенную активность. Технологическую операцию, обеспечивающую снижение активности кислорода до необходимых пределов, называют *раскислением*. Сталь, прошедшую такую обработку, называют *раскисленной*. Если раскисленная сталь при засыпании в изложницы ведет себя спокойно и из нее почти не выделяются газы, то такую сталь называют *спокойной*. Если раскисление не проводить, то в стали при ее постепенном охлаждении в изложнице протекает реакция ме-

жду растворенным в металле кислородом и углеродом $[O] + [C] = CO_g$. Образующиеся при этом пузыри монооксида углерода выделяются из кристаллизующегося слитка, металл в изложнице интенсивно перемешивается, поверхность металла бурлит. Такую сталь называют *кипящей*. Иногда при раскислении из стали удаляют не весь кислород. Оставшийся раст-

воренный кислород вызывает кратковременное кипение металла. Такую сталь называют *полуспокойной*.

На рис. 5.1 приведены кривые, характеризующие уровень окисленности стали после ее раскисления. Согласно этой схеме раскисление кипящей стали сводится лишь к некоторому снижению содержания кислорода в металле (уровень окисленности металла остается выше равновесного с углеродом). Чаще всего это обеспечивается введением некоторого количества марганца (иногда в металл вводят также небольшие количества кремния и алюминия). Обычно в кипящей стали 0,3—0,4 % Mn. При раскислении полуспокойной стали обеспечивается снижение окисленности металла до уровня, примерно соответствующего равновесному с углеродом. Чаще всего это обеспечивается введением, помимо марганца, также определенного количества кремния. Обычно в полуспокойной стали содержится 0,4—0,5 % Mn и 0,08—0,12 % Si. При раскислении спокойной стали уровень окисленности металла существенно ниже равновесного с углеродом. Таким образом, практически всю выплавляемую сталь подвергают раскислению в той или иной степени, при этом активность растворенного в металле кислорода снижается до требуемых пределов. Уменьшение активности кислорода в металле может осуществляться двумя способами: 1) уменьшением содержания кислорода; 2) связыванием кислорода в прочные соединения. Существуют следующие способы раскисления стали: 1) глубинное или осаждающее; 2) диффузионное; 3) обработкой синтетическими шлаками; 4) обработкой вакуумом; 5) электрохимическое.

§ 1. Глубинное или осаждающее раскисление

Этот метод заключается в переводе растворенного в стали кислорода в нерастворимый оксид путем введения в металл определенного элемента-раскислителя. Элемент-раскислитель должен иметь большее химическое сродство к кислороду, чем железо. В результате реакции образуется малорастворимый в металле оксид, плотность которого меньше плотности стали. Полученный таким образом «осадок» всплывает в шлак (отсюда название метода: «осаждающий»). Этот метод раскисления часто также называют глубинным, так как раскислители вводят в глубину металла. В качестве раскислителей (табл. 5.1) обычно применяют марганец (в виде ферромарганца), кремний (в виде ферросилиция), алюминий, сплавы РЗМ (цезия, лантана и др.) и ЩЗМ (кальция).

Раскисление осуществляется по следующим реакциям:

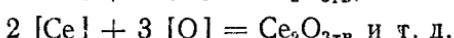
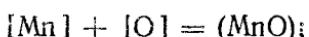


Таблица 5.1. Состав ферросплавов некоторых марок

Наименование, марка	Массовое содержание, %							ГОСТ
	Si	C	Mn	Al	Cr	P	S	
	не более							
Ферросилиций								
ФС45	41—47	—	≤0,6	≤2,0	≤0,5	0,05	0,03	1415—78
Ферросилиций								
ФС75	74—80	—	≤0,4	≤2,5	≤0,4	0,05	0,03	1415—78
Ферромарганец низкоуглеродистый ФМн0,5 . . .	≤2,0	≤0,5	≥85,0	—	—	0,30	0,03	4755—80
Ферромарганец среднеуглеродистый ФМн1,0 . . .	≤2,0	≤1,0	≥85,0	—	—	0,20	0,03	4755—80
Ферромарганец высокоуглеродистый ФМн75 . . .	≤2,0	≤7,0	≥75,0	—	—	0,45	0,03	4755—80
Марганец металлический Mp0	—	≤0,10	≥99,7	—	—	0,01	0,10	6008—75
Силикомарганец СМн10	10—13,9	≤3,5	≥60,0	—	—	0,20	0,03	4756—77
Феррохром безуглеродистый ФХ006	≤1,5	≤0,06	—	—	≥65,0	0,03	0,03	4757—79
Феррохром низкоуглеродистый								
ФХ02%	≤2,0	≤0,25	—	—	≥65,0	0,03	0,03	4757—79
Феррохром среднеуглеродистый								
ФХ200	≤2,0	≤2,0	—	—	≥65,0	0,04	0,04	4757—79
Феррохром высокоуглеродистый								
ФХ800	≤2,0	≤8,0	—	—	≥65,0	0,04	0,06	4757—79
Феррохром азотированный ФХ400Н	≤1,0	≤0,06	—	—	≥65,0	0,02	0,03* ¹	4757—79
Ферромолибден								
ФМ3	≤2,0	≤0,20	—	—	—	0,20	0,20	4759—79
Ферротитан Ти2	—	≤0,20	—	—	—	0,07	0,07* ²	4761—67
Силикокальций								
СК-25	Основа	≤0,50	—	2,0	—	0,04	—* ³	4762—71

*¹ > 4,0 % N. *² 25—35 % Ti. *³ 25—30 % Ca.

Все эти реакции идут с выделением тепла. Равновесие реакции осаждающего раскисления сдвигается влево при повышении и вправо при понижении температуры. Практически это означает, что по мере понижения температуры стали (при ее кристаллизации в изложнице или в литьевой форме) реакции раскисления продолжают идти и образуются все новые и новые количества оксидов, которые не успевают вылезть и удаляться из металла. В связи с этим при данном методе раскисления невозможно получить

сталь, совершенно чистую от неметаллических включений, что является его недостатком. Однако этот метод получил широкое распространение как наиболее простой и дешевый.

При введении в металл элемента-раскислителя активность растворенного в металле кислорода уменьшается. Активность кислорода, соответствующая определенной концентрации элемента-раскислителя, при которой он находится в равновесии с кислородом при данной температуре, называется *раскислительной способностью* элемента-раскислителя. При изменении температуры раскислительная способность изменяется, иногда очень

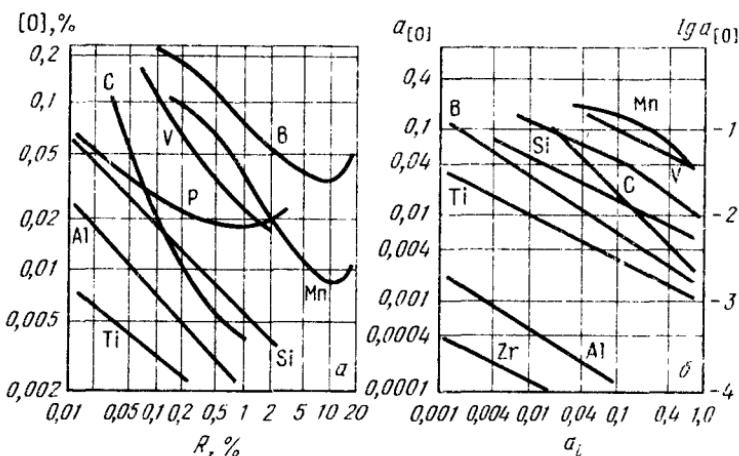


Рис. 5.2. Раскислительная способность элементов-раскислителей R в чистом железе (а) и влияние растворенных элементов на активность кислорода (б)

существенно. Обычно сравнение элементов-раскислителей по их раскислительным способностям проводят при 1600°C .

В общем виде реакцию глубинного или осаждающего раскисления можно записать следующим образом:

$$m [R] + n [\text{O}] = (R_m \text{O}_n), \quad K = a_{(R_m \text{O}_n)} / a_{[R]}^m a_{[\text{O}]}^n,$$

где R — условное обозначение элемента-раскислителя.

При раскислении обычно имеют дело с очень малыми значениями концентраций элемента-раскислителя $[R]$ и кислорода $[\text{O}]$, поэтому

$$a_{[R]} \approx [R] \text{ и } a_{[\text{O}]} \approx [\text{O}] \text{ и} \\ K \approx a_{(R_m \text{O}_n)} / [R]^m [\text{O}]^n.$$

Если в результате реакции образуется чистый оксид $R_m \text{O}_n$, то $a_{(R_m \text{O}_n)} = 1$ и $K = 1 / [R]^m [\text{O}]^n$ или $K' = [R]^m [\text{O}]^n$. Значения произведения равновесных концентраций раскислителя и кислорода удобны для сравнения раскислительной способности различных элементов. Графически эти соотношения часто изоб-

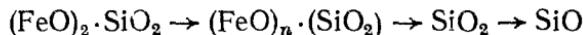
ражаются в логарифмических или полулогарифмических координатах (рис. 5.2). Если $K' = [R]^m [O]^n$, то

$$\lg K' = m \lg [R] + n \lg [O],$$

откуда

$$n \lg [O] = \lg K' - m \lg [R],$$

т. е. в логарифмических координатах зависимость $[O]$ от $[R]$ должна быть выражена прямой линией. Если эта линия криволинейна или на ней имеется перелом, значит, изменяется состав продуктов раскисления. Так, например, при низких концентрациях углерода продуктами реакции раскисления являются CO и CO_2 ; при раскислении кремнием состав продуктов раскисления по мере повышения концентрации кремния изменяется:

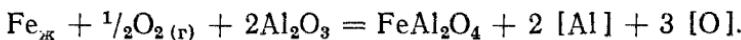


$$(n \ll 2);$$

при взаимодействии кислорода с хромом состав образующихся продуктов по мере повышения концентрации хрома также изменяется:



Значения раскислительной способности различных раскислителей, по данным различных исследователей, часто существенно различаются. Это объясняется тем, что практически при любом способе производства стали существует какой-то внешний источник поступления кислорода и этот кислород оказывает определенное влияние на протекание реакции раскисления. Например, реакцию раскисления алюминием записывают обычно в виде $2 [\text{O}] + 3 [\text{Al}] = \text{Al}_2\text{O}_3$. Однако если в газовой среде присутствует кислород, то необходимо учитывать и возможность образования соединений типа $(\text{FeO}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ или FeAl_2O_4 (герцинит):



Полученные при этом численные значения раскислительной способности алюминия зависят от парциального давления кислорода p_{O_2} . В большинстве случаев для упрощения образующиеся при раскислении оксиды обозначают: MnO , SiO_2 , Al_2O_3 и т. д.

Раскисление марганцем. Марганец — сравнительно слабый раскислитель и не обеспечивает снижения окисленности металла до требуемых пределов, однако большее или меньшее количество марганца вводят в металл при выплавке стали многих марок. Это объясняется рядом достоинств марганца: 1) положительная роль в борьбе с вредным действием серы; 2) положительное влияние на прокаливаемость стали и ее прочность; 3) малое значение межфазного напряжения на границе металлов — образующееся включение MnO , в результате чего облегчаются условия выделения включений и возрастает скорость раскисления. При введении

марганца в чистое, но содержащее кислород железо образуется оксид марганца MnO , который создает с FeO непрерывный ряд растворов $mFeO \cdot nMnO$ (рис. 5.3). В сталях наряду с марганцем всегда содержится углерод, при этом окисленность металла определяется или марганцем (при низких содержаниях углерода), или углеродом (при высоких содержаниях углерода), или марганцем и углеродом одновременно. Марганец вводят в металл в конце плавки (часто в ковш) в виде сплава марганца с железом (ферромарганца). Различные сорта ферромарганца содержат различное количество углерода (1—7 %), ~75 % Mn и некоторое (<2 %) количество кремния. В тех случаях, когда необходимо выплавить сталь с очень низким содержанием углерода, используют металлический марганец. Применение его ограничено высокой стоимостью. В некоторых случаях для повышения содержания марганца в сталь вводят выплавляемый в доменных печах так называемый зеркальный чугун (~5 % C, 10—25 % Mn, <2 % Si).

Раскисление кремнием. При введении в жидкий металл кремния образуются или жидкые силикаты железа, или кремнезем. Диаграмма состояния $FeO-SiO_2$ (см. рис. 2.13) как бы разделена на две диаграммы дополнительной вертикальной осью, соответствующей образованию фаялита $(FeO)_2 \cdot SiO_2$. При малых значениях SiO_2 образуются легкоплавкие включения, состоящие из вюстита и фаялита. Из рис. 5.2 видно, что кремний гораздо более сильный раскислитель, чем марганец. По данным, полученным различными исследователями, произведение $[Si][O]^2$ равно $(1-10) \cdot 10^{-5}$, т. е. уже при 0,2 % [Si] в металле содержится <0,01 % [O]. При наличии в агрегате основного шлака образующийся при введении кремния кремнезем взаимодействует с основными оксидами шлака и $asio$, становится очень малой, соответственно растет раскислительная способность кремния. Однако необходимо учитывать, что образующиеся силикаты хорошо смачивают железо, поэтому удаление силикатных включений из металла связано с определенными трудностями. Если металл, раскисляемый кремнием, содержит некоторое количество марганца, то в составе образующихся силикатов будут также и оксиды марганца. Из диаграммы состояния фаялит $(FeO)_2 \cdot SiO_2$ — тефроит $(MnO)_2 \cdot SiO_2$ (рис. 5.4) видно, что температура плавления образующихся включений может быть сравнительно небольшой. Кремний в металл вводится в виде сплава кремния с железом (ферросилиция). Чаще используют ферросилиций ФС45 (~45 % Si). В некоторых случаях применяют доменный ферросилиций, содержащий ~2,0 % C и 9—13 % Si. Совместно с марганцем кремний вводят

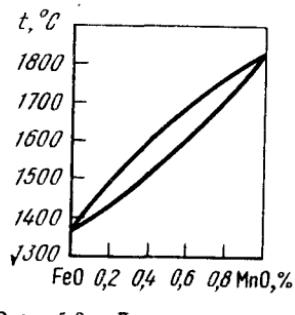


Рис. 5.3. Диаграмма состояния $FeO-MnO$

в сталь в виде силикомарганца СМн10 (10—13 % Si и >60 % Mn).

Раскисление алюминием. Алюминий — более сильный раскислитель, чем кремний (см. рис. 5.2). При введении алюминия в металл остается ничтожно малое количество растворенного кислорода. Алюминий, введенный в избытке, может взаимодействовать не только с растворенным в металле кислородом, но и с оксидами более слабых раскислителей (MnO, SiO₂). При введении алюминия в железо, содержащее кислород, согласно диаграмме FeO—Al₂O₃ может образоваться либо чистый глинозем (при большом содержании Al₂O₃), либо шпинель FeO·Al₂O₃ (герцинит). Температура плавления чистого глинозема составляет ~2050 °C. Высокие значения межфазного натяжения на границе металл—включение глинозема σ_{м-вкл}, т. е. малая смачиваемость таких включений металлом, облегчают процесс отделения этих включений от металла. Образование в стали при раскислении алюминием мелких включений глинозема и нитрида алюминия влияет на протекание процесса кристаллизации, в частности на размер зерна. Обычно размер зерна регулируют, изменяя расход алюминия: чем больше введено алюминия, тем мельче зерно. Введенный в металл алюминий взаимодействует с серой (при большом расходе алюминия) и азотом. Образование в процессе кристаллизации нитрида алюминия AlN способствует снижению вредного влияния азота и уменьшению эффекта старения стали. Раскисление металла алюминием широко распространено. Алюминий вводят в металл в виде брусков (чушек) алюминия или в виде сплавов.

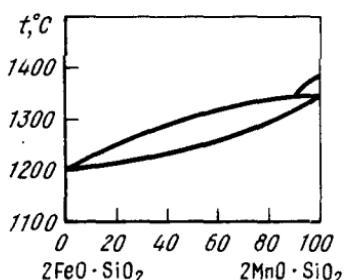
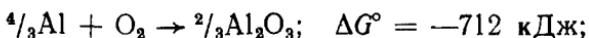


Рис. 5.4. Диаграмма состояния фаялит—тефроит 2FeO·SiO₂—2MnO·SiO₂

дено алюминия, тем мельче зерно. Введенный в металл алюминий взаимодействует с серой (при большом расходе алюминия) и азотом. Образование в процессе кристаллизации нитрида алюминия AlN способствует снижению вредного влияния азота и уменьшению эффекта старения стали. Раскисление металла алюминием широко распространено. Алюминий вводят в металл в виде брусков (чушек) алюминия или в виде сплавов.

§ 2. Особенности использования щелочноземельных и редкоземельных металлов

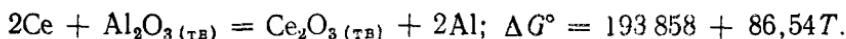
Современная техника позволяет использовать в металлургической технологии ЦЗМ и РЗМ. ЦЗМ (кальций и др.) образуют очень прочные оксиды, более прочные, чем кремнезем и даже глинозем. Изменение энергии Гиббса ΔG° при 1900 К для реакции образования оксидов из чистых элементов составляет:



поэтому кальций, введенный в металл, взаимодействует не только с FeO и MnO, но и с SiO₂, и даже с Al₂O₃, восстанавливая кремний и алюминий не только из образовавшихся ранее оксидных включений, но и из футеровки ковша. Из ЦЗМ в качестве раскислителя чаще других используют кальций. При введении кальция в металл необходимо учитывать давление испарения кальция и его малую растворимость в жидком железе ($\leq 0,032\%$). Эффективность раскисления кальцием возрастает при сплавлении его с другими металлами. Обычно кальций используют в виде сплава с кремнием (~30 % Ca, ~60 % Si) и с кремнием и алюминием (~20 % Ca, ~50 % Si, ~20 % Al) или в виде соединений (карбид кальция CaC₂). Кальций при введении в расплавленную сталь испаряется и взаимодействует с металлом в парообразном состоянии. Скорость взаимодействия между парами кальция и составляющими металлического расплава невелика и степень использования вводимого в металл кальция мала. Для повышения эффективности использования таких сильных раскислителей, как кальций, принимают специальные меры.

При раскислении металла кальцием возрастает скорость удаления включений и уменьшается промежуток времени, необходимый для получения стали с очень малым числом невсплывших включений. Поднимающиеся пузыри кальция взаимодействуют с находящимися в жидкой стали включениями глинозема. Образующиеся при этом алюминаты кальция имеют низкую температуру плавления, поэтому эти оксиды находятся в стали в жидком виде, что облегчает процесс их всплыивания и удаления. Небольшая часть этих включений остается в стали, но в виде равномерно расположенных мелких включений CaO—Al₂O₃ округлой, шаровидной формы. Очень важно, что форма этих включений при обработке полученного слитка давлением (при прокатке или ковке) не изменяется, что в свою очередь положительно влияет на свойства стали. Очень сильными раскислителями являются РЗМ (лантан, церий, празеодим, неодим, иттрий и др.). Эти элементы имеют значительные атомные массы, плотность, сравнимую с плотностью стали, высокие температуры кипения при относительно невысоком давлении пара. Таким образом РЗМ можно вводить в сталь без опасения интенсивного их испарения в отличие от ЦЗМ.

Современная технология позволяет получать и поставлять на металлургические заводы лигатуры с содержанием РЗМ до 30—50 %. РЗМ имеют очень высокое химическое средство к кислороду. Так, например, теплота образования оксида церия Ce₂O₃ $\Delta H_{298}^\circ = 2240$ кДж (для FeO $\Delta H_{298}^\circ = 268$, для Al₂O₃ $\Delta H_{298}^\circ = 1680$ кДж), поэтому при введении в металл лигатуры, содержащей церий, он взаимодействует со всеми включениями, находящимися в жидкой стали, включая твердые включения глинозема:



РЗМ интенсивно взаимодействуют с футеровкой агрегата или ковша, восстанавливая, например, из шамота кремний и алюминий.

Активность кислорода при введении в металл РЗМ резко снижается, однако содержание кислорода (в виде включений) изменяется незначительно. Это объясняется тем, что образующиеся оксиды РЗМ представляют собой мелкие, тугоплавкие и очень плотные включения. Плотность образующихся включений сравнима с плотностью жидкой стали, поэтому они не всплывают (иногда в нижней части слитка обнаруживаются скопления тяжелых оксидов РЗМ). Наблюдаются случаи, когда содержание кислорода при введении РЗМ в больших количествах не только не уменьшается, а даже возрастает, так как избыточные РЗМ взаимодействуют с оксидами, входящими в состав футеровки, в результате чего содержание кислорода (в виде оксидов) в металле возрастает. Важным является то обстоятельство, что мелкие тугоплавкие включения оксидов РЗМ, более или менее равномерно «плавающие» в жидком металле, становятся при застывании слитка или отливки центрами кристаллизации, в результате чего получается плотный металл с мелкокристаллической структурой и с почти одинаковыми свойствами по всем направлениям относительно направления прокатки слитка. Лигатура, содержащая РЗМ, относительно дорогая, поэтому РЗМ применяют тогда, когда более дешевые методы не дали результата.

ЩЗМ и РЗМ очень активно взаимодействуют со всеми примесями металла, в том числе с углеродом, серой и растворенными в металле газами (кислородом, азотом, водородом). Используя ЩЗМ и РЗМ для практических целей, учитывают их высокое химическое средство к кислороду и сере. Химическое средство к кислороду ЩЗМ и РЗМ выше, чем к сере. Однако даже в недостаточно раскисленном металле часть РЗМ и ЩЗМ взаимодействует с серой. Для наиболее эффективного использования этих реагентов перед введением ЩЗМ и РЗМ металл хорошо раскисляют (включая раскисление алюминием). В этом случае вводимые РЗМ и ЩЗМ частично взаимодействуют с кислородом, находящимся в составе ранее образовавшихся включений, а частично с серой, образуя сульфиды CaS , LaS , La_2S_3 , CeS , Ce_2S_3 и т. д. Температура плавления сульфидов РЗМ около 2000°C и они так же как оксиды РЗМ, располагаются при кристаллизации не по краям зерна, а сами являются центрами кристаллизации и располагаются в центре зерна, вследствие чего их отрицательное влияние на свойства стали сводится к минимуму. Возможно также образование окиссульфидов РЗМ типа $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ и т. д.

§ 3. Применение комплексных раскислителей

Из выражения константы равновесия реакции раскисления $K = a_{(R_mO_n)}/[R]^m[O]^n$ следует, что $[O]^n = a_{(R_mO_n)}/K [R]^m$.

Это означает, что снижения концентраций растворенного в

ванне кислорода можно добиться или увеличением расхода раскислителя, или снижением активности продуктов раскисления $a_{(R_mO_n)}$. Последнее может быть достигнуто при введении в металл сложного раскислительного сплава, состоящего из нескольких компонентов. Если компоненты сплава образуют при реакции с кислородом оксиды, взаимодействующие между собой, то их активность понижается. Образующиеся при этом взаимодействии комплексные соединения имеют более низкую температуру плавления, скорость их укрупнения возрастает, условия удаления из металла улучшаются.

В состав комплексных раскислителей желательно включать также такие компоненты, которые при окислении образуют включения с минимальным значением межфазного натяжения на границе металл—включение $\sigma_{\text{м-вкл}}$. Малое значение $\sigma_{\text{м-вкл}}$ облегчает процесс выделения включений (процесс образования новой фазы). К таким компонентам относится прежде всего марганец, так как значение межфазного натяжения на границе Fe—MnO очень, невелико (рис. 5.5). Таким образом, при использовании комплексных раскислителей: 1) повышается раскислительная способность элементов-раскислителей; 2) ускоряется процесс раскисления; 3) ускоряется процесс удаления из металла образовавшихся при раскислении неметаллических включений. В качестве комплексных раскислителей чаще всего используют сплавы кремния с марганцем (силикомарганец), алюминия, марганца и кремния (сплав АМС), марганца и алюминия, кремния и кальция (силикокальций), кремния, марганца и кальция (сплав КМК).

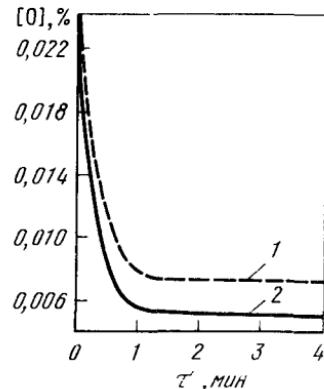


Рис. 5.5. Изменение окисленности металла при введении алюминия (1) и сплава Mn—Al (2)

§ 4. Введение раскислителей в металл

Условия проведения операции раскисления при плавке стали в таких агрегатах, как конвертер, мартеновская или двухванная печь, неблагоприятны, так как, помимо кислорода, растворенного в жидким металле, с раскислителями в момент их ввода в металл взаимодействует кислород газовой фазы. Кроме того, проходя через шлак, раскислители взаимодействуют с оксидами железа шлака. При выпуске металла в ковш струя металла взаимодействует с атмосферой. То же самое происходит, когда струя металла выходит из ковша при разливке стали. В результате определенная часть раскислителей (иногда значительная) расходуется не на взаимодействие с кислородом, растворенным в металле. Эта часть окислив-

шихся не по прямому назначению раскислителей называется угаром раскислителей. К сожалению, современные средства контроля плавки еще не позволяют с достаточной точностью предсказать заранее величину угара раскислителей, которая от плавки к плавке может колебаться в заметных пределах, что затрудняет получение стали строго определенного состава. Это находит отражение в стандартах. Например, в соответствии с ГОСТом содержание марганца во многих углеродистых конструкционных сталях может колебаться от 0,5 до 0,8 %, содержание кремния — от 0,17 до 0,35 % и т. д. Кроме того, значительный угар элементов-раскислителей нежелателен из экономических соображений.

Для снижения угара раскислителей и получения стали строго определенного состава используют ряд технологических приемов:

1. Вводят раскислители различного состава: 1) в чистом виде (металлический марганец, металлический алюминий); 2) в виде сплавов с железом и друг с другом.

2. Изменяют место ввода раскислителей: 1) непосредственно в плавильный агрегат (печь, конвертер); 2) в струю металла, вытекающего из плавильного агрегата; 3) в глубь металла в сталеразливочном ковше; 4) в струю металла, вытекающего из сталеразливочного ковша в изложницу или кристаллизатор установки непрерывной разливки; 5) в ковш, помещенный в вакуумную камеру.

3. Вводят раскислители в различном виде: 1) твердые (в виде кусков ферросплавов размером до 200 мм); 2) жидкые (после предварительного расплавления в специальной печи); 3) порошкообразные (при вдувании порошка в металл струей инертного газа); 4) в виде специальной проволоки, подаваемой в глубь металла с определенной скоростью; 5) в виде «пуль», которые при помощи специального устройства «выстреливаются» в глубь металла.

Угар раскислителей, вводимых в чистом виде, несколько выше, чем угар раскислителей, вводимых в виде сплавов. Чистые раскислители дороже, однако расход их ниже, меньше требуется тепла на их расплавление (необходима меньшая степень перегрева металла), они не содержат нежелательных примесей.

Наибольший и наименее стабильный угар раскислителей имеет место в случае введения раскислителей в виде кусков непосредственно в плавильный агрегат. Так, например, при введении непосредственно в мартеновскую печь ферромарганца или ферросилиция степень угара марганца и кремния может колебаться от 30 до 70 %. Однако такой технологический прием широко распространен. Это объясняется следующим: в момент ввода раскислителей в ванну печи протекание в ней окислительных процессов резко замедляется, прекращается протекание реакции $[C] + [O] = CO$, и мастер-сталевар имеет несколько минут, в течение которых можно точно установить состав металла и уменьшить колебания в величинах угара раскислителей и легирующих при последующем раскислении и легировании, т. е. облегчить

получение заданного состава. Введение раскислителей непосредственно в плавильный агрегат называют *предварительным раскислением*. *Окончательным раскислением* принято называть введение раскислителей в необходимом количестве частично в струю металла, вытекающего из плавильного агрегата, и частично непосредственно в ковш. Угар раскислителей при введении их в ковш ниже, чем при введении их в печь (или конвертер), так как в последнем случае часть раскислителей взаимодействует не с металлом, а со шлаком. Однако и при введении раскислителей в ковш угар велик. Особенно заметен при введении в ковш угар алюминия. Алюминий легче стали (плотность $\sim 2700 \text{ кг}/\text{м}^3$), поэтому заброшенные на струю металла или непосредственно в ковш бруски алюминия всплывают и интенсивно окисляются, плавая на поверхности и взаимодействуя с атмосферой и со шлаком. Значительное количество алюминия при этом расходуется нерационально; кроме того, образующиеся в большом количестве оксиды могут загрязнять металл. Для уменьшения этого явления используют сплавы алюминия с более тяжелыми металлами (железом, марганцем). Лучшие результаты достигаются при вводе алюминия непосредственно в толщу металла. Ввод алюминия в глубь металла обеспечивает уменьшение угла алюминия (снижается его расход), уменьшение разброса величин этого угла (стабильность состава и свойств металла), а также уменьшение загрязненности стали оксидными неметаллическими включениями. Снижение угла раскислителей и повышение степени усвоения металлом достигаются при их предварительном расплавлении в специальной печи и заливке в ковш одновременно с выпуском готовой стали из печи или конвертера. При этом облегчаются условия получения стали заданного состава, а также удаления образующихся при раскислении неметаллических включений.

Введение в металл очень сильных раскислителей с высоким давлением насыщенного пара (кальций, магний) осуществляют, как правило, методом вдувания их в струе инертного газа. Раскислители вдувают через специальную форму, вводимую в ковш с металлом почти до дна. Давление паров кальция при 1600°C может превысить 300 кПа. При всплытии пузырей их объем вследствие уменьшения ферростатического давления постепенно увеличивается. Однако одновременно протекают реакции раскислителя и десульфурации с соответствующим расходом кальция на эти реакции, в результате чего объем пузырей уменьшается. Форму и размеры кусочков раскислителей подбирают таким образом, чтобы обеспечить полное использование кальция к тому моменту, когда пузыри поднимутся к поверхности металла в ковше. Кальций (магний) обычно вводят в виде силикокальция или карбida кальция в форме гранул. Расход составляет 1 кг кальция или 0,4 кг магния на 1 т стали.

Разновидностью данного метода можно считать метод выстреливания в металл пуль, содержащих раскислители (рис. 5.6).

Наибольшее распространение получил этот метод для введения в металл кальция и алюминия. Для выстреливания пуль используют пневматический пулемет (рис. 5.7). Раскисление алюминием

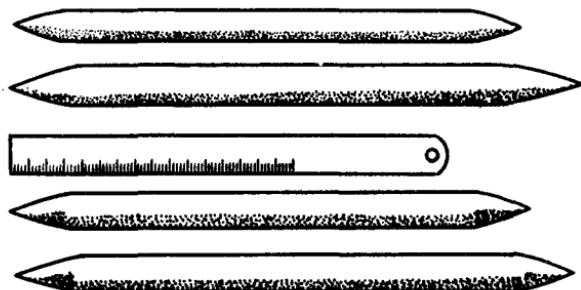


Рис. 5.6. Внешний вид пуль для выстреливания в металл (на верху — пули из алюминия, внизу — из кальция)

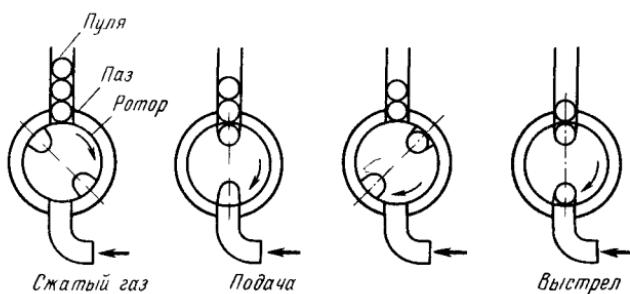


Рис. 5.7. Схема подачи пуль и выстрела

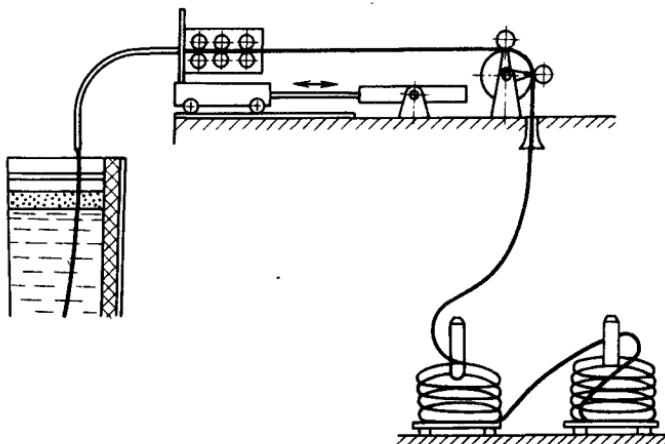


Рис. 5.8. Схема установки для введения алюминиевой проволоки в жидккий металл

металла в большегрузных ковшах (>200 т) требует больших расходов алюминия. Мощный пулемет стреляет пулями длиной 450 мм, диаметром 31 мм и массой 0,8 кг. При давлении рабочего газа

(азот или сжатый воздух) ~ 900 кПа начальная скорость вылета пули превышает 60 м/с: «скорострельность» — 800 пуль в минуту. Выбор раскислителя (кальций или алюминий) определяется необходимым составом стали данной марки. Дополнительные расходы на оборудование и изготовление пуль компенсируются повышенiem степени усвоения металлом раскислителей (снижением их угаря) и качества металла. Минимальный угар раскислителей обеспечивается также при введении раскислителей в виде специально изготовленной проволоки. Раскислители (и легирующие) в виде порошка заключают в оболочку из тонкой железной ленты. Полученную таким образом проволоку наматывают на барабан и затем с необходимой скоростью вводят в металл.

На рис. 5.8 представлена схема подачи в жидкий металл алюминиевой проволоки. Установка состоит из неподвижной бухты, на которой намотано 1500 кг алюминиевой проволоки и подающего механизма. Диаметр проволоки 12 мм, скорость подачи до 8 м/с. Таким способом особенно удобно проводить раскисление стали в кристаллизаторе установки непрерывной разливки.

§ 5. Диффузионное раскисление

Оно основано на использовании закона распределения. Поскольку кислород достаточно хорошо растворяется и в шлаке, и в металле, можно принять, что при отсутствии кипения отношение активностей кислорода в металле и шлаке при постоянной температуре является постоянным: $L_O = a_{[O]}/a_{(FeO)}$. Соответственно $a_{[O]} = L_O a_{(FeO)}$. Раскисляя шлак, добиваются раскисления металла. В качестве раскислителей, вводимых в шлак, используют (в виде чистых материалов или в составе различных восстановительных смесей) кокс, электродный бой, ферросилиций, алюминий и др.

Такой метод раскисления позволяет получить сталь, менее загрязненную включениями, и повысить степень использования таких легковосстановимых (из шлака) примесей, как марганец, хром, ванадий и т. п. В агрегатах с окислительной атмосферой (конвертерах, мартеновских, двухкамерных печах и т. п.) использование этого метода нерационально, так как основная доля вводимых на шлак восстановительных смесей не расходуется на восстановление оксидов железа шлака, а под воздействием окислительной атмосферы окисляется.

§ 6. Обработка металла вакуумом

При такой обработке равновесие реакции $[C] + [O] = CO$ сдвигается в сторону образования монооксида углерода, константа равновесия этой реакции $K = p_{CO}/a_{[C]}a_{[O]}$. По мере снижения p_{CO} раскисляющее действие углерода возрастает. Этот метод раскисления называют также *вакуумно-углеродным*.

§ 7. Электрохимическое раскисление металлических расплавов

Для организации электрохимического раскисления используют электрохимическую ячейку с твердым оксидным электролитом. Если жидкий металл является катодом, то на границе раздела жидкий металл — твердый электролит растворенный в металле кислород ионизируется $[O] + 2\bar{e} \rightarrow O^{2-}$ и под действием электрохимического поля внедряется в кристаллическую решетку твердого электролита. Пройдя через твердый электролит, анионы кислорода разряжаются, отдавая электроны аноду на границе его с твердым электролитом: $O^{2-} \rightarrow O + 2\bar{e}$. Далее, очевидно, происходит молибданизация кислорода: $O + O \rightarrow O_2$. Достоинство данного метода состоит в том, что при этом не происходит загрязнения металла продуктами раскисления. Недостатком является то, что процесс этот — медленный, при окислительной атмосфере в агрегате интенсивность перехода кислорода из атмосферы в металл выше интенсивности его отвода и удаления. В отечественной практике работы по использованию метода электрохимического раскисления начаты сравнительно недавно группой, возглавляемой Б. В. Линчевским.

§ 8. Обработка металла синтетическими шлаками

Эта обработка сопровождается раскислением металла в том случае, если активность оксидов железа в таких шлаках ничтожно мала. Активность кислорода в металле, как и при диффузионном раскислении, снижается по мере уменьшения активности кислорода в шлаке: $a_{[O]} = L_0 a_{[FeO]}$.

При обработке синтетическими шлаками при выпуске металла в ковш из конвертера или печи добиваются возможно более полного перемешивания металла со шлаком. Обязательное требование, которое предъявляют этих случаях к шлаку, — отсутствие в нем оксидов железа ($a_{(FeO)} \approx 0$). Для обработки металла используют обычно высокоосновные шлаки. При обработке металла такими шлаками создаются благоприятные условия и для десульфурации, и для снижения окисленности металла.

§ 9. Легирование стали

Легированной * называют такую сталь, в составе которой, помимо обычных примесей, содержатся и другие (легирующие) примеси либо кремний и марганец в повышенном против обычного количестве. Легированные стали могут выплавляться и без искусственного введения в них легирующих элементов; так бывает тогда, когда в качестве шихтовых материалов используют чугун, полученный из руд, в состав которых входят легирующие примеси.

* Легировать (от ием. legieren, от лат. ligare) — связывать, соединять.

Такие чугуны называют *природно легированными*. Например, в составе железных руд Орско-Халиловского месторождения содержатся значительные количества хрома и никеля. При переплаве этих руд в доменных печах получается чугун, содержащий $\leq 3\%$ Cr и $0,7\text{--}0,9\%$ Ni. Известно Кремиковское месторождение железных руд в Болгарии. В составе этих руд много оксидов марганца, и выплавляемый из них чугун содержит $\leq 4\%$ Mn. Однако в большинстве случаев легирующие элементы вводят в металл в виде различных добавок. Легирующими могут быть как элементы, не встречающиеся в обычной стали, так и элементы, которые в каких-то количествах содержатся во всякой стали (C, Mn, Si, S, P). По степени растворимости в железе легирующие добавки делят на группы:

1. Металлы, полностью растворимые в железе (Al, Ce, Mn, Cr, Ni, V, Cu, Co, Si, Ti, Sb, Be).
2. Металлы, частично растворимые в железе (W, Mo, Zr).
3. Металлы, практически нерастворимые в железе (Pb, Ag, Bi).
4. Металлы, растворимость которых при температурах сталеварения точно не установлена, так как они при высоких температурах испаряются (Ca, Cd, Li, Mg, Na, Hg, Zn).
5. Неметаллы, частично растворимые в железе (C, S, P, N, As, Se, B).

Ряд легирующих элементов образует в железе растворы, близкие к идеальным (Mn, Co, Ni, Cr, Mo, Al), из которых только кобальт и марганец действительно образуют практически идеальные растворы: при образовании остальных растворов приходится учитывать теплоту смешения. Однако часто легирующие добавки вводят в металл в небольших количествах, они образуют с железом растворы, которые можно считать бесконечно разбавленными, т. е. растворами, подчиняющимися закону Генри. Для определения активности каждого легирующего элемента необходимо учитывать следующее. Как известно, изменение энергии Гиббса ΔG° при образовании раствора компонента i связано с активностью данного компонента a_i соотношением: $\Delta G^\circ = RT \ln a_i$, где $a = \gamma x_i$ или $a = f [i]$.

На практике сталь часто легируют не одним элементом, а несколькими. В этих случаях необходимо учитывать влияние всех компонентов сплава на a_i .

При определении технологии легирования принимается во внимание прежде всего химическое средство того или иного легирующего элемента к кислороду. Такие элементы, как молибден, никель, медь, кобальт, имеют химическое средство к кислороду меньшее, чем железо, во время плавки они не окисляются и поэтому обычно вводятся в металл вместе с шихтовыми материалами или по ходу плавки без опасения получить значительный их угар. Другая группа легирующих элементов (Ti, V, Cr, Si, Mn, Al) имеет химическое средство к кислороду более высокое, чем железо.

Эти элементы под воздействием кислорода газовой фазы, оксидов железа шлака и кислорода, растворенного в металле, окисляются, поэтому их вводят в металл обычно в конце плавки (часто в ковш) в предварительно раскисленную ванну. Кроме того, принимают специальные меры по предотвращению окисления металла при разливке (закрытие струи, защита струи подачей инертного газа и др.). При определении технологии легирования принимают во внимание также массу материалов, которые необходимо ввести в металл для получения в нем заданных концентраций легирующих элементов.

Обычно легированные стали по содержанию легирующих примесей делят на три группы: 1) низколегированные ($<2,5\%$); 2) среднелегированные ($2,5—10,0\%$); 3) высоколегированные ($>10,0\%$). При производстве низколегированной стали количество вводимых в металл добавок сравнительно невелико и введение их особых затруднений не вызывает. Для производства низколегированной стали широко используют сталеплавильные агрегаты всех типов: мартеновские и электродуговые печи, конвертеры. При производстве средне- и высоколегированных сталей масса вводимых при легировании материалов резко возрастает и появляется опасность чрезмерного охлаждения плавки. В связи с этим стали этих групп выплавляют или в обычных агрегатах, но при условии расплавления и нагрева легирующих добавок в специальном вспомогательном агрегате, или в электродуговых или плазменных печах с введением легирующих добавок в печь и последующим подогревом металла или с использованием специальных агрегатов: подогреваемых ковшей или конвертеров с аргоно-кислородной или кислородно-вакуумной продувкой. При проведении расчетов, связанных с введением легирующих добавок, необходимо учитывать количество тепла, которое выделяется или поглощается при образовании раствора. Обычно легирующие добавки вводят в металл или в виде чистых материалов (брюски никеля, меди, алюминия, куски серы, графитовый порошок и т. д.), или в виде сплавов с железом (ферромарганец, ферросилиций, феррофосфор, феррованадий и т. п.). Усвоение легирующего элемента, введенного в виде сплава с железом, несколько выше, однако необходимо учитывать, что при этом возрастает масса вводимых в металл холодных материалов.

Кроме указанных выше способов, легированные добавки вводят в виде соединений (оксидов, карбидов, нитридов и т. д.). Так, например, при производстве никельсодержащей коррозионностойкой стали широко используют способ вдувания в струе газа в металл порошка оксида никеля NiO ; при производстве стали, содержащей ванадий, для легирования используют дешевый шлак, содержащий оксиды ванадия и т. д. Легирующие добавки — дорогостоящие примеси, поэтому стоимость легированной стали высока. Однако производство легированной стали экономически оправдано получением особых ее свойств и соответственно умень-

шением массы металлических конструкций, повышением их долговечности и надежности. Учитывая высокую стоимость легированной стали, все мероприятия, связанные со снижением расхода легирующих добавок или с использованием дешевых материалов, дают значительный экономический эффект. К таким мероприятиям относится прежде всего использование легированных отходов (т. е. отходов из легированной стали). Содержащиеся в отходах алюминий, титан, кремний при переплаве почти не сохраняются, однако такие легирующие примеси, как никель, кобальт, медь, молибден, удается при переплаве использовать полностью; такие примеси, как марганец, хром, вольфрам, ванадий, при переплаве можно использовать, если вести плавку без окисления.

§ 10. Раскисление стали при легировании

Такие раскислители, как марганец, кремний, алюминий, иногда вводят в сталь в количествах, значительно больших, чем требуется для окисления. Это делается для получения стали с особыми свойствами, т. е. высокомарганцовистой, высококремнистой и т. д. В этих случаях процессы раскисления и легирования протекают одновременно. Кроме марганца, кремния и алюминия, некоторые легирующие также обладают большим химическим сродством к кислороду, чем железо, т. е. являются раскислителями. К таким легирующим элементам относятся хром, ванадий, ниобий, бор, титан, цирконий (см. рис. 5.2). Однако даже в тех случаях, когда раскислительная способность этих элементов невелика (Cr, U, Nb), они принимают участие в процессе раскисления и образования соответствующих продуктов раскисления, и это необходимо учитывать. Если необходимо определить активность кислорода в стали, в которую введены различные раскислители и легирующие, то нужно учитывать влияние каждого компонента расплава.

§ 11. Прямое легирование

Получение ферросплавов и лигатур является наиболее энерго-, трудо- и материалоемким производством в черной металлургии. Операции загрузки шихты, плавления и восстановления, разливки, грануляции, дробления слитков, упаковки и т. д. не только требуют больших затрат труда, но и сопровождаются потерями металла * и интенсивным пылевыделением. При разработке технологических приемов стандартизации и автоматизации процессов получения легированных сталей приходится учитывать, с одной стороны, высокую температуру плавления ряда ферросплавов, а с другой — заметные колебания плотности (табл. 5.2). В связи с этим металлурги активно ищут пути создания технологий легирования, которые позволяли бы проводить прямое ле-

* Особенно велики потери марганца; общие потери марганца в процессе обогащения и выплавки марганцевых сплавов превышают 50 %.

Таблица 5.2. Температура плавления и плотность основных ферросплавов

Сплавы	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$
Феррохром:		
низкоуглеродистый	1560—1670 1640—1740*	7,1—7,4 * До 7,15
среднеуглеродистый ФХ100	1400—1580	5—7
высокоуглеродистый ФХ850	1400—1660	5—7
Хром металлический	1830—1870	7,2
Ферровольфрам	1640—2500	13,8—15,5
Ферромолибден	1550—1900	9,0—9,2
Феррованадий	1470—1570	6,7—7,0
Феррониобий (40—50 % Nb)	1750—1800	6,75—7,9
Ферробор	1470—1700	5,6—5,8
Лигатуры хромомарганцевые	1290—1630	6,7—7,6

* Содержание хрома ≤80 %.

гирование из сырых материалов, минуя стадии производства из них ферросплавов. В ряде случаев такие пути уже найдены. В качестве сырых материалов, используемых для прямого легирования, применяют такие, как конвертерный ванадиевый шлак (18—19 % V_2O_5), молибденовый концентрат (82—90 % MoO_3), хромовая руда (45—53 % Cr_2O_3), ниобиевый концентрат (38—43 % Nb_2O_5) и др. Эти материалы вводят в металл различными способами (на дно сталеразливочного ковша при выпуске, на шлак в печь, путем вдувания в глубь металла в печи или в ковше и т. п.). Материалы вводят обычно или в виде порошка, или в виде брикетов, в состав которых, кроме основного материала, вводят сильные восстановители (алюминий, кальций и т. п.) с тем, чтобы в момент контакта материала с расплавленным металлом протекали реакции восстановления, например $3\text{V}_2\text{O}_5 + 5\text{Al} \rightarrow 6 [\text{V}] + 5\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{MoO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow [\text{Mo}] + \text{Al}_2\text{O}_3$ и др.

Для таких элементов с относительно невысоким химическим сродством к кислороду, как марганец или хром, некоторое повышение содержания легирующих может быть обеспечено также в результате взаимодействия смесей или шлаков с железом (в пределах, ограниченных константой равновесия). Например, для реакции $(\text{MnO}) + \text{Fe} = (\text{FeO}) + [\text{Mn}]$

$$K = a_{(\text{FeO})} [\text{Mn}] / a_{(\text{MnO})}; \quad [\text{Mn}] = K (a_{(\text{MnO})} / a_{(\text{FeO})}).$$

При введении в ванну марганецсодержащих добавок повышается $a_{(\text{MnO})}$ и соответственно возрастает содержание марганца в металле. Сквозное извлечение ценных легирующих элементов при прямом легировании обычно выше, чем в случае получения вначале ферросплава, а затем его использования. Недостатком ме-

тода являются нестабильность получаемых результатов, большие колебания степени восстановления в зависимости от условий выплавки, особенностей выпуска из агрегата данной плавки, количества и состава попавшего в ковш шлака и т. п. Однако этот недостаток практически исчезает по мере развития различных методов внепечной обработки, особенно методов, включающих предотвращение попадания конечного шлака в ковш, длительное перемешивание металла со шлаком, подогрев металла и шлака в процессе перемешивания и т. п.

При содержании в ванне углерода обработка металла вакуумом или инертными газами сдвигнет вправо равновесие реакции $(MeO) + [C] = CO_r + [Me]$;

$$K = \frac{p_{CO} [Mn]}{a_{(MeO)}} ; [Me] = K \frac{a_{(MeO)}}{p_{CO}}.$$

На этом основано, например, прямое легирование металла хромом, ниобием и др. Учитывая высокую экономичность прямого легирования, металлурги изыскивают возможности использования всех материалов — отходов различных производств, в случае, если эти материалы содержат заметное количество ценных легирующих примесей.

В некоторых случаях для упрощения технологии и повышения степени использования ферросплавов применяют так называемые экзотермические смеси, экзотермические ферросплавы или экзотермические брикеты. В состав экзотермических смесей для изготовления брикетов входят обычно порошок материала, содержащего лигатуру (порошок феррохрома, ферромарганца, ферровольфрама и т. п.), руда (марганцевая, хромовая и т. п.), связующие добавки (например, жидкое стекло), а также небольшие количества сильного восстановителя (например, порошка алюминия) и сильного окислителя (например, натриевой селитры $NaNO_3$). Выделяемого при взаимодействии экзотермических смесей тепла достаточно не только для быстрого расплавления материала, но и для компенсации затрат тепла на восстановление входящих в состав смеси оксидов. Эффективность применения экзотермических ферросплавов определяется некоторым снижением расхода ферросплавов и дополнительным восстановлением компонентов из руд. При этом, однако, приходится учитывать дополнительные затраты на дробление, смешение, брикетирование, а также на хранение взрывоопасных окислителей. Обычно экзотермические ферросплавы применяют на агрегатах небольшой вместимости при обработке небольших (малая энтальпия) масс металла.

Г л а в а 6

МАТЕРИАЛЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В СТАЛЕПЛАВИЛЬНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Для производства стали используют разнообразные материалы: металлосодержащие (металлошихта, металлодобавки), добавочные (флюсы), окислители, топливо, вода, воздух, инертные газы, огнеупоры. Все эти материалы участвуют в тепло- и массообменных процессах, протекающих в сталеплавильной ванне.

§ 1. Металлошихта

В качестве металлошихты используют: 1) чугун (жидкий или твердый); 2) стальной (а в некоторых случаях и чугунный) лом *; 3) продукты прямого восстановления железа из железной руды (такую шихту иногда называют первородной или продуктом прямого восстановления железа); 4) ферросплавы. Основную часть металлической шихты составляют чугун и стальной лом.

В тех случаях, когда окисление примесей сталеплавильной ванны осуществляется в основном кислородом оксидов железной руды, расход металлошихты меньше, чем в случае, когда для окисления примесей используют кислород: часть железа железной руды восстанавливается и соответственно увеличивается выход металла.

Расход металлошихты обычно составляет 1100—1150 кг/т стали и определяется составом и характером шихты (шлак в чугуне, мусор в металлоломе и др.), а также технологией плавки (прежде всего угаром при продувке ванны кислородом). Для общих расчетов принимают требования ГОСТа: зашлакованность чугуна не должна превышать 0,5 %, «замусоренность» металлолома 2 %. На практике, однако, эти требования соблюдаются далеко не всегда. По расчетам ВНИИОчермета, замусоренность используемого на предприятиях черной металлургии СССР лома составляет 5,0—5,6 %, зашлакованность чугуна 2,5—3,5 %.

В странах с относительно слабо развитой промышленностью и небольшим металлофондом шихта сталеплавильных агрегатов состоит в основном из чугуна (или из продуктов прямого восстановления железа из руды). В СССР бурное развитие промышленности и прежде всего машиностроения привело к заметному росту металлофона. При этом амортизация и обновление оборудования приводят к постепенному росту интенсивности ломообразования. В соответствии с решениями XXVII съезда КПСС процесс обновления используемого в народном хозяйстве оборудования уско-

* В технической литературе вместо слова «лом» часто используют слово «скрап» (scrap англ.).

ряется. Поскольку весь образующийся в СССР лом переплавляется на сталь, то отношение массы выплавляемой стали к массе выплавляемого чугуна постепенно растет. Общие ресурсы лома черных металлов в СССР к 1990 г. оцениваются 100—120 млн. т (ежегодно). Соотношение между количествами чугуна и лома, расходуемых на выплавку 1 т стали, зависит от многих факторов и прежде всего от типа процесса. В электрометаллургии доля чугуна в шихте очень невелика (<5 %) и металлошихта состоит в основном из лома или специально выплавленной предварительно в другом агрегате заготовки. В мартеновском процессе шихта содержит ~55 % чугуна, остальное лом, в конвертерном процессе шихта содержит 70—85 % жидкого чугуна, остальное лом.

Кроме железа, с металлошихтой, в сталеплавильные агрегаты поступает некоторое (иногда значительное) количество примесей: углерода, кремния, марганца, фосфора, серы. С металлошихтой (главным образом, с металлом) в сталь может попадать большее или меньшее количество крайне нежелательных и слабо контролируемых примесей, особенно примесей цветных металлов, резко отрицательно влияющих на качество металла. Количество таких примесей в железной руде невелико, поэтому для производства качественных сталей ответственного назначения в возрастающих масштабах используют в качестве шихты или полученный из чистой железной руды чугун, или продукт прямого восстановления руды.

Чугун

Стандарты. В доменных печах выплавляют литейный и передельный чугуны, а также ферросплавы. Основное количество составляет передельный чугун, предназначенный для передела в сталеплавильных агрегатах на сталь. Используемые в сталеплавильном производстве чугуны в зависимости от условий выплавки и химического состава делятся на ряд марок (например, чугун коксовый, мартеновский М1 или М2, чугун высококачественный древесноугольный ПВД1 или ПВД2 и т. п.). Составы чугунов должны соответствовать ГОСТам. Например, в чугуне марки М1 должно содержаться 0,75—1,25 % Si, в чугуне марки М2 — до 0,75 % Si. В зависимости от содержания марганца чугуны делят на группы (<1,00 % Mn, 1,01—1,75 % Mn и т. д.), в зависимости от содержания фосфора — на классы ($\leq 0,15\%$ P, $\leq 0,20\%$ P, $\leq 0,30\%$ P и т. д.), в зависимости от содержания серы — на категории (в обычных чугунах в зависимости от категории содержится $\leq 0,03\%$ S, $\leq 0,05\%$ S, $\leq 0,07\%$ S; в высококачественных чугунах $\leq 0,015\%$ S, $\leq 0,020\%$ S или $\leq 0,025\%$ S). Содержание углерода в чугуне ГОСТом не регламентируется. При расчетах обычно принимают, что в чугуне ~4 % C.

В зависимости от технологических или экономических требований сталеплавильщики используют чугун той или иной марки. При использовании железных руд, содержащих такие ценные

примеси, как ванадий, марганец, хром, никель и др., получают чугун с повышенным (против обычного) содержанием этих компонентов. Для рационального использования этих природно легированных чугунов разрабатывают специальные технологии; требования к составам таких чугунов и к технологиям передела также определяются ГОСТами или техническими условиями.

Внедоменная обработка жидкого чугуна. Основной составляющей шихты для конвертерного процесса является жидкий чугун.

От состава чугуна, поступающего в конвертерный цех, в значительной степени зависят технология плавки стали и ее качество. Учитывая это обстоятельство, на пути от доменного до сталеплавильного цеха организуют специальную обработку чугуна. Обработку чугуна осуществляют для удаления серы, углерода и кремния. В особых случаях производят также дополнительный подогрев чугуна.

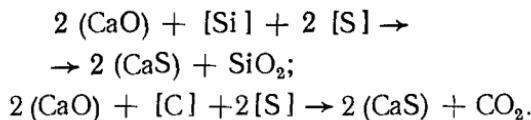
Десульфурация чугуна. В качестве добавок, при помощи которых добиваются снижения содержания в чугуне серы, используют соду, известь, известняк, магний, карбид кальция, плавиковый шпат, алюминий, а также смеси этих компонентов. Выбор той или иной добавки и соответствующей технологии определяется экономическими расчетами и конкретными условиями работы данного предприятия. На рис. 6.1 представлены результаты сравнительной способности различных реагентов.

Рис. 6.1. Изменение содержания серы в чугуне при обработке металла различными десульфураторами (содержание серы до обработки ~ 0,05 %):

1 — известью, содержащей $\sim 0,07\% S$; 2 — известью, содержащей $<0,035\% S$; 3 — чистым карбидом кальция; 4 — пропитанным магнием коксом или порошком $Mg + Al$; 5 — порошком магния

нения десульфурирующей. Видно, что эффект десульфурации может быть уменьшен при использовании извести, которая содержит повышенное количество серы. Подача и введение в чугун различных материалов требуют специальной, иногда дорогостоящей техники. Однако эти расходы оправдываются, поскольку облегчается организация работы доменной печи (снижается расход флюсов для получения высокосновных шлаков и кокса для повышения температуры в печи) и сталеплавильного передела (снижается расход флюсов, экономится топливо, уменьшается продолжительность плавки и т. д.). а также улучшаются условия получения стали высокого качества. Поскольку кремний и углерод, содержащиеся в чугуне, повышают активность серы, то для получения стабильно низких концентраций серы в готовой стали целесообразно использовать современные методы десульфурации чугуна, а не стали.

На рис. 6.2 представлена схема установки для десульфурации чугуна, располагающейся на пути жидкого чугуна от доменного к сталеплавильному цеху. Масса единовременно обрабатываемой порции чугуна составляет до 100 т. Перемешивание металла с реагентом достигается вращением ротора-мешалки и пропусканием через ротор некоторого количества инертного газа (обычно азота), создающего эффект кипения. Пропускная способность такой установки составляет ~ 2 млн. т чугуна в год. При использовании данной установки для обработки чугуна смесью, состоящей из обожженной извести (90 %), плавикового шпата (5 %) и нефтяного кокса (5 %), содержание серы в чугуне снижается в 10 раз (с 0,0340 до 0,0031 %). В процессе такой обработки возможны реакции (с учетом участия в них содержащегося в чугуне кремния)



На рис. 6.3 показано влияние гранулометрического состава десульфуратора на степень десульфурации металла.

Используемую в составе смесей известь на ряде предприятий заменяют известняком CaCO_3 . При этом уменьшается расход энергии, затрачиваемой на разложение известняка при его обжиге в известковообжигательных печах. Кроме того, термическая диссоциация частичек CaCO_3 в месте внедрения в металл способствует образованию очень мелких активных частиц CaO : $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$; один из продуктов реакции CO_2 взаимодействует с углеродом чугуна $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$, все это значительно повышает турбулентность потока в реакционной зоне и циркуляцию в объеме металла. Реакция разложения CaCO_3 идет с поглощением тепла, однако эти потери тепла в какой-то мере компенсируются теплом, выделяющимся в процессе взаимодействия образующимся при разложении известняка CO_2 с содержащимся в чугуне кремнием: $\text{CO}_2 + [\text{Si}] = \text{SiO}_2 + \text{C}$. Достигаемое при этом некоторое снижение содержания кремния также благоприятно для дальнейшего передела чугуна в конвертере.

Методы организации контакта с металлом вводимых в чугун реагентов, а также их физические характеристики (в кусках, в виде порошка, в жидком виде, в виде сплавов, химических соединений

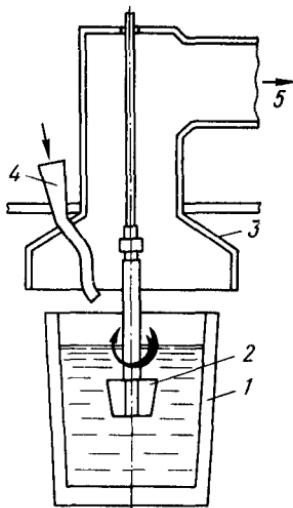


Рис. 6.2. Схема установки для десульфурации чугуна:
1 — ковш с жидким чугуном;
2 — ротор-мешалка;
3 — колпак для отвода пыли;
4 — устройство для подачи десульфурирующей смеси;
5 — отвод газов к пылеулавливающей установке

и т. п.) различны. Наиболее распространенным является метод вдувания материалов в порошкообразном виде. В соответствии с термодинамическими закономерностями процесс десульфурации должен протекать в восстановительных условиях. В качестве несущего газа необходимо использовать восстановительный или, по крайней мере, нейтральный газ. При десульфурации чугуна в качестве несущего газа чаще всего используют азот. Азот значительно дешевле аргона, заметного повышения содержания в чугуне азота при продувке не наблюдается, поскольку обработка ведется при невысоких температурах. При вдувании порошков обеспечивается максимальный контакт поверхности частиц реагента с металлом при одновременном интенсивном перемешивании. При этом имеют значение и степень измельчения материала, и конструкция фурм для его подачи. На рис. 6.4 показано, что при использовании L-образной фурмы для получения в чугуне тысячных долей серы необходимо израсходовать меньшее количество смеси. Результаты, полученные при проведении десульфурации в

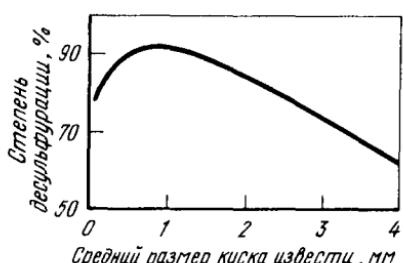


Рис. 6.3. Зависимость степени десульфурации от фракционного состава десульфурирующей смеси (90 % известия, 5 % плавикового шпата, 5 % углерода)

лом при одновременном интенсивном перемешивании. При этом имеют значение и степень измельчения материала, и конструкция фурм для его подачи. На рис. 6.4 показано, что при использовании L-образной фурмы для получения в чугуне тысячных долей серы необходимо израсходовать меньшее количество смеси. Результаты, полученные при проведении десульфурации в

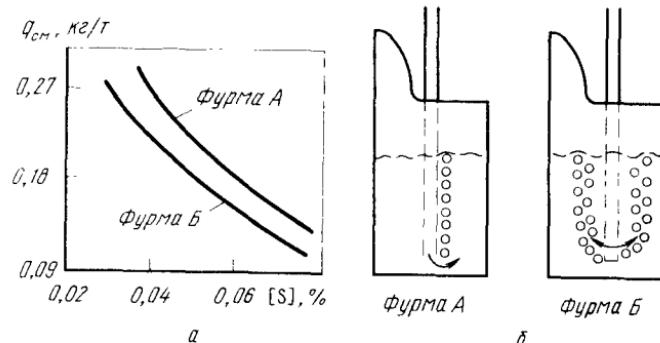


Рис. 6.4. Зависимость расхода смеси $\text{CaC}_2 - \text{CaCO}_3$ в соотношении 85 : 15 (q_{cm}) от содержания серы в чугуне до обработки (а) и от конструкции фурм (б)

ковше на различных заводах, могут существенно различаться. Это зависит от ряда факторов: конструкции ковша, качества известия, попадания в ковш доменного шлака, температуры чугуна, его состава (прежде всего содержания кремния) и др. На рис. 6.5 представлены результаты специального исследования, проведенного во Франции Научно-исследовательским институтом металлургии (IRSID). Причины, по которым использование

алюминия позволяет повысить эффективность использования извести, были объяснены следующим образом. При введении извести в чугун, содержащий известное количество кремния, реакция может быть представлена в виде: $2\text{CaO} + 2 [\text{S}] + [\text{Si}] = 2\text{CaS} + \text{SiO}_2$. Кремнезем образует вокруг вдуваемых частиц извести слой силиката кальция, препятствующий эффективному использованию извести. Алюминий (в количестве 0,4 кг/т) вводили в ковш в процессе выпуска. На рис. 6.5 показано, что при вдувании после этого в чугун извести в количестве 8 кг/т содержание серы в чугуне становится <0,005 %. В тех случаях, когда для предотвращения вторичного окисления под действием атмосферы

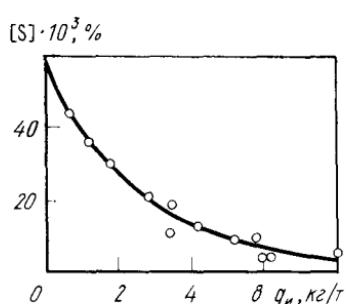


Рис. 6.5. Зависимость содержания серы от количества извести ($q_{\text{из}}$), вводимой в чугун после добавки в него алюминия

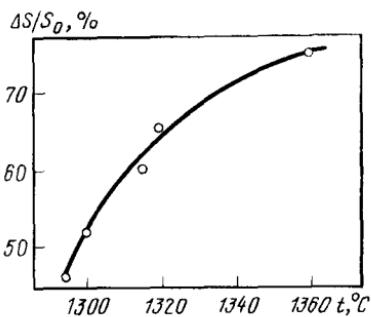


Рис. 6.6. Зависимость степени десульфурации от температуры (начальное содержание серы в чугуне 0,06 %, количество вдуваемой извести 5 кг/т)

ковш закрыт крышкой, процесс десульфурации может быть охарактеризован уравнением реакции: $3\text{CaO} + 3 [\text{S}] + 2 [\text{Al}] = 3\text{CaS} + \text{Al}_2\text{O}_3$.

Кроме сказанного, при использовании в качестве десульфуратора извести необходимо учитывать существенное влияние на результаты следующих факторов: 1) качества извести (при снижении содержания CaO до 80 %, повышении SiO_2 до 5–6 % и повышенной влажности степень десульфурации уменьшается примерно в два раза); 2) количества доменного шлака в ковше (при наличии доменного шлака в ковше >10 кг/т вследствие высокого содержания в шлаке кремнезема затруднительно получение в чугуне <0,010 % S); 3) температуры (рис. 6.6). Более дорогостоящим по сравнению с известью компонентом, широко используемым для десульфурации чугуна, является магний. Широкое использование магния объясняется прежде всего его эффективностью. Использование чистого магния (так же, как и кальций) имеет свои особенности, связанные, во-первых, с тем, что и магний и кальций при нагреве до температуры расплавленного металла испаряются, их объем возрастает в сотни раз, и, во-вторых, энергия взаимодействия паров магния (и кальция) с примесями жидкого металла и с окружающим воздухом настолько велика, что наблюдается

пироэффект в виде яркой вспышки. Работа с магнием требует особого внимания к технике безопасности. Реакции $Mg_r + [S] = = (MgS)$; $Mg_r + [O] = (MgO)$; $Mg_r + 1/2O_{2r} = (MgO)$ идут с выделением большого количества тепла.

Учитывая особенности работы с магнием, использовали следующие приемы: 1) покрытие кусков магния специальными изоляционными обмазками (включающими глину, жидкое стекло и т. п.); 2) помещение этих кусков в колпак-испаритель со щелями для выхода паров магния; 3) ввод испарителя на глубину в металл. Чем больше глубина погружения, тем выше давление

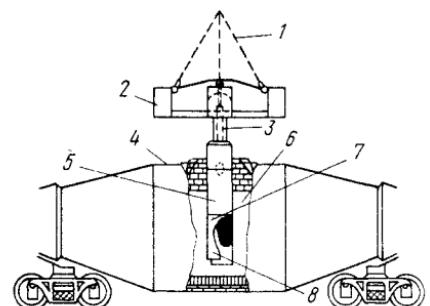


Рис. 6.7. Схема установки для десульфурации чугуна магниевым коксом:
1 — четырехходовой цепной подъемник;
2 — стальной балласт;
3 — стальной вал;
4 — ковш миксерного типа;
5 — графитовый стержень;
6 — чугун;
7 — магниевый кокс;
8 — графитовый колокол

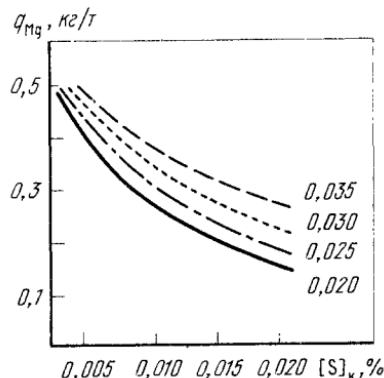


Рис. 6.8. Расход магния q_{Mg} для получения гарантированного низкого содержания серы в чугуне (цифры у кривых — массовое содержание серы до обработки, %); $[S]_k$ — содержание серы после обработки

выделения паров магния и спокойнее идет процесс обработки. А. Б. Гловациким, Н. А. Гуровым и др. был разработан способ пассивирования магния, заключающийся в заливке жидким магнием межкусковых пустот нейтрального наполнителя; при этом достигается увеличение теплового сопротивления получающегося блока и замедляется процесс его испарения в чугуне до приемлемых значений. Таким образом, можно ликвидировать пироэффект, эффект вскипания чугуна в ковше, выбросы и т. п. В результате в СССР на ряде заводов созданы механизированные установки десульфурации чугуна (УДЧ), которые включают отделения: 1) заряжения испарителей магнием; 2) обработки чугуна (где в ковш с чугуном сверху на штанге вводят колпак-испаритель с магнием); 3) склад магния и т. п. В СССР УДЧ построены в основном на заводах УССР, на которых используют кокс с высоким содержанием серы. Практика показывает, что при расходе магния 0,34 кг/т содержание серы в чугуне снижается (в среднем) с 0,054 до 0,027%; степень использования магния составляет в среднем 62,7%.

В настоящее время для обеспечения безопасных условий труда и максимальной эффективности использования дорогостоящего магния для обработки чугуна используют следующие приемы:

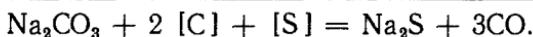
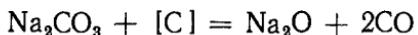
1. Введение в металл реагента в виде кусков кокса, пропитанных магнием (рис. 6.7).

2. Подача смеси извести и магния.

3. Вдувание порошка из гранул магния с солевыми покрытиями (для обеспечения безопасности при хранении, транспортировке и подаче в металл) из хлоридов натрия, кальция, магния, калия; на рис. 6.8 приведен разработанный на основе опытных данных график для определения расхода вводимого в чугун магния с целью получения в нем гарантированного содержания серы после обработки.

4. Введение в чугун гранулированного магния в токе природного газа; этот метод разработан под руководством Н. А. Вороновой и внедрен на комбинате «Азовсталь». Природный газ состоит в основном из метана CH_4 . При температуре более 1000 °С метан разлагается: $\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}_{\text{тр}}$, эта реакция идет с поглощением тепла, что приводит к некоторому (примерно на 200 °С) снижению температуры в испарительной камере. Охлаждение металла способствует растворению магния, поскольку растворимость магния в чугуне повышается со снижением температуры. Сгорание отходящего из зоны реакции водорода в ковше также играет положительную роль, поскольку препятствует охлаждению всплесков металла; тепло, затрачиваемое на диссоциацию метана в чугуне, компенсируется снижением потерь тепла с поверхности расплава. При обработке этим методом для получения чугуна с содержанием серы <0,01 % при $S_{\text{нач}} = 0,04 \%$ требуется расход магния 2 кг/кг удаленной серы, т. е. усвоение магния ~75 %.

Кроме извести (известняка) и магния, для внедоменной обработки используют соду (Na_2CO_3) и карбид кальция (CaC_2). При введении соды в жидкий чугун идут реакции:



При обработке содой в атмосферу выделяется большое количество летучих веществ (включая испаряющийся Na_2O), этот метод требует наличия стендов, оборудованных хорошо действующими газоулавливающими устройствами. При обработке чугуна карбидом кальция: $\text{CaC}_2 \text{ (тв)} + [\text{S}] = \text{CaS} + 2\text{C}_{\text{тр}}$ в зоне реакции выделяется графит и создается восстановительная атмосфера, что способствует получению низких остаточных концентраций серы. В настоящее время нет общепринятой точки зрения относительно оптимальной технологии и наилучшего реагента для получения наилучших результатов. Каждое предприятие делает

выбор в зависимости от конкретных производственных условий и экономической целесообразности.

Дефосфорация чугуна. В широких масштабах внедренную дефосфорацию начали внедрять в последние годы в связи с резким повышением требований к качеству металла широкого сортамента.

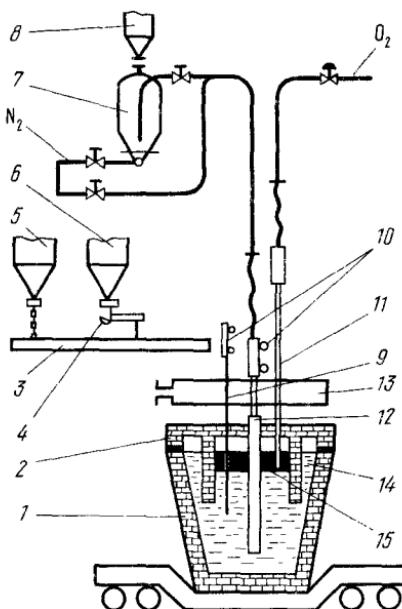
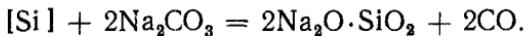
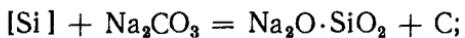


Рис. 6.9. Схема установки для проведения дефосфорации чугуна содой с вдуванием и без вдувания порошка:

1 — чугуновозный ковш; 2 — крышка; 3 — коивейер; 4 — питатель; 5 — бункер для соды; 6 — бункер для окалины; 7 — пневмоагрегат; 8 — загрузочный бункер; 9 — устройство для отбора проб и измерения температуры; 10 — устройство для подъема фурм; 11 — фурма для введения кислорода; 12 — фурма для вдувания порошка; 13 — зонт для улавливания пыли; 14 — металл; 15 — шлак

зывавшегося шлака; 3) обработка обескремненного чугуна содой с целью дефосфорации. В зависимости от расхода соды реакции обескремнивания могут быть записаны в виде



Реакция между содой и содержащимся в чугуне фосфором может быть записана в виде: $4 [\text{P}] + 5\text{Na}_2\text{CO}_3 = 5\text{Na}_2\text{O} \times 2\text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{C}$. При этом в шлаке возрастает содержание углерода.

Реакция дефосфорации идет с выделением тепла, для получения высоких значений коэффициента распределения фосфора

В качестве реагентов, используемых для этой цели, наиболее широкое применение нашли известняк, сода, железная руда, окалина, плавиковый шпат. При вдувании реагентов в порошкообразном состоянии несущим газом является кислород. Основная трудность в организации процесса заключается в том, что, кроме фосфора, в чугуне содержатся углерод и кремний. И расчеты, и эксперименты показали, что соединения типа $(\text{CaO})_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ образуются лишь при очень низком содержании кремния. В случае вдувания в чугун соды также оказывается, что содержание фосфора остается неизменным до тех пор, пока не окисляется кремний. На практике действуют две схемы обработки чугуна с целью дефосфорации.

Схема 1: 1) обескремнивание чугуна в процессе выпуска из доменной печи обработкой железной рудой или окалиной; 2) обработка чугуна в ковше содой для удаления кремния и скачивание обра-

$(P_2O_5)/[P]$ желательно иметь температуру чугуна в процессе его обработки не более 1250 °С. Одновременно с реакцией дефосфорации при продувке чугуна содой окисляется определенное количество углерода. Углерод окисляется кислородом, подаваемым для вдувания реагентов, и кислородом воздуха при перемешивании чугуна в ковше, а также в результате взаимодействия с содой по реакциям

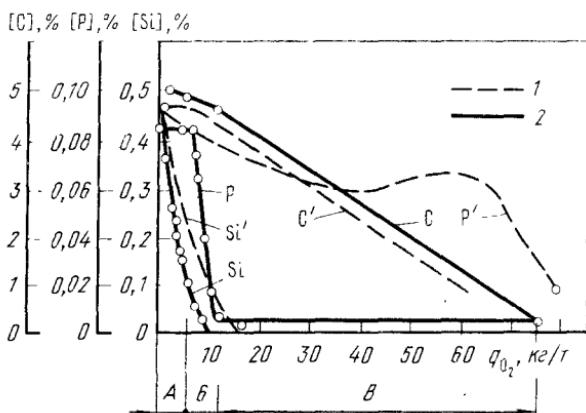
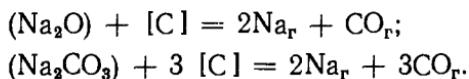


Рис. 6.10. Изменение содержания примесей при переделе чугуна в сталь в комбинированном дутье; А, Б, В — соответственно десиликоизация, дефосфорация и обезуглероживание чугуна; 1 — обычная технология, 2 — продувка предварительно обработанного чугуна

Испаряющийся натрий взаимодействует с CO_2 и кислородом газовой фазы:



Реакция эта экзотермическая и в результате ее протекания температура отходящих газов повышается. На рис. 6.9 показана схема действующей на одном из заводов Японии установки по обработке чугуна содой.

Схема 2: 1) обескремнивание чугуна в процессе выпуска из доменной печи до очень низких ($\sim 0,1\%$) содержаний кремния и тщательное скачивание шлака; 2) дефосфорация в сигарообразном закрытом ковше (типа «Торпедо») продувкой смесью порошков, состоящей из прокатной окалины, CaO , CaF_2 и $CaCl_2$. Образующийся при обработке шлак тщательно скачивают, а обескремненный, содержащий небольшое количество фосфора чугун заливают в конвертер для продувки. На рис. 6.10 приведены сравнительные данные для процесса удаления примесей при продувке обычного (Si' , P' и C') и предварительно рафинированного чугуна (Si , P , S). Из рис. 6.10 видно, что во втором случае обеспечивается

получение стали с более низким содержанием фосфора. Разработавшая этот процесс японская фирма назвала его оптимальным рафинировочным процессом, или процессом *ORP* *.

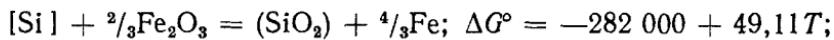
Обескремнивание чугуна. Внедоменное обескремнивание позволяет в последующем решать следующие задачи: 1) эффективно использовать реагенты, вводимые затем для дефосфорации и десульфурации; 2) организовать ведение плавки стали с использованием обескремненного чугуна (например, в конвертере) с минимальным количеством шлака (так называемая бесшлаковая технология).

Обескремнивание чугуна производят различными методами:

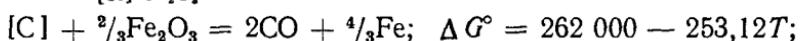
1. Введением измельченной руды или окалины при выпуске чугуна из доменной печи на желоб или в ковш. Достоинства этого метода: 1) простота; 2) восстановление железа. Недостаток: температура чугуна снижается (на 30—60 °C).

2. Продувкой чугуна кислородом. Температура чугуна при этом повышается (на 80—100 °C). Кислород при помощи фурмы вводят в глубь металла, расход кислорода до 10 м³/т. Достоинство этого метода — повышение температуры чугуна (на 80—100 °C). Недостатки этого метода: 1) повышенный износ футеровки ковшей; 2) неполное использование объема ковша вследствие подъема уровня металла при продувке; 3) окисление железа и обильное дымообразование. Для снижения выделения дыма кислород иногда заменяют паро-кислородной смесью.

3. Вдуванием порошкообразных реагентов (железной руды, окалины и т. п.) в токе кислорода в чугун в глубь, под уровень металла. Этот метод позволяет использовать реагенты наиболее эффективно, так как температура чугуна при этом не снижается, железо добавок восстанавливается и переходит в чугун, дымообразование — минимальное, а эффективность использования добавок — максимальная. Это объясняется следующим. При воздействии окислителей одновременно окисляются углерод, кремний, марганец и др. Окисление происходит на поверхности контакта реагентов с чугуном, образуется шлак, который под влиянием газообразных продуктов окисления углерода вспенивается, контакт между чугуном и оксидами железа ухудшается и реакция восстановления оксидов железа кремнием подавляется. Окисление кремния и углерода железной рудой идет по реакциям:



$$K_p = \frac{a_{(\text{SiO}_2)}}{a_{[\text{Si}]} a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\frac{2}{3}}};$$



$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{a_{[\text{C}]} a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\frac{2}{3}}}.$$

* Optimizing Refining Process.

Изменение давления на первую реакцию не влияет, а на вторую влияет очень заметно. При заглублении фурмы в металл давление p_{CO} возрастает, условия для протекания реакции окисления углерода ухудшаются (K_p возрастает, абсолютное значение величины ΔG° уменьшается), вводимые в чугун оксиды железа в максимальной мере используются для окисления кремния. Выше было отмечено, что обескремнивание происходит также и при введении в чугун соды:

$$[Si] + Na_2CO_3 = Na_2O \cdot SiO_2 + C.$$

Внедоменная обработка чугуна для удаления из него и серы, и фосфора. Для проведения операции удаления серы и фосфора требуются различные условия: для успешной десульфурации желательно иметь невысокий окислительный потенциал и повышенную температуру, для дефосфорации — высокий окислительный потенциал и невысокую температуру. Сочетать эти столь различные требования в одном агрегате нелегко, поэтому приходится операции внедоменной десульфурации и дефосфорации осуществлять раздельно, в различных агрегатах.

При обработке чугуна содой практически всегда удаляются и фосфор, и сера. Процесс удаления и фосфора, и серы в одном агрегате с использованием обычных дешевых флюсов на основе CaO можно организовать, как показано на рис. 6.11. В зоне вдувания окислительной смеси идет дефосфорация, а на границе шлак—металл—десульфурация. Пока в чугуне остается кремний и концентрация (SiO_2) значительна, основность шлака невелика. После окончания выгорания кремния и при продолжении вдувания и подачи смесей основность шлака возрастает до $CaO/SiO_2 \geq 4$ и содержание фосфора в шлаке начинает приближаться к составу $(CaO)_3 \cdot P_2O_5$. Изменяя соотношение O_2/N_2 (т. е. p_{O_2}), в несущем газе можно изменять окисленность шлака и содержание в нем оксидов железа. При ΣFe в шлаке $\leq 3\%$ и основности $CaO/SiO_2 \geq 3$ коэффициент распределения серы ($S/[S]$) возрастает до 50, что обеспечивает удовлетворительные условия для десульфурации. На рис. 6.12 показано типичное изменение состава чугуна в 100-т ковше при использовании данной технологии.

Организация внедоменной обработки чугуна. Опыт показал, что организация внедоменной обработки чугуна, несмотря на существенные затраты, экономически оправдана, так как способ-

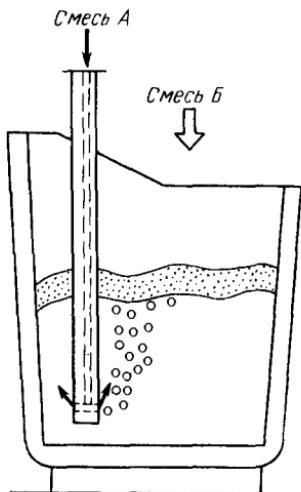


Рис. 6.11. Возможная схема одновременного проведения операций дефосфорации (вдуванием смеси А в глубь металла) и десульфурации (подачей смеси Б на шлак) (состав смеси А: известняк, железная руда, плавиковый шпат; расход смеси 40 кг/т, вдувается смесью кислорода и азота, расход газа-носителя 4 м³/т; состав смеси Б: известняк и плавиковый шпат, расход смеси до 10 кг/т)

ствует повышению производительности доменных печей при снижении расхода кокса и извести; обеспечивает экономию шлакообразующих при переделе чугуна в сталь; требует меньшего расхода энергии на образование шлака и т. д.; облегчает решение проблем, связанных с получением стали с минимальным содержанием нежелательных примесей.

Опыт показал, что при организации обработки чугуна непосредственно в сталеплавильном цехе существенно увеличивается загруженность кранового оборудования, усложняются и удорожаются устройства для подачи материалов и ввода их в жидкий металл, усложняется организация производства и ухудшаются условия труда в цехе. В связи с этим для организации внедоменной обработки жидкого чугуна проектируют и строят специальные отдельно стоящие отделения (часто их называют станциями) с автономными системами подачи реагентов и улавливания пылегазовых выбросов. Особое значение при обработке чугуна приобретает операция тщательного скачивания шлака.

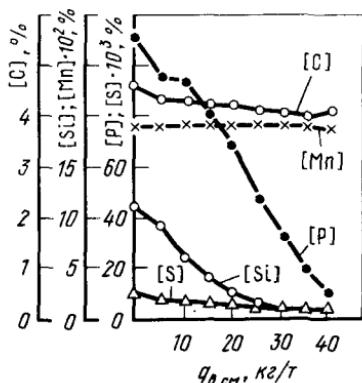


Рис. 6.12. Зависимость состава чугуна от расхода вдуваемой смеси $q_{\text{в}}$, см при внепечной обработке (состав смеси, вдуваемой в глубь металла, — известь: руда: шлак = 31 : 59 : 10; состав смеси, подаваемой на поверхность металла, — известь: шлак = 73 : 23)

При выпуске чугуна из доменной печи необходимо исключить попадание шлака в чугунновозный ковш для уменьшения расхода реагентов в процессе обработки чугуна и повышения эффективности обработки; после продувки

на станции ковши с чугуном попадают в сталеплавильный цех, где перед заливкой в печь или конвертер опять производят тщательное скачивание шлака. Эту операцию проводят при помощи специальных устройств (гребков) при наклоне ковша над шлаковой ямой. В тех случаях, когда чугун подвергают обработке в несколько стадий, организуют и промежуточное скачивание шлака. В последние годы для скачивания шлака используют аппараты, работающие на принципе вакуум-отсоса *.

Миксеры. В тех случаях, когда в составе завода имеются и сталеплавильные, и доменные цехи, чугун в сталеплавильный цех поступает обычно в жидком виде. Использование в качестве шихты жидкого чугуна позволяет уменьшить расход топлива и продолжительность плавки. Состав и температура чугуна, выпускаемого из доменной печи, от плавки к плавке изменяются. Кроме того, график выпуска чугуна из доменной печи обычно не

* В зарубежной литературе эти аппараты обозначают VSC (Vacuum Slag Cleaner).

согласуется с графиком загрузки шихты в сталеплавильных агрегатах, не совпадают обычно и количества чугуна, необходимого для заливки в печь или конвертер и выпущенного из доменной печи за один прием. Для выравнивания состава и температуры чугуна используют специальный агрегат, называемый *миксером**. Использование миксера позволяет иметь некоторый запас чугуна, что обеспечивает ритмичную работу сталеплавильного цеха. Если доменный цех не обеспечивает выпуск чугуна строго определенного состава и температуры и сталеплавильному цеху необходимо все время иметь определенный запас жидкого чугуна, строят специальное миксерное отделение, в котором устанавливают один или два стационарных миксера. Вместимость типовых стационарных миксеров составляет 1300 и 2500 т. В миксер с одной стороны заливают чугун, поступающий в чугуновозных ковшах из доменного цеха, а с противоположной стороны по мере необходимости из него сливают чугун в ковши, в которых его подают затем к сталеплавильным агрегатам. Миксерное отделение связано эстакадой с рабочей площадкой сталеплавильного цеха. По эстакаде составы с чугуновозными ковшами транспортируются непосредственно к печам или конвертерам. Миксеры, в которых проводят какие-либо технологические операции (например, удаление кремния), называют *активными* (в отличие от обычных, которые можно назвать *неактивными*).

На рис. 6.13 приведены план и разрез миксерного отделения с двумя миксерами вместимостью по 2500 т, входящего в состав цеха с 350-т конвертерами. В миксерном отделении установлены два миксера 5 и 10, два миксерных (заливочных) крана 1 и 11, машины 15 для скачивания шлака из миксеров, машина 8 для скачивания шлака из чугуновозных ковшей, установки 16 для улавливания графита, весы 2 для взвешивания жидкого чугуна, стеньды 7 для шлаковых ковшей и тельфер 17 для проведения ремонтных работ. Железнодорожные пути 3 и 4 служат для подачи чугуновозов 14, прибывающих из доменного цеха. Рельсовые пути 12 и 13 широкой колеи предназначены для передвижения самоходных чугуновозов 9, доставляющих чугун к конвертерам. Шлак скачивают из чугуновозных ковшей перед заливкой чугуна в миксер и из миксера по мере накопления шлака, уменьшающего его полезный объем. Шлак из миксера скачивают машиной 15 в ковш шлаковоза 6, убираемого самоходным чугуновозом. Скачивание шлака из чугуновозных ковшей осуществляют машиной 8 в шлаковый ковш, установленный на стенде 7. Миксерный шлак имеет следующий состав, %: SiO_2 18—35; Al_2O_3 2,5—5,0; CaO 3,0—7,0; FeO 7,0—10,0; MnO 17—40; MnS 7—32. Содержащиеся в миксерном шлаке сера, а также кремнезем являются нежелательными компонентами. Рис. 6.14 иллюстрирует трудность обеспечения

* Миксер (*mixer* англ.) — смеситель.

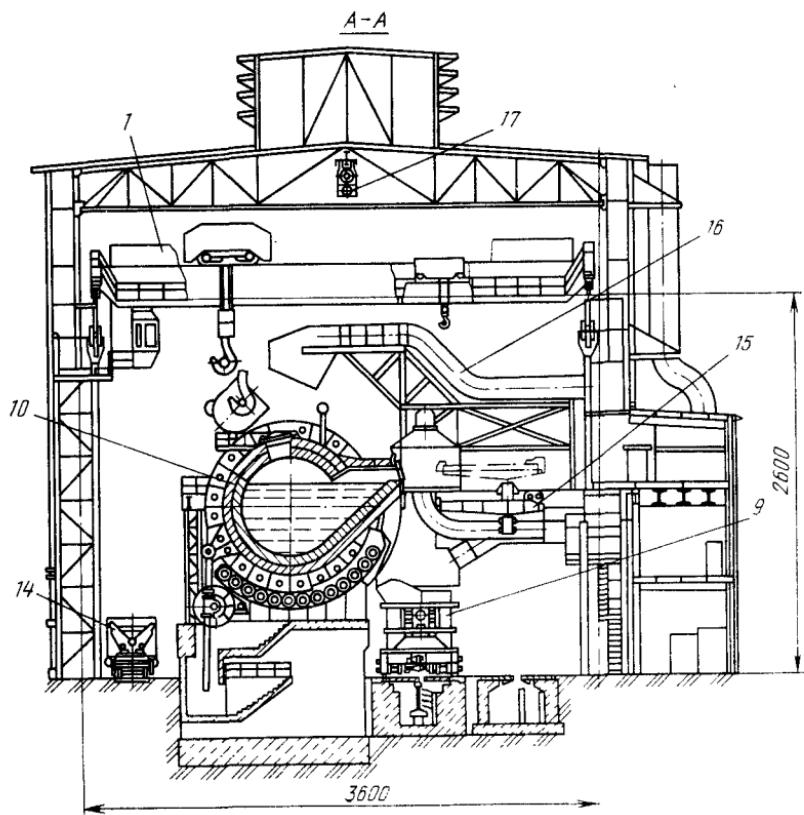
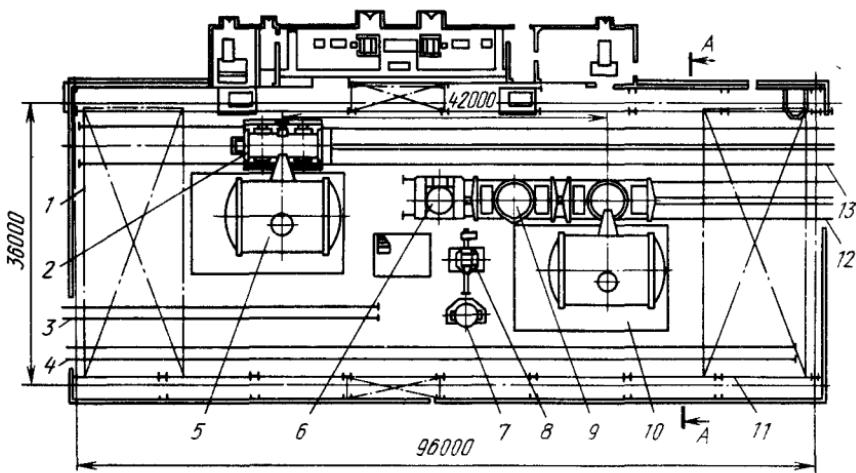


Рис. 6.13 План и разрез миксерного отделения

десульфурации стали в конвертере при попадании в конвертер значительных количеств доменного шлака.

Количество шлака в миксере уменьшается, если перед заливкой чугуна в миксер шлак удаляют также и с поверхности чугуна в чугуновозных ковшах. Содержащийся в миксерном шлаке кремнезем снижает стойкость футеровки миксера. Обычно футеровку миксера выполняют из магнезитового кирпича, а свода из шамотного. Стойкость футеровки миксера составляет около одного года, а при систематическом торкретировании — до пяти лет.

Форма миксера определяется условиями минимальной теплоотдачи и рационального размещения заливочного и выпускного отверстий. Наиболее часто встречающийся тип конструкции миксера — цилиндр с отношением длины к диаметру $\sim 1,3$. Для уменьшения потерь тепла между металлическим кожухом и футеровкой помещают слой теплоизоляционного материала; в торцовых стенках миксера устанавливают горелки для его отопления. Расход топлива через эти горелки невелик и продукты сгорания выходят прямо в миксерное отделение. Несмотря на большой слой футеровки (~ 700 мм) и на подачу топлива для отопления миксера, чугун в миксере несколько охлаждается. Особенно велики потери тепла во время переливов чугуна из ковшей в миксер и из миксера в ковш. К достоинствам стационарных миксеров относятся возможность запаса чугуна, необходимого для ритмичной работы цеха, хорошее перемешивание и усреднение состава чугуна и его температуры. Однако в современных высокопроизводительных цехах выявляются и основные недостатки стационарных миксеров: 1) необходимость существенных затрат на строительство миксерного отделения и соответствующего оборудования; 2) потери тепла чугуна при переливах; 3) недостаточное усреднение состава и температуры чугуна. Принято считать, что удовлетворительное усреднение состава и температуры чугуна в миксере имеет место в том случае, если продолжительность пребывания чугуна в миксере составляет ~ 8 ч (т. е. если чугун в миксере обновляется полностью не более трех раз в сутки).

Современный конвертерный цех потребляет в сутки 12 000—20 000 т чугуна, в то время как даже миксер вместимостью 2500 т может в сутки усреднить не более $2500 \cdot 3 = 7500$ т чугуна. По мере

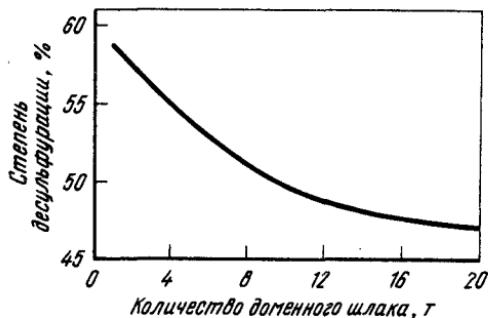


Рис. 6.14. Зависимость степени десульфурации в конвертере (300-т конвертеры НЛМК) от количества доменного шлака, попавшего в конвертер с жидким чугуном

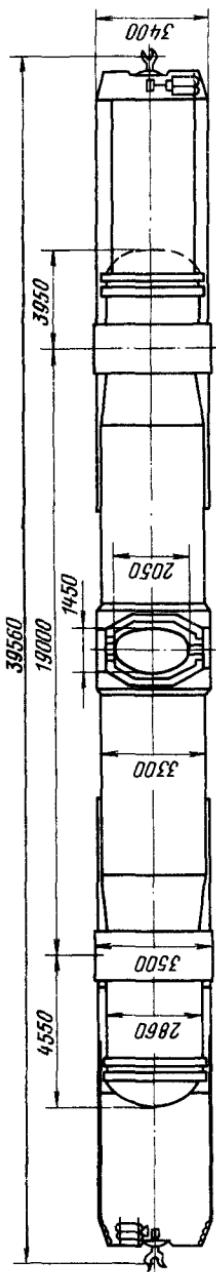
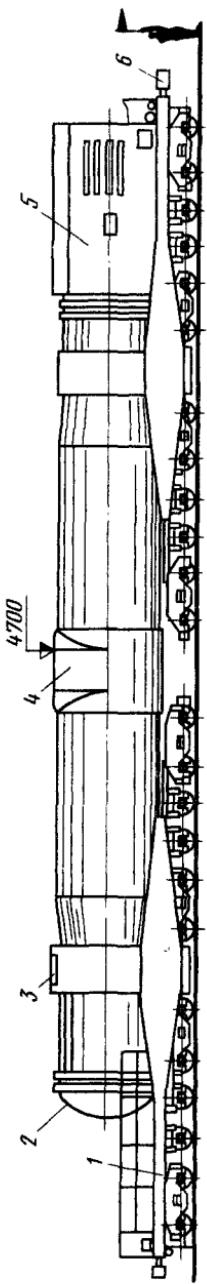


Рис. 6.15. Передвижной миксер грузоподъемностью 600 т конструкции ВНИИметмаш:
 1 — двухцентрическая тележка; 2 — горловина; 3 — бандаж; 4 — ковш; 5 — кабина привода; 6 — автосцепка

совершенствования работы современных мощных доменных печей объемом 4000—5000 м³ улучшается обеспечение снабжения сталеплавильного цеха чугуном постоянного состава и температуры. При четкой и равномерной работе доменных печей, а также постоянстве состава и температуры чугуна вместо стационарных миксеров используют чугуновозные ковши миксерного типа, называемые *передвижными миксерами*. Преимущества передвижных миксеров по сравнению со стационарными следующие:

- 1) снижение капитальных затрат при строительстве и уменьшение сроков строительства;
- 2) уменьшение потерь тепла вследствие исключения одного перелива (на 25—30 °С), что позволяет увеличить долю лома в металлозавалке (примерно на 2 %);
- 3) возможность приема всей плавки доменной печи в один ковш-миксер, что позволяет упростить организацию работ в доменном цехе;
- 4) лучшие условия для организации внедоменной обработки чугуна.

Основным недостатком передвижных миксеров является невозможность усреднения

состава и температуры чугуна различных плавок. В СССР для новых сталеплавильных цехов изготавливают ковши миксерного типа вместимостью 600 т. Такая грузоподъемность обусловлена, с одной стороны, возможностью приема всей плавки доменной печи объемом 5000—5500 м³, с другой — возможностью обеспечить чугуном сразу две плавки в цехе с конвертерами вместимостью 300—350 т. Передвижной 600-т миксер является довольно массивным сооружением, его масса, включая футеровку и оборудование, превышает 1,2 тыс. т, габаритные размеры, м: длина 39,56, ширина 3,5, высота от уровня головки рельсов 4,7 (рис. 6.15). Эксплуатация передвижных миксеров такой грузоподъемности предусмотрена лишь на внутризаводских железнодорожных путях (стандартной колеи). При перевозке чугуна на большие расстояния и из города в город обычно используют передвижные миксеры меньшей грузоподъемности. В тех случаях, когда сталеплавильный цех входит в состав завода, не имеющего доменного цеха, в качестве шихты в сталеплавильных агрегатах используют твердый чугун, который привозят на завод в чушках. В некоторых (редких) случаях для ускорения плавки и повышения производительности сталеплавильных агрегатов чушковый чугун предварительно расплавляют в сталеплавильных агрегатах (обычно шахтного типа).

§ 2. Лом

Второй основной составной частью металлошихты является лом. В любой промышленно развитой стране ежегодно образуется значительное количество железосодержащего лома. Сбор этого лома и его обработка для рационального использования представляют важную народнохозяйственную задачу. Для ее решения существует специальная отрасль — ломоперерабатывающая промышленность, оснащенная сложным оборудованием. Из общего количества лома 47—48 % образуется непосредственно на металлургических заводах (обрэзь металла при прокатке, бракованные слитки, скрап и т. д.); обычно это тяжеловесный лом с известным химическим составом. Этот лом в основной своей массе используют в качестве металлошихты на тех же заводах, где он образуется; 18—20 % от общего количества лома образуется при металлообработке на машиностроительных и т. п. заводах (стружка, отходы при штамповке и т. п.). Около 30 % от общего количества лома — это так называемый амортизационный лом (отслужившие свой срок машины, рельсы, предметы быта и т. п.).

Сбором лома, образующегося при металлообработке, и амортизационного лома занимаются специализированные организации. В связи с многочисленностью источников этого лома состав его не всегда известен. Иногда этот лом загрязнен серосодержащими смазочными маслами (стружка), цветными металлами (цинком, цинком, оловом, медью и т. п.), содержащимися в различных

частях сдаваемых в лом машин и деталей, причем некоторые из этих примесей вредны и для обслуживающего персонала, и для агрегатов, и для качества стали. Цинк, например, при нагревании улетучивается, а затем в виде оксида цинка оседает на футеровке, на деталях котлов-utiлизаторов и других агрегатов, выводя их из строя. Свинец проникает в мельчайшие поры кладки печи. Примеси цветных металлов особенно нежелательны для конструкционных сталей. Такие примеси, как сурьма и олово, оказывают сильное охрупчивающее влияние (сурьма и олово усиливают межзеренное охрупчивание). Присутствие в стали свинца, олова, цинка отрицательно влияет на длительную прочность.

При производстве некоторых видов металлопродукции содержание примесей цветных металлов контролируют особо тщательно. Учитывают, например, что одной из главных причин термического растрескивания бесшовных труб ответственного назначения являются медь и олово. В некоторых случаях (например, при изготовлении стальных канатов для лифтов и подъемников) строго ограничивают содержание хрома. Для некоторых сталей ограничивают содержание никеля и молибдена.

Современная техника требует усиления контроля состава всего потребляемого лома. Например, необходимо учитывать, что металлоконструкции атомных электростанций (бывшие в употреблении) могут содержать кобальт и никель, которые являются радиоактивными с длительным периодом распада. Следует учитывать также, что в ряде случаев загружаемый в сталеплавильные агрегаты лом покрыт значительным слоем ржавчины, что влияет как на величину угаря металла при плавке, так и на технологию плавки.

Значительная часть лома, особенно образующегося при обработке металла резанием, а также бытового лома неудобна для загрузки в сталеплавильные агрегаты вследствие малой плотности, низкой насыпной плотности и загрязненности землей, ржавчиной, деревом, пластмассой и т. п. В связи с этим использование в качестве шихтового материала неподготовленного лома нерационально. Использование подготовленного металлического лома (в виде пакетов, брикетов, порезанного на куски и обладающего повышенной насыпной плотностью) повышает производительность сталеплавильных агрегатов, так как способствует уменьшению продолжительности завалки шихты, увеличению выхода металла вследствие уменьшения его угаря.

Для приведения лома в состояние, удобное для использования при выплавке стали, используют специальное оборудование и технологию. Крупногабаритный лом подвергают копровой разбивке, резке на ножницах, ломке на гидравлических прессах, огневой резке и взрывной разделке; стальную стружку — дроблению, брикетированию, пакетированию; чугунную стружку — брикетированию; стружку из легированной стали — переплаву; легковесный лом (кровельные отходы, листовую обрезь, прово-

локу и т. п.) — пакетированию. Существуют специальные обжиговые печи для удаления кусков дерева, пластмасс, масел и т. п. и даже целые заводы для переработки вышедших из строя автомобилей, бывших в употреблении консервных банок и т. п.

В связи со все расширяющимся использованием в быту таких изделий и предметов, как газовые плиты, стиральные машины, автомобили, холодильники и т. п., создается специальное оборудование для их переработки. Обычно для этого используют шреддинг-установки, осуществляющие дробление на мощных молотовых дробилках и последующую фрагментацию, т. е. разделение магнитных и немагнитных металлических материалов. Для облегчения процесса измельчения перерабатываемые материалы охлаждают до низких температур, при которых происходит охрупчивание даже мягкой стали. Несмотря на то что переработка лома связана с определенными (а иногда очень значительными) затратами, эти затраты (на 1 т железа) ниже, чем затраты на добычу и обогащение железной руды и получение из нее чугуна; поэтому лом даже после переработки дешевле чугуна. Особенную ценность представляют лом и отходы из легированной стали. Нерациональное использование легированных отходов, смешивание их с углеродистыми приводят к появлению примесей легирующих элементов в углеродистой стали. Нормы допустимого содержания примесей установлены в стандартах, которые отражают практически сложившийся уровень содержания примесей в шихтовых материалах, учитывают влияние отдельных элементов на свойства стали и возможность снижения их содержания в процессе выплавки. Ниже приведены нормы допустимого содержания примесей в качественной углеродистой стали из стандартов некоторых стран, %:

	СССР	США	Япония
Никель . . .	0,25	0,25	0,20
Медь	0,25	0,35	0,25
Хром	0,25	0,20	0,20
Молибден . . .	—	0,006	—

Использование легированного лома для выплавки легированной стали экономически эффективно, поэтому все отходы легированных сталей хранят отдельно, за их использованием на заводах установлен строгий контроль.

§ 3. Использование металлизированного сырья

Кроме чугуна и лома, в шихте могут использоваться продукты прямого восстановления (прямого получения) железа, или так называемые металлизированные материалы *.

Современные способы глубокого обогащения руд позволяют получать концентраты с очень высоким ($>70\%$) содержанием

* Употребляют также термины «губчатое железо», «металлизированные окатыши» и др.

железа. Из руд ряда месторождений получают концентраты с низким содержанием таких вредных примесей, как сера и фосфор. Использование таких концентратов позволяет получать очень чистый металлизированный продукт. Достижение высокой степени металлизации связано с определенными затратами, поэтому желательная степень металлизации определяется назначением продукта. По назначению продукты прямого восстановления можно условно разделить на три категории: 1) 70—85 % Fe (продукт используют в качестве шихты доменной плавки); 2) 90—98 % Fe (продукт получают для использования его в качестве шихты сталеплавильного производства); 3) 99 % Fe (продукт используют для производства железного порошка). Материалы, используемые в сталеплавильном производстве, должны соответствовать следующим требованиям:

Степень металлизации, %	>90
Содержание, % :	
железа	>90
кислорода (в виде FeO)	≤2
серы	<0,01
фосфора	<0,045
Количество пустой породы, %	≤4

Наиболее распространение получили установки, в которых железная руда восстанавливается чистым по содержанию серы газом, полученным конверсией * природного газа. Восстановление осуществляется в непрерывно работающих шахтных печах, в реакторах периодического действия с неподвижным слоем шихты или в реакторах с кипящим слоем. Типичным примером процесса первого типа является наиболее распространенный в настоящее время процесс «Мидрекс» (см. рис. 1.3). В этом процессе используют природный газ, конвертированный углекислым газом и водяным паром, содержащимися в колошниковом газе восстановительной печи. Восстановление осуществляют при 760—850 °C. В СССР на Оскольском электрометаллургическом комбинате используют процесс «Мидрекс».

Схема процесса восстановления в периодически действующих ретортах известна под названием *Hyl*-процесса **. На ряде установок используют врачающиеся печи (так называемый «способ Круппа») или метод прямого восстановления в кипящем слое (рис. 6.16).

Опыт последних лет показал, что основное количество получаемого методами прямого восстановления (металлизированного) продукта используют в качестве шихтового материала. Этот продукт имеет ряд отличий от обычно используемой шихты (металлического лома и чугуна):

* *Conversio*, лат. — изменение, превращение; операция переработки газов (обычно метана и других углеводородов) для получения водорода или его смесей с оксидом углерода.

** По названию фирмы «Hojalata y Lamina» (Мексика).

1. Металлизованный продукт, полученный из чистой шихты, практически не содержит примесей, характерных для обычного металлического лома (Cr, Ni, Cu, Sn и др.). Так, например, в металлизованных окатышах из руд Лебединского месторождения содержится 0,0009 % Zn, 0,0017 % Pb, олова — следы. Такое ценное качество этого продукта позволяет использовать его для получения очень чистой стали ответственного назначения.

2. При содержании железа в продукте 92—95 % в нем содержится 5—8 % пустой породы (обычно кремнезема и некоторого количества невосстановившихся оксидов железа). При плавке пустая порода переходит в шлак, увеличивая его количество и

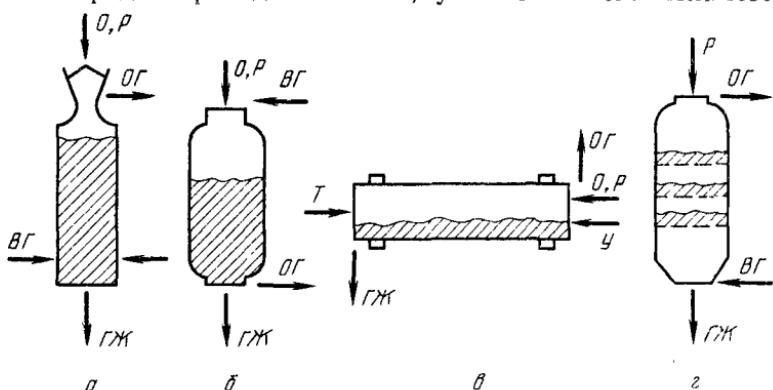


Рис. 6.16. Принципиальные схемы агрегатов прямого восстановления, используемых в различных процессах:
а — «Мидрекс», «Армко», «Пирофер»; б — Х и Л; в — СЛ-РН, Крупна; г — ФИОР, ХиБ; О — окатыш; Р — руда; ГЖ — губчатое железо; ВГ — восстановительный газ; ОГ — отходящий газ; Т — топливо; У — уголь

затраты тепла на его расплавление. Кроме того, для ошлакования кремнезема, содержащегося в пустой породе, требуется дополнительный расход извести, что увеличивает массу шлака еще в большей степени.

3. Получаемый методами прямого восстановления продукт имеет невысокую плотность, поэтому на ряде установок горячий металлизованный продукт подвергают брикетированию, чтобы увеличить его насыпную плотность, использовать металлизованную мелочь, а также чтобы повысить стойкость продукта против вторичного окисления (пассивировать продукт). Некоторые характеристики металлизованного продукта приведены в табл. 6.1.

4. Продукт прямого восстановления часто содержит некоторое количество углерода (в процессе «Мидрекс» 1—2 %). Это необходимо учитывать при использовании такого материала для производства низкоуглеродистых сталей.

5. Продукт прямого восстановления обычно содержит некоторое количество (<2 %, а иногда и более) оксидов железа. При переплаве такого продукта эти оксиды должны быть восстановлены. Поскольку одновременно с оксидами железа продукт со-

Таблица 6.1. Характеристики металлизованного продукта

Материал	Содер- жание железа, %	Пори- стость, %	Плот- ность, г/см ³	Насып- ная плот- ность, т/м ³
Металлизированные окатыши	92	50—60	3,3	2,0
Продукт:				
холодного брикетирования	87	25—30	4,0	2,8
горячего брикетирования	92	15—20	5,8	3,2

держит углерод, то при более высоком содержании углерода в продукте допустима более низкая степень металлизации и в связи с этим введено понятие *эквивалентной степени металлизации*: $M_{\text{экв}} = M_{\text{факт}} + a \% \text{ C}$, где $M_{\text{факт}}$ — фактическая степень металлизации. Если принять, что в металлизованном продукте окисление железо находится в виде FeO, то в соответствии с реакцией $\text{FeO} + \text{C} = \text{CO} + \text{Fe}$ на одну массовую долю железа при восстановлении расходуется шесть долей углерода, т. е. $a = 6$ и $M_{\text{экв}} = M_{\text{факт}} + 6 \% \text{ C}$. При избытке углерода он расходуется на науглероживание стали. В этих рассуждениях не учитывают, однако, что процесс восстановления железа происходит с затратой тепла. Использование продукта прямого восстановления для охлаждения конвертерной плавки показало, что охлаждающее воздействие металлизованного продукта может быть принято в 1,2 раза большим, чем обычного металлического лома.

6. Мелкие кусочки однородной крупности металлизированного материала позволяют организовать высокомеханизированную и при необходимости непрерывную подачу этого материала к сталеплавильным агрегатам.

7. Высокопористый высокометаллизованный продукт (почти чистое железо) характеризуется повышенной окисляемостью и пирофорностью. При открытом хранении степень металлизации за несколько месяцев и даже недель может снизиться до 70—90 %. В присутствии влаги окисление сопровождается выделением тепла $2\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} + 1,5\text{O}_2 = 2\text{FeO(OH)} + 888 \text{ кДж}$. Если материал находится в закрытом помещении, в которое попадает вода, то температура повышается и может произойти возгорание. Приходится учитывать также возможность выделения водорода $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO} + \text{H}_2$, поэтому принимают меры для пассивации металлизированных материалов. Продукты прямого восстановления, учитывая их пирофорность, требуют особых мер предосторожности при хранении и транспортировке.

8. Сурьма и мышьяк (особенно сурьма) обладают большой поверхностной активностью, т. е. с увеличением их содержания поверхностное натяжение расплава уменьшается (в случае сурьмы — почти вдвое). Материал, чистый от такого рода примесей, должен характеризоваться более высоким поверхностным

натяжением. Исследования, проведенные МИСиС, показали, что поверхностное натяжение сталей и сплавов, полученных из первородной шихты, выше, чем из обычной (что облегчает протекание гетерогенных реакций). Этим можно объяснить ряд особенностей в поведении примесей при использовании первородной шихты: более высокий угар углерода в процессе плавления шихты, повышенное содержание кислорода и азота, ускорение процессов раскисления и удаления неметаллической фазы. Эти особенности необходимо учитывать и при правильной организации технологии (раскисление, обработка вакуумом и т. п.).

Все перечисленные достоинства и недостатки принимают во внимание при использовании продуктов прямого восстановления железа в качестве шихтового материала для выплавки той или иной марки стали.

Из изложенного ясно, что качество выплавляемой стали существенно зависит от качества шихтовых материалов. Остается дискуссионным вопрос о том, какой путь избрать для предотвращения попадания в металл таких нежелательных примесей, как примеси цветных металлов: путь широкого использования (например, в дуговых электропечах) металлизированной шихты или путь внепечной обработки чугуна и переработки этого чугуна в конвертерах. В первом случае выплавка высококачественной стали должна быть сосредоточена в электросталеплавильных цехах, во втором — в конвертерных.

§ 4. Ферросплавы

Для раскисления и легирования стали используют метод введения в металл различных компонентов. Эти компоненты вводят в металл обычно в виде сплавов с железом (иногда — в чистом виде) и называют *ферросплавами*. Выпускаемые промышленностью ферросплавы подразделяют обычно на большие и малые. К большим ферросплавам относят сплавы, занимающие в общем объеме производства основное положение (ферросилиций, ферромарганец, силикомарганец, феррохром, ферросиликохром), к малым — используемые в меньших масштабах (ферровольфрам, ферромолибден, феррованадий, феррониобий, ферротитан, сплавы ЩЗМ — силикокальций, силикобарий и др., сплавы РЗМ с железом, кремнием, алюминием, сплавы с алюминием — ферроалюминий, силикоалюминий и др.).

Каждый ферросплав может иметь разнообразные составы. Например, группа хромистых ферросплавов включает: высоко-, средне- и низкоуглеродистый феррохром, ферросиликохром, металлический феррохром, азотированный феррохром. Группа марганцевых ферросплавов включает: высоко-, средне- и низкоуглеродистый ферромарганец, силикомарганец, металлический марганец, азотированный марганец.

Каждый ферросплав, кроме железа, содержит ряд компонентов (примесей). Основные (в соответствии с названием ферросплава)

компоненты называют *ведущими*. Содержание ведущих компонентов может колебаться в определенных пределах. В связи с этим для сравнения (и учета) ферросплавов введено понятие *базовой тонны*. Под базовой тонной понимают 1 т ферросплава (или концентратов) со строго определенным содержанием ведущего элемента (или его соединения). Например, в ферросилиции марки ФС45 ГОСТ допускает колебания в содержании кремния от 41 до 47 %. За базовую тонну принята 1 т сплава с 45 % Si. Ферросилиций марки ФС45 обычно называют 45 %-ный ферросилиций.

Основные способы получения ферросплавов: доменный, электротермический, металлотермический, электролитический. Используемые в СССР ферросплавы получают главным образом электро- или металлотермическим способами. Электролитический метод связан со значительным расходом электроэнергии, его используют для получения особо чистых материалов. Доменный процесс не позволяет получать некоторые ферросплавы (например, ферросилиций) с высоким содержанием ведущего компонента, он требует высоких расходов высококачественного кокса. В качестве сырья для получения ферросплавов используют руды, содержащие то или иное количество оксидов соответствующих элементов. Поскольку исходное сырье для получения ферросплавов обычно содержит значительное количество железа, оно при восстановительных условиях плавки восстанавливается и большинство ферросплавов имеют в составе определенное (часто значительное) количество железа. Железо не является вредной примесью. Кроме того, железо снижает температуру плавления сплава, что облегчает его расплавление, а также повышает степень усвоения ведущего компонента, так как уменьшает активность ведущего компонента в растворе и соответственно его угар. Стоимость восстановленных элементов в сплавах с железом существенно ниже, чем в чистых металлах, поэтому использование чистых металлов практикуется в исключительных случаях — при производстве сложнолегированных сплавов. Железо увеличивает плотность сплава, особенно включающего такие легкие элементы, как, например, алюминий; это облегчает условия введения сплава в глубь ванны металла и повышает степень усвоения ведущего элемента (например, при замене алюминия ферроалюминием). Кроме полезных элементов, ферросплавы содержат и некоторое количество нежелательных элементов (см. табл. 5.1).

§ 5. Добавочные материалы

В сталеплавильном производстве обычно используют следующие добавочные материалы (*флюсы*).

Известняк, имеющий основную составляющую CaCO_3 , который при нагревании разлагается: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ — 178,02 кДж. Реакция эта эндотермическая, начинает протекать интенсивно при температуре ~ 1000 °С. Если образующийся при

разложении известняка диоксид углерода CO_2 контактирует с углеродсодержащим расплавом, то протекает также эндотермическая реакция окисления углерода: $\text{CO}_{2\text{(г)}} + \text{C} = 2\text{CO}_{\text{г}}$. В этом случае известняк является не только шлакообразующей добавкой, но и окислителем. Обычно используют известняки, содержащие $\geq 95\%$ CaCO_3 , т. е. $\geq 53,2\%$ CaO (в чистом CaCO_3 56 % CaO и 44 % CO_2); ограничивается содержание SiO_2 ($\leq 2,5\%$), а также серы и фосфора. В известняке содержится обычно 0,5—3,0 % MgO , а в доломитизированном 5—10 % и более (доломитизированный известняк, кроме CaCO_3 , содержит также MgCO_3).

Известь получают в специальных известковообжигательных агрегатах путем обжига известняка. Свежеобожженная известь должна содержать $\geq 90\%$ CaO (лучшие сорта — до 96 % CaO), $< 3\%$ SiO_2 и, возможно, меньшее количество серы. Сера может переходить в известь из топлива при обжиге известняка, поэтому наиболее чистая по содержанию серы известь получается при использовании чистого по содержанию серы топлива. При содержании в извести $> 0,1\%$ S трудно получить сталь с низким содержанием серы (при использовании в качестве топлива сернистого кокса содержание серы в извести может достигать 0,2—0,3 %). Одно из основных требований к извести — минимальное количество влаги. Свежеобожженная известь взаимодействует с влагой, содержащейся в атмосфере: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$. Содержание влаги в извести начинает заметно возрастать уже через несколько часов хранения на воздухе. Через сутки хранения обожженную известь нежелательно использовать при выплавке высококачественной стали, так как можно внести в ванну значительное количество водорода. Кроме того, при взаимодействии с влагой (при «гашении») известь превращается в рыхлый легкий порошок, который уносится отходящими газами и не попадает в ванну. Размеры кусков свежеобожженной извести должны быть в пределах от 10 до 50 мм. Куски меньшего размера уносятся отходящими газами, большего размера не успевают за время плавки полностью раствориться в шлаке. Большое значение для шлакообразования имеет пористость извести. Для каждого сорта известняка разрабатывают технологию его обжига, которая должна обеспечить одновременно и высокую степень обжига (максимальное количество CaO в извести), и высокую пористость полученного материала (так называемая мягкообожженная известь). Существует ряд методов установления реакционной способности извести. Для получения извести используют несколько типов печей: шахтные, врачающиеся и с кипящим слоем. Единой точки зрения о преимуществах конструкций какого-либо агрегата в настоящее время нет.

Боксит используют в сталеплавильном производстве в качестве флюса, снижающего температуру плавления основного шлака, повышающего его жидкотекучесть и ускоряющего тем самым процесс шлакообразования. Бокситы различных ме-

сторождений СССР содержат 20—60 % Al_2O_3 , 3—20 % SiO_2 , 15—45 % Fe_2O_3 и некоторое количество влаги. В тех случаях, когда боксит содержит очень малое количество кремнезема, добавка боксита не снижает практически основности шлака, но заметно понижает температуру его плавления (рис. 6.17). Если

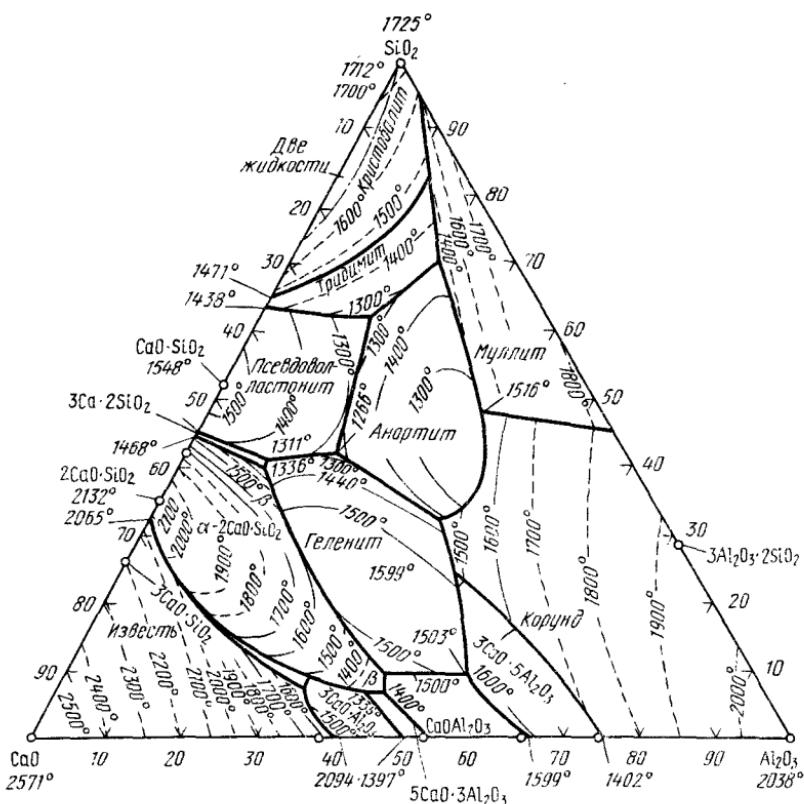


Рис. 6.17. Диаграмма фаз для системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (линии температур ограничивают области жидкостного состояния; кружками обозначены химические соединения; крестиками указывают на ряд твердых растворов); кристобалит SiO_2 ; тридинит SiO_2 ; корунд Al_2O_3 ; псевдоволластонит $\text{CaO}-\text{SiO}_2$; волластонит $\text{CaO}-\text{SiO}_2$; муллит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; анатропт $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; илинит $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

в цех поступает боксит с высоким содержанием кремнезема, то необходимо учитывать снижение основности шлака при его введении в ванну. Использование боксита с содержанием $>10\%$ SiO_2 нежелательно. В боксите всегда содержатся оксиды железа, а некоторые сорта боксита по количеству содержащихся в них оксидов железа сравнимы с бедными железными рудами, поэтому необходимо учитывать, что при введении боксита, помимо ускорения процесса шлакообразования, как правило, повышается активность оксидов железа в шлаке.

Плавиковый шпат используют в сталеплавильном производстве для ускорения процесса растворения извести в основном шлаке и повышения жидкотекучести шлака. Основная составляющая плавикового шпата (75—95 %) флюорит CaF_2 , остальное SiO_2 и другие примеси. Плавиковый шпат обычно содержит <5 % SiO_2 , поэтому его введение в шлак не сопровождается заметным снижением основности шлака. Плавиковый шпат в условиях СССР значительно дороже боксита, однако его применение оправдано в том случае, если требуется быстро и при помощи малых добавок добиться заметного улучшения шлакообразования. При взаимодействии с H_2O CaF_2 распадается по реакции: $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} + 2\text{HF}$, поэтому действие CaF_2 кратковременное.

Шамотный бой представляет собой отходы бывшего в употреблении и использованного шамотного кирпича. Их вводят в печь для быстрого снижения вязкости высокоосновного шлака. Шамотный кирпич состоит в основном из Al_2O_3 (~35 %) и SiO_2 (~60 %). Введение в ванну небольшого количества этого материала снижает температуру плавления высокоосновного шлака и повышает его жидкотекучесть, однако при этом снижается основность шлака, поэтому такие материалы, как шамотный бой, вводят лишь в крайнем случае. Достоинством этого флюса является низкая его стоимость (используют отходы).

Смеси и брикеты. Для ускорения процесса шлакообразования в некоторых случаях заранее приготавливают шлакообразующие смеси (например, смесь извести с плавиковым шпатом, с бокситом и т. п.); используют офлюсованные агломераты с высокой основностью; обжиг известняка производят, загружая в известково-обжиговые печи вместе с известью боксит, марганцевую руду и др. и получая, таким образом, легкоплавкий продукт совместного обжига; используют брикетированные порошки и пыль и т. п. Так, например, для последующего использования в конвертерной плавке в шихту печей для обжига известняка вводят железорудные материалы или шламы от пылеулавливающих установок (состоят в основном из оксидов железа). Получают продукт, содержащий 80—95 % CaO и до 10 % оксидов железа. Использование таких материалов (оффлюсованной или «ожелезненной» извести) облегчает протекание процесса шлакообразования.

§ 6. Окислители

Для ускорения процессов окисления углерода и других примесей в ванну вводят окислители в твердом (железная руда, агломерат, железорудные окатыши, прокатная окалина) или газообразном (сжатый воздух, кислород, смеси различного состава, включающие кислород, водяной пар, углекислый газ и т. п.) состояниях. Твердые окислители должны иметь высокое содержание оксидов железа и минимальное содержание кремнезема, так как увеличение содержания SiO_2 в руде вызывает снижение основности шлака

и требует увеличения расхода извести, при этом возрастает также общая масса шлака. Кроме того, куски твердых окислителей должны иметь возможно большую плотность. Пылеватые руды, легковесная окалина и подобные материалы частично уносятся отходящими газами, частично задерживаются в шлаке, поэтому эффективность их использования невелика. В качестве твердых окислителей используют также комбинированные материалы в виде оффлюсованного агломерата, брикетов из рудной мелочи и т. п. Основное требование, предъявляемое к газообразным окислителям, — их чистота. Кислород должен содержать минимальное количество азота. При содержании в кислороде $<0,5\% N$ (чистота $>99,5\%$) обеспечиваются необходимые предпосылки для получения чистой по содержанию азота стали. Присутствие нескольких процентов азота в кислороде не влияет на тепловой баланс процесса, однако стоимость кислорода, менее чистого по содержанию примесей, значительно ниже. Определению оптимальной чистоты кислорода предшествует исследовательская работа. Иногда признают рациональным начальную часть плавки проводить с использованием более дешевого, но менее чистого, кислорода, а заключительную — с использованием кислорода, содержащего минимальное количество азота. Кислород высокой чистоты (99,5 %) называют *техническим*, а менее чистый (но более дешевый) *технологическим*.

Основными недостатками, присущими процессам, при которых металл продувают газообразным кислородом, являются интенсивное испарение железа и его окисление в зоне высоких температур (в зоне контакта расплавленного металла с газообразным кислородом). Одним из способов уменьшения угаря металла и запыления атмосферы является снижение температуры в этой зоне, которое достигается различными приемами: введением в состав газов для продувки водяного пара, порошкообразной железной руды; разбавлением кислорода аргоном, углекислым газом, азотом. Положительные результаты получены также при замене газообразного кислорода жидким. При подаче в расплавленную металлическую ванну жидкого кислорода на его испарение и нагрев расходуется много тепла, соответственно понижается температура реакционной зоны. Советские ученые В. Л. Найдек и В. А. Перелома, предложившие этот метод, в промышленных условиях доказали, что при замене газообразного кислорода жидким содержание плавильной пыли в отходящих газах снижается в два-три раза, соответственно уменьшается угар и возрастает выход годной стали.

Однако жидкий кислород несколько дороже газообразного, оборудование для его транспортировки и подачи в ванну сложнее, поэтому в настоящее время в качестве основного окислителя используют газообразный кислород. Расход его очень велик. Так, расход кислорода для продувки металла в конвертере составляет $50-60 \text{ м}^3/\text{т стали}$. Можно подсчитать, что для удовле-

творения потребностей конвертерного цеха годовой производительностью 3 млн. т стали необходимо получать ежегодно ~ 180 млн. м³ кислорода. Соответственно необходимо планировать строительство кислородной станции с часовой производительностью 20—22 тыс. м³ кислорода. Для производства 22 тыс. м³ кислорода требуется 120 тыс. м³ воздуха, при этом получают 6 тыс. м³ газообразного азота, 1,1 тыс. м³ жидкого азота, 0,9 тыс. м³ аргона. Для современного производства азот и аргон также необходимы. Расход азота и аргона для продувки стали при вспечной обработке составляет 0,5—1,5 м³/т, расход аргона для защиты струи металла при разливке 0,5—0,6 м³/т. Таким образом, для работы конвертерного цеха годовой производительностью 3 млн. т, кроме кислорода, требуется ежегодно 3,5—4,0 млн. м³ аргона и 3,0—3,5 млн. м³ азота.

§ 7. Карбюризаторы

В практике сталеплавильного производства *карбюризаторы* или *карбонизаторы*, называемые также из углероживателями, используют для корректировки содержания углерода в металле по ходу плавки или при выпуске плавки, а также для снижения расхода чугуна (при его дефиците или дороговизне). Карбюризаторы вводят (вдувают) преимущественно в порошкообразном виде, но иногда в виде кусков или блоков.

В качестве карбюризаторов используют графит, антрацит, угольную пыль, пылевидные отходы установок сухого тушения кокса и другие углеродсодержащие материалы. Блоки обычно выполняют из графита. Из перечисленных материалов наиболее удобен для использования графит, но он наиболее дорогостоящий материал. Основным недостатком многих углеродсодержащих добавок является нестандартность показателей эффективности использования (различие показателей угаря и усвоения), что связано с колебаниями содержаний летучих составляющих, пористости, гранулометрического состава и других характеристик в различных партиях материала.

§ 8. Топливо

Сталеплавильное производство — один из значительных потребителей топливно-энергетических ресурсов. Удельный расход условного топлива на выплавку 1 т стали в среднем составляет ~ 82 кг, причем постепенно снижается по мере уменьшения доли марганцовского способа производства и увеличения доли конвертерного способа. Около $\frac{2}{3}$ общего баланса топливных ресурсов приходится на долю природного газа, около 30 % — на долю топочного мазута. Большую часть топлива потребляют марганцовские печи (~ 135 кг условного топлива на 1 т стали), топливо расходуется также на обжиг извести и др.

§ 9. Огнеупорные материалы

Огнеупорные материалы, используемые в сталеплавильном производстве, должны обладать высокой огнеупорностью, термостойкостью, устойчивостью против воздействия шлака и плавильной пыли, высокой механической прочностью при высоких температурах и т. п. Обычно огнеупорные материалы или изделия из них (кирпичи, блоки и т. п.) классифицируют по ряду признаков.

Огнеупорность. Показатель огнеупорности определяют стандартным методом: образец (обычно в виде усеченной трехгранной пирамидки) помещают в печь и подвергают нагреву; по мере нагрева он постепенно начинает деформироваться (без нагрузки, под действием собственной тяжести) и при определенной температуре (температура огнеупорности) вершина образца касается основания печи. В зависимости от температуры огнеупорности изделия называют **огнеупорными** ($1580\text{--}1770^{\circ}\text{C}$), **высокоогнеупорными** ($1770\text{--}2000^{\circ}\text{C}$), **высшей огнеупорности** ($>2000^{\circ}\text{C}$).

В реальных условиях эксплуатации огнеупор находится под воздействием определенных нагрузок, поэтому, помимо огнеупорности, при оценке материала всегда учитывают его способность противостоять нагрузкам при высоких температурах; стандартное испытание проводят при нагрузке $20 \text{ Н}/\text{см}^2$ (табл. 6.2).

В тех случаях, когда при эксплуатации данного огнеупора имеют место резкие колебания температуры (например, в сталеразливочных ковшах, камерах, куда попадает металл при обработке вакуумом и т. д.), большое внимание уделяют такому показателю, как термостойкость, т. е. способность материала выдерживать без разрушения резкие колебания температуры. При испытании на термостойкость образец нагревают до 850°C и охлаждают в воде, затем опять нагревают и охлаждают и т. д. Показатель термостойкости выражается числом водяных теплосмен и колеблется в очень широких пределах (например, термостойкость обычного магнезита всего 1—3, магнезитохромита — до 40, а высокоглиноземистых огнеупоров — более 150 теплосмен).

Таблица 6.2. Характеристика прочности огнеупорных материалов

Материал	$\sigma_{\text{сж}}^*$ $\text{kН}/\text{см}^2$	$t_{\text{н.д. при}}^*$ $20 \text{ Н}/\text{см}^2, ^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{ог.}}, ^{\circ}\text{C}$
Шамот	0,98—6,88	1350	1730
Динас	2,45—2,94	1630	1730
Магнезит	2,94—4,90	1500	2000
Хромомагнезит	2—5	1500—1630	2000
Периклазошпинелидный	4—8	>1550	2000

П р и м е ч а н и е. $\sigma_{\text{сж}}$ — предел прочности на сжатие; $t_{\text{н.д.}}$ — температура начала деформации при нагрузке; $t_{\text{ог.}}$ — температура огнеупорности.

Химико-минералогический состав. В качестве исходного сырья для изготовления огнеупоров обычно используют огнеупорные глины, каолины, магнезит, доломит, кварцит и др. Предварительно подготовленное сырье обжигают (кроме кварцитов), измельчают, добавляют связующий компонент, формуют и обжигают при 1300—1750 °С, а иногда и при более высокой температуре.

Безобжиговые огнеупоры формуют из смесей обожженного при высокой температуре огнеупорного порошка (магнезита, хромита, доломита) с неорганической или органической связкой без последующего обжига и затем прессуют под высоким давлением. Безобжиговые огнеупоры дешевле аналогичных обожженных, однако при использовании высокомощного прессового оборудования не уступают по стойкости обожженным.

Химический состав огнеупоров определяется составом исходного сырья. При изменении состава огнеупора изменяется его способность к взаимодействию со сталеплавильными шлаками. Огнеупоры, состоящие в основном из кремнезема (кислотный оксид), не должны контактировать с основными шлаками; соответственно недопустим контакт с кислым шлаком огнеупоров, состоящих из основных оксидов (MgO , CaO).

В случае контакта происходит энергичное ошлакование частиц футеровки и агрегат быстро выходит из строя.

В сталеплавильном производстве большое распространение получили алюмосиликатные огнеупоры, изготавливаемые из сырья, состоящего в основном из кремнезема и глинозема (рис. 6.18). Шамотные * и полукислые огнеупоры, изготавливаемые из огнеупорных глин, широко распространены, так как они отличаются достаточной прочностью, термостойкостью, недефицитны и дешевле других огнеупоров; однако их применение ограничено вследствие недостаточно высокой огнеупорности. Высокой термостойкостью и достаточно высокой огнеупорностью характеризуются высокоглиноземистые огнеупоры ($>45\% Al_2O_3$). Плотные высокоглиноземистые огнеупоры устойчивы против воздействия шлаков и широко используются для футеровки агрегатов для внепечной обработки металла.

Кремнеземистые огнеупорные материалы, изготавливаемые из кварцитов ** и состоящие в основном из кремнезема ($>93\% SiO_2$), в сталеплавильном производстве используют для изготовления сводов печей. До недавнего времени динасовый кирпич являлся основным материалом для изготовления сводов марганцевых печей. Однако большое количество плавильной пыли и высокие температуры, характерные для работы печей с интенсификацией процесса кислородом, вынудили почти повсеместно отказаться

* Обычно под словом шамот понимается обожженная огнеупорная глина Chamotte (франц.).

** Эти материалы называют динасовыми, что связано с названием скалистой местности «Creig—и—Dinas» в Великобритании.

от динаса (плавильная пыль, состоящая главным образом из оксидов железа, активно взаимодействовала с кислой футеровкой динасового свода, что приводило к быстрому выходу его из строя).

В СССР почти все мартеновские печи оборудованы сводами из основного магнезитохромитового кирпича. Магнезитохромитовые изделия, изготовленные из смеси магнезитового порошка (65—80 %) и молотого хромита (20—35 %), получили широкое распространение благодаря достаточно высоким температурам начала

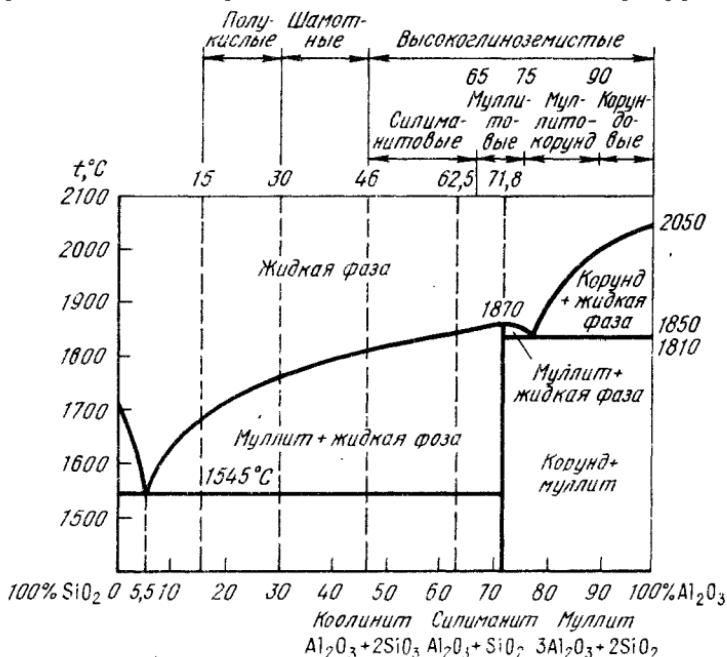


Рис. 6.18. Диаграмма состояния $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

деформации под нагрузкой ($>1600^\circ\text{C}$), термостойкости (>10 теплосмен), а также высокой стойкости против воздействия основных шлаков и плавильной пыли. В результате высокотемпературного обжига тонкоизмельченных чистых магнезита MgO и хромита Cr_2O_3 получают изделия с прямой связью образовавшихся при обжиге периклаза* и шпинелидов. Такие изделия, характеризующиеся высокой стойкостью, называют *периклазошпинелидными*. Материалы на основе MgO и Cr_2O_3 получили широкое распространение в сталеплавильном производстве для изготовления сводов мартеновских и двухванных печей, футеровки конвертеров и др. Для изготовления насадок регенераторов мартеновских печей в СССР нашел широкое распространение форстерит**, характер

* Периклаз — природный минерал (оксид магния MgO иногда с примесью FeO , MnO и др.).

** Форстерит (по имени немецкого ученого И. Форстера) — минерал состава $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$.

теризующийся малым взаимодействием с плавильной пылью (при $\leq 1400^{\circ}\text{C}$).

Чистый магнезит ($\leq 10\%$ примесей, остальное MgO) используют в виде порошка для изготовления и ремонта подиин марте-новских и двухванных печей, а также для изготовления магнезитовых кирпичей. Магнезитовые огнеупоры характеризуются высокой огнеупорностью и хорошей устойчивостью против основных шлаков, однако имеют низкую термостойкость. Из магнезита обычно изготавливают стенки рабочего пространства марленовских печей. В тех случаях, когда от магнезитовых огнеупоров требуются особо высокие свойства, магнезитовый порошок предварительно плавят в дуговых печах, получая плавленый периклаз, который после измельчения используют в качестве сырья для изготовления высокостойких огнеупорных материалов. В конвертерном производстве широкое распространение получили также доломитовые огнеупоры, изготавливаемые из обожженного до спекания дробленого доломита * со смоляной связкой. В зависимости от состава и технологии изготовления доломитовые материалы имеют огнеупорность 1800 — 2000°C и отличаются высокой стойкостью против воздействия жидких основных шлаков. Дробленый доломит широко используют также для проведения ежеплавочных ремонтов подиин марленовских и двухванных печей.

Достаточно широкое распространение получили огнеупоры, изготавливаемые из магнезированного порошка с добавлением хромистой руды. Изделия (кирпичи) прессуют под высоким давлением и подвергают температурному отжигу при 1600 — 1650°C . В СССР приняты следующие обозначения высокоогнеупорных магнезитохромитовых изделий: ПШСП — периклазошинелидные магнезитохромитовые плотные с тонкомолотой хромовой рудой в шихте; МХСП — магнезитохромитовые плотные с крупнозернистым хромитом в шихте; ПШСО — периклазошинелидные магнезитохромитовые обычные с тонкомолотой хромовой рудой в шихте; МХСО — магнезитохромитовые обычные с крупнозернистой хромовой рудой в шихте. Основной составляющей этих изделий является MgO в виде периклаза.

Сталеплавильное производство потребляет также некоторое количество относительно дорогих, но обладающих особыми свойствами огнеупорных материалов на основе ZrO_2 , карборунда (SiC), глинозема (корунда) **, карбидов циркония, нитрида бора и др. Их используют в тех случаях, когда требуется особая стойкость (например, при изготовлении сталеразливочных стаканов, труб для транспортировки жидкого металла, при обработке вакуумом и др.).

* Доломит (по имени французского геолога Д. Доломье) имеет состав $\text{CaMg} [\text{CO}_3]_2$.

** Корунд — минерал, природный безводный глинозем Al_2O_3 ; корундо-ые огнеупорные изделия содержат $>90\% \text{ Al}_2\text{O}_3$.

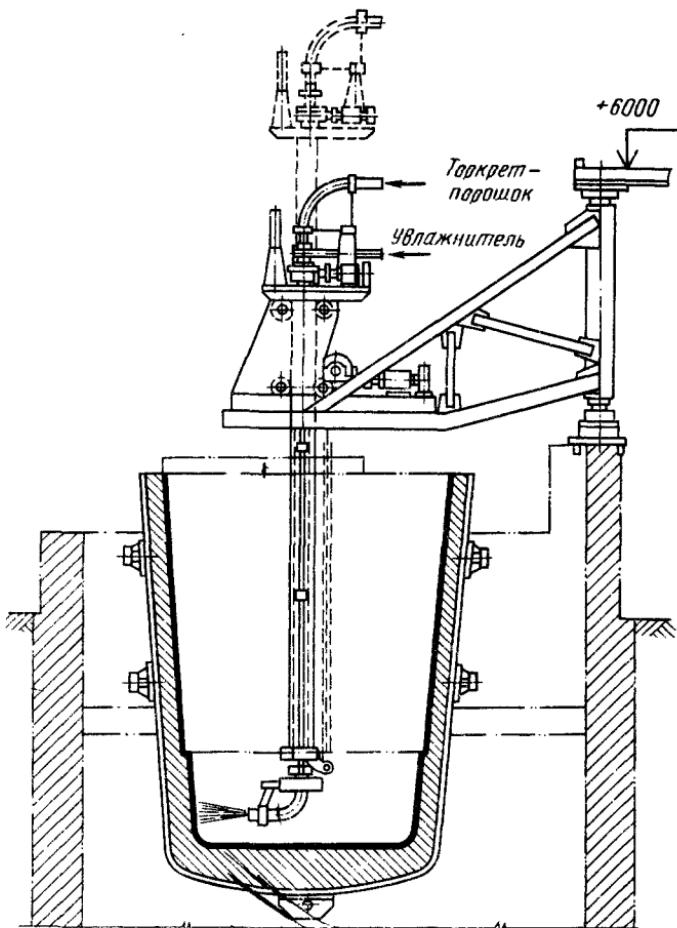


Рис. 6.19. Установка для торкретирования футеровки сталеразливочных ковшей завода «Запорожсталь»

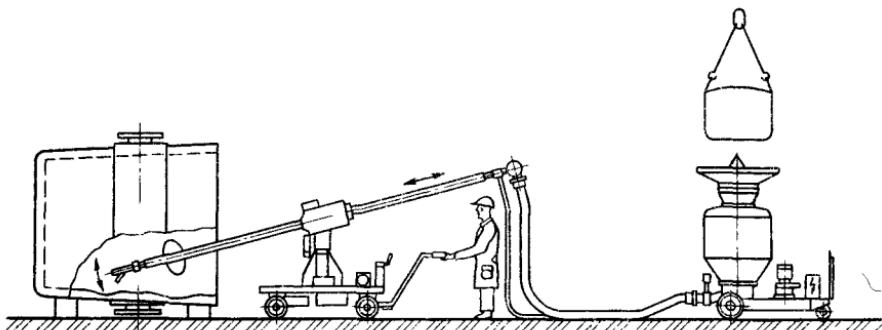


Рис. 6.20. Торкретирование ковшей небольшой вместимости

Расход огнеупоров. При выплавке и разливке стали требуются огромные количества огнеупорных материалов. Общий расход огнеупоров в сталеплавильном производстве в мире составляет ~ 20 млн. т в год. От стойкости огнеупорных материалов зависит не только их расход, но и производительность сталеплавильных агрегатов (частота ремонтов, их трудоемкость), а также качество металла. В частности, современные методы внепечной обработки металла (продувка инертным газом, обработка вакуумом и т. п.), связанные с интенсивным перемешиванием металла, требуют использования огнеупоров особо высокого качества (в противном случае перемешивание металла приводит к его загрязнению, а не очищению). Низкая пористость и высокая плотность огнеупорного материала, зависящие в значительной мере от технологии его изготовления, должны обеспечить в этих случаях почти полное отсутствие разрушения огнеупора и взаимодействия с перемешиваемым металлом и шлаком.

Снижения расхода огнеупорных материалов добиваются следующими способами: 1) повышением качества огнеупорных материалов; 2) тщательным хранением отходов огнеупоров, образующихся при периодических ремонтах и вторичном их использовании; 3) организацией процесса плавки с учетом условий эксплуатации огнеупорных материалов; 4) заменой полностью или части огнеупорной футеровки деталями с искусственным (например, водяным) охлаждением; 5) периодическим торкретированием рабочей поверхности огнеупоров (рис. 6.19; 6.20).

Существует несколько методов торкретирования (нанесения газовой струей покрытия) рабочих поверхностей сталеплавильных агрегатов: с увлажнением смеси, без увлажнения и т. п.

Глава 7

ПРОИЗВОДСТВО СТАЛИ В КОНВЕРТЕРАХ

§ 1. История развития

Конвертерный процесс возник в середине XIX в. Существовавшие в то время способы производства стали (пудлинговый и тигельный) не могли в достаточной мере удовлетворить потребности в металле, вызванные увеличением масштабов железнодорожного строительства, судостроения, машиностроения, развитием военной техники и т. п. В 1856 г. английский механик Генри Бессемер предложил новый способ передела чугуна в сталь.

Бессемеровский процесс. 12 февраля 1856 г. Г. Бессемер подал заявку на получение патента. В заявке говорилось о том, что, если в достаточных количествах вводить в металл атмосферный воздух или кислород, он вызывает интенсивное горение между частицами

жидкого металла и поддерживает температуру последнего или повышает ее до такой степени, что металл остается в жидком состоянии во время перехода его из состояния чугуна до состояния стали или ковкого железа без затраты горючего. К 1860 г. Бессемер закончил разработку конструкции агрегата, предназначенногодля продувки чугуна, предложив вращающийся вокруг горизонтальной оси аппарат (названный им конвертером) *, состоящий из металлического

кожуха, футерованного изнутри. С тех пор прошло более 100 лет, однако конструкция конвертера не изменилась. Изменились лишь способы изготовления кожуха, его форма и размеры, состав и методы изготовления огнеупорной футеровки, соотношения высоты и диаметра конвертера. Предложенный Бессемером метод получил название бессемеровского процесса, а предложенный им агрегат — бессемеровского конвертера. Бессемеровский конвертер (рис. 7.1) состоит из корпуса, горловины и днища. Конвертер футеруют динасовым кирпичом или огнеупорной массой, состоящей из кварца в смеси с огнеупорной глиной. Примерный состав огнеупорной футеровки: 90 % SiO_2 ; 8,5 % Al_2O_3 ; 1 % ($\text{CaO} + \text{MgO}$). Днище конвертера футеруют тем же материалом. В днище вставляют ряд фурм (обычно

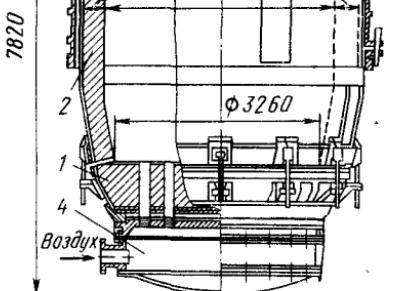


Рис. 7.1. Бессемеровский конвертер вместимостью 35 т:
1 — днище; 2 — корпус; 3 — шлем;
4 — воздушная коробка

фурмы изготавливают из шамота), в каждой фурме имеется несколько каналов (сопел) для подачи воздуха. К днищу снизу примыкает воздушная коробка, в которую из воздуховки по соединительному проводу поступает сжатый воздух.

Опыт показал, что объем конвертера должен быть примерно в десять раз больше объема, занимаемого ванной металла и шлака, в этом случае при кипении металла брызги не вылетают из полости конвертера. Следовательно, общий объем конвертера $V_k = (8 \div 12) V_m$, где V_m — объем жидкого металла.

Отношение объема конвертера к его садке колеблется в пределах 1—1,6 m^3/t . Диаметр цилиндрической части конвертера обычно принимают в соответствии с соотношением: $D = (0,57 \div 0,67) \sqrt{M}$, а высоту H — согласно соотношению $H/D = 1,75 \div$

* Converter, англ. — преобразователь.

$\div 2,0$ (M — масса садки, т; H — расстояние по перпендикуляру от центра горловины до днища).

Глубина ванны залитого жидкого чугуна в спокойном состоянии обычно составляет 350—450 мм. При такой глубине ванны достаточно иметь давление в воздушной коробке 200—250 кПа. При меньшем давлении металл может залить формы, при большем давлении возможны выбросы металла. Площадь сечения сопл составляет 0,15—0,25 м²/т садки, число сопл — до 300. Размещение сопл в днище должно быть таким, чтобы при наклонном положении конвертера все количество металла и шлака вмещалось в агрегате, не заливая сопл.

После окончания заливки чугуна подают дутье и конвертер устанавливают в вертикальное положение. Начинается процесс окисления примесей чугуна. Обычно бессемеровская плавка делится на два периода. В *первый период* (шлакообразования) интенсивно окисляются примеси, имеющие наибольшее химическое сродство к кислороду: кремний, марганец и в какой-то мере железо. При этом образуется шлак, состоящий из SiO₂, MnO, FeO. Вследствие относительно низких температур первого периода углерод почти не окисляется. Поскольку общая масса жидкого металла в результате окисления кремния, марганца и железа уменьшается, содержание углерода в ванне может немного увеличиться.

При окислении марганца, железа и особенно кремния температура ванны резко возрастает (до 1600—1650 °С) и начинается *второй период* (кипения или пламени), во время которого окисляется углерод. Начало второго периода может быть достаточно точно зафиксировано визуально: как только начинает окисляться углерод, из ванны начинает выделяться большое количество образующегося монооксида углерода CO, который, взаимодействуя с кислородом воздуха, окисляется до CO₂, по реакции 2CO + O₂ = 2CO₂ и над горловиной конвертера появляется яркое белое пламя.

При высокой температуре металла и шлака процесс окисления углерода протекает очень интенсивно, углерод окисляется не только кислородом дутья, но частично и кислородом, содержащимся в оксидах железа шлака. Содержание оксидов железа в шлаке при интенсивном обезуглероживании понижается (рис. 7.2). При интенсивном окислении из шлака может восстанавливаться не только железо, но и марганец. Поскольку шлак бессемеровской плавки состоит практически из SiO₂, MnO и FeO, восстановление из шлака железа и марганца вызывает увеличение содержания SiO₂ в шлаке. Продолжительность операции продувки составляет 10—12 мин. В момент уменьшения содержания углерода до 0,10—0,20 % интенсивность его окисления заметно снижается, выделение и догорание CO прекращается и при 0,1 % С в металле пламя падает. Падение языка пламени свидетельствует об окончании второго периода плавки. Если в этот момент про-

дувку не прекратить, то начнется третий период (дыма). Поскольку почти все составляющие чугуна (Si, Mn, C) к концу второго периода окислились и осталось только железо, то при продолжении продувки выгорают остатки углерода и марганца и интенсивно окисляется железо; при этом выделяется бурый дым, который состоит из оксидов железа, уносимых отходящими газами.

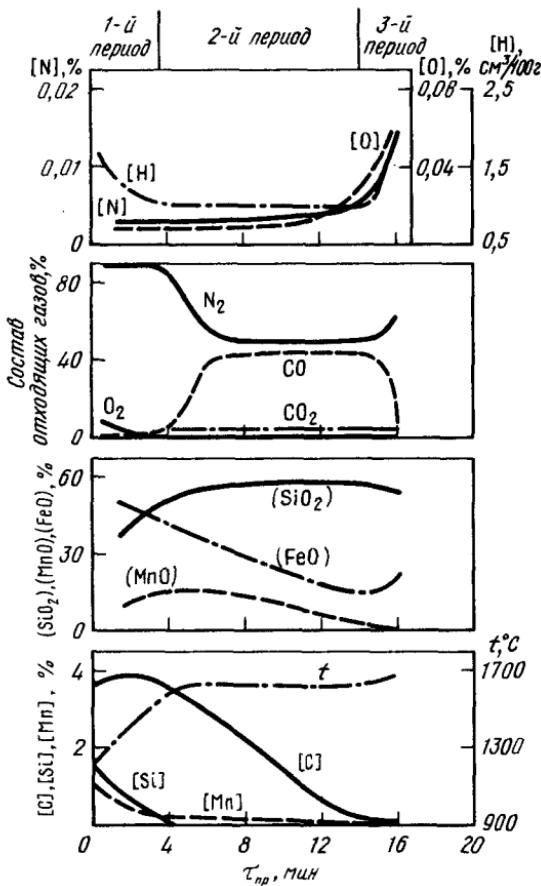


Рис. 7.2. Изменение состава металла, шлака и отходящих газов при продувке чугуна в бессемеровском конвертере

конвертера). Основное количество тепла, необходимое для плавки, поступает в бессемеровском процессе от окисления кремния. Большое значение имеет также степень нагрева жидкого чугуна. По содержанию кремния бессемеровские чугуны делят на три группы: 1) нормальные ($1,0\text{--}1,5\%$ Si); 2) химически холодные ($<1\%$ Si); 3) химически горячие ($>1,5\%$ Si). По степени нагрева различают чугуны: 1) нормальные ($1250\text{--}1350\text{ }^{\circ}\text{C}$); 2) физически холодные ($<1250\text{ }^{\circ}\text{C}$); 3) физически горячие ($>1350\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Состав отходящих газов по ходу плавки изменяется: в первый период они состоят в основном из азота (кислород воздуха окисляет железо и его примеси и находится в ванне в виде SiO_2 , MnO , FeO); во второй период газы состоят из азота, CO и CO_2 , а в третий период — в основном из азота (кислород расходуется на окисление железа). Наблюдения за ходом бессемеровского процесса показали, что характер протекания основных периодов плавки и даже последовательность выгорания примесей зависят от состава продуваемого чугуна и его температуры, а также от организации работы (чем чаще плавки следуют одна за другой, тем лучше сохраняется тепло, аккумулированное футеровкой

Регулируя отношение таких факторов, как химический состав и температура чугуна, добиваются получения требуемого теплового баланса. Примером может служить так называемое *русское бессемерование*, при котором недостаток химического тепла при использовании малокремнистого чугуна компенсировался избытком физического тепла (дополнительным подогревом этого чугуна в отражательной печи или перегревом чугуна в вагранке). При нормальном тепловом балансе тепла экзотермических реакций окисления примесей достаточно для подогрева металла до необходимой температуры ($\sim 1600^{\circ}\text{C}$) и компенсации потерь тепла на подогрев кладки и в окружающую среду.

Таким образом, бессемеровский процесс протекает без расхода топлива и без подачи тепла извне, что является достоинством бессемеровского процесса. Основным недостатком является то, что тепла экзотермических реакций окисления примесей достаточно только на нагрев заливаемого чугуна, избытка тепла для переплава металлического лома нет; кроме того, для нормального проведения операции требуется использование чугуна строго определенного состава и температуры. Поскольку футеровка конвертера кислая и шлак соответственно тоже кислый (основная составляющая SiO_2), удалять серу и фосфор при бессемеровском процессе невозможно, поэтому бессемеровский чугун должен содержать минимальное количество серы ($\leqslant 0,06\%$) и фосфора ($\leqslant 0,07\%$). Высокие требования к составу шихты также являются существенным недостатком бессемеровского процесса.

Томасовский процесс. Поиски методов получения в конвертерах стали с низким содержанием фосфора и серы привели к созданию конвертера с основной футеровкой. Автором этого метода принято считать английского металлурга С. Томаса, который в 1878 г. осуществил переплав чугуна в конвертере, футерованном обожженным доломитом. Для получения высокоосновного шлака в конвертер загружали известь. Опыт показал, что при наличии основного шлака в конвертере можно переработать высокофосфористый чугун, что имело особое значение для стран Западной Европы, учитывая большие запасы фосфористых железных руд в Эльзасе и Лотарингии. Способ переработки высокофосфористых чугунов путем продувки воздухом в конвертерах с основной футеровкой в большинстве стран получил название томасовского (в Англии способ назывался основным бессемеровским процессом), а конвертер с основной футеровкой — томасовским конвертером.

Конструкция томасовского конвертера аналогична конструкции бессемеровского, отличие заключается лишь в несколько больших размерах в результате некоторого увеличения высоты конвертера (отношение высоты к диаметру $H/D = 2 \div 2,8$). Увеличение объема конвертера связано с увеличением количества шлака (в связи с необходимостью загружать известь).

Толщина футеровки конвертера составляет 500—700 мм. Материалом футеровки служит намертво обожженный доломит с добавкой 6—12 % каменноугольной смолы. Чистый доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) содержит 30,45 % CaO; 21,75 % MgO; 47,8 % CO_2 . Присутствие в сырье доломите некоторого (<4 %) количества таких примесей, как Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , считается желательным, так как при этом улучшается спекаемость зерен огнеупора.

В томасовском процессе в отличие от бессемеровского в конвертер сначала заваливают известь (расход извести определяется

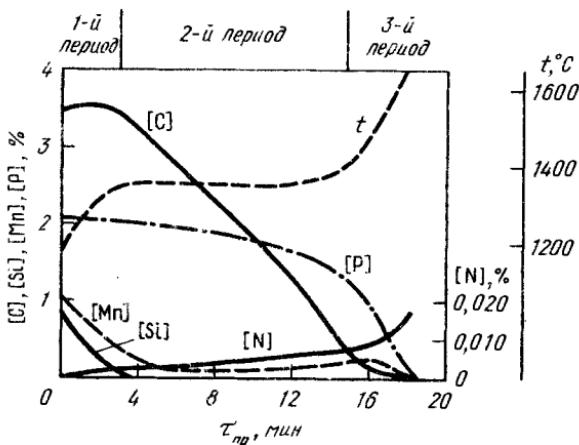


Рис. 7.3. Изменение состава металла при продувке чугуна в томасовском конвертере

из расчета ошлакования образующихся при продувке SiO_2 и P_2O_5 и составляет обычно 9—12 % от массы чугуна), а затем заливают чугун, конвертер поворачивается в вертикальное положение и начинают продувку. Так же как и бессемеровские, томасовские конвертеры могут быть двух типов: эксцентричные с асимметричной горловиной и концентрические с симметричной горловиной. Преимущества конвертера с асимметричной горловиной: удобнее сливать шлак и меньше потери металла при сливе шлака, меньше потери металла с выбросами, проще осуществлять отвод конвертерных газов. Однако конвертер концентрической формы обеспечивает более высокую производительность цеха, так как позволяет проводить необходимые операции (загрузку материалов, заливку чугуна, выпуск металла, скачивание шлака) не с одной, а с двух сторон.

Обычный томасовский процесс делится на три периода (рис. 7.3). В первый период (начала шлакообразования) происходит окисление кремния и марганца. В результате протекания экзотермических реакций окисления температура ванны повышается, однако не так значительно, как в бессемеровском процессе, так как томасовский чугун содержит меньшее количество кремния

Таблица 7.1. Тепловые балансы бессемеровского и томасовского процесса (% от итога)

Статья	Процесс		Статья	Процесс	
	бессемеровский	томасовский		бессемеровский	томасовский
<i>Приход тепла</i>			<i>Расход тепла</i>		
Тепло жидкого чугуна	47—49	42—44	Нагрев:		
Окисление:			стали	60—62	52—54
углерода	28—30	18—20	шлака	5—6	18—20
кремния и марганца	17—20	7—9	Тепло, уносимое		
железа	1—2	2—3	отходящими газами	28—30	22—24
фосфора	—	13—18	Разложение влаги		
Шлакообразование	1—2	7—9	дутья	1—1,5	1—1,5
			Потери тепла	4—4,4	3—4
	100	100		100	100

П р и м е ч а н и е. Общий расход тепла (равен приходу тепла) на 1 т чугуна для бессемеровского процесса составляет ~ 2200 МДж, для томасовского ~ 2500 МДж.

(0,2—0,6 %). Чем больше содержание кремния в чугуне, тем больше требуется извести для ошлакования образующегося SiO_2 . Для ограничения процессов восстановления кремния из кремнезема железной руды плавку в доменной печи ведут при более низких температурах, чем при выплавке бессемеровского чугуна. Обычная температура томасовского чугуна ~ 1200 °С, т. е. примерно на 100 °С ниже температуры бессемеровского чугуна. Хорошую жидкотекучесть такого физически холодного чугуна обеспечивает повышенное содержание в нем фосфора.

По мере нагрева металла начинается второй период окисления углерода (кипения). Перемешивание ванны ускоряет процесс шлакообразования, в ванне образуется активный железисто-известковый шлак, обеспечивающий наступление третьего периода — дефосфорации. Чем раньше сформируется шлак, тем раньше начнется окисление фосфора. При окислении и ошлаковании фосфора выделяется большое количество тепла и температура возрастает до 1600 °С. Если в бессемеровском процессе основным источником тепла является кремний, то в томасовском таким источником тепла является фосфор (табл. 7.1). Для обеспечения нормальной работы томасовский чугун должен содержать достаточно большое количество фосфора (1,6—2,0 %). Томасовский процесс имеет такие же недостатки, что и бессемеровский: жесткие требования к составу чугуна, невозможность переработки значительных количеств металлического лома, невысокое качество получаемого металла. В бессемеровском конвертере невозможно уда-

лять серу и фосфор; в томасовском конвертере часть серы в процессе плавки удаляется, однако «холодный ход» плавки при выплавке томасовского чугуна приводит к получению чугуна, содержащего повышенное количество серы (до 0,08 %), довести содержание серы до низких пределов в процессе плавки не удается. Для улучшения условий удаления серы стремятся иметь определенное количество марганца в томасовском чугуне (до 1,3 %). Вследствие высокого содержания P_2O_5 в шлаке томасовского конвертера трудно получить в металле очень низкие концентрации фосфора (для этого необходимо сканивать шлак). Высокофосфористый томасовский шлак является ценным удобрением.

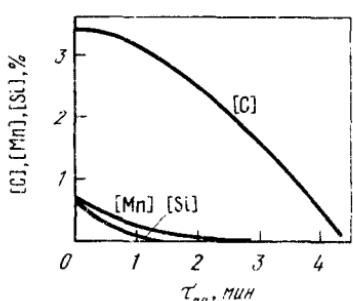


Рис. 7.4. Изменение состава металла при продувке чугуна снизу кислородом в опытном конвертере КМК

практику ряда германских заводов вошло некоторое обогащение кислородом дутья томасовских конвертеров. В 1934 г. в СССР инж. Н. И. Мозговой провел серию опытов по продувке чугуна в ковше технически чистым кислородом. Однако только в конце 40-х — начале 50-х годов XX в. интенсивные разработки методов получения в больших масштабах дешевого кислорода дали возможность начать исследование технологии конвертерной плавки при замене воздуха кислородом. В 1945 г. на Кузнецком металлургическом комбинате (КМК) под руководством акад. И. П. Бардина и проф. В. В. Кондакова был построен специальный конвертер, на котором была проведена серия опытов по обогащению дутья кислородом. Масса садки конвертера составляла 1,6—1,7 т. Расплавлявшийся в вагранке чугун имел следующий состав: 3,5 % С; 0,45—0,75 % Si; 0,7—0,9 % Мп. Продувку чистым кислородом проводили через выполненные из оgneупорных материалов фурмы снизу, через днище. Диаграмма одной из плавок приведена на рис. 7.4. В результате эксперимента было установлено: 1) скорость процесса в 2,5—3,5 раза выше, чем при продувке воздухом; 2) можно работать на химически холодных чугунах; 3) получающаяся сталь имеет хорошее качество; 4) содержание азота в металле составляет 0,001—0,002 % (в обычной бессемеровской 0,012—0,015 %, в марленовской 0,004—0,006 %); 5) обычные фурмы

И для бессемеровского, и особенно для томасовского металлов характерно повышенное содержание азота, который переходит в металл из продуваемого через ванну воздуха.

Основные недостатки бессемеровского и томасовского процессов могут быть ликвидированы при обогащении дутья кислородом, т. е. уменьшении содержания азота, балластного в тепловом отношении и вредного в отношении влияния на качество металла.

Продувка чугуна кислородом.

Перед второй мировой войной в

кислородом дутья томасовских конвертеров. В 1934 г. в СССР инж. Н. И. Мозговой провел серию опытов по продувке чугуна в ковше технически чистым кислородом. Однако только в конце 40-х — начале 50-х годов XX в. интенсивные разработки методов получения в больших масштабах дешевого кислорода дали возможность начать исследование технологии конвертерной плавки при замене воздуха кислородом. В 1945 г. на Кузнецком металлургическом комбинате (КМК) под руководством акад. И. П. Бардина и проф. В. В. Кондакова был построен специальный конвертер, на котором была проведена серия опытов по обогащению дутья кислородом. Масса садки конвертера составляла 1,6—1,7 т. Расплавлявшийся в вагранке чугун имел следующий состав: 3,5 % С; 0,45—0,75 % Si; 0,7—0,9 % Мп. Продувку чистым кислородом проводили через выполненные из оgneупорных материалов фурмы снизу, через днище. Диаграмма одной из плавок приведена на рис. 7.4. В результате эксперимента было установлено: 1) скорость процесса в 2,5—3,5 раза выше, чем при продувке воздухом; 2) можно работать на химически холодных чугунах; 3) получающаяся сталь имеет хорошее качество; 4) содержание азота в металле составляет 0,001—0,002 % (в обычной бессемеровской 0,012—0,015 %, в марленовской 0,004—0,006 %); 5) обычные фурмы

выдерживают всего одну плавку. Низкая стойкость обычных фурм при продувке снизу не позволила использовать этот метод в промышленных масштабах. Широкое распространение конвертерное производство с использованием для продувки металла кислородом получило лишь после разработки процесса продувки сверху, через водоохлаждаемую фурму. Идея продувки металла в конвертере кислородом сверху была предусмотрена еще в одном из патентов Бессемера. Однако практически эта идея была реализована в 1952 г. в конвертерном цехе австрийской компании VÖEST в г. Линце и в 1953 г. в г. Донавице (Австрия). Новый процесс получил несколько названий: 1) LD-процесс (от нем. Linz Dusenverfahren — фурменный процесс в Линце); 2) BOP-процесс (англ. Basic Oxygen Process — основной кислородный процесс); 3) кислородно-конвертерный процесс. Опыт показал, что тепловой баланс кислородно-конвертерного процесса позволяет перерабатывать в конвертере металлический лом в количестве 20—25 % от массы садки.

Последующие годы характеризовались появлением ряда новидностей кислородно-конвертерного процесса.

В 1954—1956 гг. на Новотульском металлургическом заводе были проведены опыты по продувке чугуна в конвертере снизу через фурмы, в которых по центральной трубке подавали кислород, а по окружающей трубке концентрической щели диоксид углерода CO_2 (10—30 % от расхода кислорода). В СССР в 1957—1958 гг. В. Г. Федорович, И. И. Кобеза и С. Ф. Карп опробовали в лабораторных условиях разработанный ими метод плавки, при котором донные воздушные фурмы конвертера были заменены кислородными с газовой защитой.

В 1967—1968 гг. в ФРГ на одном из заводов компании «Eisenwerk—Gesellschaft Maximilians hütte» («Maxhütte») метод продувки чугуна в конвертере снизу струями кислорода, окруженными для защиты кольцевыми струями углеводородов, был успешно опробован в заводских условиях. Новый метод продувки высокофосфористого чугуна через днище конвертера при помощи фурм, в которых струя кислорода окружена «охладителем» — природным газом (метаном, пропаном, бутаном и т. д.), получил широкое распространение. Вместе с кислородом в ванну вдувают тонкоизмельченную известь. Процесс получил название процесс ОВМ («Oxygen Bottom Maxhütte» — кислород, днище, Максхютте). Во Франции возникла модификация процесса с донной продувкой, в которой в качестве «защиты» и охладителя струи кислорода используется жидкое топливо. Процесс получил название LWS (по первым буквам наименования разрабатывающих данный метод фирм: «Loire—Creusot», «Wendel—Sidelor», «Srgipsc»).

В г. Острава, ЧССР, на Витковицком металлургическом комбинате успешно используют процесс, названный авторами Oxyvit (Oxygen + Vitkovice), при котором чугун продувают снизу кисло-

родом и порошкообразной известью в защитной рубашке из углеводородов.

В 1971 г. лицензия на метод работы с продувкой снизу была приобретена компанией «United States Steel Corp.» (США) и на экспериментальном конвертере компании была проведена серия опытных плавок по продувке снизу не фосфористого, а обычного (так называемого мартеновского) чугуна с остановкой продувки на заданном содержании углерода. Для предотвращения затекания металла в формы при окончании продувки кислородом имеется подвод нейтрального газа (азота, аргона). Разработанный процесс был назван Q — BOP *. Авторы названия показывали, что новый процесс отличается от обычного процесса с продувкой кислородом сверху более спокойным ходом плавки, более высокой скоростью рафинирования и позволяет получить металл более высокого качества.

В отличие от способа продувки кислородом сверху перечисленные выше способы получили общее название конвертерных процессов с донным дутьем (донной продувкой). В случае, когда кислород и другие газы подаются и сверху и снизу, процесс называют комбинированным (с комбинированным дутьем).

В настоящее время процесс передела чугуна в сталь в конвертерах является основным способом получения стали. Помимо использования конвертеров для передела в сталь чугуна, агрегаты конвертерного типа применяют также для производства легированной и высоколегированной стали путем продувки газовыми смесями различного состава кислород + аргон, кислород + азот и др. полупродукта, предварительно полученного в дуговой электропечи или кислородном конвертере. В настоящее время производство стали в мире составляет около 720 млн. т. Из этого количества более половины выплавляют в конвертерах.

§ 2. Кислородно-конвертерный процесс с верхней продувкой

Конструкция конвертера. В кислородном конвертере шихту (лом и жидкий чугун) подвергают продувке кислородом через форму, которую вводят сверху по оси конвертера. Управление процессом плавки производят в основном изменением положения формы и давления кислорода.

Вместимость конвертеров изменяется в широких пределах. В СССР эксплуатируют конвертеры вместимостью 50, 130, 160, 250 и 300—350 т. Современные конвертеры (рис. 7.5) состоят из цилиндрической средней части, концентрической горловины (в виде усеченного конуса) и сферического днища. Отношение внутреннего объема конвертера к массе металла (удельный объем

* Дополнительный к обозначению BOP индекс Q от первой буквы слов quiet, англ. (спокойно, спокойный), quick (быстро, быстрый) и quality (качество, качественный).

конвертера) принимается близким к 1 м³/т. Отношение высоты к диаметру $H/D = 1,2 \div 1,5$. Глубина ванны 1,6—1,9 м. Удельная площадь поверхности ванны 0,12—0,18 м²/т.

Корпус конвертера обычно глуходонный, сварной конструкции. Днища могут быть не только глухие, но и отъемные (приставные или вставные). Конвертеры с отъемными днищами легче ремонтировать, так как при отъеме днища футеровка охлаждается быстрее. Кроме того, футеровку отъемного днища можно заменить отдельно от корпуса. Однако в случае применения отъемных днищ имеется опасность проникновения металла в местах соединения днища с корпусом, поэтому особое внимание необходимо уделять устройствам для крепления днищ. Чем больше конвертер, тем труднее добиться совершенно плотного прилегания днища к корпусу, поэтому отъемные днища делают только на конвертерах малой и средней вместимости.

В СССР в настоящее время проектируют глуходонные конвертеры. Цельносварной или клепаный корпус конвертера помещают в опорное кольцо и крепят в нем. Узлы крепления и опорное кольцо закрыты от попаданий металла и шлака защитным кожухом, приваренным к корпусу. Крепление корпуса конвертера к опорному кольцу осуществляют при помощи системы шарнирных подвесок и упоров, исключающих раскачивание конвертера при продувке металла кислородом и под воздействием колебаний жидкого металла. В системе крепления должна быть учтена неодинаковая степень колебаний температуры корпуса и опорного кольца и обеспечена независимость их температурных деформаций. Привод конвертера представляет собой систему, состоящую из нескольких электродвигателей и механизма поворота (обычно один большой тихоходный и несколько быстроходных редукторов). При разработке конструкции конвертера учитывается основное требование, предъявляемое к сосудам с жидким металлом: обеспечение их устойчивости при любых углах наклона, т. е. возврат в исходное положение при неполадках в работе двигателей. Для этого необходимо, чтобы опрокидывающий момент при повороте конвертера на любой угол был положительным. Одновременно желательно, чтобы максимальный опрокидывающий момент был

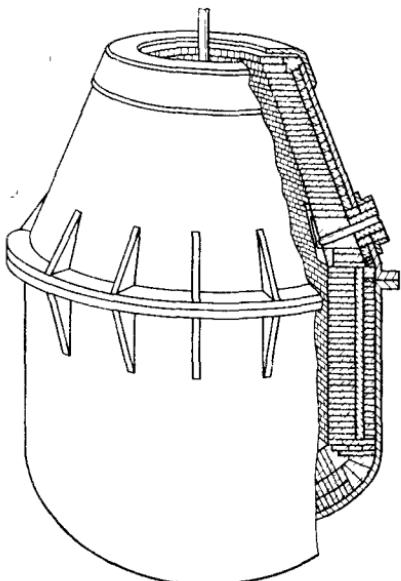


Рис. 7.5. Общий вид кислородного конвертера

по возможности небольшим для того, чтобы мощность двигателей поворотного привода могла быть минимальной. При расчетах опрокидывающих моментов учитывают возможную степень разгара футеровки конвертера.

На рис. 7.6 показана компоновка современного типового конвертера с цельносварным корпусом. Рабочий объем конвертера 270 м^3 , удельный объем $0,9 \text{ м}^3/\text{т}$, глубина ванны жидкого металла $1,9 \text{ м}$, площадь ванны $34,2 \text{ м}^2$. Поворот конвертера осуществляется при помощи 12 электродвигателей. Масса конвертера с комплек-

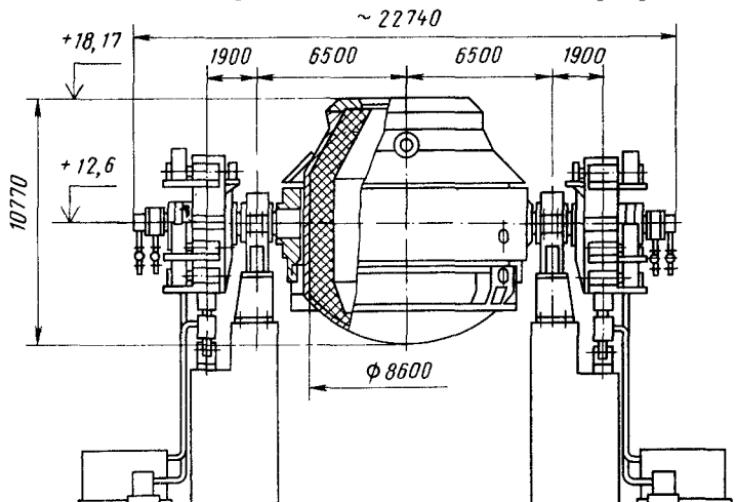


Рис. 7.6. Современный 300—350-т конвертер для продувки сверху

тующим оборудованием 1200 т. Корпус конвертера имеет жесткую съемную горловину и приварную летку со сменным обрамляющим фланцем.

Футеровка конвертера. Футеровка кислородных конвертеров служит в тяжелых условиях. В наиболее тяжелых условиях находится футеровка в цилиндрической части конвертера и особенно в районе так называемого шлакового пояса, т. е. в той части конвертера, где имеет место контакт футеровки со шлако-металлической эмульсией, образующейся в зоне воздействия кислородной струи на поверхность ванны. Стойкость футеровки обычно измеряется числом плавок от одного капитального ремонта до другого. При работе без систематического торкретирования поверхности стойкость футеровки составляет до 1000 плавок, в случае систематического торкретирования поверхности стойкость футеровки возрастает в несколько раз. Расход оgneупоров в хорошо работающих конвертерных цехах составляет $< 3 \text{ кг/т}$. При организации торкретирования общий расход оgneупорных материалов (с учетом расхода торкрет-массы) несколько возрастает. Целесообразность торкретирования устанавливают с учетом стоимости

торкрет-массы, огнеупорного кирпича, затрат на ремонты, производительности (с учетом остановок конвертера для торкретирования) и т. д.

Для футеровки конвертера наибольшее распространение в настоящее время получили относительно дешевые и достаточно стойкие смолодоломитовые и смолодоломитомагнезитовые огнеупоры. Добавляемая при производстве огнеупоров смола (7—8 %) образует (во время последующего обжига) углеродистую связку, которая в свою очередь обеспечивает затвердевание огнеупорных изделий при низких температурах, благодаря чему они получают высокую прочность. Кроме того, связка выполняет роль защитного покрова на зернах доломита и магнезита и повышает устойчивость огнеупора к гидратации. Коксовый скелет, остающийся после обжига огнеупора, определяет в известной мере физико-химические и эксплуатационные свойства безобжиговых огнеупоров. Футеровка из обжиговых огнеупоров перед вводом конвертера в эксплуатацию подвергается коксующему разогреву до 1100—1200 °С. Для каждого состава огнеупорного материала устанавливается оптимальный режим нагрева и обжига, чтобы исключить растрескивание. Вопрос о выборе огнеупорного материала решают с учетом предполагаемых технико-экономических показателей. Обычно футеровку выполняют из кирпичей, однако на ряде предприятий предпочитают использовать крупные блоки из огнеупоров. Можно изготавливать также и набивную футеровку. Футеровка (рис. 7.7) состоит обычно из нескольких слоев:

1. Арматурного, прилегающего к кожуху конвертера и служащего для предохранения кожуха от перегрева и прогара. Этот слой выполняют из магнезитохромитового или обожженного доломитового огнеупорного материала.

2. Рабочего, непосредственно соприкасающегося с металлом, шлаком и газами. Этот слой выполняют из периклазошпинелидного или смолодоломитового кирпича.

3. Промежуточного, расположенного между арматурным (редко сменяемым) и рабочим (сменяемым после каждой кампании). Промежуточный слой выполняют обычно из смолодоломитовой массы.

Днище конвертера также изготавливают из нескольких слоев: нижний слой — шамотный кирпич, затем несколько слоев магнезитового, затем смолодоломитовый кирпич.

Для футеровки горловины, работающей в очень тяжелых условиях, применяют высокостойкие смолодоломитовые или магнезитохромитовые огнеупоры.

На каждом предприятии выработана своя система футеровки конвертера с учетом имеющихся высокоогнеупорных материалов и их стойкости. То же относится и к определению рациональной толщины футеровки. В зависимости от условий процесса плавки (глубины и площади поверхности ванны, состава чугуна, высоты подъема и конструкции формы, давления кислорода и др.) в каж-

дом конкретном случае на опытных кампаниях определяют характер разгара футеровки конвертера и с учетом полученных данных при очередном ремонте те части футеровки, которые изнашиваются быстрее, делают утолщенными. В тех случаях, когда

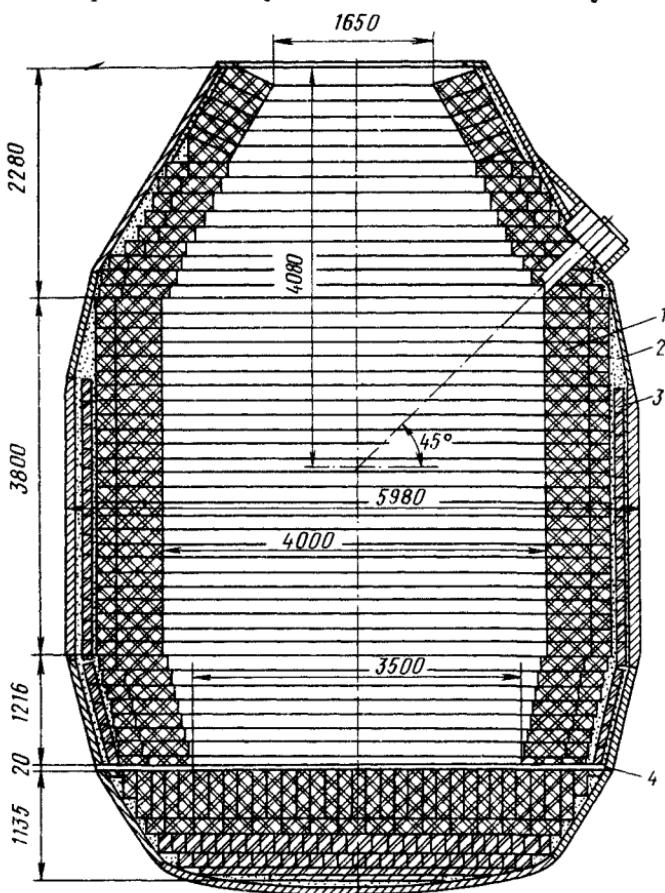


Рис. 7.7. Футеровка типового 150-т конвертера:
1 — рабочий слой; 2 — промежуточный слой; 3 — арматурный (постоянный) слой; 4 — стык днища с корпусом (набивка из смоломагнетовой массы)

футеровку регулярно ремонтируют методом торкретирования, первоначальная толщина футеровки может быть уменьшена. Принято считать, что минимальная толщина футеровки в конце кампании конвертера (перед остановкой на ремонт) должна составлять 100 мм.

Стойкость футеровки зависит от целого ряда факторов:

1. Организации загрузки твердой шихты (воздействия ударов при загрузке тяжеловесного лома).

2. Температурного режима плавки (при перегреве металла и высокой температуре отходящих газов процесс разрушения футеровки заметно ускоряется, в шлаке возрастает содержание MgO).

3. Шлакового режима (износ увеличивается при повышении количества шлака, его жидкоподвижности при повышении окисленности шлака из-за образования легкоплавких ферритов кальция и магния и при возрастании в шлаке содержания кремнезема из-за образования легкоплавких силикатов кальция и магния).

4. Колебаний температуры в промежутках между плавками.

5. Образования настылей на горловине конвертера (при их обрушении обрушивается и приварившийся к ним слой футеровки). При использовании огнеупоров на смоляной связке важную роль в процессе износа играют прослойки графита или так называемые коксовые пленки, образовавшиеся при обжиге таких огнеупоров. Эти пленки плохо смачиваются шлаком и препятствуют миграции и взаимодействию компонентов шлака с огнеупором.

Лучшие показатели стойкости получают при использовании для изготовления огнеупоров смолы, при сжигании которой образуется больший коксовый остаток. Обычно при работе конвертера характер газовой атмосферы в нем восстановительный (в газах много CO), однако при остановках в полость конвертера заходит воздух и имеет место процесс $C_{tb} + O_2 \text{ (возд)} \rightarrow CO_2 \text{ (г)}$, поэтому при длительных остановках желательно создавать в полости конвертера восстановительную атмосферу. Процесс окисления коксовых пленок может иметь место и при взаимодействии с оксидами железа шлака. Интенсивность износа футеровки по ходу плавки изменяется: она максимальная в начальный период продувки (известь еще не успела раствориться и в шлаке много SiO_2 и FeO) и конечный период (высокая температура и повышенная окисленность шлака). Все мероприятия, связанные с уменьшением продолжительности этих двух периодов, приводят к повышению стойкости футеровки. Например, при повышении интенсивности продувки имеет место более энергичное перемешивание металла, а также шлака, при этом возрастает эрозионный износ огнеупоров; однако одновременно ускоряется процесс шлакообразования и уменьшается продолжительность плавки. В целом стойкость футеровки увеличивается. Возрастает стойкость и при использовании извести лучшего качества (быстрее формируется основной шлак), при вдувании (с этой же целью) извести в порошкообразном виде, при снижении содержания кремния в чугуне и т. п.

Процессы в зоне действия струи. Физико-химические процессы в реакционной зоне конвертера достаточно сложны, поскольку одновременно действует множество факторов. Этим объясняются трудности получения экспериментального материала. В СССР наибольшее распространение получили представления о процессах, развитые школой В. И. Баптизманского. Согласно пред-

ставлениям В. И. Баптизманского реакционная зона может быть условно поделена на первичную и вторичную. В первичной реакционной зоне основным процессом является усвоение вдуваемого кислорода, протекающее на границе раздела окислительный газ — металл. Внедрение газовой струи в жидкость вызывает эжекцию металла в газовый поток и дробление газового потока на отдельные объемы. Степень эжекции металла возрастает при возрастании динамического напора газового потока (в месте встречи с ванной). При этом имеют место следующие явления:

1. Эжектированные металл и шлак, попадая в газовый поток, дробятся на капли различных размеров. Это дробление В. И. Баптизманский назвал физическим. При этом максимальный размер стабильной капли $d_{k(\max)}$ определяется из условий: $\rho_r w_g^2 d_{k(\max)} / \sigma_{jk} < We_{kp}$, где ρ_r , w_g — плотность и скорость газа; σ_{jk} — поверхностное натяжение дробимой жидкости; We_{kp} — критическое значение критерия Вебера (близко к значению 2,6).

2. Нестабильные капли, попадая в газовый поток, разрушаются под его воздействием в результате «сдириания» с их поверхности слоев жидкости.

3. Капли превращаются в пленку, надуваемую и лопающуюся под действием газового потока («парусный» эффект).

4. Капли металла подвергаются химическому дроблению, которое состоит в том, что при взаимодействии с окислительным газом в капле металла растворяется кислород, взаимодействующий с содержащимся в ней углеродом. Выделение образовавшегося CO может носить взрывной характер и приводить к разрыву капли на более мелкие. Согласно расчету в результате физического дробления образуются капли размером 10—50 мкм. Размеры капель при химическом дроблении металла в пять-десять раз меньше, чем при физическом. Если принять эти представления, становится ясным, что основная часть вдуваемого в ванну кислорода усваивается в процессе взаимодействия каплями металла. При малом динамическом напоре дробления на капли не происходит и вдуваемый газ взаимодействует не с каплями, а с основной массой металла. В этом случае с металлом взаимодействуют или более крупные, чем капли, пузыри (5—10 мм), или струя кислорода, растекающаяся по поверхности металла. Во всех случаях взаимодействие кислорода с жидким металлом происходит на границе раздела фаз.

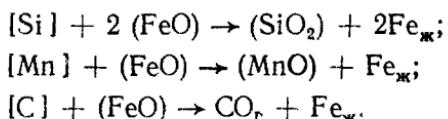
Массоперенос кислорода в газовой фазе к границе раздела $i_O = \beta_O (c_O - c_{O,(\text{равн})})$, где β_O — коэффициент массопереноса; c_O и $c_{O,(\text{равн})}$ — концентрации кислорода в объеме газа и равновесная с металлом на границе раздела. Массоперенос элементов в металле $i_i = \beta_i (c_i - c_{i,(\text{равн})})$, где β_i — коэффициент массопереноса i -го элемента; c_i и $c_{i,(\text{равн})}$ — концентрация элемента в объеме металла и равновесная с газовой фазой. Величина β_i в реальных условиях процесса определяется конвективной диффузией и зависит от интенсивности перемешивания.

Исследования показали, что массоперенос кислорода к границе раздела практически в течение всего взаимодействия пре-восходит массоперенос элементов i_{Σ} , т. е. $i_O > i_{\Sigma}$. Важнейшими причинами этого являются, по мнению В. И. Балтизманского, большие скорости движения окислителя в газовой фазе и малые размеры образующихся в реакционной зоне капель, в которых практически мгновенно подавляется или прекращается конвективная диффузия. Происходит как бы сжигание поверхностных слоев металла, окисление носит не избирательный, а тотальный характер, а так как основной составляющей металла является железо, то продукты сжигания содержат преимущественно его оксиды. Получены экспериментальные данные, показывающие, что в шлаковой фазе первичной реакционной зоны содержание оксидов железа достигает 90—98 %.

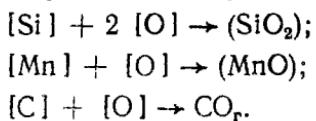
При наличии на границе раздела газ — металл пленки оксидов передача кислорода металла через эту пленку происходит по схеме: 1) на границе с газом $2(\text{FeO}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow (\text{Fe}_2\text{O}_3)$; 2) массоперенос Fe_2O_3 через пленку оксидов; 3) на границе с металлом $(\text{Fe}_2\text{O}_3) + \text{Fe}_{\text{ж}} \rightarrow 3(\text{FeO})$; 4) растворение кислорода в металле $(\text{FeO}) \rightarrow \text{Fe}_{\text{ж}} + [\text{O}]$.

В зависимости от условий подачи кислорода и перемешивания ванны может наступить момент, когда скорость окисления будет лимитировать не массоперенос кислорода в газовой фазе, а массоперенос через пленку оксидов.

Образовавшаяся в первичной реакционной зоне пленка оксидов, состоящая в основном из оксидов железа, вступает в контакт с металлом ванны. Зону этого контакта В. И. Балтизманский назвал вторичной реакционной зоной. В этой зоне протекают реакции:



Происходит также растворение кислорода в металле $(\text{FeO}) \rightarrow \rightarrow \text{Fe}_{\text{ж}} + [\text{O}]$. Растворенный кислород в результате перемешивания переносится на некоторое расстояние от поверхности растворения, где протекают реакции:



В соответствии с результатами исследований, проведенных в последние годы, основная часть примесей ванны окисляется в пределах реакционной зоны. Большая роль при этом принадлежит процессу окисления углерода. Выделение в зоне реакций CO способствует перемешиванию ванны и в значительной степени интенсифицирует процесс массопереноса.

Из сказанного следует, что при подаче кислорода для продувки сверху в отдельных частях объема металла в конвертере могут существовать слабо перемешиваемые зоны и состав ванны неравномерен.

Конструкция фирм для подачи кислорода и режим дутья. Комплекс устройств для подачи кислорода сверху, включающий фурму, а также резервную фурму и механизмы для подъема и перемещения, представляет собой сложное сооружение. Так, масса фурмы (с охлаждающей водой и рукавами) современного большегрузного конвертера составляет $\sim 1,5$ т. Оборудование для подъема и перемещения фурмы размещают на специальных площадках над конвертерами. Кислородные фурмы должны обеспечить подачу кислорода с необходимой интенсивностью, необходимую форму и организацию струи и иметь достаточно высокую стойкость при простоте конструкции. Интенсивность подачи кислорода обычно составляет $5\text{--}8 \text{ м}^3/(\text{мин}\cdot\text{т})$, т. е. в 350-т конвертер за 1 мин подают до 2800 м^3 кислорода давлением 1—1,5 МПа. Фурмы могут быть односопловыми (для конвертеров малой вместимости) и многосопловыми. Для конвертеров большой вместимости используют фурмы с 4—6 соплами. Оси сопл располагают под углом 15—20° к оси фурмы. Конусность сопла 8—10°. При определении размеров сопл, их числа и формы приходится учитывать ряд моментов:

1. В отдельные периоды плавки необходимо обеспечить возможно большее заглубление кислородной струи в ванну металла (для организации процесса окисления углерода и улучшения перемешивания ванны).

2. В другие периоды плавки необходимо, наоборот, обеспечить воздействие струи не на глубинные зоны ванны, а на ее поверхность с тем, чтобы ускорить процесс растворения в шлаке извести и добиться образования жидкого подвижного шлака с необходимой основностью.

3. Для предохранения от быстрого разрушения футеровки воздействие струй кислорода на поверхность ванны не должно сопровождаться разбрызгиванием металла и шлака (т. е. необходимо обеспечить так называемую мягкую продувку).

4. Конструкция фурмы должна быть возможно более проста в изготовлении и надежна в эксплуатации.

Из перечисленного следует, что требования к конструкции фурмы разнообразны. Опыты использования одновременно двух фурм или попаременного использования двух фурм различной конструкции с заменой одной фурмы по ходу плавки другой показали, что такой метод работы чрезмерно осложняет организацию ведения плавки. Определенный эффект может быть получен при работе с двухъярусной фурмой (второй ярус сопл предназначен для подачи кислорода для дожигания выделяющегося из ванны оксида углерода). Однако и этот способ распространения

не получил вследствие трудности изготовления и эксплуатации таких форм.

Теоретический расчет взаимодействия струи кислорода (окислителя) с ванной возможен. Например, в аэродинамике известен сравнительно простой способ расчета истечения струи газа в газовую среду и удара этой струи о неупругую жидкость. Однако такая аналогия справедлива лишь для первого момента начала продувки. Как только началась продувка, струя холодного кислорода выходящая из сопла, взаимодействует с поднимающимися от поверхности ванны струями горячих отходящих газов, состав которых, температура и запыленность колеблются в широких пределах. Некоторая часть кислорода взаимодействует с отходящими газами, окисляя частицы плавильной пыли иmonoоксид углерода: $O_2 + 2CO = 2CO_2$; при этом изменяются температура струи и ее состав. Поверхность ванны в момент продувки изменяет характер. Помимо волн от механического воздействия струй и перемешивания металла, на поверхности ванны образуется шлаковый покров, толщина которого непрерывно изменяется; среда, о которую ударяется струя, становится неупругой (рис. 7.8). Начинающийся процесс окисления углерода вызывает обильное газовыделение, масса выделяющихся пузырей CO поднимает уровень ванны; при неподвижном положении формы это приводит к тому, что продувка продолжается с погружением формы в ванну (в режиме заглубленной струи). Таким образом, по ходу продувки изменяются температурные условия; принципиальный характер продувки (свободная струя, заглубленная струя); среда, на которую воздействует струя (упругая, неупругая); состав струи (кроме кислорода, в состав струи в различных соотношениях входят CO, CO_2), количество газов, выделяющихся из ванны в направлении, противоположном направлению струи кислорода (в момент обезуглероживания при протекании реакции $O_2 + 2C = 2CO$ на 1 m^3 холодного кислорода выделяется 2 m^3 CO, а с учетом расширения при нагреве 12—15 m^3 горячих газов на 1 m^3 холодного кислорода) и т. д. Таким образом, теоретические исследования взаимодействия струи кислорода с ванной и расчеты конструкции формы связаны со значительными трудностями. Задача решается путем моделирования в лабораторных условиях, экспе-

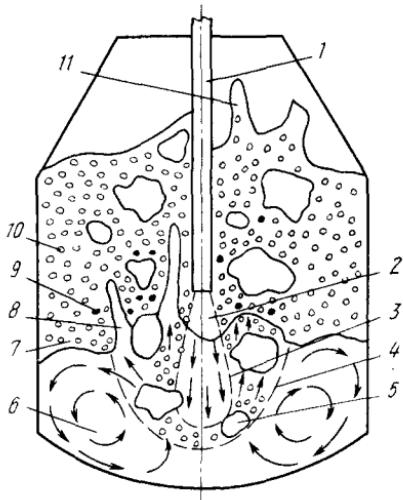


Рис. 7.8. Схема состояния конвертерной ванны при подаче кислорода сверху

рирование

риментальной проверки различных вариантов фирм в производственных условиях и составления эмпирических уравнений для расчета. В. И. Баптизманский и В. Б. Охотский на основе многочисленных исследований предложили следующую схему строения конвертерной ванны при подаче кислорода сверху (см. рис. 7.8). При продувке сверху (см. рис. 7.8) кислородные струи 2, истекающие через сопла формы 1, внедряются в ванну 6, формируя первичную реакционную зону с границами нисходящего струйного участка 3. Скорость потоков в первичной реакционной зоне уменьшается от оси к периферии и от места встречи струи с ванной вниз по оси зоны. Ориентировочно она составляет 10^1 — 10^2 м/с, а вектор динамического напора направлен вниз по потоку (здесь и далее направление вектора показано стрелками). В пределах границ вторичной реакционной зоны 4 выделяются продукты реакции оксидов железа с элементами, растворенными в металле, в частности газовые объемы (пузыри) 5, состоящие из продуктов окисления углерода. Каждый пузырь, всплывая на поверхность, выталкивает перед собой жидкий металл, а другие его порции занимают освобождающееся место, двигаясь в тылу газовых объемов. Это создает потоки металла в реакционной зоне, движущиеся со скоростью 10 м/с (здесь вектор скорости направлен вверх в соответствии с движением газовых объемов). Если размеры периферийной части ванны не слишком велики, то в каждом вертикальном сечении, проходящем через ось формы 1, образуется один замкнутый цикл потоков. Если размеры периферийной части ванны значительны, то могут образоваться два цикла потоков, один из которых будет находиться ближе к реакционной зоне, второй — к стенке конвертера. Скорость движения потоков в периферийных участках конвертерной ванны оценивается только косвенными методами. Получаемые результаты отличаются даже по порядку величины (наиболее вероятное значение скорости 1 м/с).

Газовые объемы разрушаются на поверхности металлической ванны, где образуются всплески 8. Вспененный шлак 7 уменьшает высоту всплесков металла, и они могут не выходить за пределы шлакового слоя. Тогда вынос металла из конвертера потоком отходящих газов минимален. Разрушаясь в шлаковой фазе, всплески дробятся на капли 9, размер которых составляет 10^{-4} — 10^{-2} м и более. Капли под действием собственной массы оседают в шлаке, причем чем меньше их масса, тем большее длительность оседания. В процессе оседания капли могут коагулировать друг с другом или сливаться с новыми всплесками. Их содержание в шлаке повышается с ростом скорости окисления углерода, оно максимально при основности шлака 1,5—1,7, так как вязкость шлака увеличивается вследствие появления в нем группировок $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (двухкальциевого силиката).

В различные периоды продувки металлические капли, называемые корольками, составляют 15—100 % от массы шлака.

Шлаковая фаза со взвешенными корольками образует шлако-металлическую эмульсию. Кроме того, в области реакционной зоны, в которой движение и перемешивание конденсированных фаз наиболее интенсивны, шлак вовлекается в металл, образуя металло-шлаковую эмульсию. Струя окислителя, верхняя часть которой значительную долю продувки находится в шлаке, затягивает последний в металл, действуя как струйный насос. По экспериментальным данным, доля шлака в эмульсии в центральной части ванны растет снизу вверх. После прекращения продувки относительно крупные капли шлака всплывают, большая доля корольков оседает из шлака в ванну, но часть из них остается во взвешенном состоянии. Оседание происходит тем полнее, чем меньше вязкость шлака. Остающиеся в шлаке корольки составляют 1—10 % от массы шлака. Потери металла в виде корольков при промежуточном скачивании шлака из конвертера в ходе продувки достигают 1 %, а с конечным шлаком 0,5 % от металлической садки.

Поверхность контакта со шлаком взвешенных в нем корольков в процессе продувки значительна, так как их много и они имеют небольшие размеры. На этой поверхности возможна реакция взаимодействия углерода растворенного в металле королька с оксидами железа шлака: $[C] + (FeO) \rightarrow CO_g + Fe$. Моноксид углерода в этом случае выделяется в виде пузырей размером 0,01—1 см. Пузыри 10, число которых соответствует числу корольков, возникшая в слое шлака и задерживаясь в нем вместе с газовыми объемами, поступающими из реакционной зоны, вызывают вспенивание шлака. Продолжительность пребывания пузырей в шлаке определяется их размерами, вязкостью и поверхностными свойствами шлака. Особенно интенсивно вспениваются шлаки с основностью, равной ~2.

Газовые объемы 5, проходя из реакционной зоны, также вызывают увеличение высоты слоя вспененного шлака. При неблагоприятном стечении обстоятельств слой вспененного шлака в 30—50 раз превышает толщину невспененного шлака, а его уровень достигает 3—6 м от поверхности спокойной ванны (в зависимости от садки конвертера). При этом вспененная шлако-металлическая эмульсия подходит к горловине конвертера. В результате разрушения на вспененном шлаке газовых объемов образуются всплески шлако-металлической эмульсии 11. Если уровень шлако-металлической эмульсии располагается достаточно близко к горловине конвертера, то отдельные всплески через горловину выбрасываются за пределы агрегата. Иногда эмульсия переливается через горловину. Это явление, называемое выбросами шлака, сопровождается потерями металла в виде корольков, приводит к застанию брони конвертера и усложняет работу обслуживающего персонала.

Увеличение объема вспущенной конвертерной ванны ΔV пропорционально скорости окисления углерода v_C и продолжитель-

ности пребывания объемов газа в ванне τ : $\Delta V = v_c \tau$. Чем интенсивнее продувка ванны и в меньшей степени рассредоточено дутье, тем значительнее ее всучивание и вероятнее выбросы.

Возникновение выбросов и их интенсивность зависят от ряда причин. Довольно часты выбросы при переокислении шлака. Если содержание оксидов железа повысились в результате холодного начала процесса (низкая температура чугуна или значительное количество легковесного лома в шихте), выбросы возникают при переходе к интенсивному окислению углерода. Если окисленность шлака в какой-то период продувки возросла вследствие смягчения дутьевого режима при подъеме фурмы или добавок в конвертер железной руды, то выбросы возможны в начале периода интенсивного расхода оксидов железа на окисление углерода в металле ванны и корольков шлако-металлической эмульсии. Для исключения выбросов необходимо обеспечить снижение интенсивности всепенивания шлака, уровня ванны и его колебаний, т. е. уменьшить окисленность шлака, скорость окисления углерода, рассредоточить дутье. Особенности протекания реакции обезуглероживания учитывают при разработке новых технологических приемов управления процессом. К их числу относятся разработанные в СССР методы организации *пульсирующей* продувки и продувки с *циклическим расходом кислорода* и другие. Большое значение для рациональной организации процесса имеет правильное определение удельного объема конвертера и числа сопл в фурмах. Увеличение числа сопл позволяет интенсифицировать продувку без ухудшения показателей процесса, однако пока не удалось создать фурмы с числом сопл более шести, так как при большем числе сопл ухудшаются условия их охлаждения и стойкости фурмы.

Определенное влияние на технологию и условия ведения плавки оказывает и такой фактор, как постепенный (по ходу кампании) износ футеровки, сопровождаемый увеличением объема рабочего пространства и заметным (в 1,5—1,6 раза) увеличением площади ванны с одновременным уменьшением ее глубины. Все это изменяет условия массопередачи и шлакообразования, а также ход плавки в целом.

Увеличение в ходе продувки содержания CaO в шлаке вызывает повышение температуры его плавления. От начала к середине продувки с ростом скорости окисления углерода уменьшается содержание оксидов железа в шлаке (в результате восстановления). Поскольку марганец окисляется в начальный период продувки, то по мере увеличения количества шлака в последнем снижается также и содержание оксидов марганца. Известно, что оксиды железа и марганца разжижают шлак, заметно снижая температуру его плавления. В результате одновременного действия перечисленных факторов температура плавления конвертерного шлака повышается по ходу продувки с 1200 (в начале) до 1600 °C (в конце) и при неблагоприятных обстоятельствах

может превысить его фактическую температуру, что приведет к выпаданию из раствора наиболее тугоплавких составляющих, в первую очередь двухкальциевого силиката. Наличие в шлаковом расплаве твердой фазы вызывает уменьшение его текучести. Если описываемые явления продолжают развиваться, то степень гетерогенности шлака увеличивается и он «свертывается». Свертывание сопровождается не только сгущением шлака, но и потерей способности пениться, его оседанием, так как процессы массопереноса в вязком шлаке замедляются. Свертывание усиливается при вводе в конвертер шихтовых материалов и охлаждении шлаковой фазы.

Свернувшийся шлак зачастую представляет собой полутвердую или твердую массу, которая отбрасывается с поверхности реакционной зоны к стенкам агрегата потоками выделяющегося газа. При этом теряется важная защитная функция шлака, препятствующая развитию всплесков и выносу металла в пространство над ванной и из конвертера. Если внутренняя высота конвертера недостаточно велика, это приводит к вылету всплесков через горловину на кожух конвертера, значительным потерям металла и необходимости последующей очистки кожуха от всплесков. Но даже если всплески останутся в конвертере, то капли металла, образующиеся при их разрушении в полости агрегата, могут быть подхвачены газовым потоком и вынесены из конвертера через горловину. Этот процесс протекает менее заметно, чем крупные всплески металла, но вызывает значительные осложнения. Потери металла с выносом при нормальном состоянии вспененного шлака практически сводятся к нулю, но, если шлак свернувшийся, они достигают $\sim 0,2\%$ садки за каждую минуту продувки.

В период продувки со свернувшимся шлаком вредные примеси (серы и фосфор) практически не переходят из металла в шлак, так как все процессы массопереноса в шлаке подавляются.

Таким образом, устранение свертывания шлака и снижение потерь металла с выносом являются серьезными технологическими задачами, которые приходится решать в процессе продувки. Свертыванию эффективно препятствуют добавки плавикового шпата, значительно разжижающего шлак. Шлак разжижают, повышая содержание в нем оксидов железа смягчением дутьевого режима, главным образом в результате кратковременного увеличения высоты фурмы над уровнем ванны.

На рис. 7.9 показана головка четырехсопловой фурмы. В процессе работы фурма непрерывно охлаждается водой. В наиболее тяжелых условиях работает наконечник (головка) фурмы. Наконечник обычно изготавливают из меди (меди — наиболее доступный конструкционный материал с высокой теплопроводностью, теплопроводность меди почти в восемь раз выше, чем у стали) и предусматривают возможность его замены.

По конструктивному оформлению фурмы бывают двух типов: 1) с центральным подводом кислорода; 2) с центральным подводом воды для охлаждения. Фурмы второго типа обеспечивают лучшую организацию охлаждения головки, а также высокую интенсивность продувки ванны, однако в конвертерном производстве наибольшее распространение получили фурмы с центральным подводом кислорода, так как их легче устанавливать и ремонтировать.

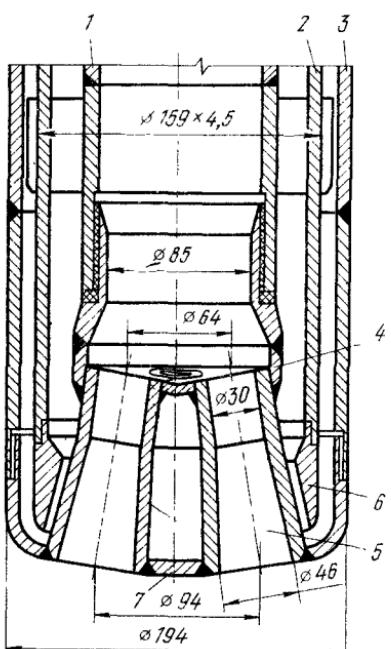


Рис. 7.9 Головка четырехсполовой фурмы:
1—3 — стальные трубы; 4 — сопловой коллектор; 5 — сопло; 6 — распределитель воды; 7 — торец головки фурмы

механизма, расположенного в

Тепловой баланс конвертерной плавки. Состав шихты конвертерной плавки определяется требованиями технологии и тепловым балансом. Основные составляющие приходной части теплового баланса следующие:

1. Физическое тепло чугуна. Физическое тепло 1 кг чугуна $Q_{чуг}$ определяют как сумму энталпии твердого чугуна, нагреваемого до температуры плавления $0,74t_{пл}$ [где 0,74 — теплоемкость твердого чугуна, кДж/(кг·К)], теплоты плавления (около 217 кДж/кг) и энталпии жидкого чугуна при данной конкретной температуре нагрева: $t_{факт} = 0,87 (t_{факт} - t_{пл})$, где 0,87 — теплоемкость жидкого чугуна, кДж/(кг·К). Таким образом:

$$Q_{чуг} = 0,74t_{пл} + 217 + 0,87 (t_{факт} - t_{пл}) \text{ кДж/кг.}$$

Температура плавления чугуна зависит от его состава и в среднем принимается равной 1175 °С; любое мероприятие, направленное на повышение температуры чугуна $t_{\text{факт}}$, заметно увеличивает приход тепла.

2. Тепло окисления примесей. Основную долю тепла по этой статье прихода составляет тепло реакций окисления углерода, кремния, марганца и железа; любое мероприятие, направленное на организацию дожигания в полости конвертера CO до CO₂, также заметно увеличивает приход тепла. Определенное количество тепла поступает в результате окисления железа, однако по мере окисления железа уменьшается выход металла и соответственно ухудшаются показатели теплового баланса, рассчитанные не на 1 кг шихты, а на 1 кг жидкой стали.

Кроме этих двух основных составляющих приходной части теплового баланса, при точных расчетах учитывают тепло процессов шлакообразования (образования силикатов кальция и магния, алюминатов кальция и т. д.), а также физическое тепло попавшего в конвертер миксерного шлака. В тех случаях, когда шлакообразующие добавки или заливаемый в конвертер металлический лом предварительно подогревают, это тепло также учитывают. Основные статьи расхода тепла в конвертерной операции следующие:

1. Тепло нагрева стали. Физическое тепло 1 кг стали $Q_{\text{ст}}$ определяют как сумму энталпии твердой стали, нагретой до температуры плавления 0,7 $t_{\text{пл}}$ [где 0,7 — теплоемкость твердой стали, кДж/(кг·К)], теплоты плавления 260 кДж/кг и энталпии жидкой стали, нагретой в процессе плавки до определенной температуры 0,84 ($t_{\text{факт}} - t_{\text{пл}}$). Таким образом:

$$Q_{\text{ст}} = 0,7t_{\text{пл}} + 260 + 0,84(t_{\text{факт}} - t_{\text{пл}}) \text{ кДж/кг.}$$

Температура плавления и теплоемкость зависят от состава стали. Обычно для расчетов температуру плавления стали принимают равной 1500 °С. Из приведенных данных следует, что получение высоких значений температуры нагрева металла $t_{\text{факт}}$ связано с заметным увеличением расхода тепла.

2. Тепло нагрева шлака. Физическое тепло 1 кг шлака определяют как сумму энталпии шлака $C_{\text{ш}}t_{\text{ш}}$ и теплоты его плавления $Q_{\text{пл.ш}}$ [где $C_{\text{ш}}$ — удельная теплоемкость шлака при данной температуре, кДж/(кг·К); $t_{\text{ш}}$ — температура]. Значения удельной теплоемкости шлака и теплоты его плавления для шлаков различного состава существенно различаются. В расчетах часто принимают $t_{\text{ш}} = 1650^{\circ}\text{C}$; $C_{\text{ш}} = 1,21 \text{ кДж/(кг·K)}$; $Q_{\text{пл.ш}} = 210 \text{ кДж/кг}$.

3. Физическое тепло отходящих газов. Тепло отходящих газов определяют из произведения теплоемкости газа на температуру (т. е. энталпии газа). Теплоемкости таких составляющих газов, как CO, CO₂, H₂O, N₂, существенно различаются, поэтому для точных расчетов необходимо возможно более точно знать

состав газов. Чем большая доля СО догорает в полости конвертера до CO_2 , тем больше приход тепла, однако при этом возрастает температура газов и соответственно увеличивается расход тепла на нагрев отходящих газов.

4. Потери тепла через футеровку конвертера, через горловину, на нагрев воды, охлаждающей формы и т. п. Эти потери зависят от степени разгара футеровки, организации ведения плавки, продолжительности остановок продувки для отбора проб, конструкции формы и т. д. и составляют обычно 3—5 % от общего прихода тепла.

Кроме перечисленных основных потерь, для точных расчетов необходимо учитывать тепло: 1) расходуемое на разложение оксидов железа, вносимых с шихтой, и карбонатов, содержащихся в небольшом количестве в извести; 2) затраченное на нагрев и испарение влаги шихты; 3) содержащееся в каплях металла и шлака, вылетающих из конвертера (выбросах), и т. п. Если принять, что шихта состоит только из жидкого чугуна, то, произведя соответствующие расчеты, можно убедиться, что приход тепла существенно превышает расход. Во избежание перегрева стали (при перегреве быстро разрушается футеровка, металл насыщается газами и т. п.) в ванну вводят охладители. В качестве охладителей используют металлический лом, железную руду, а также (в редких случаях) водяной пар. Расчет количества лома, которое целесообразно загрузить в конвертер для исключения перегрева ванны, производят, используя приведенную выше формулу для расчета количества тепла на нагрев стали. Ориентировочно можно принять, что на расплавление и нагрев до 1600 °C 1 кг лома расходуют $\sim 1,4$ МДж тепла. Количество лома, которое можно загрузить в конвертер без опасения переохлаждения металла, зависит от прихода тепла и организации работы (чем чаще одна плавка следует за другой и чем меньше продолжительность остановок конвертера, тем меньше потери тепла) и обычно составляет 20—30 % от общей массы металлошахты.

Распределение основных статей теплового баланса показано в табл. 7.2. Стоимость металлического лома ниже стоимости чугуна, поэтому чем выше процент лома в шихте конвертерной плавки, тем ниже себестоимость 1 т стали.

Увеличение доли лома в шихте возможно или в результате увеличения приходных статей, или уменьшения расходных. Практическое применение нашли следующие приемы: 1) повышение температуры заливаемого в конвертер жидкого чугуна (главным образом, в результате снижения потерь тепла на пути от доменного цеха к конвертеру); 2) предварительный подогрев лома в конвертере при помощи газо-кислородных (или мазуто-кислородных) горелок; 3) введение в шихту добавок, при окислении которых выделяется большое количество тепла (уголь, кокс, карбид кальция и т. п.); 4) снижение потерь тепла в результате улучшения организации производства, уменьшения продолжи-

Таблица 7.2. Тепловой баланс кислородно-конвертерной операции (% от итога)

Статья	Статья
<i>Приход тепла</i>	<i>Расход тепла</i>
Физическое тепло жидкого чугуна 50—55	Тепло готовой стали 60—65
Тепло экзотермических реакций 45—50	Тепло конечного шлака 12—17
В том числе:	Уносится отходящими газами 8—10
окисления углерода 25—30	Нагрев и восстановление оксидов железа вводимой железной руды 5—10
окисления других примесей (кроме углерода) 12—15	Тепло, уносимое с плавильной пылью и выбросами 0,5—1,5
окисления железа 5—6	Нагрев воды, охлаждающей форму 1,0
тепло шлакообразования 4—5	Потери тепла через кладку и горловину 2—3
$\frac{100,0}{}$	$\frac{100,0}{}$

Приложение. Общий расход (равен приходу) тепла на 1 т металлошахты ~ 2000 МДж; он колеблется в зависимости от состава и температуры чугуна, вида охладителя (лом, руда, окатыши и т. п.), толщины огнеупорной кладки, организаций производства (перерывов между плавками) и т. п.

тельности простоев, остановок для отбора проб и т. п. Очень перспективной является организация подогрева лома с использованием тепла отходящих газов, однако этот метод технически пока не разработан.

Технология плавки. Многолетний опыт эксплуатации кислородных конвертеров позволил повсеместно установить следующий порядок загрузки шихты: в освободившийся после предыдущей плавки конвертер загружают лом [лоток с ломом предварительно взвешивают и доставляют к конвертеру заблаговременно, в момент загрузки лоток при помощи крана наклоняют (опрокидывают) и ломсыпается в конвертер]. После загрузки лома в конвертер заливают необходимое количество жидкого чугуна (состав с чугуновозными ковшами заранее подают к конвертеру). После окончания заливки чугуна конвертер устанавливают в вертикальное положение, опускают кислородную форму и начинают продувку.

Шлакообразующие и добавочные материалы вводят в конвертер в предварительно измельченном (до фракции 20—25 мм) виде (эти материалы называют сыпучими). Подачу сыпучих материалов осуществляют тремя способами: 1) все сыпучие загружают в конвертер до заливки чугуна (под чугун) или даже до загрузки лома; 2) сыпучие материалы вводят непрерывно сверху по ходу продувки; 3) часть сыпучих (около половины) присаживают одновременно с началом продувки, остальное количество вводят в течение нескольких минут непрерывно по ходу продувки. Чаще всего

используют третий способ. Продолжительность плавки в современном 300-т конвертере составляет в среднем 42 мин, в том числе, мин:

Завалка лома и заливка чугуна	10
Продувка кислородом	17
Повалка и отбор проб	6
Слив металла и шлака, осмотр футеровки	9

Типичная диаграмма конвертерной плавки представлена на рис. 7.10, из которой видно, что начиная с момента начала подачи кислорода в конвертере одновременно идут процессы окисления примесей, нагрева ванны и шлакообразования. Все эти процессы оказывают взаимное влияние, их протекание зависит также от состава и характера шихтовых и шлакообразующих материалов, конструкции фурмы, давления и расхода кислорода и организации продувки.

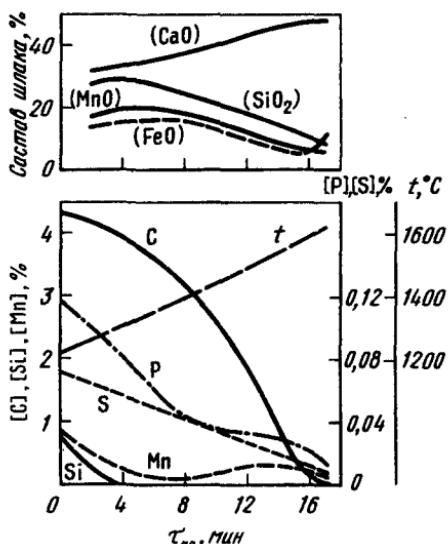


Рис. 7.10. Изменение состава металла в шлаке по ходу плавки в кислородном конвертере

много фосфора). В кислородном конвертере можно перерабатывать чугуны с широким диапазоном колебаний состава, однако для организации наиболее простой технологии желательны некоторые ограничения содержаний следующих элементов:

1. Кремния. При окислении кремния образуется SiO_2 и выделяется тепло. Образующийся SiO_2 ускоряет процесс растворения в шлаке извести и процесс шлакообразования в целом, выделяющееся тепло используется для переработки металлического лома. Однако при очень высоком содержании кремния образуется так много SiO_2 , что для создания шлака необходимой основности требуется значительно увеличивать расход извести; кроме того, при высоком содержании в шлаке SiO_2 снижается стойкость основных огнеупоров, поэтому стремятся иметь в чугуне кремния не более 0,8 %.

2. Марганца. При решении вопроса о целесообразном содержании в чугуне марганца учитывают ряд моментов: при окислении

Состав шихтовых материалов. В конвертерном производстве используют чугуны, по традиции часто называемые марленовскими (или марленовского состава). Под этим понимают их отличие от бессемеровских (в которых много кремния) и от томасовских (в которых

марганца выделяется тепло; образующиеся оксиды марганца снижают температуру плавления основных шлаков и ускоряют шлакообразование; марганец при продувке ванны кислородом почти полностью выгорает, поэтому чем больше марганца в чугуне, тем больше угар и тем меньше выход стали; повышения содержания марганца в чугуне при переработке в доменном цехе обычных железорудных материалов можно добиться, вводя в состав доменной шихты марганцевую руду, а это повышает стоимость чугуна; марганец, содержащийся в чугуне, способствует десульфурации металла. Практически в большинстве случаев чугун содержит 0,3—0,8 % Mn.

3. Фосфора и серы. В чугуне должно быть минимальное содержание этих элементов. Обычно в чугуне содержится $\leqslant 0,2$ % P и $\leqslant 0,04$ % S.

К лому, загружаемому в конвертер, предъявляют обычные требования о недопустимости высокого содержания вредных примесей. Кроме того, учитывая опасность повреждения футеровки, размеры кусков лома ограничивают. Требования, предъявляемые к качеству шлакообразующих материалов и твердых окислителей, обычные. Специальным требованием является недопустимость подачи сыпучих материалов в виде пыли, так как пылевидные материалы уносятся отходящими газами.

Окисление примесей и шлакообразование. При рассмотрении технологии конвертерной плавки необходимо учитывать два непрерывно и одновременно протекающих процесса: интенсивную подачу кислорода (окислительная атмосфера в зоне реакции) и шлакообразование (образование слоя шлака, постепенное повышение его основности и увеличение массы шлака по ходу продувки). Процесс плавки в кислородном конвертере может быть условно разделен на два периода: первый, когда концентрации примесей (C, Si, Mn, P) достаточно высоки; второй, когда в ванне почти не осталось примесей. Во время первого периода интенсивность (скорость) окисления примесей определяется интенсивностью подачи кислорода (т. е. лимитируется внешним массопереносом). Чем больше интенсивность продувки, тем выше скорость окисления примесей. Первый период условно можно назвать периодом внешнедиффузационного лимитирования процесса.

На некоторых современных конвертерах достигнута интенсивность подачи кислорода до $8-10 \text{ м}^3/(\text{т}\cdot\text{мин})$. При дальнейшем повышении интенсивности продувки общая продолжительность плавки почти не уменьшается, вместе с тем наблюдаются выбросы, ухудшаются условия службы футеровки, усложняется контроль за ходом плавки, замедляется шлакообразование и т. д. Однако даже при такой интенсивной подаче кислорода степень его усвоения составляет 90—95 %, поэтому можно считать, что и при очень высоком расходе кислорода в первый период ванна в состоянии усвоить весь подаваемый кислород. Соотношение между количествами примесей, окислившихся в результате взаимодей-

ствия с кислородом и с оксидами железа, зависит от условий продувки. Если, не изменяя давления кислорода, поднимать форму, струи кислорода растекаются по поверхности и преимущественно окисляется железо. Многочисленными исследованиями установлено, что чем больше (до известных разумных пределов) расстояние между формой и поверхностью металла, тем больше железа в шлаке. Наличие железистого шлака обеспечивает быстрое растворение загружаемой в конвертер извести и формирование жидкотекущего основного шлака (рис. 7.11). Процесс растворения извести в шлаке продолжается по ходу всей плавки. Технология ведения плавки должна обеспечить к концу операции полное растворение извести. Из рис. 7.10 видно, что процессы окисления кремния, марганца, углерода, фосфора начинаются почти сразу после начала продувки.

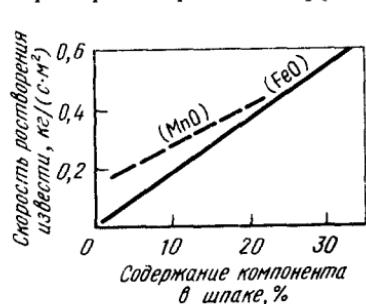
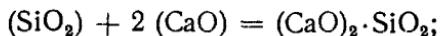


Рис. 7.11. Зависимость скорости растворения извести в шлаке от содержания в нем FeO и MnO

в первые минуты продувки. Образующийся при этом кремнезем взаимодействует с CaO, образуя силикаты:



$$K = a_{(CaO)_2 \cdot SiO_2} / a_{(SiO_2)} a_{(CaO)}^2.$$

В основном шлаке активность CaO велика, поэтому по мере повышения основности значение $a_{(SiO_2)}$ становится ничтожно малым и кремний окисляется в первые же минуты продувки практически полностью.

При окислении марганца образуется MnO, основной оксид, однако более слабый, чем другой основной оксид CaO, поэтому связи CaO с кислотными оксидами SiO₂ и P₂O₅ сильнее, чем связи MnO с этими оксидами. В связи с этим активность (MnO) по ходу плавки остается заметной величиной и содержание марганца в металле определяется константой равновесия реакции (FeO) + [Mn] = (MnO) + Fe:

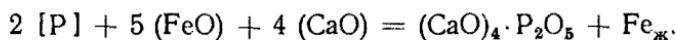
$$K = a_{(MnO)} / a_{(FeO)} a_{[Mn]};$$

$$a_{[Mn]} = a_{(MnO)} / K a_{(FeO)} = (1/K) a_{(MnO)} / a_{(FeO)}.$$

В момент, когда создаются условия для интенсивного кипения ванны, углерод окисляется под действием кислорода дутья и оксидов железа шлака, значение $a_{(FeO)}$ при этом уменьшается, а содержание марганца в металле возрастает. При повышении основности кислотные оксиды полностью связываются CaO, соответственно возрастает $a_{(MnO)}$, что тоже приводит к увеличению

содержания марганца в металле. Реакция окисления марганца экзотермическая и повышение температуры сдвигает равновесие в сторону восстановления марганца. Содержание марганца в металле зависит от содержания марганца в чугуне и соответственно от концентрации (MnO) в шлаке. Наиболее заметен процесс восстановления марганца во второй половине плавки, когда интенсивно окисляется углерод, высоки температура ванны и основность шлака. В некоторых случаях при повышенных содержаниях марганца в чугуне марганец в конце плавки может восстанавливаться до 0,4—0,5 %, что исключает необходимость использования ферромарганца для раскисления стали. В самом конце операции, когда окислились все примеси, продолжение продувки ванны кислородом сопровождается окислением железа, при этом $a_{(FeO)}$ возрастает, что сдвигает равновесие в сторону окисления марганца.

Процесс дефосфорации развивается по мере формирования основного шлака. В окислении фосфора принимают участие оксиды железа и кальция:



Эта реакция экзотермическая, ее протеканию благоприятствуют умеренные температуры. Успешному удалению фосфора в шлак способствуют высокая активность оксидов железа в шлаке и высокая основность (высокая активность CaO). В тех случаях, когда обычная технология не обеспечивает получение требуемой степени дефосфорации, уменьшают активность фосфора в шлаке (числитель в уравнении константы равновесия). Для этого в конце плавки скачивают шлак, содержащий некоторое количество фосфора, и наводят новый шлак при помощи подсадки чистой извести и шлакообразующих и кратковременной продувки. Такую технологию иногда называют *двухшлаковым процессом* или технологией со скачиванием шлака. При переработке обычных чугунов (содержащих <0,3 % P) получение необходимых низких концентраций фосфора обеспечивается и без скачивания шлака. Такую технологию иногда называют *одношлаковым процессом*.

Окисление углерода происходит в течение всего периода продувки. Скорость окисления углерода определяется как интенсивностью подачи кислорода, так и условиями образования и выделения продуктов реакции — пузырейmonoоксида углерода. Эти условия более благоприятны на границах раздела фаз (металл — газ, металл — футеровка и т. д.).

Для образования пузырей CO и соответственно протекания реакции обезуглероживания необходим определенный уровень перегрева металла над линией ликвидуса. Особенно заметно влияние температуры при перегреве ~100 °C.

Поскольку реакция идет главным образом в зоне воздействия струй кислорода, то условия ее протекания существенно зависят и от конструкции фурмы.

Поясним это примером. При благоприятных условиях скорость окисления углерода достигает значений 0,5 % С/мин. Это значит, что, например, в 350-т конвертере за 1 мин окисляется $(0,5 \times 350)/100 = 1,75$ т углерода; при этом в результате протекания реакции $2[\text{C}] + \text{O}_2 = 2\text{CO}_\text{f}$ образуется ~ 4000 кг, или 3190 м^3 monoоксида углерода. При $\sim 1400^\circ\text{C}$ объем образующегося CO возрастает примерно в шесть раз. Если применять односопловую форму, то площадь зоны воздействия струи кислорода на ванну можно принять равной $\sim 1 \text{ м}^2$. Значит, через 1 м^2 площади ванны должно было бы выделяться газа $3190 \cdot 6 = 19\,140 \text{ м}^3/\text{мин}$ ($> 300 \text{ м}^3/\text{с}$). При такой работе ванна в зоне воздействия струи всучивается, происходит выплеск металла и шлака, поэтому для крупных конвертеров всегда предусматривается использование многосопловых форм, причем оси сопл расположены под некоторым углом к вертикали. Этим достигается воздействие струй на большую площадь ванны (площадь ванны 300-т конвертера $\sim 35 \text{ м}^2$), облегчается управление процессом и уменьшается вероятность выбросов.

Таким образом, по мере повышения температуры металла и снижения концентрации таких имеющих высокое химическое сродство к кислороду примесей, как кремний и марганец, скорость окисления углерода возрастает и через 5—7 мин после начала продувки достигает максимального значения. Степень полезного использования кислорода в этот момент приближается к 100 %. Для того чтобы в этот период плавки улучшить условия выделения monoоксида углерода и обеспечить максимальное использование подаваемого кислорода для окисления углерода (а не железа), форму несколько опускают, струи кислорода более интенсивно внедряются в металл, площадь поверхности раздела окислительный газ — металл резко возрастает. Условия протекания реакции окисления углерода оказываются настолько благоприятными, что на окисление углерода в эти моменты расходуется больше кислорода, чем подается через форму (частично расходуются оксиды железа шлака). Так продолжается 5—10 мин (в зависимости от интенсивности подачи кислорода) до момента, когда концентрация углерода снижается до $\sim 0,10 \%$, и скорость окисления углерода при этом резко снижается.

Удаление серы. Как известно, для удаления серы желательно обеспечить контакт металла с высокоосновным малоокисленным шлаком.

Условия ведения конвертерной плавки окислительные, в шлаке много оксидов железа, поэтому добиться в конвертере высокой степени десульфурации трудно. Однако определенная часть серы по ходу плавки удаляется — частично в шлак, частично в газовую фазу.

По мере увеличения основности шлака (повышения значений $a_{(\text{CaO})}$) коэффициент распределения серы $\eta_{\text{S}} = (\text{S})/[\text{S}]$ растет и содержание серы в металле уменьшается. К концу операции

при основности шлака $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \approx 3,5$ коэффициент распределения серы $\eta_s = 8-10$. При переработке чугунов нормального состава это обеспечивает получение в конце операции металла с содержанием серы 0,025—0,040 %. Из общего количества серы, удаленной за время плавки, 5—15 % переходит в газовую фазу. Таким образом, к концу первого периода из металла удаляется практически весь содержащийся в шихте кремний, большая часть марганца, почти весь углерод и определенная часть фосфора и серы; уровень ванны понижается и форма вновь оказывается расположенной выше уровня ванны. Уменьшаются объем реакционной зоны и площадь поверхности реагирования.

Во второй период процессы окисления компонентов ванны протекают не по внешне-, а по внутридиффузионному режиму, скорость процесса определяет не интенсивность подвода кислорода и шлакообразования, а интенсивность подвода к месту реакции той или иной примеси. Если при этом не уменьшить подачу кислорода или не прекратить продувку, то интенсивность подвода (диффузии) примесей к месту реакции окажется ниже интенсивности подачи кислорода и начнется интенсивное окисление железа. Образующиеся при этом оксиды железа уже не в состоянии полностью расходоваться на окисление примесей (примесей осталось мало), соответственно шлак будет обогащаться оксидами железа. Обычно продувку во второй период осуществляют лишь в тех случаях, когда необходимо получить в стали особо низкое содержание углерода.

Существующие методы контроля хода плавки еще несовершенны, поэтому наряду с автоматическим контролем по ряду косвенных признаков за ходом плавки во многих случаях отбирают также пробы металла на анализ. Для этого пользуются или специальным аппаратом для отбора проб по ходу продувки, или прерывают продувку, наклоняют конвертер (производят «попалку» конвертера) и отбирают пробу. Если оказалось, что для получения содержания углерода, соответствующего требуемой марке стали, нужно продолжать продувку еще некоторое время, конвертер вновь устанавливают в вертикальное положение и продолжают продувку. Эту дополнительную операцию иногда называют передувкой или додувкой, она продолжается обычно несколько десятков секунд.

Раскисление и легирование конвертерной стали. Две особенности конвертерного процесса определяют технологию раскисления и легирования конвертерной стали: 1) непрерывная подача кислорода, т. е. окислительный характер газовой фазы в течение всей плавки; 2) большая масса (13—15 % от массы металла) шлака с высокой активностью оксидов железа, т. е. высокая окисленность шлака в конце плавки. При этом шлак содержит достаточно большое количество фосфора. Если не принять необходимых мер, то при раскислении возможны частичное восстановление фосфора и переход его из шлака в металл. В связи с этим

при проведении операций раскисления и легирования используют ряд технологических приемов:

1. Принимают меры для предотвращения попадания конечного шлака в ковш с металлом при выпуске плавки (этот прием иногда называют отсечкой шлака). Существует много способов предотвращения попадания конвертерного шлака в ковш. К их числу относятся, например, такие, как закрывание летки перед выпуском плавки асбестовой пробкой; забрасывание в конвертер перед выпуском огнеупорной пробки, которая, будучи легче

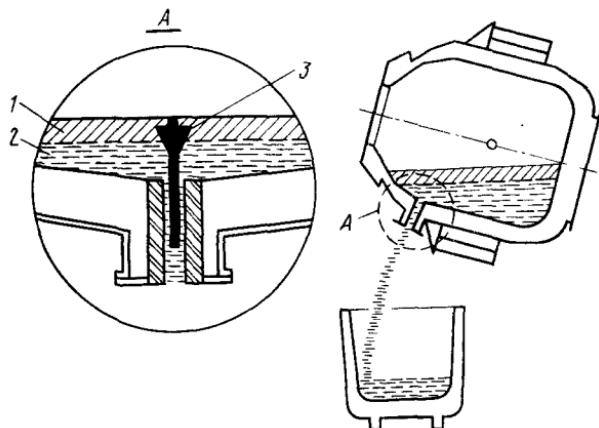


Рис. 7.12. Схема устройства, используемого для отсечки шлака при выпуске металла из конвертера:

1 — шлак; 2 — металл; 3 — плавающая на границе шлак—металл пробка, закрывающая выпускное отверстие в момент окончания схода металла

металла и несколько тяжелее жидкого шлака, закрывает летку при окончании выпуска металла (рис. 7.12); забрасывание в конвертер с целью загущения шлака порции доломита, пневматическая отсечка шлака при подаче в нужный момент в летку сжатого воздуха и т. п. Все эти способы не позволяют полностью исключить попадания шлака в ковш, однако уменьшают количество попавшего в ковш шлака.

2. Проводят операции раскисления в ковше.

В тех случаях, когда отобранная в момент выпуска проба показала, что содержание углерода в металле оказалось ниже, чем требуется для данной марки стали, в ковш вводят необходимое количество углеродсодержащих материалов (обычно порошка графита). На некоторых предприятиях продувают металл до 0,05—0,07 % С, а затем вводят в ковш необходимое для получения заданной марки стали количество углерода (так называемая работа с науглероживанием). Недостатком такого метода являются колебания угара вводимых в ковш углеродсодержащих добавок и соответственно колебания содержания углерода в стали

в зависимости от продолжительности выпуска, количества и состава попавшего в ковш шлака, температуры металла и т. п. Достоинством является частичное взаимодействие вводимого в ковш углерода с растворенным в металле кислородом. Известно, что чем меньше углерода, тем выше равновесное с ним содержание в стали кислорода (см. рис. 4.9). При повышенном содержании углерода оказавшийся избыточным кислород расходуется на окисление углерода. Поясним это примером. Если принять в качестве равновесного соотношение $[C] \cdot [O]_{\text{равн}} = 0,0025$, то для 0,05 % С получим: $[O]_{\text{равн}} = 0,0025 / 0,05 = 0,05\%$. Предположим, что при науглероживании в ковше содержание углерода повысилось до 0,25 %. Для стали, содержащей 0,025 % С: $[O]_{\text{равн}} = 0,0025 / 0,25 = 0,01\%$. Избыток кислорода составляет $0,05 - 0,01 = 0,04\%$. Этот избыток расходуется на окисление введенного в ковш углерода (в данном случае 0,04 % [O] окисляет 0,03 % [C]). При окислении углерода выделяетсяmonoоксид углерода, который перемешивает ванну, способствует удалению из металла газов и неметаллических включений и соответственно повышению качества металла.

Качество кислородно-конвертерной стали. Качество стали определяется в значительной степени ее химическим составом и содержанием вредных примесей, газов и неметаллических включений. Особое внимание при производстве конвертерной стали уделяется получению металла с низким содержанием газов и прежде всего азота. Содержание азота в конвертерной стали определяется одновременным действием ряда факторов: 1) содержанием азота в шихте; 2) чистотой кислорода, используемого для продувки ванны; 3) подсосом воздуха в полость конвертера.

Подсос воздуха в конвертер зависит от многих факторов. Основными из них являются:

1. Положение фурмы. При высоком расположении фурмы количество воздуха, эжектируемого при продувке из атмосферы цеха, возрастает.

2. Сечение горловины. Чем больше размер горловины, тем больше подсос воздуха. По ходу кампании размер горловины изменяется, по мере разгара футеровки горловины и увеличения ее сечения подсос воздуха в конвертер возрастает.

3. Метод утилизации тепла конвертерных газов. При работе с дожиганием между верхом горловины конвертера и нижней кромкой накрывающего конвертер камина засасывается некоторое количество воздуха, который расходуется на дожигание CO до CO₂. Часть этого воздуха попадает в полость конвертера и увеличивает содержание в ней азота. При работе без дожигания имеется возможность создать в верхней части конвертера небольшое положительное давление, подсос воздуха при этом практически исключается. Большое значение имеет чистота кислорода. Если исключить подсос в полость конвертера атмосферного воздуха и повысить чистоту кислорода до 99,6—99,8 %, то можно

получить в конвертере металл, содержащий <0,003 % N. Однако при выпуске и последующей разливке содержание азота в результате контакта с атмосферным воздухом несколько возрастает.

Содержание кислорода в металле в момент окончания продувки определяется содержанием углерода (см. рис. 4.9). Однако в процессе продувки возможно переокисление металла, интенсивность подачи кислорода в ванну несколько превышает интенсивность его использования для окисления примесей. Степень этого переокисления невелика и обычно за период времени от момента отключения подачи кислорода до момента выпуска (время, затрачиваемое на отключение кислорода и подъем фурмы, повалку конвертера, замер температуры, отбор пробы и т. д.) окисленность металла в результате того, что реакция окисления углерода продолжает идти и после отключения подачи кислорода, снижается до значений, соответствующих данному содержанию углерода.

Содержание водорода в конвертерной стали обычно невелико, так как ограничены источники его поступления в металл. Помимо водорода, поступившего в ванну вместе с шихтовыми материалами, основными источниками водорода являются влага, содержащаяся в кислороде, а также влага воздуха, подсасываемого в полость конвертера. Обычно содержание водорода в металле в конце продувки редко превышает 3—4 см³/100 г металла. Однако в процессе выпуска и разливки в результате контакта с атмосферным воздухом содержание водорода в стали может несколько возрасти. В случае прогара кислородной фурмы охлаждающая фурму вода попадает непосредственно в реакционную зону и содержание водорода в ванне заметно возрастает.

Содержание неметаллических включений в конвертерной стали определяется в основном технологией раскисления. Поскольку к концу операции при правильно организованном процессе металл не содержит повышенных количеств серы, кислорода и азота, создаются условия получения стали, содержащей незначительные количества сульфидных, оксидных и нитридных неметаллических включений. Количество их, остающееся в готовом металле, определяется технологией обработки металла в ковше и разливки.

§ 3. Особенности работы конвертеров с донной продувкой

Массообменные процессы, условия перемешивания ванны и контакта металла со шлаком, состав отходящих газов и характер плавильной пыли, условия службы футеровки и др. заметно изменяются при замене продувки металла кислородом сверху через водоохлаждаемую фурму на продувку сбоку или снизу, через днище конвертера. От конвертеров верхнего дутья (с подачей кислорода через фурму сверху) конвертеры донного дутья отличаются несколько меньшим удельным объемом (0,6—0,9 м³/т), что

объясняется тем, что при продувке через дно операция (особенно во время обезуглероживания) протекает более спокойно, без чрезмерно сильного вскипания, вызванного местным переокислением металла в отдельных участках объема ванны. В центральную часть днища на некотором расстоянии от стен устанавливают (при набивке днища) фурмы для подачи кислорода. Каждая фурма обычно состоит из двух концентрических расположенных труб (труба в трубе), по внутренней трубе подается кислород, а в щель внутренней и внешней защитный газ или жидкое топливо (рис. 7.13).

Под влиянием высоких температур углеводороды, поступающие через щель между внутренней и внешней трубами, разлагаются, на что расходуется определенное количество тепла: $C_xH_y \rightarrow xC + y/2H_2 - Q$. Этого тепла должно быть достаточно для предотвращения быстрого разрушения фурм и частей днища, прилегающих к фурмам. Обычно расход природного газа, состоящего в основном из метана, составляет 6—7 % от расхода кислорода, расход пропана 3,5 %. Углерод и водород, образующиеся при разложении углеводородов, частично сгорают, частично растворяются в металле. Выходя из ванны, водород и моноксид углерода уносят с собой часть тепла. Расчеты показали, что приход тепла от частичного сгорания в области фурм углерода и водорода меньше, чем расход тепла на нагрев и разложение углеводородов и на увеличение потерь тепла с отходящими газами. В связи с этим при донной продувке перерабатывается несколько меньшее (на 2—3 %) количество охладителей (лома или железной руды), чем при верхней. При определении давления кислорода перед фурмами и размера внутренней трубы предварительными расчетами и моделированием учитывают два случая: 1) при очень высокой турбулентности потока смешение кислорода с защитным газом происходит на выходе из фурмы и стойкость фурм оказывается низкой; 2) при определенных расходах кислорода и газа возможен канальный характер движения потоков через металлическую ванну, при этом ухудшаются условия перемешивания и степень усвоения кислорода (непрореагировавший кислород уходит через ванну в газовую fazу).

Использование донных фурм позволяет в случае необходимости продувать ванну снизу не только кислородом, но и инертным газом (или азотом). При продувке через дно по сравнению с продувкой сверху несколько изменяются ход реакций окисления

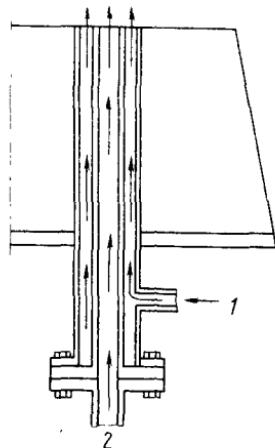


Рис. 7.13. Схема устройства фурмы для донной продувки кислородом в конвертере:
1 — природный газ (или другая защитная среда); 2 — кислород

углерода, марганца и фосфора, а также окисленность ванны, наблюдается иной характер пылеобразования, резко возрастает интенсивность перемешивания, увеличивается поверхность контакта газ — металл (по сравнению с верхней продувкой в 10—20 раз). Дополнительную поверхность представляют также частицы извести, вдуваемые в металл струей кислорода. Все это существенно улучшает условия образования и выделенияmonoоксида углерода, в результате чего возрастает скорость обезуглероживания. Поскольку, помимо кислорода, в ванну поступают углеводороды, образующие H_2 , H_2O и CO_2 , то пронизывающие ванну пузыри характеризуются меньшим парциальным давлением monoоксида углерода p_{CO} . Уменьшение p_{CO} одновременно с улучшением условий зарождения пузырей CO позволяет без существенного переокисления ванны получать в конце операции металл с содержанием углерода <0,05 % (в необходимых случаях до 0,01 %).

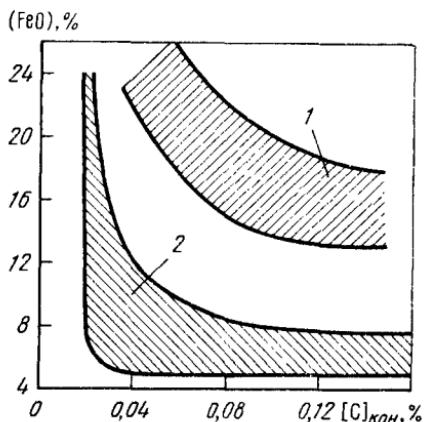


Рис. 7.14. Окисленность шлака при верхней (1) и донной (2) продувке (вместе с кислородом снизу подается порошкообразная известь)

щает практически 100 % вдуваемого кислорода. При низких концентрациях углерода интенсивность его диффузии к месту реакции становится меньше интенсивности процесса окисления железа и оксиды железа, не успевшие прореагировать с углеродом, переходят в шлак. Избежать этого можно следующими способами: 1) понизив интенсивность подачи кислорода; 2) распределочив подачу дутья (очень много фирм малого сечения каждой); 3) разбавив кислород инертным газом. Первые два способа практически трудно осуществимы, третий используется на практике. Кислород разбавляется аргоном или азотом.

Благоприятные условия протекания реакций обезуглероживания $[O] + [C] = CO_r$; $(FeO) + [C] = CO_r + Fe_{жк}$ обеспечивают по ходу плавки при донной продувке меньшую окисленность металла и шлака. Если при верхней подаче кислорода концентрация FeO в шлаке по ходу всей плавки составляет не менее 15—25 %, возрастаю еще более в конце операции, то при продувке через дно содержание FeO в шлаке не превышает 5—7 % (рис. 7.14) и только при низких концентрациях углерода возрастает до 15—25 %.

Примерно так же, как и при верхней продувке, при высоких концентрациях углерода интенсивность обезуглероживания определяется скоростью подвода окислителя. В этих условиях ванна погло-

тает практически 100 % вдуваемого кислорода. При низких концентрациях углерода интенсивность его диффузии к месту реакции становится меньше интенсивности процесса окисления железа и оксиды железа, не успевшие прореагировать с углеродом, переходят в шлак. Избежать этого можно следующими способами: 1) понизив интенсивность подачи кислорода; 2) распределочив подачу дутья (очень много фирм малого сечения каждой); 3) разбавив кислород инертным газом. Первые два способа практически трудно осуществимы, третий используется на практике. Кислород разбавляется аргоном или азотом.

Благоприятные условия протекания реакций обезуглероживания $[O] + [C] = CO_r$; $(FeO) + [C] = CO_r + Fe_{жк}$ обеспечивают по ходу плавки при донной продувке меньшую окисленность металла и шлака. Если при верхней подаче кислорода концентрация FeO в шлаке по ходу всей плавки составляет не менее 15—25 %, возрастаю еще более в конце операции, то при продувке через дно содержание FeO в шлаке не превышает 5—7 % (рис. 7.14) и только при низких концентрациях углерода возрастает до 15—25 %.

Разбавление газовой фазы продуктами разложения и окисления составляющих, подаваемых для защиты фирм (т. е. снижение p_{CO}), а также очень благоприятные условия для выделения CO приводят к тому, что окисленность металла при донной продувке ниже, чем при продувке сверху.

При донной продувке изменяются условия окисления марганца. Константа равновесия реакции $(FeO) + Mn = (MnO) + Fe_ж$, $K = a_{(MnO)} / [Mn] \cdot a_{(FeO)}$ и $[Mn] = (1/K) \cdot a_{(MnO)} / a_{(FeO)}$. Поскольку окисленность шлака при донной продувке заметно ниже, чем при верхней, содержание марганца по ходу плавки выше. При содержании в чугуне 0,5—0,8 % Mn в стали по ходу продувки содержание марганца колеблется в пределах 0,25—0,50 %, опускаясь до значений <0,20 % лишь при очень низких концентрациях углерода (рис. 7.15). Из формулы константы равновесия реакции дефосфорации $K = a_{(CaO)_4 \cdot P_2O_5} / a_{[P]}^2 \cdot a_{(CaO)}^4 a_{(FeO)}^5$ видно, что успешное удаление фосфора обеспечивается при получении шлака с высокой активностью (FeO) и (CaO) . Поскольку на протяжении почти всей операции при подаче кислорода снизу шлаки имеют невысокую окисленность, условия для удаления фосфора в эти периоды плавки неблагоприятны и лишь в конце продувки в момент, когда при низких содержаниях углерода окисленность шлака резко возрастает, условия для дефосфорации становятся благоприятными, и фосфор начинает интенсивно переходить в шлак. Получить средне- и высокоуглеродистую сталь с низким содержанием фосфора при работе с использованием кусковой извести трудно. Приходится продувать металл до низких содержаний углерода (т. е. добиваться получения в конце плавки окислительного шлака) и затем науглероживать металл в ковше. Получение низких концентраций фосфора в металле при переделе высокофосфористых чугунов возможно лишь при условии скачивания шлака. При вдувании в конвертер смеси кислорода с тонкоизмельченной известью уже на первых минутах плавки формируется активный основной шлак, в который при интенсивном перемешивании фосфор удаляется до содержаний 0,02—0,03 % (при переделе чугуна, содержащего <0,2 % Р). В случае передела чугуна с >0,2 % Р получение стали с низким содержанием фосфора без скачивания шлака невозможно даже при продувке ванны известково-кислородной смесью. При донной продувке благодаря существенному повышению поверхности кон-

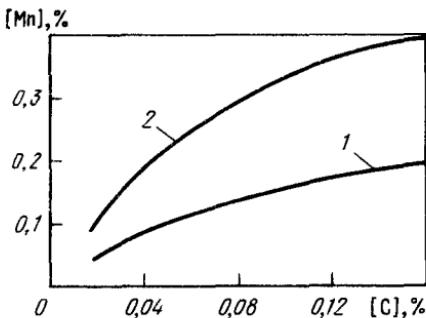


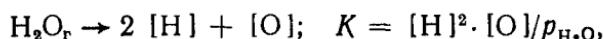
Рис. 7.15. Изменение содержания марганца по ходу продувки в конвертере в зависимости от содержания углерода:
1 — продувка сверху; 2 — продувка снизу кислородом и порошкообразной известью

в конвертере в зависимости от содержания углерода:
1 — продувка сверху; 2 — продувка снизу кислородом и порошкообразной известью

тактагаз — металл возрастає количество серы, удаляемой в процессе продувки в газовую фазу. Если при верхней продувке в газовую фазу в виде SO_2 удаляется $\sim 10\%$ общего количества удаленной серы, то при продувке через дно эта доля возрастає вдвое, причем оказывается, что чем выше интенсивность продувки, тем выше эта доля. Более устойчивые и хорошие результаты десульфурации обеспечиваются при быстром формировании активного основного шлака в случае вдувания извести в тонкоизмельченном виде вместе с кислородом.

Условия, определяющие содержание газов в стали при продувке снизу, существенно отличаются от условий, соответствующих верхней продувке. Наиболее важные отличия следующие: 1) температура в реакционной зоне при донной продувке благодаря охлаждающему действию слоя защитных газов и вдуваемой извести ниже, чем в реакционной зоне при верхней продувке; 2) при продувке сверху некоторое количество атмосферного воздуха обычно эжектируется кислородной струей в полость конвертера. В результате в составе газовой фазы в конвертере содержится некоторое количество воздуха, который является источником поступления азота в металл. Чем выше давление кислорода, тем больше «воронка» в том месте, где струя кислорода входит в металл, тем на большую глубину проникает газо-металлическая эмульсия и тем больше ее путь (и продолжительность контакта с металлом) вначале вниз, а потом наверх. При донной продувке чем выше давление кислорода, тем меньше продолжительность контакта дутья с металлом, подсос атмосферного воздуха в полость конвертера при продувке снизу практически отсутствует. Как вследствие снижения температуры реакционной зоны, так и в результате уменьшения подсоса атмосферного воздуха при дутье снизу содержание азота ниже, чем при продувке сверху. Обычно содержание азота в конце операции при донной продувке составляет $0,001—0,003\%$. Некоторые колебания содержания азота объясняются применяемыми методами охлаждения ванны и чистотой кислорода.

Большее значение для получения чистой от азота стали имеют чистота кислорода и содержание азота в природном газе. При использовании кислорода чистотой $\sim 99,8\%$ и чистого от азота метана можно получить в конвертере в конце продувки сталь, содержащую $\leqslant 0,001\% \text{ [N]}$. Содержание водорода в металле определяется интенсивностью двух одновременно протекающих процессов: растворением газов и удалением их с пузырями монооксида углерода. Образующийся при разложении углеводородов, подаваемых для защиты фирм, водород частично окисляется кислородом дутья и образуются пары H_2O . При прохождении H_2O через слой металла возможен переход водорода в металл:



откуда

$$[\text{H}]^2 = K p_{\text{H}_2\text{O}} / [\text{O}]; \quad [\text{H}] = \sqrt{K} \sqrt{p_{\text{H}_2\text{O}}} / [\text{O}].$$

Таким образом, в те периоды плавки, когда окисленность металла мала, в зоне контакта пузырей с высоким парциальным давлением $p_{\text{H}_2\text{O}}$ возможен интенсивный переход водорода в металл. Кроме того, возможен и непосредственный контакт водорода с металлом $\text{H}_{2(r)} \rightarrow 2 [\text{H}]$, а в зоне разложения углеводородов $\text{H}_{\text{ат}} \rightarrow [\text{H}]$. Одновременно идут процессы удаления водорода вследствие дегазирующего воздействия пузырей CO . В тех случаях, когда плавка заканчивается при очень низких содержаниях углерода (например, при переработке высокофосфористых чугунов), содержание CO в отходящих газах становится в конце продувки очень малым, соответственно повышается парциальное давление водородсодержащих компонентов (H_2O и H_2). Содержание водорода в отходящих газах в этот момент может составлять 20—30 %. Соответственно в этот период плавки содержание водорода в металле заметно возрастает и если не принять необходимые меры, то повышенное содержание водорода может ухудшить качество стали.

Для снижения содержания водорода обычно осуществляют кратковременную продувку ванны перед выпуском металла инертным газом. Эту операцию используют также и для уменьшения окисленности ванны. Кратковременная (~1 мин) продувка ванны аргоном обеспечивает достаточное снижение концентрации водорода в металле. Во многих случаях для кратковременной продувки ванны в конце плавки используют более дешевый азот. Переход азота в металл при такой продувке за столь короткий промежуток времени практически незаметен, особенно в случае продувки низкоуглеродистого металла. Накопленный опыт эксплуатации конвертеров с донной продувкой позволяет отметить следующие особенности организации ведения плавки:

1. Рассредоточенная подача кислорода и хорошее перемешивание ванны дают возможность проводить продувку очень интенсивно. Продолжительность собственно продувки при использовании для охлаждения железной руды и извести составляет обычно 7—8 мин, а при использовании металлического лома и руды 10—12 мин. Поскольку плавка в конвертере с донной продувкой идет быстрее, соответственно производительность конвертера может быть увеличена (по расчетам, на >5 %); вместе с тем высокая производительность может быть достигнута лишь при высокой стойкости днищ (при равной стойкости футеровки). При низкой стойкости днищ неизбежны существенные затраты времени на смену днищ.

2. Выход жидкой стали при донной продувке несколько выше, чем при продувке сверху (в результате уменьшения выноса плавильной пыли и снижения содержания железа в шлаке), в случае правильно организованной технологии.

3. Существенно различие тепловых балансов плавок с продувкой снизу и сверху. При продувке сверху определенное количество тепла теряется с водой, которой охлаждается фурма. Вместе с тем в отходящих газах в конвертере с верхней продувкой много CO_2 , т. е. заметное количество CO догорает непосредственно в полости конвертера, увеличивая приход тепла. При продувке сверху большее, чем при продувке снизу, количество тепла поступает от окисления железа. При продувке снизу меньше продолжительность продувки, меньше удельный объем конвертера, соответственно ниже холостые потери тепла (т. е. потери тепла на поддержание футеровки в рабочем нагретом состоянии). Вместе с тем при донной продувке больше тепла теряется с отходящими газами, увеличиваются потери тепла, связанные с нагревом и разложением углеводородов защитного газа. В целом оказывается, что потери тепла при донной продувке несколько выше, чем при верхней, поэтому количество лома, которое можно переработать в конвертере донной продувкой, несколько меньше, чем в конвертере с верхней продувкой.

4. В связи с более интенсивной продувкой, а также с вводом смеси кислорода с углеводородами при продувке снизу объем отходящих газов в единицу времени примерно на 20 % больше, чем при верхней продувке; в отходящих газах при донной продувке содержится примерно в пять раз меньше плавильной пыли, средний размер частиц этой пыли существенно меньше (из ванны с пузырями газа уходят мельчайшие частички, которые «витают» в пузырях). Существенным отличием состава отходящих газов из конвертера является высокое содержание в нихmonoоксида углерода и водорода. При таком составе газов предъявляются очень высокие требования к работе улавливающих установок, прежде всего с точки зрения охраны труда и техники безопасности.

5. Особенности ведения плавки при донной продувке и характер состава отходящих газов требуют очень тщательного уплотнения между кожухом горловины конвертера и нижней частью устройства для отсоса и улавливания газов. При такой работе затрудняется организация контроля за ходом операции во время продувки (отбор проб металла, замер температуры) обычными методами.

6. При переходе на донную продувку изменяются требования к конструкции конвертера и к зданию. Отношение массы садки к объему конвертера может быть увеличено, т. е. в конвертере того же объема можно продувать большую порцию металла. Отношение высоты к диаметру конвертера может быть уменьшено. Изменяются условия проектирования здания: отпадает необходимость в размещении поднимающейся продувочной фурмы и механизмов для ее подъема; при вдувании флюсов в порошкообразном виде снизу вместе с кислородом отпадает необходимость размещения вверху цеха транспорта для подачи к конвертерам добавочных материалов. Все это позволяет уменьшить высоту

цеха. Однако при этом необходимы новые решения по конструированию пылеулавливающих устройств, так как они лимитируют высоту цеха в целом. При донной продувке требуются соответствующие конструктивные решения по организации размола и подачи к конвертерам порошкообразных флюсов, подачи природного газа или мазута для охлаждения форм, подачи инертного газа и т. д., и т. п. Как видно из рис. 7.16, недостатки, присущие

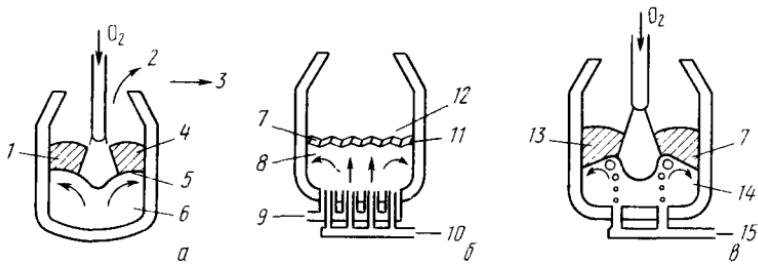


Рис. 7.16. Сравнительная оценка работы конвертеров с верхней, донной и комбинированной продувкой:

а — продувка сверху; *б* — донная продувка; *в* — комбинированная продувка; 1 — хороший контроль шлака; 2 — выбросы; 3 — неоднородный состав ванны; 4 — высокая температура шлака; 5 — слабое развитие реакций шлак—металл; 6 — недостаточное перемешивание ванны; 7 — ускорение реакций шлак—металл; 8 — хорошее перемешивание ванны; 9 — введение углеводородов; 10 — введение смеси O_2 + порошок CaO ; 11 — низкая температура шлака; 12 — затрудненный контроль шлака; 13 — относительно невысокая температура шлака; 14 — дополнительное перемешивание ванны; 15 — введение инертного и охлаждающего газа, а также порошка CaO

конвертерам с верхней продувкой и донной продувкой, исчезают при использовании комбинированной (верхней и донной одновременно) продувки.

§ 4. Конвертерный процесс с комбинированной продувкой

Технология с комбинированной продувкой начала широко распространяться в 1977—1978 гг., т. е. примерно через десять лет после начала распространения процессов с донным дутьем. При создании технологии комбинированного дутья стремились сохранить преимущества верхней продувки: 1) возможность регулирования процесса шлакообразования путем изменения режима продувки; быстрое формирование известково-железистого шлака; 2) дожигание некоторой части выделяющегося из ванны CO для CO_2 , что несколько увеличивает приход тепла, а также преимущества донной продувки: 1) интенсивное перемешивание ванны и ускорение процесса; 2) уменьшение окисленности ванны; 3) уменьшение количества выбросов и угаря; 4) возможность глубокого обезуглероживания металла без чрезмерного его окисления; 5) возможность продувки ванны инертным газом.

Во всех вариантах процессов комбинированной продувки сверху через форму подают кислород или смесь кислорода с по-

рошкообразной известью. Опробованы и внедрены следующие методы донного дутья: 1) введение аргона или азота через пористые огнеупорные блоки-вставки; 2) вдувание аргона или азота через пористое днище конвертера; 3) введение аргона или азота через одиночные фурмы; 4) вдувание кислорода в рубашке защитного газа — углеводорода (метан, пропан и т. п.) или CO_2 ; 5) введение в рубашке защитного газа смесей кислорода и азота или кислорода и аргона; 6) вдувание в струе кислорода порошкообразной извести.

В случае вдувания газов через пористые огнеупорные блоки-вставки подача газов может начинаться и прекращаться в любой момент плавки (металл в тоичайшие поры не затекает и не закупоривает их). Через обычные донные фурмы (со сравнительно большим диаметром сопл) газы должны подаваться в течение всего периода плавки, иначе фурмы будут залиты металлом. В технической литературе используются многочисленные названия используемых в различных странах технологий комбинированных процессов. Чаще всего встречаются обозначения LD — OB (LD + + Oxygen — Bottom — Blowing), LD — AB (LD + Argon — Bottom — Blowing), LD — CB (LD + Counter — Blowing), BAP (Bath — Agitation — Process), STB (Sumitomo — Team — Bubbling), OTB (Oxygen Top and Bottom), LBE или LEB (Lance — Equilibrium — Bubbling).

Наибольшее распространение получила технология LBE (название дано французским и бельгийским институтами черной металлургии, опробовавшими этот процесс в 1977 г.). Процесс предусматривает подачу через днище конвертера небольших, $\leq 0,25 \text{ м}^3/(\text{мин} \cdot \text{т})$, количеств газа (аргона или азота). Кислород сверху подают через одно- или двухъярусную (для дожигания CO) фурму. Газы снизу подают через пористые блоки (вставки). Подачу газов снизу начинают за несколько минут до окончания продувки кислородом сверху и продолжают в течение нескольких минут после ее окончания. Способ комбинированной продувки кислородом сверху и небольшим количеством инертного газа снизу оказался наиболее простым и эффективным способом, он получил наибольшее распространение (см. рис. 7.16). Такая технология обеспечивает:

1. Перемешивание ванны и выравнивание ее состава.
2. Приближение к равновесию между металлом и шлаком.
3. Снижение содержания оксидов железа в шлаке в результате взаимодействия (при перемешивании) оксидов железа шлака с углеродом металла; технология позволяет заканчивать продувку металла кислородом в момент, когда содержание углерода выше заданного, продувать ванну инертным газом и в результате реакции $(\text{FeO}) + [\text{C}] = \text{CO}_r + \text{Fe}$ снижать содержание углерода до требуемого.
4. Повышение выхода годного в результате снижения количества железа в шлаке.

5. Уменьшение окисленности металла, достигаемое в процессе продувки ванны инертным газом в результате реакции $[C] + [O] = CO_f$; пузыри инертного газа, проходя через ванну металла, облегчают протекание этой реакции; при низких концентрациях углерода в ванне окисленность металла зависит от окисленности шлака, снижение при донной продувке окисленности шлака вызывает уменьшение окисленности металла; совместное влияние всех этих процессов приводит к тому, что произведение $[C] \cdot [O]$ при продувке снизу инертным газом существенно снижается.

6. Снижение угара марганца и повышение его концентрации в ванне (по мере снижения окисленности шлака).

7. Уменьшение угара ферросплавов при раскислении и легировании в результате взаимодействия с менее окисленной ванной.

8. Снижение расхода кислорода, поскольку уменьшается количество кислорода, которое расходуется на окисление железа.

9. Уменьшение содержания газов (прежде всего водорода) в металле в результате дегазирующего действия пузырей инертного газа.

10. Снижение содержания неметаллических включений вследствие флотационного действия пузырей газа.

11. Улучшение усвоения загружаемой в конвертер извести вследствие лучшего шлакообразования при повышении интенсивности перемешивания, снижение расхода флюсов, например плавикового шпата.

Комбинированная продувка, кроме технологических, обеспечивает ряд организационных и экономических преимуществ. Например, для процессов типа LBE характерны следующие показатели (рис. 7.17):

1. Возрастает выход годного на 1,0—1,5 % в результате снижения содержания железа в шлаке, устраивания выбросов, уменьшения количества плавильной пыли.

2. Благодаря снижению опасности выбросов и периодического резкого вспенивания ванны появляется возможность уменьшить высоту конвертера (или увеличить массу металла), в результате удельный объем конвертера снижают до $0,6 \text{ м}^3/\text{т}$ стали, уменьшают массу футеровки на 1 т вместимости, при этом снижаются потери тепла и возрастает производительность (в случае увеличения массы плавки).

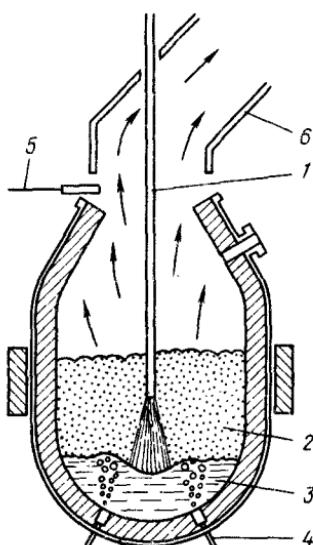


Рис. 7.17. Схема LBE-конвертера завода «Stelco» (Канада):
1 — форма для подачи кислорода;
2 — шлак;
3 — металл;
4 — пористые вставки для подачи аргона или азота;
5 — контроль состава отходящих газов;
6 — отвод газов и плавильной пыли

3. Благоприятные условия перемешивания и обезуглероживания при продувке через дно позволяют увеличить расстояние между верхней формой и зеркалом металла (практически на 0,5 м), что в свою очередь обеспечивает: 1) уменьшение разбрызгивания от удара струи кислорода о поверхность ванны, в результате повышается стойкость футеровки стен; 2) увеличение стойкости форм; 3) снижение степени местного перегрева металла в локальной зоне удара кислородной струи, уменьшая соответственно интенсивность его испарения и образования пыли.

4. Уменьшается расход шлакообразующих, вводимых для ускорения шлакообразования (вплоть до отказа от использования таких добавок, как плавиковый шпат), что упрощает организацию подачи материалов к конвертеру. Благодаря этим преимуществам срок окупаемости расходов, связанных с реконструкцией обычных конвертеров с верхней продувкой и переводом их на работу с комбинированной продувкой, может быть небольшим. Однако работа с комбинированной продувкой требует более высокой культуры производства, включая управление плавкой, использование высококачественных оgneупоров и оборудования для донной продувки. Управление ходом плавки усложняется, поскольку к обычным операциям управления (изменению положения формы и определению момента окончания продувки) добавляются операции определения момента начала подачи инертного газа снизу и промежутка времени от момента окончания подачи кислорода сверху до момента окончания подачи газа снизу.

Важнейшим является вопрос изготовления пористых блоков-вставок, к которым предъявляют очень высокие требования: 1) обеспечения возможности вдувания необходимого количества газа (обычно до 1,5—1,7 м³/т стали); 2) создания условий прохождения этого газа через металл в виде возможно более мелких пузырей и его стабильной интенсивностью во времени; 3) высокой стойкости блоков, которая должна быть не ниже стойкости днища конвертера. Все эти требования важны. Так, например, уменьшение среднего диаметра пузыря аргона с 12 до 2 мм обеспечивает увеличение общей поверхности пузырей (на 1 л газа) с 0,5 до 3,0 м². Особую трудность представляет изготовление собственно блоков-вставок. Для того чтобы обеспечить получение мелких пузырей и не допускать затекания металла, каналы должны иметь диаметр ~1 мм. В качестве основных размеров при изготовлении блоков-вставок принимают размеры кирпичей, из которых выкладывают днище конвертера. В кирпиче 150×100 мм предусматривают не менее 50 каналов для прохода газов. Обычно каждый такой кирпич заключен в металлическую (из листовой стали) блок-кассету, к донной части которой приварена трубка для подвода газа к отверстиям. Число блоков-вставок колеблется от 4 (60-т конвертер) до 16 (350—400-т конвертер). В качестве основы при изготовлении блоков-вставок используют специально обожженный магнезит. Стойкость пористых блоков составляет 500—1000 плавок.

§ 5. Особенности конвертерного передела высокофосфористых чугунов

Из формулы константы равновесия реакций дефосфорации следует, что $a_{[P]}^2 = a_{(CaO)} \cdot P_2O_5 / K a_{(FeO)}^5 a_{(CaO)}^4$. В случае передела чугуна с обычным содержанием фосфора для получения $[P] < 0,010 \div 0,020\%$ достаточно иметь в конвертере активный известково-железистый шлак. При повышении в чугуне содержания фосфора до 0,4—0,5% активность соединений фосфора в образующемся при продувке шлаке оказывается настолько высокой, что для достижения низких значений $[P]$ необходимо иметь очень большую массу известково-железистого шлака. Обычные добавки извести и окислителей уже не обеспечивают успеха. Рациональным является единственный способ: шлак, содержащий много фосфора, скачивать и наводить новый известково-железистый шлак, не содержащий фосфора (т. е. уменьшить значение $a_{(CaO)} \cdot P_2O_5$). В связи с этим операция скачивания шлака является обязательным технологическим приемом при переработке высокофосфористых чугунов (двустадийный или двухшлаковый процесс).

Поскольку при переработке высокофосфористых чугунов шлак, содержащий много P_2O_5 , является ценным удобрением, необходимо его не просто скачивать, а скачивать в тот момент, когда он содержит максимальное количество P_2O_5 , т. е. когда он представляет максимальную ценность как удобрение. Кроме того, желательно организовать технологический процесс таким образом, чтобы фосфор, переходящий в шлак, не терялся и содержащий фосфорные соединения шлак не выбрасывался в отвал.

Плавка в конвертере при переработке высокофосфористых чугунов может быть разделена условно на два периода: 1) до скачивания шлака; 2) после скачивания шлака (в некоторых случаях его скачивают дважды). В обычном конвертерном процессе при продувке чугуна сверху активный жидкоподвижный шлак, в котором полностью растворились загруженные куски извести, успевает сформироваться только к концу плавки. При переработке высокофосфористых чугунов плавка прерывается для скачивания шлака. Если не принять специальных мер, то к моменту начала скачивания шлака известь полностью еще не успеет раствориться и процесс дефосфорации пройдет недостаточно полно. Если уменьшить интенсивность подачи кислорода и ждать, пока сформируется необходимый для дефосфорации шлак, то плавка существенно удлинится, ухудшатся условия службы футеровки, увеличатся относительные потери тепла. Таким образом, необходимо обеспечить раннее формирование активного железисто-известкового шлака. Для решения этой задачи существуют различные методы, чаще всего используют два: 1) использование (оставление в конвертере) расплавленного железисто-известкового шлака предыдущей плавки для быстрого наведения шлака последующей плавки; 2) введение шлакообразующих (прежде всего извести)

в тонкоизмельченном (порошкообразном) состоянии, что позволяет быстро прогреть и ошлаковать каждую частичку извести.

Наибольшее распространение различные варианты переработки высокофосфористых чугунов получили в Западной Европе, поскольку там металлургия традиционно базируется на значительных запасах фосфористых железных руд. Наиболее известные варианты технологии описаны ниже.

Технология Помпе-процесса. Процесс, разработанный в 1957 г. во Франции на заводе «Ротреу», получил соответственно название Помпе-процесса. На шлак предыдущей плавки (~15 % от массы металла) заливают чугун состава: 3,6 % С, 0,5 % Si, 0,4 % Mn, ~1,85 % P, загружают известь (~4 %) и начинают продувку. Во время продувки форму периодически приподнимают для ускорения разжижения и формирования шлака. В момент интенсивного окисления углерода продувку прекращают. Металл в этот момент содержит 1,0—1,5 % С, ~0,25 % Mn, 0,2 % P. Температура металла составляет 1550—1650 °С. К этому моменту в шлак успевает перейти ~80 % фосфора, содержащегося в чугуне. Поскольку продувку прекращают при высокой температуре ванны в момент интенсивного обезуглероживания, в шлаке всего 8—12 % FeO (низкие потери железа). Полученный таким образом маложелезистый высокофосфористый (20—25 % P₂O₅) шлак скачивают, после чего в конвертер загружают лом (или железную руду) и известь (~7 %) и продолжают продувку. В конце продувки получают сталь требуемой марки с низким содержанием фосфора и шлак, состоящий в основном из FeO (25—30 %) и CaO и содержащий мало фосфора. Этот шлак оставляют в конвертере для следующей плавки. Ниже приведена примерная продолжительность отдельных операций, мин:

Загрузка шихты и извести	7
Первая продувка	13
Скачивание шлака, отбор проб и загрузка лома	9
Вторая продувка	8
Замер температуры и отбор проб	2
Выпуск металла и заделка летки	6

Общая продолжительность плавки составляет 45 мин. Помпе-процесс характеризуется малыми потерями железа с первым шлаком потери железа 15 кг/т и с отходящими газами в виде плавильной пыли 10 кг/т; окисляется элементов 62 кг/т; общий выход 913 кг/т (без учета использования лома и железной руды). Расход извести составляет ~110 кг/т. Данный метод ведения плавки получил некоторое распространение в основном на конвертерах небольшой вместимости.

Процессы с введением извести в порошкообразном виде. В 1958 г. почти одновременно были опубликованы результаты разработки во Франции, Бельгии и Люксембурге процессов получения стали из высокофосфористого чугуна путем подачи в ванну в струе кислорода тонкоизмельченной извести. В зарубежной литературе

наряду с названием этого метода OLP*-процесс используют название LD — AC **-процесс. Сущность технологии и последовательность стадий плавки следующие:

1. Использование (оставление в конвертере) конечного железисто-известкового шлака предыдущей плавки.
2. Заливка чугуна на уже «готовый» шлак.
3. Вдувание через форму извести в струе кислорода (рис. 7.18). Положение формы по ходу продувки изменяется: вначале высокое (≥ 2 м над уровнем спокойной ванны) для ускорения

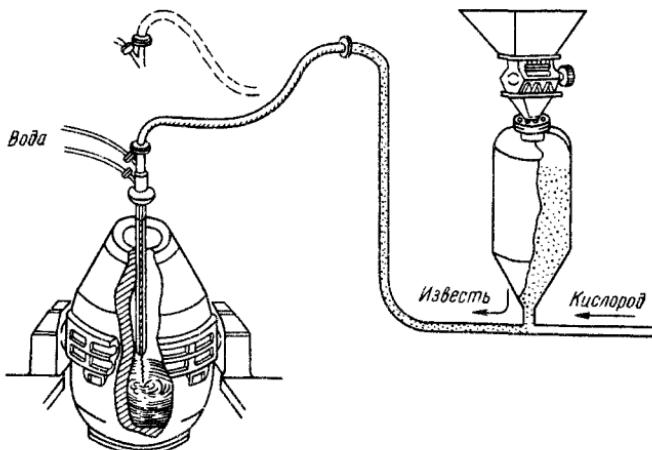


Рис. 7.18. Схема OLP-процесса

шлакообразования и соответственно максимального удаления фосфора, затем низкое (~ 1 м) для организации обезуглероживания. Продолжительность этого периода продувки обычно 14—16 мин.

4. Первая повалка конвертера, отбор проб металла и шлака и скачивание шлака. Содержание углерода в металле в этот момент составляет обычно $\sim 1,0\%$, фосфора $0,11$ — $0,13\%$, температура металла ~ 1600 °C. Состав шлака, %: ~ 55 CaO; 20 — 25 SiO₂; ~ 23 P₂O₅ и очень мало (6—8) FeO.

5. Загрузка лома (или железной руды) и вторая продувка (также кислородно-известковой смесью) продолжительностью 6—8 мин.

6. Вторая повалка конвертера и отбор проб металла и шлака (рис. 7.19). Металл в конце операции содержит 0,04—0,05 % С

* OLP—Lance—Poudre—Process—форма—пудра (пыль, порошок)-процесс.

** LD—AC — от LD-процесс плюс первые буквы слов ARBED (наименование фирмы) и CNPM (центр научных исследований Бельгии и Люксембурга в области металлургии).

и 0,015—0,017 % Р, в шлаке много ($\sim 25\%$) FeO. Общий расход порошкообразной извести 100—125 кг/т чугуна.

При повышенном расходе извести в конце первого периода можно получить высокую степень дефосфорации. При уменьшении расхода (экономии) извести малое содержание фосфора в металле (высокую степень дефосфорации) можно получить лишь в результате повышения содержания в шлаке железа, т. е. потеряя железа со скачиваемым шлаком. Низкую концентрацию фосфора в конечном металле также можно получить при большем расходе изве-

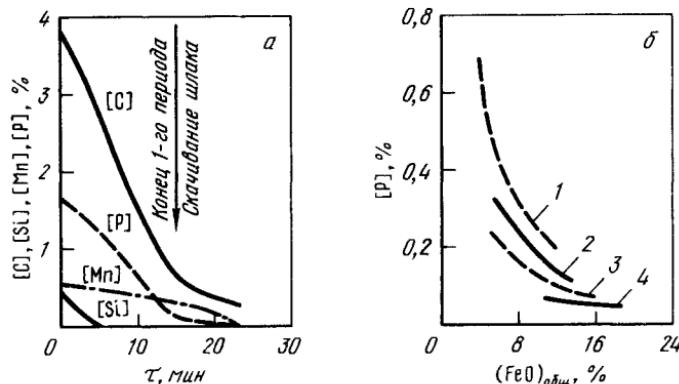


Рис. 7.19. Технология ОЛР-процесса:
а — изменение состава металла; б — содержание фосфора в момент скачивания шлака в конце 1-го периода продувки при различных окисленности шлака $(FeO)_{общ}$ и расходе извести; 1—4 — расход извести в 1-й период продувки соответственно 50, 65, 85, 115 кг/т

сти. Однако при этом возрастает масса шлака и при той же концентрации в шлаке FeO увеличиваются потери железа в шлаке, соответственно снижается выход металла. Таким образом, при переработке высокофосфористых чугунов стремление получить в конце плавки очень низкие концентрации фосфора в металле связано с увеличением потерь железа в шлаке. Однако эти потери заметно уменьшаются в результате того, что конечные шлаки используют повторно, для следующей плавки. Для того чтобы конечный шлак не попал при выпуске вместе со сталью в ковш, широко используют прием загущения шлака, для чего после окончания продувки на поверхность шлака набрасывается известковая мелочь или доломитовый порошок. Получение такого искусственно загущенного шлака затрудняет быстрое формирование шлака на следующей плавке, однако почти полностью исключает выход шлака из летки при выпуске металла и уменьшает возможность рефосфорации в ковше.

При правильно проведенной плавке и хорошо организованной отсечке шлака готовая сталь содержит $\leqslant 0,02\%$ Р. Быстрое формирование высокоосновного шлака позволяет также обеспечить достаточно хорошую десульфурацию металла. Содержание серы в готовом металле составляет обычно 0,010—0,015 %. Ниже при-

ведена примерная продолжительность отдельных периодов плавки при OLP-процессе, мин:

Заливка чугуна (и завалка лома)	2—6
Первая продувка	14—16
Скачивание шлака	4—5
Отбор пробы, замер температуры	2—3
Загрузка лома, железной руды	2—3
Вторая продувка	6—8
Отбор пробы и замер температуры	2—3
Выпуск	2—4

Общая продолжительность плавки от выпуска до выпуска составляет ~ 45 мин. Несмотря на сравнительную сложность

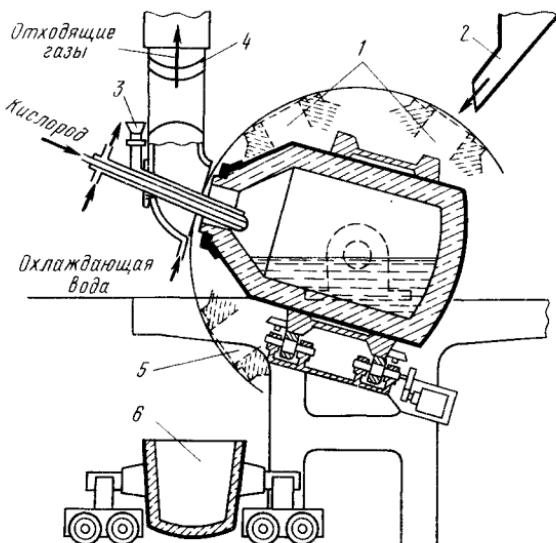


Рис. 7.20. Конвертер Кал-До:
1 — положение при загрузке шихты; 2 — подача известняка;
3 — подача порошкообразных материалов через
фурму; 4 — подвижной газоотвод; 5 — положение кон-
вертера при выпуске стали; 6 — сталеразливочный ковш

оборудования для размоля извести и транспортировки порошка, OLP-процесс получил определенное распространение на конвертерах различной вместимости, в том числе и >100 т, так как подача извести в порошкообразном виде позволяет быстро наводить шлак большой массы.

Калдо-процесс. Название данного процесса происходит от первых слогов фамилии изобретателя (шведского профессора Каллинга) и названия города Домнарвет (Швеция). Первые опыты были начаты в 1948 г., производственный 30-т конвертер начал работать в Домнарвете в 1954 г. Идея процесса заключается в следующем: 1) для ускорения шлакообразования и управления процессом плавки используют перемешивание ванны путем вращения конвертера; создают лучшие условия для дожигания

в полости конвертера СО до CO_2 , что увеличивает возможность переработки в конвертере металлического лома. Схема установки представлена на рис. 7.20. Частота вращения конвертера составляет до 30 мин⁻¹. В Калдо-конвертере можно перерабатывать шихту любого состава, но большинство установок Калдо было построено для переработки высокофосфористых чугунов. Установки Калдо оказались особенно целесообразно использовать в тех случаях, когда главным является не высокая производительность, а максимальная экономичность и высокое качество металла.

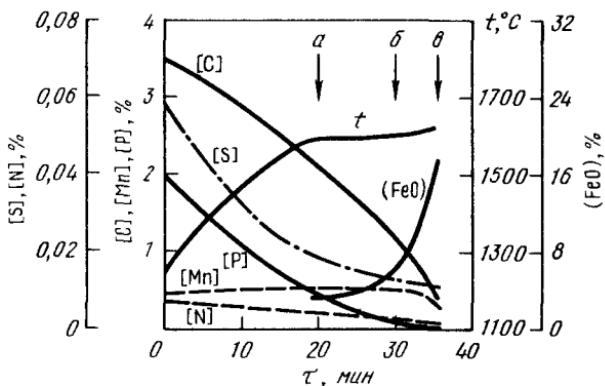


Рис. 7.21. Диаграмма плавки процесса Кал-до:
 а — спуск 1-го шлака (3 % Fe; 22 % P_2O_5); б — спуск 2-го шлака (6 % Fe; 17 % P_2O_5); в — выпуск стали (0,018 % P; 0,013 % S; 0,002 % N)

Процесс организуется следующим образом: конвертер, в котором остался загущенный известково-железистый шлак предыдущей плавки, устанавливают в вертикальное положение, после чего в него загружают необходимые количества извести, руды и флюсующих материалов. После этого конвертер поворачивают в горизонтальное положение и загружают вначале металлический лом, а затем заливают жидкий чугун, после чего конвертер поворачивают в положение продувки. Угол наклона оси конвертера в горизонтальной плоскости колеблется в пределах 16—20°. Устье горловины плотно присоединяют к подвижному водоохлаждаемому газоотводу, через который в конвертер вводят кислородную форсунку, имеющую угол наклона в горизонтальной плоскости 22—30°. Соответствующие механизмы позволяют покачивать форсунку или сообщать ей колебательное движение, если это требуется. После начала продувки конвертеру сообщают вращательное движение. Примерно через 18—20 мин после начала продувки производят первое скачивание шлака (рис. 7.21). На каждом заводе отработаны свои технологические приемы, обеспечивающие получение к этому моменту шлака с минимальным содержанием железа. При переработке фосфористого (1,7—2,0 % P)

чугуна содержание P_2O_5 в первом скачиваемом шлаке составляет 16—20 %. После скачивания первого шлака в конвертер загружают следующую порцию извести и железную руду в количестве, достаточном для корректировки конечной температуры металла, и возобновляют продувку и вращение конвертера.

В тех случаях, когда перерабатывают высокофосфористую шихту и необходимо получать сталь с особо низким содержанием фосфора, через 5—7 мин продувки производят второе скачивание шлака. Второй скаченный шлак содержит обычно 12—14 % P_2O_5 и 18—20 % Fe. Для использования в качестве удобрений желательно иметь шлак с содержанием $P_2O_5 \geq 15\%$. В связи с этим второй шлак или смешивают с первым, или (чаще) загружают в конвертер повторно в начале следующей плавки для обеспечения максимального извлечения содержащихся в нем фосфора и железа. После скачивания второго шлака берут пробу металла, измеряют его температуру, загружают последнюю порцию извести и продолжают операцию. Примерно за 1 мин до окончания плавки подачу кислорода прекращают и начинают вращать конвертер с максимальной частотой. В результате хорошего перемешивания металла с высокоосновным шлаком содержание фосфора уменьшается почти до равновесных с данным шлаком значений. Одновременно удаляется также и сера. Вращение конвертера облегчает условия зарождения и образования пузырей CO даже при очень малых (в конце плавки) концентрациях углерода. В результате восстановления оксидов железа шлака содержание углерода снижается за этот период еще на 0,02—0,03 %. Вместе с тем снижение содержания оксидов железа в шлаке приводит к повышению температуры плавления высокоосновного конечного шлака. Шлак почти затвердевает и сталь можно выпускать без опасения, что он вместе со сталью попадет в ковш. Конечный шлак характеризуется значительной вязкостью, предотвращает бурное вскипание ванны при заливке на него чугуна в начале следующей плавки.

Для регулирования процесса плавки в Калдо-конвертере используют такие методы воздействия, как изменение частоты вращения, положения и угла наклона фурмы. При постоянном положении фурмы и интенсивности подачи кислорода увеличение частоты вращения конвертера обеспечивает хорошее перемешивание металла и шлака и ускорение обезуглероживания ванны (преимущественно окисляется углерод); замедление вращения сопровождается увеличением окисленности шлака, его жидкокипящесть возрастает, преимущественно окисляется фосфор. Опускание головки фурмы к ванне вызывает более непосредственное воздействие на нее струи кислорода, условия протекания реакции окисления углерода при этом улучшаются, преимущественно окисляется углерод, отходящие газы состоят в основном из CO. Подъем головки фурмы (подача кислорода под меньшим углом) приводит к преимущественному окислению железа, окисленность шлака возрастает, интенсивность обезуглероживания

Т а б л и ц а 7.3. Расход материалов при Калдо-процессе в случае охлаждения металлическим ломом (числитель) и железной рудой (знаменатель)

Материалы	Расход, кг/т стали	Материалы	Расход, кг/т стали
Жидкий чугун	680/1016	Ферросплавы и раскислители	6/6
Металлический лом . . .	415/—	Известь	102/130
Железная руда	34/152		
В том числе железо руды	22/90	Кислород, м ³ /т	60,9/65,1

П р и м е ч а н и е. Количество образующегося шлака при охлаждении металлическим ломом 203 кг/т стали, при охлаждении рудой 264 кг/т стали. Вынос с пылью составляет > 10 кг/т стали в обоих случаях.

уменьшается, а выделяющийся из ванны монооксид углерода в значительной мере окисляется до CO₂, повышая температуру во внутренней полости конвертера. Если при этом чистота вращения невелика, то в шлаке растет содержание оксидов железа. Если увеличить частоту вращения, то более интенсивно окисляется углерод и содержание оксидов железа в шлаке уменьшится. При увеличении расхода кислорода и неизменном угле наклона фурмы скорость окисления углерода возрастет; уменьшение расхода кислорода оказывает противоположное действие.

Таким образом Калдо-конвертер обеспечивает большую гибкость в управлении процессом. Поскольку струя кислорода попадает на ванну под острым углом, то площадь воздействия кислородной струи велика и характерная для вертикальных конвертеров локальная высокотемпературная зона в месте контакта струи с ванной отсутствует. В связи с этим процессы испарения железа и образования плавильной пыли менее развиты. Кроме того, организация движения газов в конвертере и большая площадь контакта газов с футеровкой таковы, что значительная доля образовавшейся плавильной пыли оседает на футеровке и при вращении возвращается в ванну. Все это позволяет работать с минимальными потерями железа (табл. 7.3). К достоинствам Калдо-процесса относятся:

1. Возможность дожигания большей части образующегося при продувке монооксида углерода и в результате возможность повышения расхода лома до 40—50 %.
2. Гибкость управления, возможность переработки чугунов любого состава.
3. Получение стали с очень низким содержанием вредных примесей.
4. Высокий выход металла, небольшие потери железа в шлаке и в отходящих газах и соответствующее уменьшение расходов на улавливание плавильной пыли.

Недостатки Калдо-процесса следующие:

1. Значительная продолжительность плавки (почти вдвое выше, чем в LD-конвертере).

2. Невысокая стойкость футеровки (5 — 100 плавок, т. е. почти в 10 раз ниже, чем стойкость футеровки LD-конвертеров), вследствие динамических нагрузок при вращении конвертера и воздействия шлака.

3. Сложность и громоздкость механического оборудования вращающегося конвертера.

Перечисленные недостатки (особенно последний) оказались очень существенными и Калдо-процесс получил ограниченное распространение.

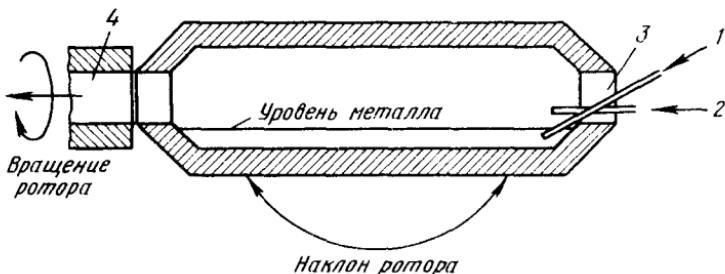


Рис. 7.22. Ротор:

1 — форма для подачи первичного кислорода (высокой чистоты) для продувки ванни; 2 — форма подачи вторичного кислорода (чистота 70—75 %) для дожигания CO; 3 — отверстие для заливки чугуна, введения добавок и подачи кислорода; 4 — отверстие для отвода газов стали и сканивания шлака

Роторный процесс. Процесс, который получил название роторного, был предложен в ФРГ в 1952 г. Затем в ряде стран были построены промышленные агрегаты вместимостью 60—100 т. Роторный агрегат представляет собой цилиндрическую реторту, вращающуюся вокруг своей продольной оси (рис. 7.22). Агрегат монтируют на поворотной плите таким образом, что его можно поворачивать в горизонтальной плоскости на 360°. Во время ремонта агрегат можно кантовать на угол 90° в вертикальной плоскости. Частота вращения агрегата может изменяться в пределах 0,2—4 мин⁻¹. Длина 100-т агрегата составляет ~15 м, внутренний диаметр 4—6 м. В торцах этой печи имеются круглые отверстия диаметром ~1,2 м. Во время проведения технологических операций ротор можно поворачивать в горизонтальной плоскости в различные положения, в частности продувку ванны можно вести, чередуя используемые для этого торцы печи. Когда сканивают шлак или выпускают металл, печь наклоняют на необходимый угол в вертикальной плоскости. Подача в роторный агрегат кислорода производится через две фурмы: первую, погруженную в металл, и вторую, служащую для организации дожигания выделяющегося из ванны CO до CO₂. Изменяя соотношение расходов кислорода в фурмы, можно управлять ходом плавки.

В случае прекращения подачи кислорода во вторую фурму и большего погружения первой фурмы можно получить в агрегате атмосферу, состоящую почти полностью из CO, что влияет на состав шлака (рис. 7.23). Если отключить подачу кислорода и продолжать вращать агрегат, то можно уменьшить содержание в шлаке оксидов железа также и вследствие протекания реакции окисления углерода.

Роторные агрегаты были созданы для переработки высокофосфористых чугунов по технологии со скачиванием первичного шлака и оставлением в агрегате конечного шлака для следующей плавки,

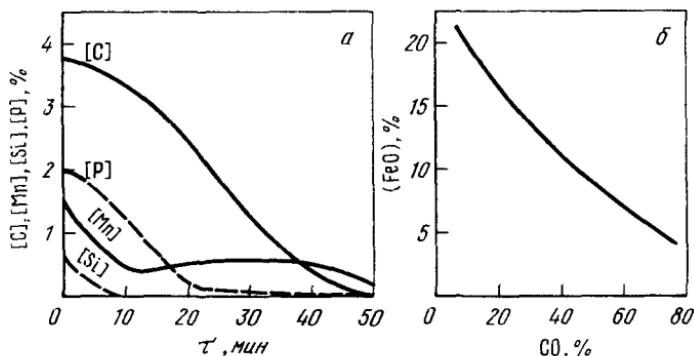


Рис. 7.23. Технология плавки стали в роторе:
а — изменение состава металла по ходу продувки; б — изменение окисленности шлака (FeO) в зависимости от состава атмосферы печи (содержания CO в отходящих газах)

однако в роторных агрегатах можно перерабатывать и обычные чугуны. В первые годы после разработки роторного процесса роторные агрегаты были построены в ФРГ, ЮАР и Англии. Однако оказалось, что эксплуатация этих агрегатов связана с высокой стоимостью и сложностью оборудования, низкой стойкостью оgneупоров, трудностью организации контроля за ходом плавки, невысокой (по сравнению с обычными конвертерами) производительностью. В связи с этим роторный процесс распространения не получил.

Продувка через днище конвертера. Переработка высокофосфористых чугунов в конвертерах с донной продувкой осуществляется при подаче в ванну снизу вместе с кислородом тонкоизмельченной извести. В случае производства сталей рядовых марок достаточно удовлетворительные результаты получают при работе без скачивания шлака. При производстве стали с особо низким содержанием фосфора необходимо скачивание шлака.

Наиболее благоприятные условия для удаления фосфора наступают при снижении в конце продувки содержания углерода и соответствующем повышении окисленности ванны и формирования шлака, содержащего много оксидов железа, поэтому скачивание высокофосфористого шлака производят в самом конце плавки,

при низком содержании углерода. После сбрасывания шлака (используемого в качестве удобрения) во время кратковременной додувки вдувают в ванну большое количество извести, что вызывает дальнейшее понижение концентрации фосфора в металле и образование вязкого шлака, который оставляют в конвертере для следующей плавки. Образование вязкого шлака исключает попадание его при выпуске металла в ковш. Такая технология позволяет получать из высокофосфористого чугуна сталь с содержанием фосфора $\sim 0,015\%$. Во многих случаях получаемое при переделе высокофосфористых чугунов при донной продувке низкое содержание фосфора оказывается ниже равновесного со шлаком данного состава. В связи с этим высказывается предположение, что при высоком кислородном потенциале в зоне фурм фосфор образует летучее соединение РО, которое реагирует в газовой фазе с пылевидной известью с образованием стабильного фосфата кальция.

§ 6. Конвертерный процесс с использованием в шихте больших количеств металлического лома

Тепловой баланс конвертерной операции позволяет перерабатывать, в зависимости от состава (главным образом от содержания кремния) и температуры чугуна 20—30 % металлического лома. Характер используемого в конвертерном производстве металлома может быть различен: тяжеловесный лом, пресс-пакеты, легковесный лом и т. п. Практика показала, что при использовании различных сортов лома характер начала операции имеет особенности, поскольку при соприкосновении с холодным металломом жидкого чугуна последний охлаждается и, в зависимости от теплового баланса, весь или частично, затвердевает. Таким образом, начальная стадия продувки осуществляется в условиях, когда струя кислорода попадает на вязкую твердо-жидкую массу металла. При использовании легковесного лома с высокоразвитой поверхностью, который быстро растворяется в железоуглеродистом расплаве, температура чугуна понижается особенно быстро. В результате образуются твердо-жидкие конгломераты (с температурой ниже температуры ликвидуса), шлакообразование замедляется, струи кислорода попадают на твердую массу металла, вследствие чего в первые моменты плавки окисляется в основном железо, соответственно увеличиваются потери железа в шлаке и с дымом. Высокая окисленность ванны обусловливает в последующем возникновение выбросов металла и шлака по ходу продувки. Исправить положение в какой-то мере можно увеличивая продолжительность загрузки лома (например, не двумя, а тремя порциями и т. п.). В случае использования тяжеловесного лома его растворение в чугуне происходит постепенно, одновременно с нагревом ванны в процессе продувки. С этой точки зрения в конвертерном процессе желательно использование тяжеловесного

лома или пакетов спрессованного легковесного лома. Необходимо учитывать, что расплавление и растворение тяжеловесного лома заканчивается в последние минуты продувки (рис. 7.24).

Количественную оценку явления затвердевания чугуна на поверхностях загруженного металлолома и влияния этого фактора на процесс дал Б. Н. Окороков, который предложил параметр, характеризующий начальное количество затвердевшего чугуна:

$$Q_{\text{зат}} = k \frac{\Lambda n}{\Psi t} \Lambda^{0.66},$$

где Λ и Q — количество лома и чугуна в завалку, кг; t — температура чугуна, °С; k — коэффициент пропорциональности; n —

число совков лома (величина, косвенно характеризующая поверхность лома).

Процесс плавления затвердевшего чугуна может быть представлен в виде:

$$-\frac{dQ_{\text{зат}}}{dt} = k\alpha (q_{\text{ж}} - q_{\text{ч}}) S,$$

где α — коэффициент тепlop передачи, Вт/(м² · К); S — поверхность контакта затвердевшей массы с расплавом, м²; $q_{\text{ж}}$ и $q_{\text{ч}}$ — удельная теплота жидкой и затвердевшей частей ванны.

Рассмотрение этой формулы показывает, что наиболь-

Рис. 7.24. Изменение количества затвердевшего (при соприкосновении с ломом) чугуна $G_{\text{ч}}$ в ванне 350-т конвертера:
1 — два совка лома; 2 — три совка лома; 3 — четыре совка лома (расчеты МИСиС по данным НЛМК)

шие колебания может иметь величина α , практически зависящая от мощности перемешивания. В случае работы конвертера только с верхней продувкой мощность перемешивания складывается из мощностей перемешивания за счет энергий струи и пузырей СО. В случае продувки ванны снизу величина α существенно возрастает, поэтому процесс расплавления чугуна при донной (или комбинированной) продувке заканчивается через несколько минут после заливки чугуна. В случае продувки только сверху процесс плавления может закончиться лишь к восьмой—десятой минуте продувки. Если по условиям производства или экономической целесообразности (стоимость металлолома ниже стоимости чугуна) необходимо уменьшить долю жидкого чугуна в шихте (и, соответственно, увеличить долю лома), то загружаемый в конвертер металлолом либо до момента заливки необходимо подогревать, либо приходная часть теплового баланса должна быть в процессе плавки увеличена в результате дополнительного введения теплоносителя, либо необходима организация дожигания в полости конвертера СО до CO₂.

Дополнительная подача теплоносителя осуществляется обычно следующими способами: 1) использованием донных фурм в качестве горелок для предварительного подогрева металлолома в результате сжигания газообразного или жидкого топлива; 2) вдуванием в расплав через донные фурмы порошкообразных угля или кокса; 3) завалкой в конвертер в нижние слои шихты порции угля и сжигание его в струях кислорода, подаваемых снизу. Все эти способы прошли промышленную проверку, имеется ряд вариантов технологии, используемых в промышленных масштабах. На рис. 7.25 приведен чертеж конвертера для плавки твердой шихты, предложенного в 1959 г. в СССР В. Г. Федоровичем и И. И. Кобезой.

На рис. 7.26 показана схема процесса KMS *, используемого в ФРГ. Конвертер KMS оборудован фурмой для подачи снизу порошка угля и кокса, газообразных или жидких углеводородов, кислорода, сжатого воздуха, аргона, азота, а также извести.

Для подачи в ванну порошкообразных реагентов (угля или извести) используют фурмы типа труба в трубе с углеводородной защитой.

Процесс KMS включает следующие стадии: 1) нагрев загруженного в конвертер лома топливом, подаваемым совместно с кислородом через донные фурмы; 2) дожигание (частичное) в полости конвертера выделяющейся из ванны CO до CO_2 путем подачи кислорода через верхнюю или через дополнительные боковые фурмы; 3) вду-

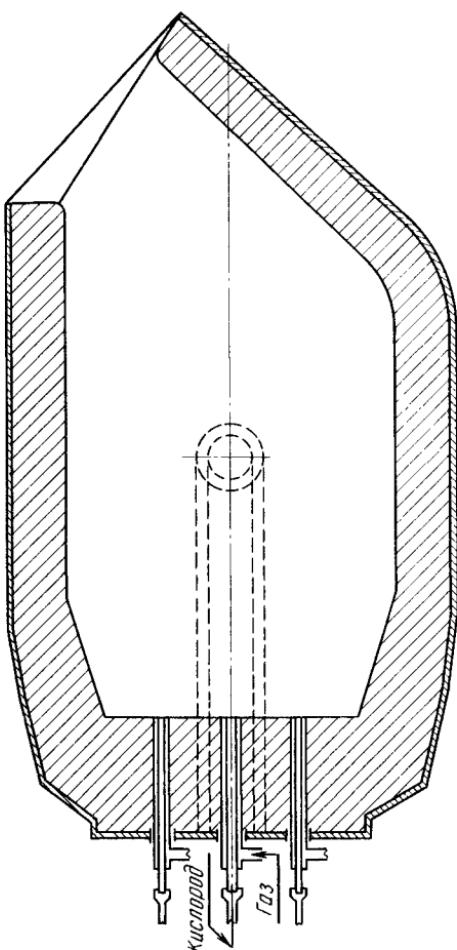


Рис. 7.25. Конвертер для плавки твердой шихты конструкции В. Г. Федоровича и И. И. Кобезы

* По первым буквам названий фирм и заводов (Klöckner, Maxhütte, Stahlherstellung).

вание в расплав теплоносителя (коксовой или угольной пыли). Одновременные инжекции в расплав твердого топлива и перемешивание ванны инертным газом обеспечивают высокую эффективность теплообмена. Интенсивное перемешивание металла со шлаком и большая площадь поверхности контакта извести с расплавом обеспечивают хорошие условия десульфурации и дефосфорации. Характер изменения содержания примесей по ходу процесса KMS показан на рис. 7.27. Горизонтальные участки на

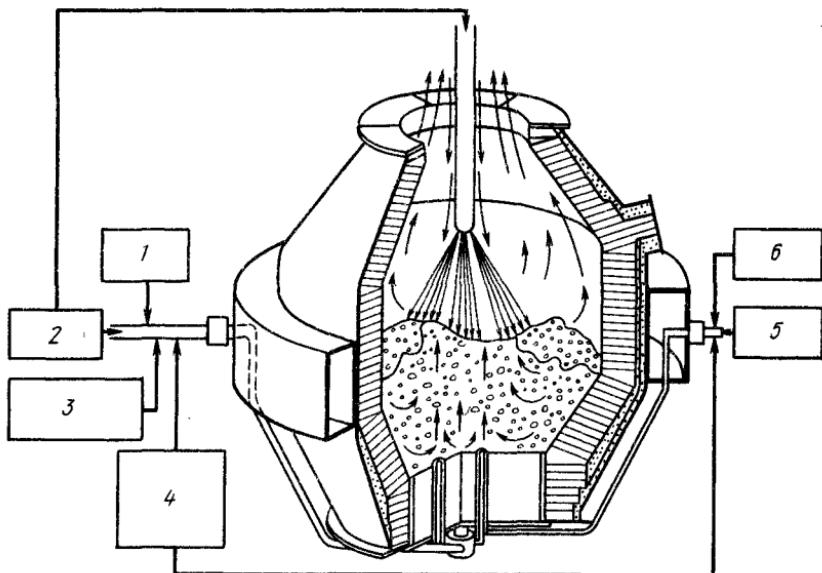


Рис. 7.26. Схема KMS-процесса:

1 — шлакообразующие; 2 — кислород; 3 — сжатый воздух; 4 — азот или аргон; 5 — углеводороды; 6 — кокс или уголь

кинетических кривых соответствуют продолжительности вдувания твердых углеродсодержащих материалов. Примером процесса, основанного на подаче снизу совместно с кислородом газообразного топлива, может быть процесс Ф-ИЧМ, схема которого показана на рис. 7.28. Способ предусматривает также возможность использования для продувки порошкообразного угля. ДМетИ, ЦНИИЧМ и НПО «Тулачермет» разработан процесс передела в конвертерах большой массы лома, включающий следующие элементы: подогрев металлолома в конвертере до 600—800 °C путем подачи в конвертер через донные, боковые и верхнюю фурмы кислорода (воздуха) и природного газа, сжигания природного газа и твердого кускового углеродсодержащего топлива; последующую продувку жидкой ванны кислородом через днище и верхнюю фурму с частичным дожиганием CO до CO₂ при помощи верхней фурмы; продувку металла нейтральным газом (argonом или азотом) через донные фурмы перед выпуском. Дополнитель-

ным резервом увеличения приходной части теплового баланса может быть подогрев газов, вводимых в конвертер. Днепродзержинским индустриальным институтом совместно с ЗСМК разработано устройство для подогрева нейтрального газа, подаваемого через донные фурмы (рис. 7.29). Газ подогревают до 350—500 °С в витках трубы-теплообменника, размещенного на внутренней поверхности горловины конвертера теплом, аккумулированным прилегающей футеровкой. В результате оказалось возможным снижение расхода чугуна на 10—12 кг/т стали (соответственно при повышении расхода лома).

При рассмотрении всех аспектов решения проблемы переработки в конвертерах больших масс лома необходимо учитывать следующее:

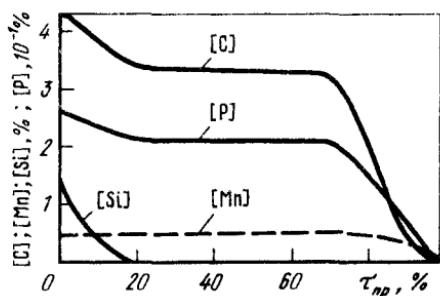


Рис. 7.27. Изменение состава металла по ходу плавки при KMS-процессе ($\tau_{пр}$ — продолжительность продувки)

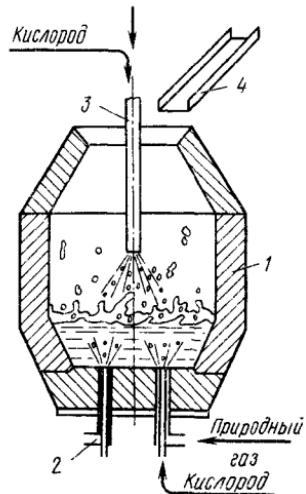


Рис. 7.28. Схема процесса Ф-ИЧМ:
1 — конвертер; 2 — фурмы для подачи кислорода в оболочке защитной среды; 3 — фурма для подачи кислорода сверху; 4 — подача сыпучих

1. Локальный перегрев, расплавление и испарение шихты при подаче кислородных струй на поверхность нагретой до высоких температур твердой металлошихты. При этом возрастают угар и пылевынос, ухудшаются условия службы огнеупоров. Для предотвращения этого целесообразно разбавление кислорода (например, азотом).

2. Содержание в угле серы и азота при использовании в качестве теплоносителя угля; для снижения содержания в получаемой стали азота металл в конце операции в течение нескольких минут продувают чистым кислородом; для удаления серы применяют методы внепечной обработки.

3. Чистота выплавляемой в конвертере стали в значительной мере определяется чистотой лома, прежде всего по содержанию примесей цветных металлов.

4. Продолжительность плавки (и, соответственно, производительность) при предварительном подогреве лома заметно возрастает.

Расчеты и накопленный опыт показывают, что при введении в состав завалки или вдувании по ходу плавки таких теплоносителей, как каменный уголь, коксик, антрацит и т. п., расход лома без снижения для производительности может быть увеличен до 30—35 %. При большем увеличении необходимо изменение конструкции агрегата и его производительности. Если это оправдано экономическими расчетами, то возможна работа и на 100 % твердой шихты. Например, фирма «Крупп» (ФРГ) разрабатывает

технологию, получившую название COIN (Coal, Oxygen, Injection), основанную также на вдувании в конвертер угля и использовании кислорода для продувки и для дожигания CO. По расчетным данным при 100 % лома в шихте расход угольной пыли может составить 180—200 кг/т стали, расход кислорода—230—240 м³/т стали. Для переработки лома можно использовать другие агрегаты, более приспособленные для этого, прежде всего шахтного типа (металлургические вагранки, доменные печи). Так, например, на одном из заводов Франции использован процесс, названный SIFF *, который предусматривает выплавку в доменной печи чугуна из металломолома и продувку этого чугуна в конвертере комбинированного дутья.

При плавке на шихте из металломолома расход кокса и флюсов невысок, к. п. д. шахтной печи высокий, степень усвоения железа шихты также велика; чугун, выплавленный из металломолома, характеризуется повышенным содержанием таких примесей, как никель, медь, олово, молибден. До сих пор для переработки металломолома использовали электродуговые и марганцовские печи. Насколько эффективно использование конвертера для переработки лома еще предстоит установить.

§ 7. Продувка в конвертере с циклическим расходом кислорода

В случае продувки металла кислородом только при использовании верхних фурм вследствие недостаточного перемешивания образуются локальные зоны переокисленного металла, что вызы-

* Sacilor—IRSID—Fusion—Ferrailles, т. е. переплав металломолома по методу Sacilor—IRSID.

вает периодическое вскипание ванны, сопровождающееся иногда выбросами и всплесками. Переокисление локального участка ванны, локальный перегрев металла вызывают интенсивное

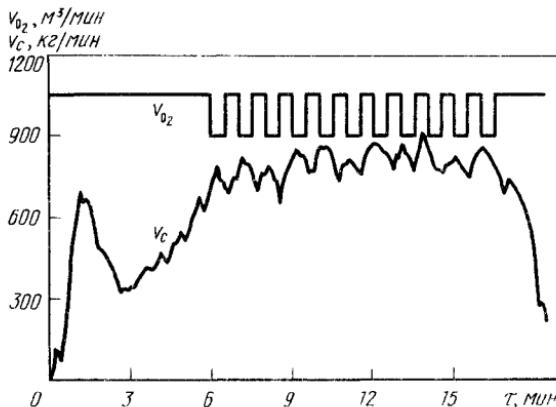


Рис. 7.30. Изменение расхода кислорода V_{O_2} и скорости окисления углерода v_C при циклическом расходе кислорода для продувки 360-т конвертера НЛМК

обезуглероживание металла в локальном объеме; при этом интенсивное перемешивание металла, захватывающее другие, менее нагретые зоны, и соответственное снижение температуры металла, сопровождается выделением значительного объема CO в относительно малом объеме металла и снижением окисленности ванны в результате расходования накопленного кислорода на окисление углерода. Далее циклы повторяются. Конвертер при верхнем дутье как бы дышит. Своеобразным индикатором такого дыхания является скорость окисления углерода. Приборы четко регистрируют периодические (каждые 15—30 с) пики ускорения процесса обезуглероживания, что, в свою очередь, вызывает периодическое увеличение количества газов. Степень использования подаваемого на продувку кислорода в момент этого «выхода» снижается.

НЛМК совместно с МИСиС разработана и внедрена так называемая циклическая продувка, идея которой заключается в том, чтобы уменьшать подачу кислорода в момент начала активного газовыделения из конвертера (рис. 7.30). Уменьшение (на 15—

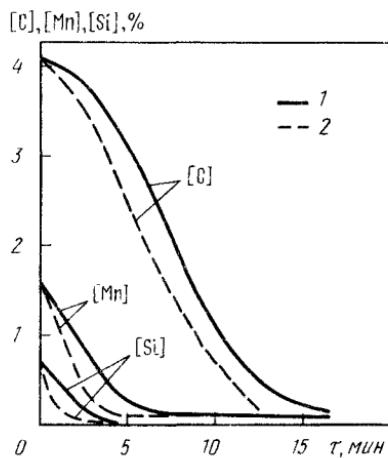


Рис. 7.31. Изменение химического состава чугуна при продувке ваны и сплавления: сплошной (1) и пульсирующим с частотой 525 Гц (2) потоком кислорода

20 %) расхода газообразного кислорода в момент активного взаимодействия углерода с переокисленной зоной ванны обеспечивает уменьшение окисленности ванны, снижение общего расхода кислорода и уменьшение выбросов и выноса пыли. При этом возрастает выход металла и увеличивается стойкость футеровки. Как видно из рис. 7.31, в результате перехода на циклическую продувку снимаются резкие колебания скорости обезуглероживания в начальный период плавки.

§ 8. Применение пульсирующего дутья

Идея организации дутья в пульсационном режиме заключается в предположении, что скорость взаимодействия газов и сталеплавильной ванны может быть увеличена в результате периодического изменения газодинамической структуры потоков, участвующих в этом процессе.

Практически это достигается в результате прерывания потоков газа с высокой частотой, т. е. обеспечения пульсаций скоростей потока. В СССР работу в этом направлении ведет группа сотрудников МИСиС под руководством А. В. Явойского. Создан ряд конструкций дутьевых устройств, успешно опробованных НПО Тулачермет, НТМК, ЗСМК и др.

Пульсирующий поток газов снижает величину неперемешиваемого газового слоя, покрывающего тела при омывании их

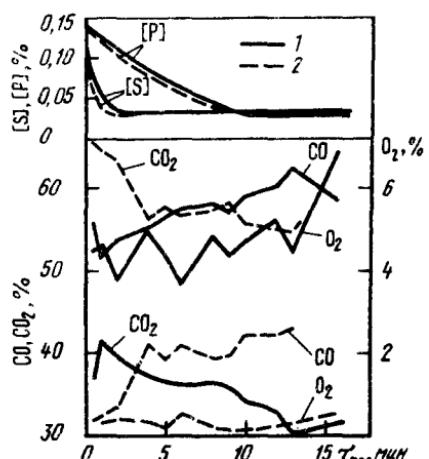


Рис. 7.32. Изменение объемного состава отходящих газов (O_2 , CO , CO_2) и содержания фосфора и серы в металле при продувке в конвертере непрерывным (1) и пульсирующим (2) с частотой 525 Гц потоком кислорода (t — время продувки)

потоком газа, увеличивая интенсивность массо- и теплообменных процессов, образующиеся при пульсациях газа каверны облегчают условия образования новой фазы, интенсифицируют процесс перемешивания ванны. Процесс шлакообразования, связанный с использованием известняка, сопровождается образованием тугоплавкого моносиликата кальция $(CaO)_2 \cdot SiO_2$ с температурой плавления $\sim 2130^{\circ}C$, слой которого толщиной до 0,100 мм препятствует растворению известняка в шлаке. При продувке ванны пульсирующим потоком кислорода резкие знакопеременные перемещения шлака относительно кусков известняка способствуют разрушению этого слоя и, следовательно, ускорению шлакообразования. С первых же минут продувки при использовании пульсирующего дутья в шлаке отмечается более высокая концентрация растворившегося CaO , более высокая концентрация P_2O_5 и более низ-

кая—оксидов железа. На рис. 7.32 показано как изменяются составы металла и отходящих газов. Видно, что переход на работу с пульсирующим дутьем не только ускоряет процессы окисления примесей, но и улучшает условия окисления CO до CO₂. Переход на пульсирующее дутье особенно эффективен в случаях, когда важно интенсифицировать процессы на межфазной границе. Это особенно четко проявилось в случае переработки ванадийсодержащих чугунов. Особенность переработки таких чугунов заключается в том, чтобы в первый же момент продувки обеспечить максимальный переход (окисление) ванадия из чугуна в шлак при минимальном остаточном содержании ванадия в металле. Количество шлака при этом должно быть минимальным для обеспечения возможно более высокого содержания в шлаке оксидов ванадия, что важно при последующей его переработке для получения феррованадия. В присутствии углерода ванадий становится поверхностно-активным. При продувке металла пульсирующим дутьем остаточное содержание ванадия в металле уменьшается до 0,01—0,02 % (при обычном дутье 0,03—0,04 %), а содержание V₂O₅ в шлаке возрастает до 22,4—25,2 % (обычно 19,3—22,0 %). Положительные результаты получены также при переработке низкомарганцовистых чугунов, так как применение пульсирующего дутья обеспечивает ускорение шлакообразования (обычно уменьшение содержания MnO в шлаке при переработке низкомарганцовистого чугуна несколько замедляет процесс шлакообразования).

В СССР имеется значительный опыт применения пульсирующего дутья в конвертерном процессе. Установлено, что при переходе на пульсирующее дутье: 1) ускоряется шлакообразование и более полно используются вводимые шлакообразующие; 2) уменьшается пылеобразование и потери железа с пылью; 3) более полно используется кислород и возрастает скорость окисления примесей; 4) наблюдается более полное и глубокое извлечение таких примесей, как ванадий; 5) в результате улучшения условий шлакообразования обеспечивается более ранний и полный переход фосфора в шлак; 6) ускоряется процесс обезуглероживания. Успешное использование метода пульсационного дутья в значительной мере зависит от эффективности и надежности конструкций пульсаторов (или прерывателей газовых струй).

§ 9. Вибрация и колебания корпусов конвертеров при донном дутье

Практика показала, что при проектировании конвертеров с донной продувкой необходимо учитывать явления образования на поверхности ванны устойчивых волн, воздействие которых на корпус конвертера приводит к заметным колебаниям корпуса. Волновые движения, приводящие к колебаниям конвертера, становятся особенно заметными при увеличенных расходах кис-

лорода, подаваемого снизу. Колебания конвертера не только затрудняют, но и в ряде случаев делают невозможным процесс продувки вследствие сильных выбросов металла или увеличения амплитуды колебаний выше допустимых значений.

В ДМетИ под руководством В. И. Баптизманского проведена серия модельных исследований, которая показала, что высота волн и характер их движения зависят от расхода газа и размещения фурм в днище. Наименее благоприятным является размещение фурм в ряд, при котором возникают устойчивые волны в плоскости, перпендикулярной оси размещения фурм. Амплитуда колебаний корпуса в этом случае достигает больших значений. Наиболее благоприятным является размещение фурм в центральной части днища равномерно по окружности. При таком размещении фурм наблюдается равномерное во всех направлениях возвратно-поступательное движение волн. Амплитуда колебаний корпуса конвертера в этом случае минимальна. Эффективно также увеличение числа донных фурм. Имеет значение и состояние шлака: при быстром наведении жидкоподвижного шлака волнообразование уменьшается. Использование комбинированной продувки практически полностью устраняет колебания конвертера.

§ 10. Контроль и автоматизация конвертерного процесса

Основные задачи автоматизации конвертерной плавки взаимосвязаны и должны решаться практически одновременно. К ним относятся:

1. Получение стали заданного состава, заданной температуры и в заданном количестве.

2. Формирование шлака необходимого состава и количества, при этом требуемая основность шлака должна обеспечить условия удаления фосфора и серы, а требуемая окисленность должна обеспечить максимальную степень дефосфорации и, одновременно, минимальные потери железа в шлаке.

3. Обеспечение максимальной производительности агрегата (минимальные продолжительность операции и потери металла в шлаке и отходящих газах).

4. Минимальные затраты на процесс (все вышеперечисленное должно обеспечиваться при минимальном расходе кислорода, шлакообразующих, огнеупоров (высокой стойкости футеровки) и минимальных затратах рабочей силы на обслуживание систем контроля и управления).

Организация контроля и автоматизации конвертерного процесса представляет собой очень трудную задачу. Основными причинами, обусловливающими эти трудности, являются следующие:

1. В отдельные моменты продувки скорость окисления углерода достигает 0,3—0,5 % С/мин. Одна марка углеродистой стали от другой отличается обычно содержанием углерода на 0,05 %.

Такое количество углерода может окислиться в конвертере всего за 6—10 с. Таким образом, небольшая ошибка в определении момента окончания продувки может привести к получению стали не той марки.

2. Для получения металла строго определенных температуры и состава в конце операции необходимо учитывать как энталпию и массу материалов в начале операции (массу чугуна и лома, их точный химический состав и температуру, количество тепла, аккумулированного кладкой конвертера, количество и состав попавшего в конвертер миксерного шлака и т. д.), так и изменение этих параметров по ходу продувки (с учетом массы и точного состава всех вводимых в конвертер шлакообразующих, количества выделившихся газов, количества окислившегося и улетевшего с плавильной пылью железа, потерь тепла через стенки, с охлаждающей формой водой, с отходящими газами и т. д.).

Из этого следует, что при проведении конвертерного процесса необходимы безотказно действующие датчики для определения массы заливаемого чугуна, взвешивания лома и шлакообразующих, измерения температуры и состава отходящих газов, расхода кислорода, подаваемого для продувки металла, и т. п. Если в цехе обеспечена абсолютная стандартность от плавки к плавке состава шихты и температуры жидкого чугуна и установлены надежные устройства, обеспечивающие точность взвешивания материалов, то, проведя предварительно расчеты по определению количества кислорода, необходимого для окисления примесей и количества выделившегося при этом тепла, контролировать процесс плавки можно, зная лишь количество израсходованного на продувку ванны кислорода (а при постоянном расходе кислорода — по времени). Необходимо провести серию контрольных плавок для уточнения данных о режиме шлакообразования и установления количества железа, переходящего в процессе плавки в шлак и удаляющегося с отходящими газами.

Одним из основных контролируемых параметров плавки является концентрация в ванне углерода. Получение непрерывной информации о количестве окислившегося углерода возможно в том случае, если точно известна масса и состав металлической шихты в начале операции и состав и количество отходящих газов. Весь окислившийся в процессе плавки углерод удаляется из конвертера в виде CO и CO_2 . Имея точные данные о количестве выделившихся газов и их составе, можно составлять мгновенные балансы и в любой момент плавки знать, сколько углерода осталось в ванне. Однако вследствие тяжелых условий эксплуатации датчиков в зоне высоких температур и большой запыленности отходящих газов плавильной пылью данные о составе и количестве газов недостаточно надежны, чтобы ими можно было пользоваться для определения момента окончания продувки.

При проектировании систем контроля и регулирования приходится учитывать, что на практике от плавки к плавке изме-

няются состав чугуна, лома (обычно известен примерный состав) и добавочных материалов. По ходу кампании изменяются (в связи с износом) и размеры конвертера, соответственно изменяется количество тепла, аккумулированного кладкой, потери тепла через кладку, поверхность ванны металла (по мере износа футеровки поверхность ванны при неизменной массе металла возрастает, а глубина ванны уменьшается), изменяются условия подсоса в полость конвертера атмосферного воздуха и т. д. В связи с этим системы автоматического контроля за ходом конвертерной плавки пока еще не всегда позволяют полностью отказаться от визуального контроля (яркость факела отходящих газов, характер вылетающих искр и т. п.) и от отбора проб металла и замера его температуры. Отбор проб и измерение температуры можно проводить как при повалке конвертера (предварительно для этого прекращают продувку и поднимают фурму), так и без прекращения продувки и повалки конвертера.

На рис. 7.33 представлена схема устройства для измерения температуры ванны и отбора проб металла без повалки конвертера, разработанного для конвертеров вместимостью 350—400 т. Это достаточно сложное сооружение: масса фурмы с охлаждающей водой 4700 кг, масса всей установки с направляющей, кареткой и с механизмами перемещения составляет 57 т. На ряде предприятий температуру ванны измеряют небольшими термопарами (термопарами-«бомбами») одноразового использования, которые вводят на гибком тросе в ванну, измеряют ее температуру, затем термопары вместе с концом троса отгорают и остаются в ванне. Таким же способом измеряют активность кислорода в металле. В конвертер забрасывают «бомбу», заключающую в себе небольшую термопару и прибор для замера активности кислорода (активометр или кислородный зонд). Прибор передает информацию о температуре металла и активности в нем кислорода $a_{[O]}$ и сгорает. Учитывая связь между $a_{[O]}$ и содержанием в ванне углерода, данные замера $a_{[O]}$ могут быть использованы для ориентировочного представления о содержании в металле углерода.

Однако датчиков, при помощи которых можно было бы установить содержание в металле углерода без отбора пробы, пока еще не создано. Помимо данных, полученных в результате отбора проб и непосредственного измерения температуры, по ходу плавки автоматически контролируют следующие параметры: давление, расход и общее количество кислорода; положение фурмы над уровнем спокойной ванны; содержание в отходящих газах CO , CO_2 и O_2 ; давление и расход воды, подаваемой для охлаждения фурмы, и температура воды на входе и выходе. Разность температур воды на входе и выходе может быть использована для косвенного контроля температуры в полости конвертера. С этой же целью используют данные о некотором «удлинении» наружной трубы фурмы относительно внутренней «холодной» трубы вслед-

ствие нагрева. Системы автоматического управления ходом плавки выполняют следующие операции:

1. Получение информации о составе шихты и расчет необходимого соотношения и количества шихтовых материалов для получения стали данной марки.

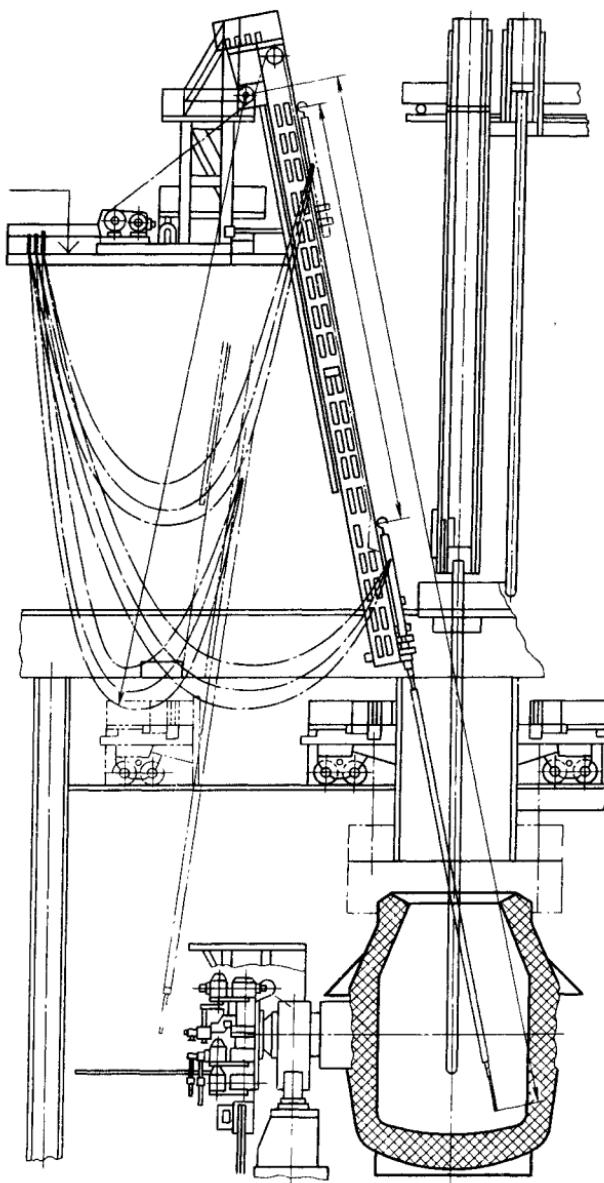


Рис. 7.33. Устройство для замера температуры ванны и отбора проб металла без повалки конвертера

2. Расчет количества кислорода, необходимого для окисления примесей, а также расхода охладителей и шлакообразующих.

3. Определение момента ввода в ванну добавок охладителей и шлакообразующих.

4. Регулирование интенсивности подачи кислорода и положения (высоты) кислородной фурмы по ходу плавки.

5. Автоматический контроль температуры и состава металла по ходу плавки.

6. Определение момента окончания продувки.

Для управления используют, как статические, так и динамические методы. Статические методы основаны на использовании начальной информации о входных параметрах для получения требуемых параметров в конце продувки. Динамические (т. е. изменяющиеся по ходу) методы управления процессом плавки характеризуются двумя стадиями: 1) получением непрерывной информации о ходе процесса для осуществления обратной связи; 2) выработкой динамических управляющих воздействий (например, изменение по ходу плавки расхода кислорода или положения фурмы в зависимости от полученных данных о составе металла и т. п.). Статические методы с достаточной степенью точности позволяют определить количество шихты (в зависимости от информации о ее составе), кислорода, необходимого для окисления примесей, охладителей, которые необходимо ввести для получения требуемой температуры металла в конце плавки и шлакообразующих для получения в конце операции шлака нужного состава. При динамических методах управления на основе непрерывно получаемой информации о составе и температуре ванны осуществляется непрерывное регулирование положения кислородной фурмы, интенсивности подачи кислорода и определяется момент окончания продувки. В настоящее время разработан ряд алгоритмов и динамических моделей конвертерного процесса, позволяющих при использовании надежной информации с достаточной степенью точности контролировать и регулировать ход плавки. Проходят испытания новые методы косвенного контроля хода плавки, основанные на определении интенсивности шума (он зависит от интенсивности образования пузырей при обезуглероживании), интенсивности вибрации конструкций конвертера во время продувки, изучения светимости факела горения СО над горловиной конвертера и др.

§ 11. Типовая инструкция

В соответствии с порядком, установленным на заводах черной металлургии СССР, на основе анализа передового опыта металлургических предприятий и результатов научно-исследовательских работ, с учетом требований стандартов и технических условий МинМет СССР утверждает технологическую инструкцию по выплавке стали в конвертерах. Инструкция регламенти-

рует требования к шихтовым материалам, основные положения технологии выплавки, раскисления и легирования, внепечной обработки конвертерной стали, средства и способы контроля при осуществлении основных операций, условия обеспечения безопасной эксплуатации газоотводящих трактов конвертеров. Типовая инструкция включает следующие разделы: 1) сортамент сталей 2) шихтовые материалы (жидкий чугун, стальной лом, охладители, шлакообразующие, дополнительное топливо); 3) шихтовка плавки и подготовка конвертера к работе; 4) режим ведения плавки (расход кислорода, режим изменения высоты фирм, присадки сыпучих, окончания продувки и т. п.); 5) выпуск плавки; 6) раскисление и легирование стали; 7) усреднение и корректировка температуры и состава стали в ковше. Руководствуясь общими рекомендациями типовой инструкции, на каждом заводе, в зависимости от марочного состава выплавляемой стали, от состава чугуна, качества лома и т. п. разрабатывают заводские инструкции. Типовые и заводские инструкции периодически пересматривают. В технологической инструкции ТТИ-1-3-15-22—86, утвержденной в 1986 г., следует отметить следующие требования к технологии и организации ведения плавки:

1. Количество шлака в чугуновозных ковшах должно быть $\leq 0,3\%$ от массы чугуна.
2. Запас чугуна в миксере должен быть $\geq 50\%$ его вместимости.
3. Химический состав чугуна в заливочных ковшах (миксерах) должен находиться в следующих пределах: 0,2—0,9 % Si; 0,5—0,7 % Mn*; $\leq 0,035\%$ S; $\leq 0,3\%$ P*.
4. Колебания температуры чугуна от плавки к плавке не должны превышать $\pm 20^{\circ}\text{C}$ (при этом нижний предел должен быть не менее 1320°C).
5. Габариты кускового металломолома должны составлять: длина ≤ 1 м; максимальная толщина 350, 300, 280 и 260 мм при интенсивности продувки 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 $\text{м}^3/(\text{т}\cdot\text{мин})$ соответственно; размеры пакетов должны быть не более $2000 \times 1050 \times 750$ мм.
6. В качестве охладителей для корректировки температуры могут быть использованы железная руда, окатыши, окалина, железорудный агломерат, марганецодержащие отходы; содержание кремнезема в железорудных материалах $\leq 8\%$; количество влаги в охладителях $\leq 5\%$.
7. В извести из шахтных печей должно содержаться $\geq 88\%$ ($\text{CaO} + \text{MgO}$), $\leq 0,08\%$ S, $\leq 8\%$ п. п. п. Известь должна поставляться в цех не позже чем через 8 ч после обжига. Продолжительность хранения извести в цехе ≤ 1 сут.
8. Для ускорения шлакообразования применяют плавиковый шпат в кусках размером ≤ 100 мм с содержанием $\geq 75\%$ CaF_2 .

* Для случаев переработки низкомарганцовистых и высокофосфористых чугунов в инструкции имеются специальные разделы.

и влаги $\leq 5\%$. Количество присаживаемой извести рассчитывают для получения основности конечного шлака $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2 = 2,8 \div 3,5$.

9. Рекомендуется работа с более высоким положением фурмы в начале продувки (10—20 % продолжительности продувки). Высоту фурмы над ванной в основное время продувки определяют по формуле $H = 0,21V^{0,4}\cos \alpha$, где H — высота фурмы, м; V — расход кислорода через одно сопло, $\text{м}^3/\text{мин}$; α — угол наклона оси сопла к вертикали, град.

10. Необходимо изменять расход кислорода таким образом, чтобы в течение первых 20—25 % продолжительности продувки, а также в течение последних 15 % продолжительности продувки (при остановке продувки на низком содержании углерода $<0,15\%$) минутный расход кислорода был на 20—30 % выше, чем в основное время продувки. Режим окончания продувки должен обеспечить получение достаточно жидкого уваренного шлака с содержанием оксидов железа: 14—25 % при содержании на выпуске $<0,08\%$ С; 12—18 % при 0,08—0,12 % С; 8—14 % при $>9,12\%$ С.

Момент окончания продувки определяют по количеству израсходованного кислорода, времени продувки, изменению скорости окисления углерода, по рекомендациям АСУ ТП. Продувку ведут до заданного для каждой марки стали содержания углерода в металле. Разрешается продувка до низкого содержания углерода с последующим науглероживанием металла в ковше. Нагрев плавки производится додувкой при обычном (если содержание углерода выше требуемого) либо при повышенном положении фурмы.

11. Для снижения температуры рекомендуются добавки в конвертер мелкого чистого лома; разрешается охлаждение известью или известняком. Дополнительное удаление серы и фосфора проводят додувкой при повышенном положении фурмы; рекомендуется присадка извести или известняка.

12. Продолжительность выпуска составлять 3—8 мин для конвертеров вместимостью 100—200 т и 3—10 мин для конвертеров вместимостью >200 т.

13. Количество шлака, попадающего в сталеразливочный ковш, должно быть ограничено.

14. Раскисление и легирование проводят в ковше жидкими или твердыми ферросплавами. Используемые твердые ферросплавы должны быть хорошо просушены или прокалены и раздроблены. Алюминий применяют в кусках размером ≤ 4 кг. Допускается легирование стали азотом (вдуванием газообразного азота). Силициды РЗМ вводят в ковш после присадки всех раскислителей и легирующих. Рекомендуется ввод силицидов РЗМ вдуванием порошков в струе нейтрального газа или присадкой кусков на зеркало металла при продувке нейтральным газом. Силикокальций (карбид кальция) вводят в ковш вдуванием порошков в струе

Таблица 7.4. Влияние различных факторов на расход чугуна и другие показатели конвертерной плавки

Факторы	Изменение фактора	Изменение показателей плавки в результате изменения фактора					
		$t_{ст}$, °C	$q_ч$, кг/т стали	q_m , кг/т стали	q_i , кг/т стали	q_{O_2} , м ³ /т стали	$\tau_{пр}$, мин
Содержание в чугуне, %:							
углерода . . .	+0,1	+3,4	-3,0	+0,8	+0,2	+0,8	+0,2
кремния . . .	+0,1	+13,6	-5,4	+3,1	+7,0	+0,9	+0,2
марганца . . .	+0,1	+22,6	-11,9	+1,3	-	+0,6	+0,15
Температура чугуна, °C	+10	+7,0	-4,0				
Количество доменного шлака, % (от массы чугуна)	-1	+25,0	-14,5	-8,4	-10,3	-0,8	
Температура стали на выпуске, °C	-10		-5,8				
Длительность межпродувочного периода, мин . . .	-10	+12	-7,0				
Расход извести, кг/т стали	-10	+21,6	-11,4	-1,2		-0,3	
П. п. п. в извести, %	-1	+5,0	-2,5		-0,7		
Расход известняка, кг/т стали . .	-10	+35,8	-20	-0,6	+5,5	-0,15	
Расход железной руды, кг/т стали	-10	+42,8	-20,5	+0,6	-	+1,3	+0,3
	-10	+59	-31,6	+4,7	-8,3	+1,5	+0,4
Содержание FeO в шлаке (при одинаковом содержании углерода в стали), %	+1,0	+2,2	-0,3	+1,2		+0,2	+0,1
Степень окисления CO до CO ₂ в полости конвертера % (абс.) . .	+10	+52	-30			+8,2	+2,0
Расход угля, кг/т стали	+10	+40	-23,4	+0,7	+5,7	+8,2	+2,0

Примечание. Числитель — при изменении, знаменатель — без изменения расхода извести; $t_{ст}$ — конечная температура стали (без изменения расхода чугуна); $q_ч$ — расход чугуна (без изменения температуры стали); q_m — расход металлошлака (чугуна и лома); q_i — расход извести; q_{O_2} — расход кислорода; $\tau_{пр}$ — продолжительность продувки.

нейтрального газа. Для повышения усвоения РЗМ и кальция рекомендуется основная футеровка ковшей и защита струи и зеркала металла на разливке от вторичного окисления.

На основе многолетних экспериментальных и расчетных работ ИЧМ (г. Днепропетровск) к Технологической инструкции приложены примеры расчетов изменения статей теплового и материального балансов плавки (табл. 7.4).

Г л а в а 8

ПРОИЗВОДСТВО СТАЛИ В МАРТЕНОВСКИХ ПЕЧАХ

§ 1. История развития

Сущность мартеновского процесса заключается в ведении плавки на поду пламенной отражательной печи, оборудованной регенераторами для предварительного подогрева воздуха (иногда и газа). Идея получения литой стали на поду отражательной печи высказывалась многими учеными (например, в 1722 г. Реомюром), но осуществить это долгое время не удавалось, так как температура факела обычного в то время топлива — генераторного газа — была недостаточной для нагрева металла выше 1500 °C (т. е. недостаточна для получения жидкой стали). В 1856 г. братья Сименс предложили использовать для подогрева воздуха тепло горячих отходящих газов, устанавливая для этого регенераторы. Принцип регенерации тепла был использован Пьером Мартеном для плавки стали. Началом существования мартеновского процесса можно считать 8 апреля 1864 г., когда П. Мартен на одном из заводов Франции выпустил первую плавку.

В мартеновскую печь загружают шихту (чугун, скрап, металлический лом и др.), которая под действием тепла от факела сжигаемого топлива постепенно плавится. После расплавления в ванну вводят различные добавки для получения металла заданного состава и температуры; затем готовый металл выпускают в ковши и разливают. Благодаря своим качествам и невысокой стоимости мартеновская сталь нашла широкое применение. Уже в начале ХХ в. в мартеновских печах выплавляли половину общего мирового производства стали. В России первая мартеновская печь была построена С. И. Мальцевым в 1866—1867 гг. на Ивано-Сергиевском железноделательном заводе (бывш. Калужской губернии) Мальцевского фабрично-заводского округа. В 1870 г. первые плавки проведены в печи вместимостью 2,5 т, построенной известными металлургами А. А. Износковым и Н. Н. Кузнецовым на Сормовском заводе. Эта печь хорошо работала и стала образцом для печей большой вместимости, построенных позже на других русских заводах. После Великой Октябрьской социа-

листической революции мартеновский процесс стал основным в отечественной металлургии. Огромную роль сыграли мартеновские печи в суровые годы Великой Отечественной войны. Советским металлургам впервые в мировой практике удалось удвоить садку мартеновских печей без существенной их перестройки (ММК, КМК), удалось наладить производство высококачественной стали (броневой, подшипниковой и т. п.) на действовавших в то время мартеновских печах. В настоящее время наиболее крупные и высокопроизводительные (~ 1 млн. т стали в год) печи работают в СССР. Планами развития народного хозяйства СССР предусматривается постепенная ликвидация старых, слабо механизированных и малопроизводительных мартеновских печей и цехов. Вместе с тем в СССР мартеновский способ производства стали в крупных цехах с высоким уровнем механизации и организации останется одним из основных на ближайшее пятилетие.

§ 2. Конструкция и работа мартеновской печи

На рис. 8.1 схематически показана мартеновская печь в тот момент, когда топливо (газ) и воздух поступают с правой стороны печи. Проходя через предварительно нагретые насадки регенераторов (воздух через воздушный регенератор, газ через газовый), воздух и газ нагреваются до $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ и в нагретом состоянии через головку попадают в печь. При сгорании топлива образуется факел с температурой $1800\text{--}1900^\circ\text{C}$. Пройдя головку, расположенную в противоположной стороне печи, раскаленные продукты сгорания попадают в другую пару насадок регенераторов и по системе боровов уходят к трубе. При этом насадки регенераторов нагреваются. При такой работе насадки регенераторов правой стороны постепенно охлаждаются, а насадки регенераторов левой стороны нагреваются. В момент, когда регенераторы, через которые проходят в печь воздух и газ, уже не в состоянии их нагревать до нужной температуры, а регенераторы, через которые из печи уходит дым, перегреваются, осуществляется изменение направления движения газов. Для изменения направления движения газов предусмотрены перекидные клапаны (рис. 8.2), а операцию называют *перекидкой клапанов*. Холодный воздух и газ направляются через хорошо нагретые левые регенераторы, а продукты сгорания уходят в правую сторону печи, постепенно нагревая остывшие правые регенераторы, затем цикл повторяют. Через некоторое время наступает момент, когда направление движения газов опять изменяется и т. д.

Энталпия продуктов сгорания H равна произведению массы продуктов сгорания m на их теплоемкость C и температуру t , т. е. $H = Cmt$, откуда $t = H/Cm$. Энталпия H складывается из химического тепла сгорания топлива $H_{x.t}$, тепла нагрева воздуха $H_{n.v}$ и тепла нагрева газа $H_{n.g}$, т. е. $H = H_{x.t} + H_{n.v} + H_{n.g}$; соответственно $t = (H_{x.t} + H_{n.v} + H_{n.g})/Cm$. Таким

образом, при нагреве поступающих в печь газа и воздуха обеспечивается достаточно высокая температура факела ($>1800^{\circ}\text{C}$). Чем выше температура поступающих в печь газа и воздуха, тем выше температура факела и тем лучше работает печь.

Повышение температуры факела можно обеспечить также заменой воздуха (частичной или полной) кислородом. Тогда

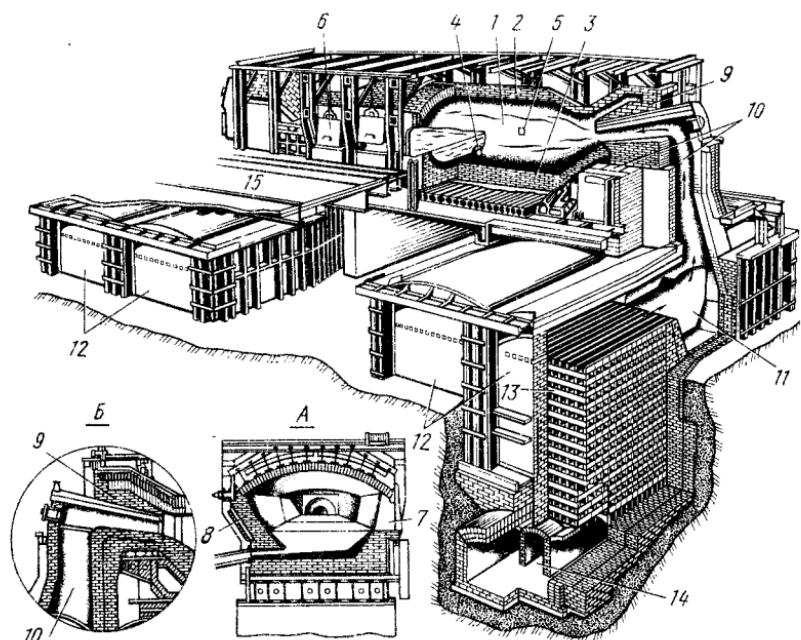


Рис. 8.1. Современная мартеновская печь:
A — поперечный разрез рабочего пространства; B — разрез по головке печи; 1 — рабочее пространство; 2 — свод; 3 — под; 4 — стальной выпускное отверстие; 5 — отверстие в задней стенке для спуска шлака; 6 — завалочные окна; 7 — передняя стена; 8 — задняя стена; 9 — головка; 10 — вертикальные каналы; 11 — шлаковник; 12 — регенераторы (воздушный и газовый); 13 — насадка газового регенератора; 14 — борова; 15 — рабочая площадка

в формуле $t = H/(Cm)$ уменьшается знаменатель (уменьшается m) и соответственно возрастает температура. На каждый объем подаваемого воздуха с кислородом поступает 3,762 объемов балластного азота. Обогащение воздуха кислородом приводит к уменьшению количества продуктов сгорания (при том же количестве тепла, выделенном топливом) и соответственно повышается температура. Существует ряд разновидностей конструкций мартеновских печей:

1. По характеру конструкций мартеновские печи бывают стационарными и качающимися. Большинство мартеновских печей стационарные, так как качающиеся печи более сложны по конструкции и эксплуатация их обходится дороже. Однако в некоторых случаях установка качающихся печей целесообразна, например если необходимо скачивать большое количество шлака

или выпускать из печи не всю плавку, а только часть ее (например, в литьевых цехах).

2. По характеру материалов, используемых для изготовления подины, мартеновские печи бывают основными и кислыми.

3. В зависимости от вида топлива и его теплоты сгорания мартеновские печи могут иметь две пары регенераторов — для подогрева воздуха и газа (при отоплении печи газом с невысокой теплотой сгорания) или одну пару регенераторов (если печь отапливается топливом с высокой теплотой сгорания, подогрев которого не нужен или трудно осуществим).

4. В зависимости от вместимости мартеновские печи делят на печи малой (≤ 125 т), средней (125—300 т) и большой (> 300 т) вместимости. Выпуск металла из большегрузных печей производится обычно одновременно в два ковша (в исключительных случаях — в три).

Под вместимостью обычно понимают массу загруженной в печь металлошахты. Массу вводимых в печь по ходу плавки добавочных материалов при этом не учитывают. Строение мартеновской печи можно условно разделить на верхнее и нижнее. Обычно рабочая площадка мартеновского цеха расположена на 5—7 м выше уровня пола цеха. Верхнее строение печи, расположенное выше рабочей площадки, включает рабочее пространство и головки печи. Нижнее строение, расположенное под рабочей площадкой, включает шлаковики, регенераторы и борова с перекидными устройствами. Под рабочей площадкой обычно размещают также вентиляторы для подачи через регенераторы в печь воздуха и другое вспомогательное оборудование.

Рабочее пространство печи. Рабочее пространство мартеновской печи ограничено сверху сводом, снизу — подом (или подией) и стенками (передней и задней) (рис. 8.3). Выпуск плавки осуществляют через сталевыпускное отверстие, находящееся на границе задней стенки и подины. В передней стенке печи расположены завалочные окна, через которые в рабочее пространство загружают твердую шихту и заливают (по специальному приставному желобу) жидкий чугун. Рабочее пространство печи находится в наиболее тяжелых условиях, поскольку в нем идет плавка стали. Стойкость элементов рабочего пространства печи

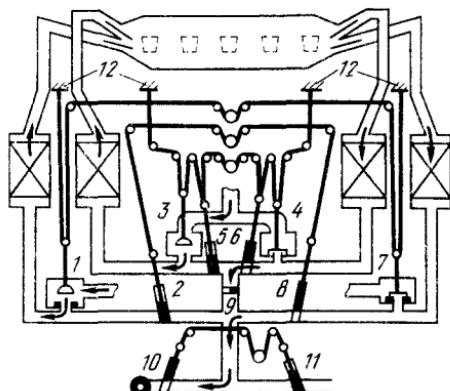


Рис. 8.2. Система перекидных устройств:
1, 7 — газовые клапаны; 2, 8 — задвижки на
каналах от газовых регенераторов; 3, 4 — воз-
душные клапаны; 5, 6 — задвижки на каналах
от воздушных регенераторов; 9 — регули-
ровочная задвижка (шибер); 10 — задвижка
на борове у трубы; 11 — задвижка на борове
к котлу-utiлизатору; 12 — регулирующие ко-
лонки

определяет, как правило, стойкость всей печи и, следовательно, сроки промежуточных и капитальных ремонтов. В соответствии с этим огнеупорные материалы, используемые для футеровки рабочего пространства, должны обладать следующими свойствами: 1) высокой огнеупорностью; 2) химической устойчивостью против воздействия шлака, металла и печных газов; 3) достаточной механической прочностью при высоких температурах; 4) термостойкостью при колебаниях температуры.

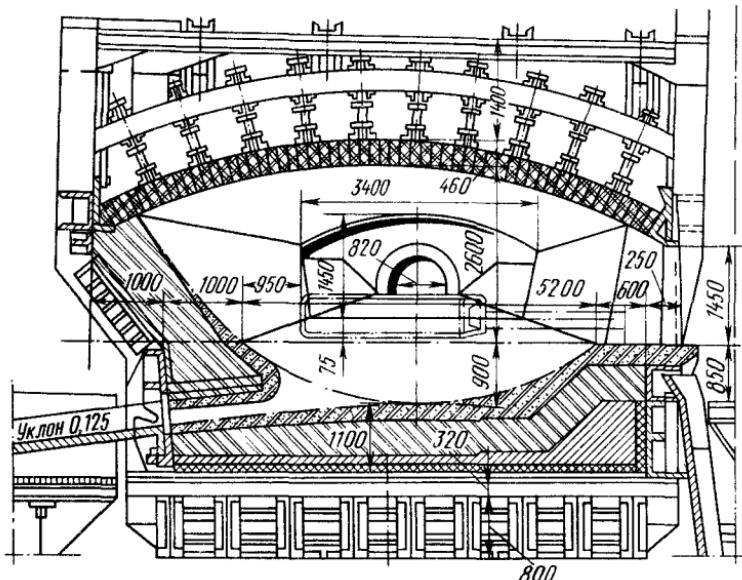


Рис. 8.3. Поперечный разрез рабочего пространства мартеновской печи

Подина печи. Выбор футеровки для подины мартеновской печи определяется характеристикой шлаков. Процесс, при котором в шлаке преобладают кислотные оксиды, называют *кислым мартеновским*; соответственно печь, подина которой изготовлена из кислых огнеупорных материалов, называют *кислой мартеновской*. Процесс, при котором в шлаке преобладают основные оксиды, называют *основным мартеновским*, а печь — *основной мартеновской*. Верхний (рабочий) слой кислой подины выполняют из кварцевого песка, который набивают или наваривают на заранее выложенные динасовые кирпичи. Верхний слой основной подины изготавливают обычно из магнезитового (реже доломитового) порошка, который набивают или наваривают на служащий основанием магнезитовый кирпич (рис. 8.4). Заднюю и переднюю стенки мартеновской печи работают (особенно в нижней части) почти в тех же условиях, что и подина. Заднюю и переднюю стенки кислой мартеновской печи выкладывают из динасового кирпича, основной мартеновской печи — из магнезитового.

Свод печи. Свод марленовской печи практически не соприкасается со шлаком, поэтому для футеровки свода можно использовать кислые и основные огнеупорные материалы независимо от типа процесса. Своды марленовских печей изготавливают из динасового или термостойкого магнезитохромитового кирпича. Динасовый кирпич при высоких температурах ($\leq 1700^{\circ}\text{C}$) сохраняет достаточную прочность и повышенное сопротивление сжатию. В процессе эксплуатации динасовые кирпичи свода свариваются в монолит, что имеет большое значение, поскольку при разрушении какой-то части свода остальная его часть будет держаться. Однако при нагреве выше 1700°C динасовый кирпич быстро опла-

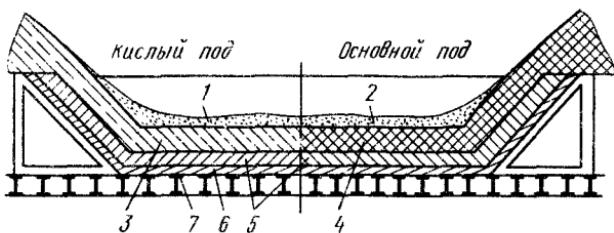


Рис. 8.4. Устройство кислого и основного подов марленовской печи:
1 — наварка (кварцевый песок); 2 — наварка (магнезитовый порошок, молотый обожженный доломит); 3 — динасовый кирпич; 4 — магнезитохромитовый кирпич; 5 — шамотный кирпич;
6 — тепловая изоляция (пористый шамот); 7 — стальной лист

вляется и разъедается плавильной пылью, состоящей из оксидов железа (образуются легкоплавкие силикаты железа).

Магнезитохромитовый кирпич характеризуется более высокой огнеупорностью (1800°C), что способствует повышению производительности печи. Стойкость свода (число плавок от ремонта до ремонта) из магнезитохромитового кирпича в два—три раза выше, чем из динасового. Вместе с тем при использовании в качестве материала свода магнезитохромитового кирпича приходится учитывать ряд особенностей его эксплуатации: 1) магнезитохромитовые кирпичи плохо свариваются и не образуют монолита; 2) коэффициент расширения магнезитохромитового кирпича выше, чем динасового; в результате при разогреве арки свода наружные швы раскрываются, а на внутренней стороне возникают высокие напряжения сжатия, что приводит к сколу внутренней части свода; 3) повышенная теплопроводность и большие неплотности кладки (раскрытые швы) обусловливают более высокие (почти в два раза) потери тепла с 1 m^2 площади свода; 4) объемная масса магнезитохромитового кирпича в полтора раза больше, чем динасового; 5) при высоких температурах и присутствии плавильной пыли в рабочем пространстве печи происходит поглощение кладкой оксидов железа, содержащихся в плавильной пыли. При этом происходит местное увеличение объема поверхности кладки и откалывание ее. Особенности эксплуатации магнезитохромитового свода учитываются при его конструировании и изготовлении.

Наиболее распространенной конструкцией магнезитохромитовых сводов является распорно-подвесная. Обычно все кирпичи, входящие в кольца свода, соединены между собой металлическими штырями, которые вставлены в отверстия в кирпичах (рис. 8.5). Между кирпичами вставлены прокладки из листового железа (толщиной ~1 мм). В прокладках предусмотрены отверстия для прохода штырей, соединяющих соседние кирпичи. Прокладки (из листового железа) между кольцами свода имеют несколько большую толщину. Прокладки в процессе разогрева и работы

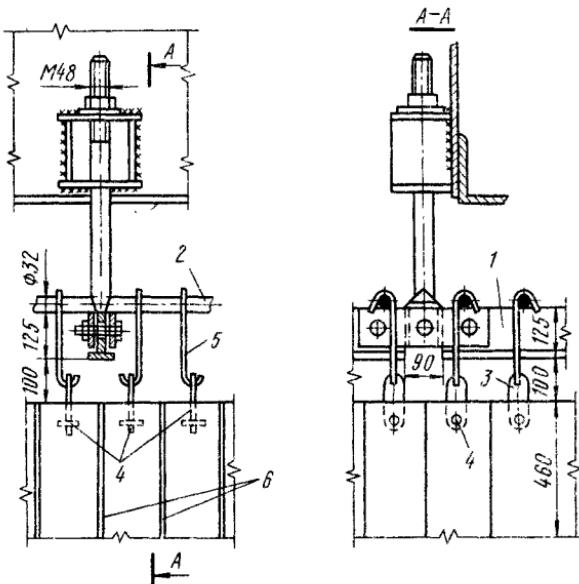


Рис. 8.5. Узел крепления подвесного свода рабочего пространства мартеновской печи: 1 — опорная планка; 2 — поперечный прут диаметром 32 мм, выполненный по профилю свода; 3 — усиленная подвеска из стали 2Х18Н9Т; 4 — штырь диаметром 16 мм из стали 2Х18Н9Т, впрессованный в усиленную подвеску; 5 — крюк-подвеска диаметром 16 мм из стали Ст3; 6 — стальная прокладка толщиной 0,5 мм

печи облегчают сваривание кирпичей и обеспечивают монолитность свода. Каждый четвертый — шестой кирпич в кольце при помощи специальной насадки крепят к уголкам, установленным над сводом параллельными рядами вдоль оси печи. Уголки в свою очередь крепят (подвешивают) при помощи подвесок к дуговым балкам, жестко скрепленными со стойками печи. На подвески надевают железные трубы, которые не позволяют отдельным частям свода выпучиваться при разогреве. Допустимое выпучивание регулируется прокладками, вставляемыми между трубками и дуговой балкой. Пятивальные балки таких сводов часто выполняют не стационарными, а перемещаемыми при помощи специальных упоров со штурвалами или подвешивают на отдельных тягах к раме, что позволяет регулировать силы, распирающие свод после разогрева, и исключить раскрытие швов между кирпичами.

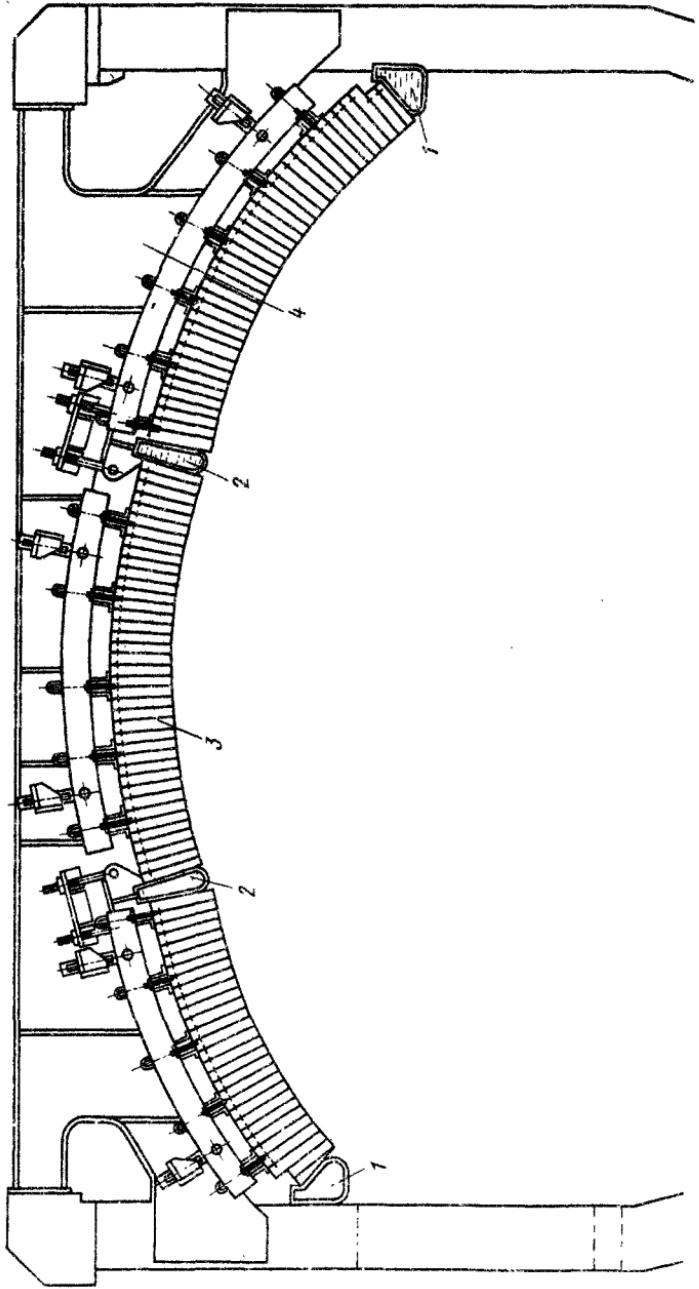


Рис. 8.6. Трехарочный свод:
1 — охлаждаемые пятые балки; 2 — промежуточные опорные охлаждаемые балки; 3 — огнеупорные стальные балки; 4 — кирпич; д — ригель

Это усложняет конструкцию свода, однако возможность повысить температуру в печи при магнезитохромитовом своде (т. е. возможность интенсифицировать процесс передачи тепла ванне), а также увеличить срок службы свода делает рентабельным устройство сложной системы подвесок. Стойкость магнезитохромитового свода составляет 600—1000 плавок. Своды такого типа нашли широкое применение.

Существуют различные способы крепления подвесного свода, обеспечивающие длительную его стойкость даже при выпадении отдельных кирпичей. Один из них показан на рис. 8.6. Наметились две тенденции в конструировании марленовских печей: 1) кладка пода, стен печи, а также свода заранее подготовленными крупными блоками (вместо кирпичей), что позволяет существенно уменьшить сроки ремонта печи; 2) использование вместо огнеупорной кладки водоохлаждаемых конструкций. В настоящее время уже работают несколько печей, в которых отдельные элементы заменены водоохлаждаемыми деталями. Во время работы внутренняя их часть покрывается гарнисажем (на охлаждаемых поверхностях осаждаются частички плавильной пыли) и стойкость их оказывается очень высокой (при этом несколько увеличиваются потери тепла через кладку).

Эффективным оказался метод торкретирования для повышения стойкости свода, который используют на ряде заводов СССР. На рис. 8.7 показана схема размещения оборудования для фальцевого торкретирования на КарМК. Торкрет-масса содержит 70 % магнезита и 30 % углеродистой составляющей (коксовой пыли, коксовой мелочи). Для исключения простоея печей торкретирование совмещают с прогревом, плавлением или доводкой плавки. Расход торкрет-массы составляет 150—180 кг/мин, сжатого воздуха 1 м³/мин, кислорода 70—80 м³/мин, продолжительность торкретирования через одно окно 2—3 мин.

Головка печи. Головки, располагающиеся с торцов рабочего пространства, должны обеспечить: 1) настильность факела по всей длине ванны (чтобы максимальное количество тепла передавалось ванне и минимальное — своду и стенкам); 2) хорошее перемешивание топлива и воздуха для полного сжигания топлива в рабочем пространстве печи; 3) минимальное сопротивление при отводе продуктов сгорания из рабочего пространства. Для выполнения первых двух требований сечение выходных отверстий должно быть небольшим, чтобы скорость входа в печь воздуха и топлива была максимальной; для выполнения третьего требования сечение должно быть максимальным. Различные функции головок (для ввода в печь воздуха и топлива, для отвода продуктов сгорания) усложняет выбор их конструкции при проектировании печей.

Несмотря на то, что марленовская печь существует уже более 100 лет, поиски рациональной конструкции головок продолжаются. В СССР наиболее распространены головки Вентури.

Такая головка для газовых печей (т. е. печей, работающих с подогревом не только воздуха, но и газа) показана на рис. 8.1, Б. Устойчивость конструкции достигается при использовании водоохлаждаемого кессона, футерованного сверху и снизу. Хорошее смешение топлива с воздухом обеспечивается самой конструкцией головки, при которой поступающий в рабочее пространство печи нагретый в регенераторе газ окружает с трех сторон также подогретый воздух, а также наличием промежутка (так называемой форкамеры) между торцом кессона и рабочим пространством

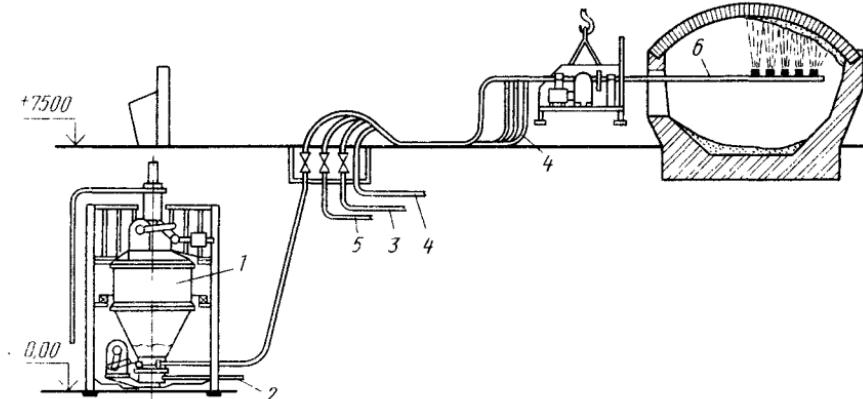


Рис. 8.7. Схема расположения комплекса оборудования для факельного торкретирования сводов мартеновских печей:

1 — камерный питатель; 2 — трубопровод сжатого воздуха; 3 — подача воды для охлаждения торкрет-фурмы; 4 — отвод воды; 5 — подача кислорода; 6 — торкрет-фурма

(газ успевает смешаться с воздухом и полностью сгореть в рабочем пространстве). Необходимая настильность факела над поверхностью ванны создается при соответствующем наклоне кессона и свода головки, а также определяется самой формой кессона (тип трубы Вентури: сужение, а затем расширение).

На печах, работающих на топливе с высокой теплотой сгорания (природном газе, мазуте), широкое распространение получили также одноканальные головки (рис. 8.8). Эти головки просты по конструкции и требуют меньшего расхода огнеупоров. Необходимые условия перемешивания воздуха с топливом, а также необходимая настильность факела обеспечиваются высокой скоростью истечения топлива из горелки или форсунки. Давление подаваемого в головку природного газа составляет обычно 0,3 МПа, а давление воздуха или пара, подаваемых для распыления мазута, обычно превышает 500—600 кПа. Давление кислорода, подаваемого для интенсификации горения топлива, обычно составляет ~ 1 МПа. Существуют и усложненные конструкции головок (рис. 8.9). В мартеновском цехе при периодической плановой замене отработанной огнеупорной кладки мартеновских печей условия работы нелегки. Одновременно действуют несколько неблагоприятных факторов: загромождение

отбитой кладкой и металлоконструкциями, высокие температуры, загазованность и запыленность рабочего пространства, регенераторов и шлаковиков, сжатые сроки ремонтов. В этих условиях широко используют различные механизмы. При проектировании отдельных элементов печей необходимо предусматривать возможность использования средств механизации ремонтов. На

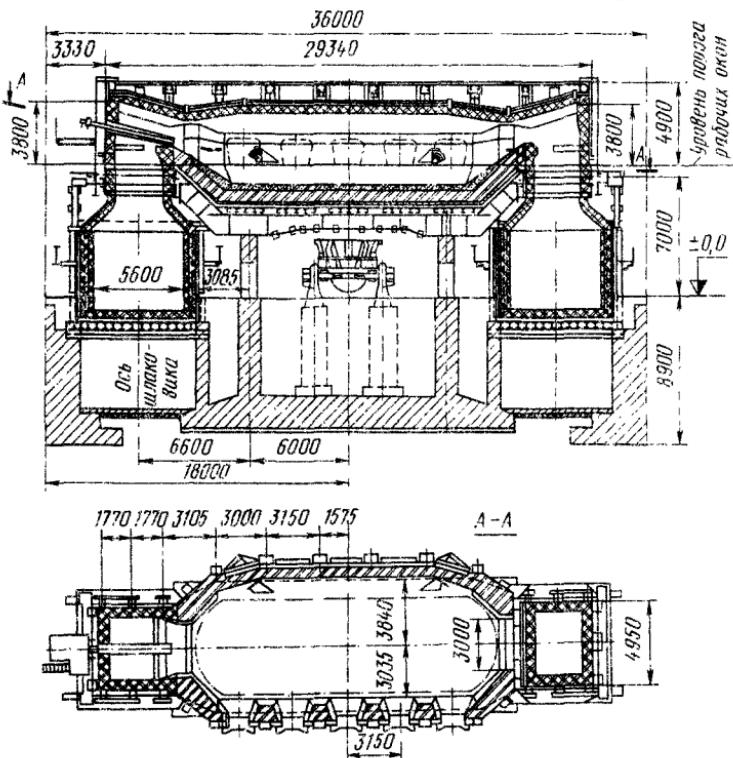


Рис. 8.8. 500-т мартеновская печь с одиканальной головкой и одной парой регенераторов

рис. 8.10 показан разработанный трестом «Уралдомнаремонт» метод разрушения кладки головок мартеновской печи с использованием переоборудованного серийно выпускаемого экскаватора Э-5015А с навесным пневмомолотом.

Шлаковики. Отходящие из рабочего пространства печи дымовые газы проходят через головку и по вертикальным каналам попадают в шлаковики (см. рис. 8.1, з). Шлаковики служат для улавливания плавильной пыли и шлаковых частиц, уносимых продуктами горения из рабочего пространства, и тем самым предохраняют насадки регенераторов от засорения. Сечение шлаковика гораздо больше сечения вертикального канала, поэтому при попадании дымовых газов в шлаковик их скорость резко уменьшается и, кроме того, изменяется направление движения газов.

Это приводит к тому, что значительная часть (50—70 %) плавильной пыли оседает в шлаковиках.

В шлаковиках оседает наиболее крупная пыль, более мелкие фракции в значительной мере уносятся в трубу (10—25 % пыли

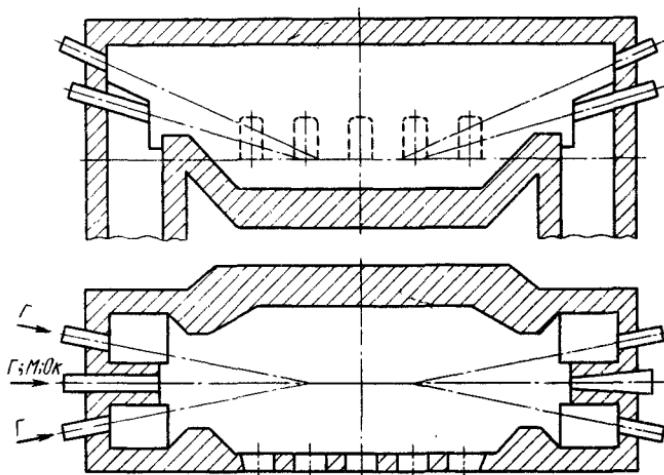


Рис. 8.9. Схема установки дополнительных горелочных устройств на печах Северского завода (Γ — газ; M — мазут; $Oк$ — окиситель)

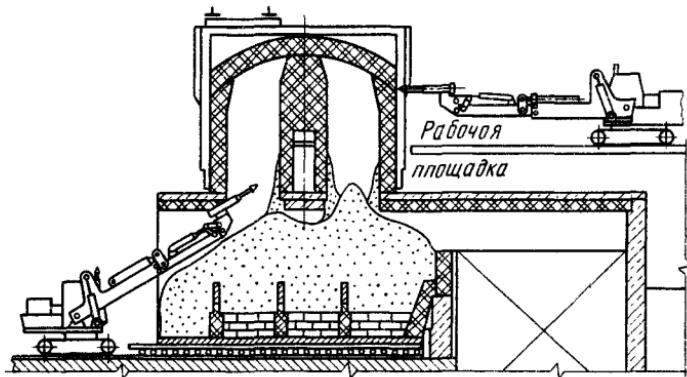


Рис. 8.10. Разрушение кладки при ремонте мартеновской печи

оседает в насадках регенераторов). На пути движения дымовых газов плавильная пыль, содержащаяся в них, взаимодействует с материалами кладки. Почти вся пыль состоит из основных оксидов (в том числе 60—80 % оксидов железа). Если вертикальные каналы и шлаковики футерованы динасовым кирпичом, то основные оксиды, из которых состоит пыль, интенсивно взаимодействуют с кислым материалом футеровки с образованием легкоплавких силикатов железа. Стойкость футеровки оказывается

недостаточной и, кроме того, оседающая в шлаковиках пыль образует плотный монолит, который во время ремонта трудно извлекать. Для кладки вертикальных каналов и шлаковиков стремится использовать термостойкий магнезитохромитовый кирпич. В этом случае осевшая в шлаковике пыль представляет собой более рыхлую массу. Однако очистка шлаковиков от массы осевшей в них пыли (шлака) также является трудоемкой операцией (рис. 8.11).

В шлаковиках должна вмещаться вся плавильная пыль, вылетающая из печи. В газах, выходящих из рабочего пространства

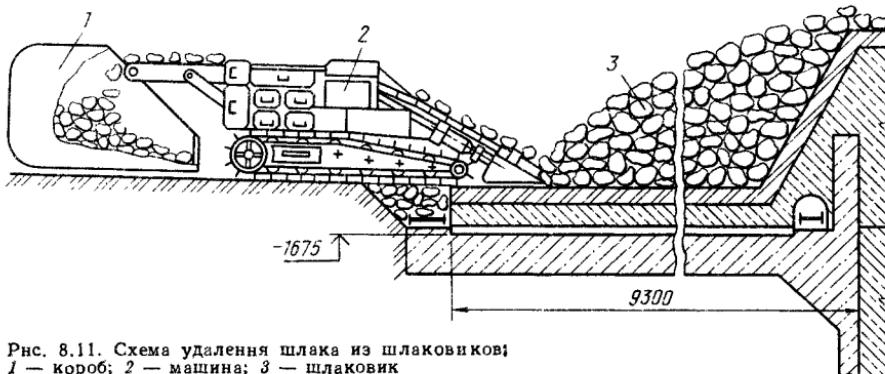


Рис. 8.11. Схема удаления шлака из шлаковиков:
1 — короб; 2 — машина; 3 — шлаковик

мартеновской печи, содержится пыли $2—4,5 \text{ г}/\text{м}^3$, в моменты продувки ванны кислородом количество пыли возрастает почти в десять раз. При расчетах размеров шлаковиков принимают, что на 1 т выплавляемой стали в них осаждается 7—10 кг шлака (пыли). Это значит, например, что за одну плавку в шлаковиках 600-т мартеновской печи осаждается ~ 4 т шлака. Для облегчения условий труда и проведения операции очистки шлаковиков их выполняют выкатными, а стены — из блоков, скрепленных металлическими кассетами. При ремонте шлаковик выкатывают из под печи при помощи полиспаста, краном убирают блоки-кассеты и шлак увозят из цеха на железнодорожных платформах. На рис. 8.12 показан монтаж кассетных блоков на выкатной подине шлаковика и установка собранного шлаковика под печь.

Регенераторы. Из шлаковиков отходящие газы с температурой 1500—1600 °C попадают в насадки регенераторов (рис. 8.13). Объем насадки регенераторов и площадь поверхности ее нагрева, т. е. поверхности кирпича насадки, омываемой движущимися газами, взаимосвязаны. Эти величины определяют специальным теплотехническим расчетом, от них зависят основные показатели работы печи — производительность и расход топлива. Регенераторы должны обеспечивать постоянную высокую температуру подогрева газа и воздуха. В более тяжелых условиях работают верхние ряды насадок, поскольку в этой части регенератора

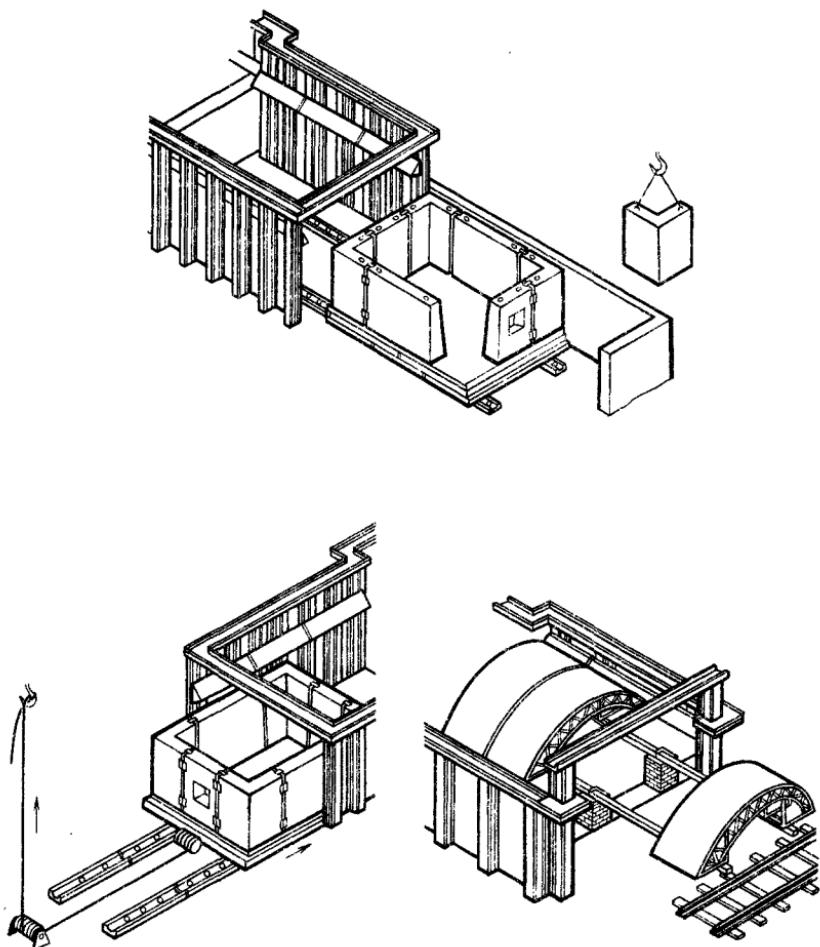


Рис. 8.12. Монтаж кассетных блоков на выкатной поднне шлаковника

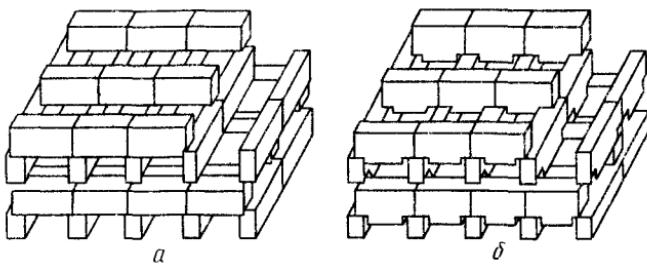


Рис. 8.13. Насадка регенераторов:
а — из обычного кирпича; б — из фасонного кирпича

температура и осаждение пыли наиболее высокие, поэтому верхние ряды насадок выкладывают из термостойкого магнезитохромитового или форстеритового кирпича. Нижние ряды насадок работают при температурах 1000—1200 °С (и менее), поэтому их выкладывают из более дешевого и прочного шамотного кирпича.

Существует несколько методов расчета размеров насадки регенераторов, они достаточно сложны. Многолетний опыт проектирования марленовских печей позволяет использовать ряд эмпирических соотношений. В частности, используют соотношение, обычно называемое коэффициентом стройности насадки:

$$K = H / \sqrt{F} \quad (H \text{ — высота насадки, м; } F \text{ — площадь сечения камеры регенератора, } m^2)$$

Для печей, работающих на топливе с высокой теплотой сгорания значение K принимают равным 1,1—1,4; для печей, работающих с подогревом и газом и воздухом, $K = 1,3 \div 1,6$ (чем больше вместимость печи, тем меньше K). Длину насадки обычно принимают в 1,3—1,5 раза больше ширины.

Интенсивность теплообмена между газами и насадкой определяется температурой газов и скоростью их движения по каналам ячеек насадки (обычно 0,40—0,65 м/с). При выходе в поднасадочное пространство дым изменяет направление (на 90°) и часть плавильной пыли оседает на лещади поднасадочного пространства. Плавильная пыль оседает и на поверхности кирпичей, из которых выкладывают насадку. Размеры ячеек при этом уменьшаются (так же как и размеры поднасадочного пространства), условия теплопередачи ухудшаются. Для предупреждения этого насадки регенераторов регулярно продуваются паром или сжатым воздухом. Пыль при этом сдувается и падает в поднасадочное пространство, откуда выдувается в борова и извлекается обычно при помощи всасывающего сопла, соединенного с пароструйным эжектором. Если насадки продувать нерегулярно, то плавильная пыль спекается с кирпичом и удалить ее невозможно. Большинство крупных марленовских печей работает с продувкой ванны кислородом через сводовые фурмы. В периоды интенсивной продувки из рабочего пространства печи дымовыми газами выносится большое количество пыли (до 80 г/м³). Лишь малая часть (до 20 %) этой пыли оседает в шлаковиках, остальная часть вместе с газами попадает в насадки регенераторов, активно взаимодействуя с газами.

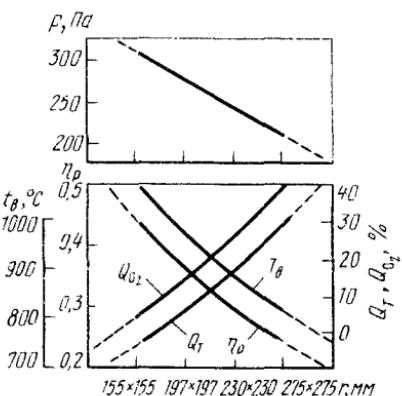


Рис. 8.14. Изменение некоторых параметров работы 300-т марленовских печей в периоды завалки и прогрева в зависимости от размера насадок регенераторов (t_b — температура воздуха; P — сопротивление насадок; Q_t — расход топлива; Q_{O_2} — расход кислорода; η_p — степень регенерации тепла)

наладка ячеек насадки (обычно 0,40—0,65 м/с). При выходе в поднасадочное пространство дым изменяет направление (на 90°) и часть плавильной пыли оседает на лещади поднасадочного пространства. Плавильная пыль оседает и на поверхности кирпичей, из которых выкладывают насадку. Размеры ячеек при этом уменьшаются (так же как и размеры поднасадочного пространства), условия теплопередачи ухудшаются. Для предупреждения этого насадки регенераторов регулярно продуваются паром или сжатым воздухом. Пыль при этом сдувается и падает в поднасадочное пространство, откуда выдувается в борова и извлекается обычно при помощи всасывающего сопла, соединенного с пароструйным эжектором. Если насадки продувать нерегулярно, то плавильная пыль спекается с кирпичом и удалить ее невозможно. Большинство крупных марленовских печей работает с продувкой ванны кислородом через сводовые фурмы. В периоды интенсивной продувки из рабочего пространства печи дымовыми газами выносится большое количество пыли (до 80 г/м³). Лишь малая часть (до 20 %) этой пыли оседает в шлаковиках, остальная часть вместе с газами попадает в насадки регенераторов, активно взаимодействуя с газами.

имодействует с огнеупорами насадки, налипает на них, вследствие чего аэродинамическое сопротивление насадки значительно возрастает. Для нормальной работы печи приходится увеличивать проходные сечения насадок. Однако при этом заметно уменьшается поверхность нагрева и, соответственно, температура подогрева воздуха и к. п. д. печи. Недостаток тепла при снижении температуры воздуха необходимо компенсировать увеличением интенсивности продувки ванны кислородом (что усиливает процесс засорения насадок регенераторов) или увеличением расхода жидкого чугуна (что повышает себестоимость). Исключить использование кислорода, как интенсификатора, нежелательно, так как это вызовет снижение производительности агрегатов. Это иллюстрируется рис. 8.14, на котором по опытным данным на КомМК показано, что по мере увеличения размеров ячеек насадок ухудшаются теплотехнические характеристики печи, снижаются температура подогрева воздуха и коэффициент регенерации тепла. Для компенсации ухудшения тепловой работы печи приходится увеличивать расход топлива и кислорода в факел.

Таким образом, необходимо найти способ повышения эффективности работы насадок регенераторов при наличии периода интенсивной продувки ванны кислородом. Одним из путей решения этой задачи является усовершенствование конструкций регенеративных насадок. Поскольку наиболее интенсивному пылезносу подвергаются каналы в верхней части насадки, то их выполняют с переменной по высоте площадью поперечного сечения. На рис. 8.15 показана схема кладки насадки регенератора с переменной площадью проходного сечения, опробованная в марганцовском цехе Мар * МК им. Ильича. Насадка включает продольные 1 и поперечные 2 ряды, образующие вертикальные теплообменные каналы 3, причем число каналов возрастает сверху вниз. Благодаря такому выполнению насадки сохраняется постоянной скорость движения продуктов сгорания, так как проходное сечение изменяется соответственно изменению удельного объема газов по мере их охлаждения. В результате добавления продольных и поперечных рядов повышается аккумуляция тепла насадкой и эффективность ее работы, соответственно возрастает температура нагрева воздуха, поступающего в печь.

Поскольку занос регенеративных насадок пылью в печах, работающих с применением кислорода, происходит в основном

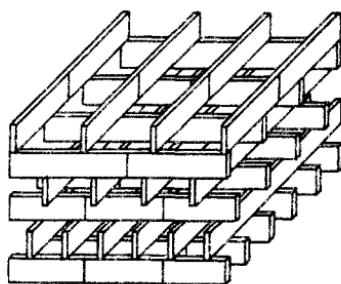


Рис. 8.15. Насадка регенератора с переменной площадью проходного сечения конструкции МК им. Ильича

* Мариупольский

в период интенсивной продувки ванны (в эти периоды печь работает как стационарный конвертер и роль регенераторов невелика), то разрабатывают соответствующие варианты конструктивного оформления нижнего строения печи. Так, для условий интенсивной продувки металла разработана конструкция, показанная на рис. 8.16. Регенератор оборудован обводным каналом, по которому часть или все количество (в моменты интенсивной продувки) газов отводится, минуя насадку регенератора, а воздух для сжигания топлива подается через насадку или (в моменты интенсивной продувки), минуя ее, через обводной канал.

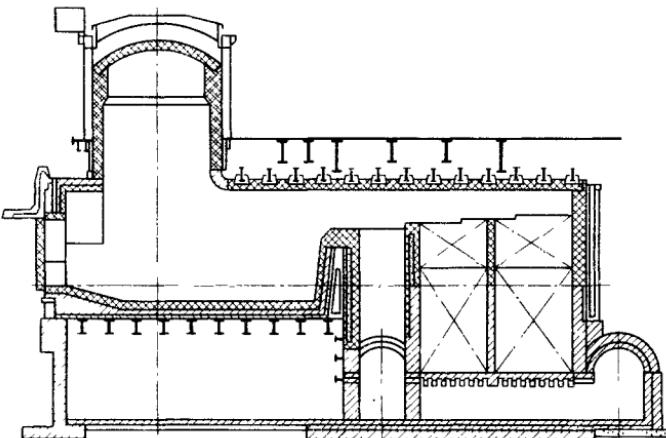


Рис. 8.16. Схема регенератора с обводным каналом

Это способствует снижению интенсивности заноса насадок пылью, увеличению срока их службы, уменьшению размера ячейки насадки и повышению в результате этого температуры нагрева воздуха в периоды заправки, завалки, прогрева и доводки, т. е. в периоды, когда отсутствует интенсивная продувка ванны и основную роль играет процесс передачи тепла ванне от факела. Из поднасадочного пространства отходящие газы при 500—800 °C попадают в борова, которые предназначены для подвода к регенераторам газа, воздуха и отвода от них продуктов сгорания к трубе или котлу-utiлизатору. Кладка боровов обычно состоит из двух слоев: внутреннего (из шамотного кирпича) и внешнего (из обычного красного кирпича).

Перекидные клапаны. Мартеновская печь представляет собой агрегат реверсивного действия, направление движения газов по системе печи периодически изменяется. В боровах, а также в газо- и воздухопроводах устанавливают систему перекидных клапанов (шиберов, клапанов, дросселей, задвижек). Операция перекидки клапанов в современных мартеновских печах автоматизирована. Конструкции перекидных клапанов очень разно-

образны. На рис. 8.17, 8.18 представлены схемы наиболее распространенных перекидных клапанов шиберного и тарельчатого типов. К основным требованиям, предъявляемым к перекидным клапанам относятся: 1) простота конструкции; 2) максимальная плотность (чтобы исключить попадание отходящих из печи газов

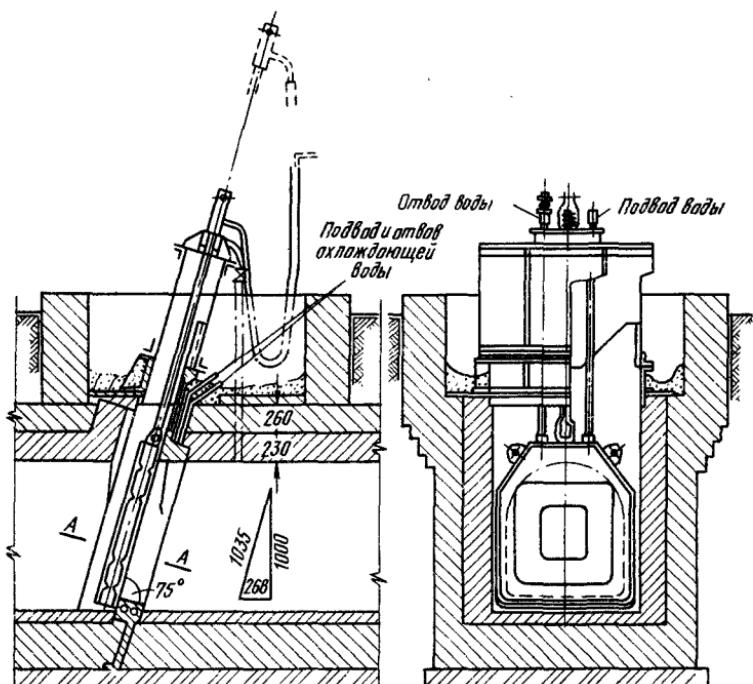
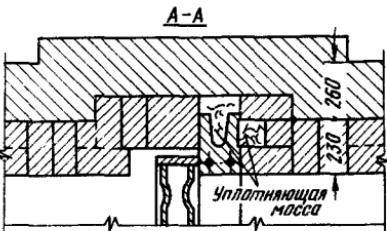


Рис. 8.17 Схема устройства перекидного клапана шиберного типа

в атмосферу цеха и потери воздуха, подаваемого для горения). Из борцов дымовые газы поступают в дымовую трубу. Высоту трубы рассчитывают таким образом, чтобы создаваемая трубой тяга (разрежение) была достаточной для преодоления сопротивления движению дымовых газов на всем пути. Дымовая труба представляет собой сложное и дорогостоящее сооружение. Высота дымовых труб современных крупных печей превышает 100 м. Дымовые трубы обычно выкладывают из красного кирпича с внутренней футеровкой из шамотного кирпича.

Охлаждение элементов маркеновской печи. Элементы печи, изготовленные из металла (рамы и заслонки завалочных окон, балки, поддерживающие свод рабочего пространства, перекид-



ные клапаны и др.) и контактирующие с горячими газами, требуют непрерывного охлаждения. Тенлонапряженность отдельных элементов велика [до 2,8 МДж/(м²·ч)], условия их эксплуатации особенно тяжелы и расход воды на их охлаждение значителен. Для охлаждения современных крупных мартеновских печей требуется >400 м³ воды за 1 ч. С охлаждающей водой теряется до 15 % количества общего тепла, вводимого в печь. Расход воды

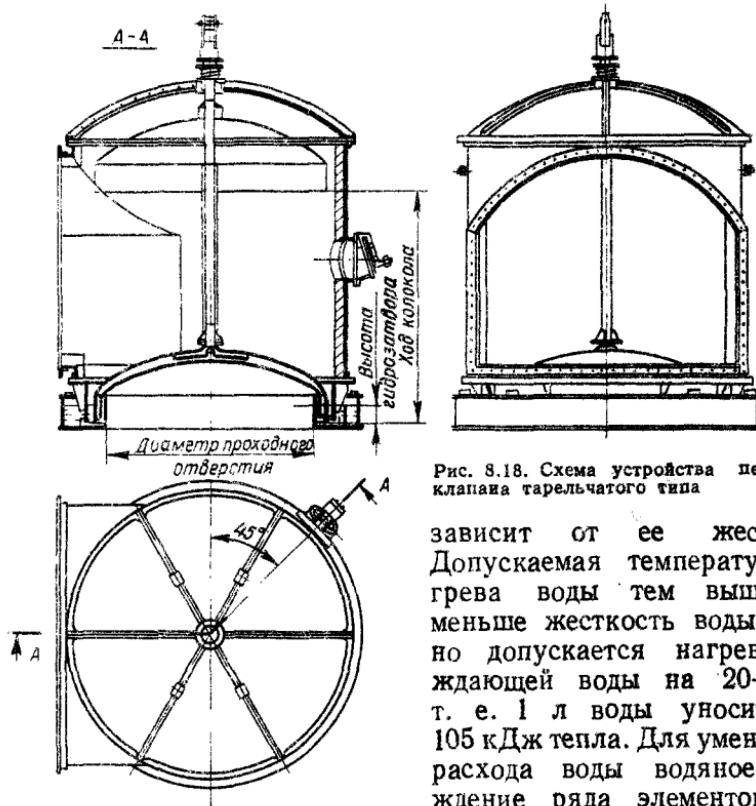


Рис. 8.18. Схема устройства перекидного клапана тарельчатого типа

зависит от ее жесткости. Допускаемая температура нагрева воды тем выше, чем меньше жесткость воды. Обычно допускается нагрев охлаждающей воды на 20–25 °C, т. е. 1 л воды уносит 85–105 кДж тепла. Для уменьшения расхода воды водяное охлаждение ряда элементов печи заменяют паро-испарительным.

Если применять не техническую, а химически очищенную воду, то можно, не опасаясь выпадения осадка (иакипи), нагревать ее до ≥100 °C. При этом от охлаждаемого элемента отводится не только тепло, затрачиваемое на нагревание воды до кипения, но и скрытая теплота парообразования. Таким образом, расход воды можно уменьшить почти в 30 раз; кроме того, на крупных печах получается некоторое количество пара (<10 т/ч).

§ 3. Периоды плавки

Мартеновскую плавку можно условно разделить на несколько периодов: 1) заправку печи; 2) завалку шихты; 3) плавление шихты; 4) кипение ванны, раскисление и легирование; 5) выпуск плавки.

Заправка. После выпуска плавки печь осматривают и исправляют замеченные неполадки. Особенно внимательно осматривают подину печи. За время плавки те части задней и передней стенок, а также откосов печи, которые соприкасались со шлаком, подвергаются определенному воздействию этого шлака и поэтому обычно нуждаются в профилактическом ремонте. При помощи заправочных машин на эти места набрасывают заправочные материалы (обычно доломит или магнезит). Эту операцию называют заправкой печи и проводят обязательно после каждой плавки. Операция заправки печи в зависимости от состояния подины, размеров печи и условий проведения операции продолжается от 10 до 30 мин.

Завалка и плавление шихты. Эти операции решающим образом влияют на производительность печи ($\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ продолжительности всей плавки), поэтому в зависимости от конкретных условий производства принимают необходимые меры для ускорения процесса завалки, рационального размещения на подине заваливаемых твердых составляющих (стального лома, чушкового чугуна, железной руды, известняка и т. п.), заливки жидкого чугуна и обеспечения необходимого теплового режима печи.

Кипение, раскисление и легирование. Этот период часто называют также *периодом рафинирования*. Момент начала периода определяется на основании следующих признаков: 1) металл должен быть полностью расплавлен и нагрет до температуры, предусмотренной технологической инструкцией для данной марки стали; 2) шлак должен быть сформирован. В зависимости от содержания углерода принимают решение о вводе в ванну порции железной руды или о продувке ванны. Стадию плавки, в процессе которой в результате введения железной руды или продувки происходит интенсивное кипение ванны, часто называют *полировкой*. В результате скачивания шлака из ванны удаляется фосфор, по ходу полировки вследствие подсадок извести постепенно формируется высокоосновной шлак (основность возрастает с 1,5—2,0 до 2,5—4,0) и повышается температура ванны. Это создает благоприятные условия для удаления серы. Через некоторое время содержание углерода приближается к требуемому, начинается следующая стадия плавки, называемая *доводкой*, в процессе которой должны достигаться заданные состав и температура ванны.

Кипение ванны, продолжающееся во время доводки, обеспечивает уменьшение содержания газов и включений в металле, способствует выравниванию его состава и температуры. За 10—40 мин (в зависимости от марки стали, вместимости печи и др.) до момента раскисления подсадка железной руды или продувка ванны прекращаются. Эта небольшая по продолжительности стадия плавки называется *периодом чистого кипения*. Кипение ванны прекращается в момент ввода в нее раскислителей и легирующих.

§ 4. Тепловая работа мартеновской печи

В течение плавки в печь подают топливо. Под действием тепла факела нагреваются и шихта, и кладка печи. Около 90 % тепла от факела к ванне передается излучением и 5—15 % — конвекцией. Доля тепла, передаваемого конвекцией, возрастает по мере повышения мощности факела. Мощный факел обеспечивает хорошее смешение топлива с воздухом (или кислородом), подаваемым для горения, повышение доли тепла, передаваемого ванне непосредственно конвекцией при соприкосновении факела с ванной, интенсивную передачу ванне кислорода из атмосферы рабочего пространства (окислительную способность печи). Мощность факела * определяют по формуле:

$$E = M\omega^2/2g,$$

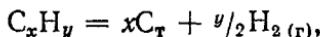
где M — расход топлива, кислорода, распылителя, кг/с; ω — скорость их выхода из горелки (форсунки), м/с.

В соответствии с известной формулой Стефана—Больцмана количество тепла Q , переданного холодной шихте излучением, может быть выражено формулой:

$$Q = \delta e_{\pi} [(t_r/100)^4 - (t_x/100)^4],$$

где δ — коэффициент, учитывающий оптические свойства кладки и форму рабочего пространства, e_{π} — степень черноты пламени; t_r и t_x — температуры факела (горячего) и шихты (холодной).

Таким образом, чем выше температура факела и степень черноты пламени, тем интенсивнее нагрев шихты и тем меньше продолжительность плавки. Повышение температуры факела достигается повышением температуры воздуха и газа в регенераторах и обогащением воздуха кислородом, увеличение степени черноты факела, карбюрацией или карбюризацией пламени. Двухатомные газы (O_2 , N_2 , H_2) практически лучепрозрачны для всех длин волн, трехатомные (CO_2 , H_2O , SO_2) обладают некоторой излучательной способностью, однако степень черноты пламени горячего чистого газа составляет 0,1—0,2. Для повышения степени черноты пламени необходимо обеспечить в нем соответствующее содержание твердых черных частиц (в первую очередь углеродистых). Углеродистые частицы могут появиться в пламени в результате разложения углеводородов:



а также при добавке к подаваемому в печь газу различных жидких или твердых топлив, богатых углеродом и сложными углеводородами (мазута, каменноугольного пека). Степень черноты пламени e_{π} не должна быть ниже 0,5; в большинстве случаев она составляет 0,55—0,75. При одной и той же характеристике факела разность $(t_r/100)^4 - (t_x/100)^4$ тем выше, чем холоднее шихта.

* Эту величину часто называют также кинетической энергией факела.

Наиболее низкая температура шихты наблюдается в период завалки и в начале периода плавления. Степень черноты холодной твердой шихты близка к 1 (0,92—0,95), поэтому в этот период передача тепла от факела к шихте максимальна; она настолько велика, что практически нет опасности оплавить оgneупоры и в печь подают максимальное количество топлива. По мере нагрева шихты температура ее t_x возрастает, шихта раскаляется, покрывается шлаком и сама начинает отражать тепловые лучи, в результате чего условия поглощения тепла шихтой ухудшаются. Во избежание перегрева и оплавления оgneупоров необходимо уменьшать подачу топлива. Таким образом, расход топлива по ходу плавки изменяется. Максимального значения расход топлива достигает в период завалки и в начале периода плавления. Подаваемое в это время количество тепла называют *максимальной тепловой нагрузкой*. По мере нагрева шихты подачу топлива уменьшают и тепловая нагрузка снижается (рис. 8.19). Частное от деления общего расхода тепла топлива для одной плавки на продолжительность плавки называют *средней тепловой нагрузкой* или *средней тепловой мощностью печи*.

Средняя тепловая нагрузка в зависимости от вместимости печи возрастает от 23 МВт для 125-т до 70 МВт для 900-т печи. Отношение максимальной тепловой нагрузки к средней тепловой нагрузке называют *коэффициентом форсирования*. Значение коэффициента форсирования колеблется для различных печей в пределах 1,25—1,50. Высокие значения коэффициента форсирования характерны для печей, работающих с обогащением воздуха кислородом. При проектировании марганцовских печей основные элементы печи рассчитывают, исходя из значений средней тепловой нагрузки. Однако те элементы, которые определяют пропускную способность печи (сопротивление всей системы печи, тягу печи, т. е. высоту дымовой трубы и производительность отсасывающих дымовые газы устройств, производительность вентилятора для подачи в печь воздуха), рассчитывают по максимальной тепловой нагрузке. Перенос тепла нагревающимся слоем шихты может быть оценен по формуле: $Q = \alpha \Delta P St$, где α — коэффициент теплопередачи (или теплоотдачи), $1/(m^2 \cdot \text{с})$, ΔP — разность тепловых потенциалов нагретых и холодных сред; S — поверхность, перпендикулярная тепловому потоку, t — время. На значение α существенное влияние оказывает перемешивание. Применяя различные способы для интенсификации перемешивания ванны, добиваются ускорения плавления шихты. Чаще всего для этой цели исполь-



Рис. 8.19. Схема изменения тепловой нагрузки по ходу плавки в марганцовской печи:
A — начало завалки и прогрева твердой шихты; B — начало заливки жидкого чугуна; В' — полное расплавление шихты;
Г — выпуск

зуют такой прием, как продувка кислородом. После расплавления шихты перемешивание ванны обеспечивается протеканием реакции обезуглероживания. Мощность перемешивания ванны пузырями CO может быть значительной. Определив объем одного пузыря (усредненного диаметра) и совершающую им работу и подсчитав по скорости окисления углерода суммарное секундное количество пузырей CO, проф. С. Л. Левин вывел следующее уравнение для расчета мощности перемешивания ванны, кВт:

$$N = v_C M T f(H_{\max}),$$

где v_C — скорость окисления углерода, %/мин; M — масса плавки, т; T — температура металла, К; H_{\max} — максимальная глубина ванны, м; $f(H_{\max})$ — функция максимальной глубины ванны, на которой зарождаются пузыри CO. М. Я. Меджибожский составил линейное уравнение $f(H_{\max}) \approx 0,015 + 0,00384H_{\max}$. Проведенный им расчет показал, например, что на 250-т марганцовской печи при $v_C = 0,0035$ %/мин $N = 30,3$ кВт, удельная мощность перемешивания $30,3/250 = 0,12$ кВт/т. По расчетам М. Я. Меджибожского удельная мощность перемешивания марганцовской ванны в результате протекания реакции окисления углерода в период чистого кипения составляет 0,1—0,12 кВт/т стали. В этот период интенсивность процессов тепло- и массообмена определяется мощностью перемешивания ванны. Расход топлива на отопление марганцовской печи при расчетах печи определяется по тепловому балансу. Приходная часть теплового баланса включает следующие статьи: 1) тепло, вносимое шихтой (жидким чугуном); 2) тепло, выделяемое при окислении примесей шихты и при шлакообразовании; 3) тепло окисления CO, выделяющегося из ванны при ее кипении, до CO₂; 4) физическое тепло нагретых воздуха и газа; 5) тепло сгорания топлива.

Расходная часть теплового баланса включает следующие основные статьи: 1) тепло на нагрев ванны (металла и шлака); 2) тепло на испарение влаги, попавшей в печь вместе с шихтой; 3) тепло, затраченное на восстановление оксидов железной руды (если в печь загружалась железная руда); 4) тепло на разложение известняка (если в печь загружался известняк) и на нагрев образующегося при разложении известняка CO₂; 5) тепло на нагрев CO₂, образовавшегося в результате окисления (догорания) выделяющегося из ванны CO; 6) потери тепла с выбивающимися из печи газами; 7) потери на диссоциацию и от недогорания топлива; 8) потери тепла через кладку рабочего пространства печи и с водой, охлаждающей отдельные элементы печи; 9) потери тепла от его излучения в открытые завалочные окна и через щели в кладке печи; 10) потери тепла с дымовыми газами. Приравнивая приходную и расходную части теплового баланса можно расчетом по разности определить теплоту сгорания топлива и по этим данным определить его расход (табл. 8.1). Значения для отдельных статей теплового баланса колеблются, однако при рассмотрении тепло-

Таблица 8.1. Тепловой баланс рабочего пространства маркеновской печи

Статья	Q, %	Статья	Q, %
<i>Приход тепла</i>		<i>Расход тепла</i>	
Тепло:		Нагрев:	
жидкого чугуна * ¹	0—12	стали и шлака	18—25
экзотермических реакций окисления примесей и реакций шлакообразования	8—17	CO и CO ₂ , выделяющихся из ванны	1,5—2,0
выделяющееся при сгорании топлива	45—60	Нагрев и разложение железной руды и известняка	1,0—10
Физическое тепло * ² подогрева газа * ³ и воздуха	26—32	Уносится отходящими газами	45—60
		Потери тепла	15—25
		В том числе:	
		с охлаждающей водой	5—15
		через кладку	4—6

*¹ При работе на твердой завалке (скрап-процесс) нет прихода тепла жидкого чугуна, меньшее количество тепла выделяется при протекании реакций окисления примесей, меньшее расход тепла на нагрев и разложение железной руды и известняка (так как их расход меньше) и т. д.

*² Часть тепла, уносимого из рабочего пространства отходящими газами, возвращается в виде тепла подогрева газа и воздуха.

*³ В печах, отапливаемых топливом с высокой теплотой сгорания, газ не подогревают.

вого баланса всей печи видно основное различие тепловых балансов маркеновской печи и конвертера: если в конвертере основная доля прихода тепла — это тепло экзотермических реакций, то в маркеновской печи тепло экзотермических реакций составляет <20 % прихода тепла. В маркеновской печи перерабатывается значительное количество стального лома (его нужно расплавить и в нем почти нет примесей) и, кроме того, маркеновская печь представляет собой громоздкое сооружение с массой футеровки, гораздо большей, чем футеровка конвертера.

Во всех экономических расчетах расходы шихты, топлива и других материалов относят не к жидкой (как в расчете баланса), а к годной стали. Выход годной стали равен разности количества выплавленной жидкой стали и потерь при разливке (брак и др.). При уменьшении этих потерь выход годной стали приближается к выходу жидкой стали и тем самым уменьшается расход шихты и других материалов на 1 т годной стали.

Уменьшить абсолютную величину расхода тепла на нагрев стали и шлака невозможно, так как и сталь, и шлак необходимо нагревать до определенной температуры. Однако повысить долю этих статей в тепловом балансе можно, уменьшая другие статьи расходной части баланса: количество тепла, уносимого продуктами сгорания (в результате улучшения теплопередачи), потери тепла в окружающую среду при охлаждении и других процессах (в результате уменьшения продолжительности плавки и улучше-

ния конструкции печи). Все мероприятия, направленные на уменьшение продолжительности плавки, изменяют тепловой баланс таким образом, что доля полезно расходуемого тепла (на нагрев стали и шлака) возрастает. К этим мероприятиям прежде всего относятся: 1) уменьшение продолжительности завалки шихты; 2) применение кислорода (вместо воздуха) для повышения температуры факела, в результате чего улучшается теплопередача и снижается продолжительность плавки; 3) подача в факел высокоскоростной струи кислорода, сжатого воздуха или перегретого пара, в результате чего повышается мощность факела, улучшается его излучательная способность и возрастает доля тепла, передаваемого конвекцией; 4) ускорение реакций окисления примесей при замене железной руды газообразным кислородом; 5) интенсификация процессов теплопереноса в результате дополнительных мер по организации перемешивания ванны; 6) автоматизация работы печи с целью организации ведения плавки при оптимальных расходах топлива и добавочных материалов.

Утилизация тепла отходящих газов и очистка газов. Из данных теплового баланса видно, что более половины общего количества тепла уходит из рабочего пространства печи вместе с дымовыми газами. Температура продуктов сгорания при выходе из рабочего пространства составляет ~ 1700 °С. Вследствие подсоса воздуха и потери тепла при прохождении через вертикальные каналы и шлаковики температура газов при поступлении в регенераторы снижается до 1550—1600 °С. Из-под насадок регенераторов дымовые газы выходят с температурой 500—800 °С. При прохождении через борова и перекидные клапаны эта температура снижается (главным образом в результате подсоса воздуха) еще на 100—200 °С.

Таким образом, перед дымовой трубой температура отходящих газов составляет 450—700 °С, т. е. несмотря на существенное охлаждение, они все еще содержат около $1/8$ общего количества тепла, поступающего в печь. Утилизация этого тепла способствует заметному повышению показателей работы печи, для этого за мартеновскими печами устанавливают котлы-utiлизаторы. Наиболее распространен котел с многократной принудительной циркуляцией воды. В современных котлах-utiлизаторах используется 60—70 % тепла отходящих продуктов сгорания и получается 350—450 кг пара на 1 т выплавляемой стали. Температура продуктов сгорания в котлах-utiлизаторах снижается до 150—230 °С. С такой температурой газы можно отсасывать через дымосос прямого действия (котел представляет собой дополнительное значительное сопротивление на пути движения газов, поэтому тяги дымовой трубы недостаточно, чтобы протянуть дымовые газы через котел, требуется дополнительный дымосос).

Снижение температуры дымовых газов при прохождении через котел-utiлизатор позволяет решать также чрезвычайно важную задачу очистки дыма от плавильной пыли. Для предотвращения

уноса пыли за котлами-utiлизаторами монтируют установки для ее улавливания. Современные установки сухой (электростатической) и мокрой (в скруббере Вентури) очистки газов обеспечивают снижение содержания пыли на выходе из газоочистки до $0,1-0,15 \text{ г}/\text{м}^3$.

§ 5. Автоматизация работы мартеиновской печи

Мартеиновские печи оборудованы контрольно-измерительными и регулирующими приборами и устройствами для полного автоматического контроля и регулирования тепловой работы. Осуществляется контроль и автоматическое регулирование следующих основных операций:

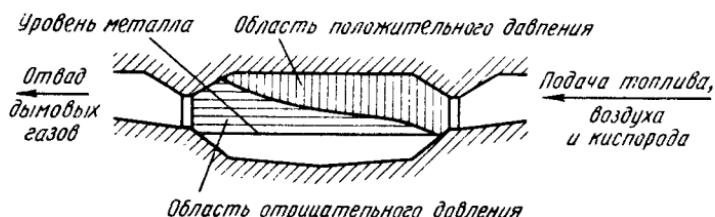


Рис. 8.20. Давление газов в рабочем пространстве мартеиновской печи

1. Подачи топлива в печь и горения топлива. В зависимости от периода (завалки, плавления, кипения) автоматически поддерживают определенный расход топлива. Если отдельные элементы печи (свод, верхние ряды насадок регенераторов) перегреваются, то подача топлива автоматически уменьшается. В соответствии с изменением количества подаваемого в печь топлива изменяется расход воздуха. Соотношение между расходом топлива, воздуха и кислорода поддерживается таким, чтобы обеспечить полное сгорание топлива в рабочем пространстве печи.

2. Поддержания на определенном уровне давления газов в рабочем пространстве печи. При нормальной работе печи давление газов в рабочем пространстве подчиняется определенным закономерностям (рис. 8.20). Если давление в рабочем пространстве печи возрастает (давление в печи непрерывно замеряют под сводом), то газы через гляделки и неплотности начинают выбиваться из печи; в этом случае регулирующий шибер в борове автоматически поднимается. Если давление снижается, то шибер опускается, сопротивление возрастает и давление повышается; если этого не произойдет, то в печь будет в больших количествах подсасываться холодный воздух и показатели тепловой работы печи ухудшатся. Обычно давление под сводом составляет $19,6-24,5 \text{ Па}$.

3. Перекидки клапанов. При нагреве одной пары насадок и охлаждении другой, а также при нагреве свода наступает момент, когда наиболее целесообразно изменить направление движения газов (этот момент определяют специально проводимыми предвари-

тельными исследованиями). При этом подача топлива и воздуха в одну пару насадок автоматически прекращается и они направляются в другую пару насадок. Перекидка клапанов в периоды, когда шихта хорошо воспринимает тепло, а следовательно, насадки и свод не перегреваются, совершается каждые 20—30 мин. По мере нагрева перекидки учащаются и в период доводки плавки перекидка клапанов происходит через каждые 5—10 мин.

4. Распределения продуктов сгорания между насадками регенераторов. Чтобы не допускать неравномерного нагрева газового и воздушного регенераторов, количество горячих продуктов сгорания, направляемых в тот или иной регенератор, регулируют при помощи специального регулирующего шибера, устанавливаемого в воздушном борове (борове от воздушного регенератора).

Кроме рассмотренных, разработаны схемы для автоматического определения степени усвоения шихтой тепла в каждый данный момент плавки (мгновенное теплоусвоение), количества накопленного шихтой тепла от начала плавки, скорости окисления (выгорания) углерода, концентрации углерода (и других примесей) в любой момент плавки, коэффициента полезного теплоиспользования, а также методы непрерывного замера температур металла и др. Знание величины теплоусвоения позволяет автоматически регулировать скорость завалки в соответствии с накоплением тепла шихтой, а также автоматически определять оптимальную тепловую нагрузку в различные периоды плавки; знание скорости окисления углерода в каждый данный момент позволит оценивать ход плавки и получать данные для регулирования подачи кислорода, топлива и т. д.

§ 6. Топливо для марганцевых печей и условия его сжигания

Для характеристики условий сжигания топлива используют величину, называемую *коэффициентом использования топлива* (к. и. т.): $\eta = (Q_{\text{ср}} - Q_{\text{ух}})/Q_{\text{ср}}$ ($Q_{\text{ср}}$ — теплота сгорания топлива; $Q_{\text{ух}}$ — тепло уходящих газов.) Для марганцевых печей значение к. и. т. составляет 0,50—0,55. Если учитывать тепло, полезно используемое для получения пара в котлах-utiлизаторах, то значение к. и. т. возрастает. Удельный расход тепла (расход тепла топлива на 1 т стали) зависит от многих факторов и прежде всего от вместимости печи. По мере увеличения садки печи уменьшаются относительные потери тепла на нагрев футеровки, на уход тепла с охлаждающей водой и другие потери; в результате удельный расход тепла снижается с 8400 для 50-т до 2100 МДж/т для 900-т печей. Топливо, применяемое для отопления марганцевых печей, классифицируют по следующим признакам:

1. По агрегатному состоянию: жидкое (мазут, смола), газообразное (доменный, генераторный, коксовый, природный газы), твердое (каменноугольная пыль).

2. По теплоте сгорания: с низкой (теплота сгорания доменного газа 3,78—4,2 МДж/м³, генераторного газа 4,83—6,30 МДж/м³) и высокой теплотой сгорания (теплота сгорания мазута 39,9—42 МДж/кг, коксового газа 16,8—18,0 МДж/м³, «сухого» природного газа типа саратовского 33,6—35,2 МДж/м³, «жирного» природного газа типа грозненского 63 МДж/м³).

Температура поверхности шлака в конце плавки составляет $\sim 1650^{\circ}\text{C}$. Чтобы тепло пламени достаточно интенсивно передавалось металлу, температура факела должна быть не менее 1750°C . Практическая температура факела определяется по формуле: $t_{\text{пр}} = kt_{\text{кал}}$, где $t_{\text{кал}}$ — калориметрическая температура сгорания топлива; k — пирометрический коэффициент, зависящий от условий отдачи тепла нагреваемым предметом, от потерь тепла в окружающую среду и от степени диссоциации продуктов сгорания. Значение коэффициента k близко к 0,7. Следовательно, калориметрическая температура сгорания топлива в марганцовской печи должна быть не ниже 2400°C ($1700 : 0,7 \approx 2430^{\circ}\text{C}$). Для обеспечения полноты сгорания воздух для сжигания топлива подают с некоторым избытком — обычно 10—20 % ($\alpha = 1,1 \div 1,2$). Калориметрическая температура сгорания доменного газа составляет $\sim 2250^{\circ}\text{C}$, температура факела нагретого доменного газа в горячем воздухе $< 1600^{\circ}\text{C}$, следовательно, нагреть ванну до заданной температуры при отоплении марганцовской печи только доменным газом невозможно. Повысить температуру можно, если заменить воздух кислородом. Калориметрическая температура сгорания генераторного газа составляет $\sim 2400^{\circ}\text{C}$, практическая температура факела при сжигании горячего генераторного газа в горячем воздухе $1650 \div 1700^{\circ}\text{C}$, т. е. нагреть ванну до заданной температуры при отоплении марганцовской печи генераторным газом можно, но процесс идет очень медленно (небольшой перепад температур между факелом и ванной) и производительность печи недостаточна. В связи с этим доменный и генераторный газы применяют в качестве топлива для марганцовских печей только в смеси с другим топливом с большей теплотой сгорания (коксовым газом, мазутом, природным газом).

В качестве топлива для марганцовских печей обычно используют мазут, природный газ и смесь коксового и доменного газов. Смесь коксового и доменного газов содержит 16—20 % CO, 7—9 % CO₂, 20—30 % H₂, 8—12 % CH₄, 30—40 % N₂; теплота сгорания смеси изменяется в зависимости от соотношения доменного и коксового газов. Для улучшения светимости факела к смеси обычно добавляют небольшое количество карбюризатора (мазута или смолы). Калориметрическая температура сгорания нагретой смеси коксового и доменного газов в нагретом воздухе $\sim 2600^{\circ}\text{C}$, что обеспечивает получение высокотемпературного факела. Такой смесью отапливают марганцовские печи предприятий, имеющих в своем составе доменный и коксохимический цехи. На тех предприятиях, где нет доменного и коксохимического цехов, печи отапливают при-

родным газом или мазутом. Мазут имеет яркосветящийся настильный факел (калориметрическая температура сгорания мазута 2650 °С). Обычно мазут содержит 83—85 % С и 10—11 % Н₂, остальное — влага, зола и сера. Содержание серы в маркеновских мазутах составляет 0,5—0,7 %. Сернистые мазуты ($\geq 3\% S$) в маркеновском производстве применяют редко, так как сера из топлива переходит в металл и ухудшает его качество. Перед подачей к форсункам мазут нагревают до 70—80 °С. Распыление мазута производят сжатым воздухом давление 0,5—0,7 МН/м² или перегретым паром давлением 1,1—1,2 МН/м² (300—350 °С). Природные газы основных месторождений СССР содержат $\sim 95\%$ СН₄ (метана). Факел природного газа имеет малую светимость, для повышения его светимости одновременно с газом в печь вводят некоторое количество (10—20, иногда до 30—40 %) мазута. Добавка мазута не только повышает светимость факела, но и утяжеляет его, делая факел более настильным. Повышать светимость факела пламени природного газа можно также путем нагрева части его при недостатке воздуха. Метан при нагревании разлагается («реформируется») с выделением большого количества сажистых частиц (СН₄ = С + 2Н₂), что обеспечивает получение светящегося факела. Природный газ не содержит ядовитых веществ и вредных примесей, легко транспортируется, имеет невысокую стоимость.

Ряд маркеновских печей оборудован газо-кислородными горелками, которые вводят в печь через свод. При помощи этих горелок высокотемпературный факел природного газа, горящего в кислороде, направляют непосредственно на шихту. Скорость плавления при этом значительно возрастает. Калориметрическая температура горения холодных мазута и природного газа в нагретом воздухе составляет 2600—2650 °С. Таким образом, мазут и природный газ, имеющие высокую теплоту сгорания, дают высокотемпературный факел и без подогрева топлива (но с подогревом воздуха).

Вид топлива определяет и конструкцию печи. При использовании топлива с высокой теплотой сгорания конструкция печи упрощается: вместо двух пар регенераторов (для подогрева газа и воздуха) печь имеет только одну пару регенераторов (для подогрева воздуха), соответственно вдвое уменьшается число шлаковиков, нет газовых вертикальных каналов, проще конструкция головок и система перекидки клапанов, легче осуществить автоматизацию. Общее расположение маркеновской печи, отапливающей топливом с высокой теплотой сгорания, показано на рис. 8.8.

§ 7. Особенности технологии плавки стали в маркеновских печах

В маркеновских печах можно переплавлять в сталь чугун и скрап (лом) любого состава в любой пропорции. В зависимости от состава шихты различают следующие разновидности процесса:

1. Скрап-процесс, при котором основной составной частью шихты служит стальной скрап (лом). Скрап-процесс обычно применяют в цехах металлургических и машиностроительных заводов, в составе которых нет доменных печей и которые расположены в крупных промышленных центрах, где образуется много металлома. Кроме скрапа, в шихту добавляют некоторое количество чугуна (25—45 %).

2. Скрап-рудный процесс, при котором твердой составляющей шихты является скрап (лом) и железная руда, при этом основную долю шихты (55—75 %) составляет жидкий чугун, который заливают в печь из чугуновозных ковшей.

Технология плавки стали в мартеновских печах имеет ряд особенностей:

1. Окислительный характер газовой фазы печи. Через рабочее пространство мартеновской печи над ванной проходит огромное количество газа. Если учесть, например, что на 1 т стали в 500-т печи расходуется ~ 4200 МДж, то при отоплении печи смесью коксового и доменного газов с теплотой сгорания $8,4$ МДж/ m^3 потребуется на плавку газа $500 \cdot 4200 / 7,4 = 250000 m^3$. На $1 m^3$ газа при $\alpha = 1,15 - 1,20$ расходуется $\sim 2 m^3$ воздуха и образуется $\sim 3 m^3$ продуктов сгорания. Следовательно, за плавку через рабочее пространство печи пройдет $250\ 000 \cdot 3 = 750\ 000 m^3$ продуктов сгорания. Продолжительность плавки в 500-т печи составляет 7—10 ч, т. е. из рабочего пространства печи вылетает за 1 ч 75 000—100 000 m^3 продуктов сгорания (расчет ведут на объем газов в холодном состоянии). Если учесть расширение газов при нагреве (до $1700^\circ C$ примерно в семь раз), то можно представить, с какой скоростью печные газы проносятся над ванной. Газы имеют в своем составе углеродсодержащие и водородсодержащие соединения (монооксид углерода CO, различные углеводороды, сажистые частицы углерода, некоторое количество CO_2 , а также и O_2 , так как воздух для горения подают с избытком). При горении углерод- и водородсодержащих соединений образуются CO_2 и H_2O . Следовательно, продукты сгорания любого топлива содержат кислород, окислительные газы CO_2 и H_2O и некоторое количество азота N_2 . Таким образом, характер атмосферы мартеновской печи во все периоды плавки окислительный и парциальное давление кислорода в атмосфере почти всегда велико. За плавку ванна поглощает 1—3 % кислорода от массы металла. Этот кислород расходуется в основном на окисление примесей, часть его расходуется на окисление железа.

2. Тепло к ванне поступает сверху, а отводится снизу через подину, поэтому температура шлака выше, чем металл, и по глубине ванны имеет место различие температур металла. Толщина шлака в мартеновских печах колеблется в пределах от 50 до 500 мм, глубина ванны металла — от 500 до 1500 мм (в зависимости от вместимости конструкции печи). Выравниванию температуры по глубине ванны способствуют пузыри CO, выделяющиеся в ре-

зультате окисления углерода, и, как следствие, кипение ванны. При отсутствии кипения, мог бы происходить перегрев верхних слоев ванны и недостаточный нагрев нижних. Однако, несмотря на кипение ванны, некоторый перепад температур по глубине ванны сохраняется, особенно между шлаком и металлом. В начале кипения этот перепад составляет 70—100 °С, а в конце 20—50 °С. По длине печи температура металла также неодинакова. Под факелом температура металла несколько выше, чем у отводящей головки.

3. Участие пода печи в протекающих процессах. В отличие от плавки в конвертерах, которая продолжается всего 15—30 мин, плавка в мартеновской печи продолжается несколько часов, поэтому влияние взаимодействия металла и пода очень заметно.

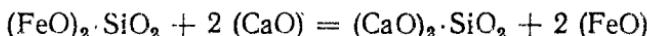
4. Жидкий металл все время находится под слоем шлака (шлак примерно вдвое легче металла). Практически все добавки, которые вводят в печь, попадают на шлак или проходят в металл через шлак. Кислород из атмосферы печи в металл переходит также через шлак. Если учесть, что тепло от факела к металлу передается через шлак, то становится понятной огромная роль шлака в мартеновском процессе. По существу управление ходом плавки заключается в том, что изменяют состав, температуру и консистенцию шлака и таким образом добиваются получения металла требуемого состава и качества. В мартеновской печи шлак должен обеспечивать в одни периоды плавки интенсивный переход кислорода из атмосферы печи через шлак в металл, в другие — защищать металл от окисления. Одновременно шлак должен препятствовать процессам насыщения металла азотом и водородом. Изменяя состав шлака, его количество и температуру, можно добиться увеличения или уменьшения содержания в металле марганца, кремния, хрома и других элементов, удаления из металла серы и фосфора и т. п.

§ 8. Основной мартеновский процесс

Около 50 % стали, изготовленной в СССР, выплавляют в основных мартеновских печах. Вместимость печей колеблется от 10 до 900 т (основную массу мартеновской стали, производимой в СССР, выплавляют в печах садкой ≥ 400 т). Такая распространенность основного мартеновского процесса в СССР объясняется высокими технико-экономическими показателями (производительностью, расходом топлива и огнеупоров) и универсальностью процесса. В основной мартеновской печи можно переплавлять чугун и скрап любого состава и в любой пропорции и получать при этом качественную сталь любого состава. С учетом угаря железа и примесей на 1 т выплавляемой в мартеновских печах стали расходуется несколько больше 1 т металлической шихты (чугуна и скрапа). Соотношение расходов чугуна и скрапа зависит от многих факторов. На отечественных заводах для выплавки 1 т мартеновской стали в среднем расходуется 580—590 кг чугуна и 480—485 кг

стального лома. Однако для различных заводов эти значения различаются; расход чугуна на 1 т стали колеблется в пределах от 300—400 кг для заводов, где нет доменных цехов, до 550—700 кг для заводов с полным металлургическим циклом.

Основные реакции. Кремний окисляется в основной мартеновской печи почти полностью еще во время плавления в результате взаимодействия с кислородом атмосферы или с оксидами железа шлака. Одновременно с окислением кремния происходит образование силикатов железа, которые являются составной частью первичного шлака. Окисление кремния и образование силикатов сопровождаются выделением тепла, что ускоряет процесс плавления металла. Реакция окисления кремния практически необратима, так как по мере растворения извести в шлаке происходит образование силикатов кальция:

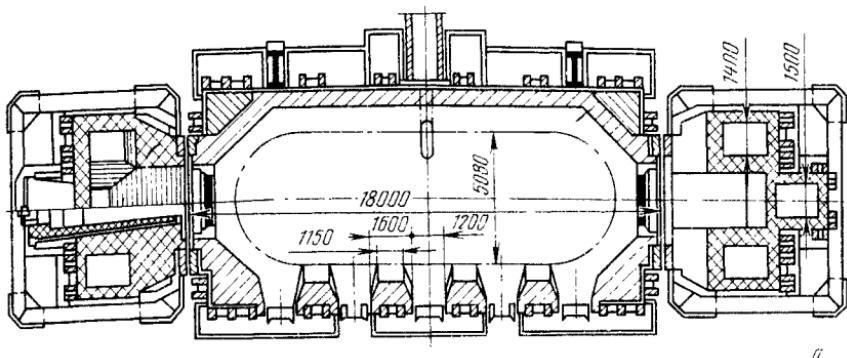


и активность (SiO_2) становится ничтожно малой.

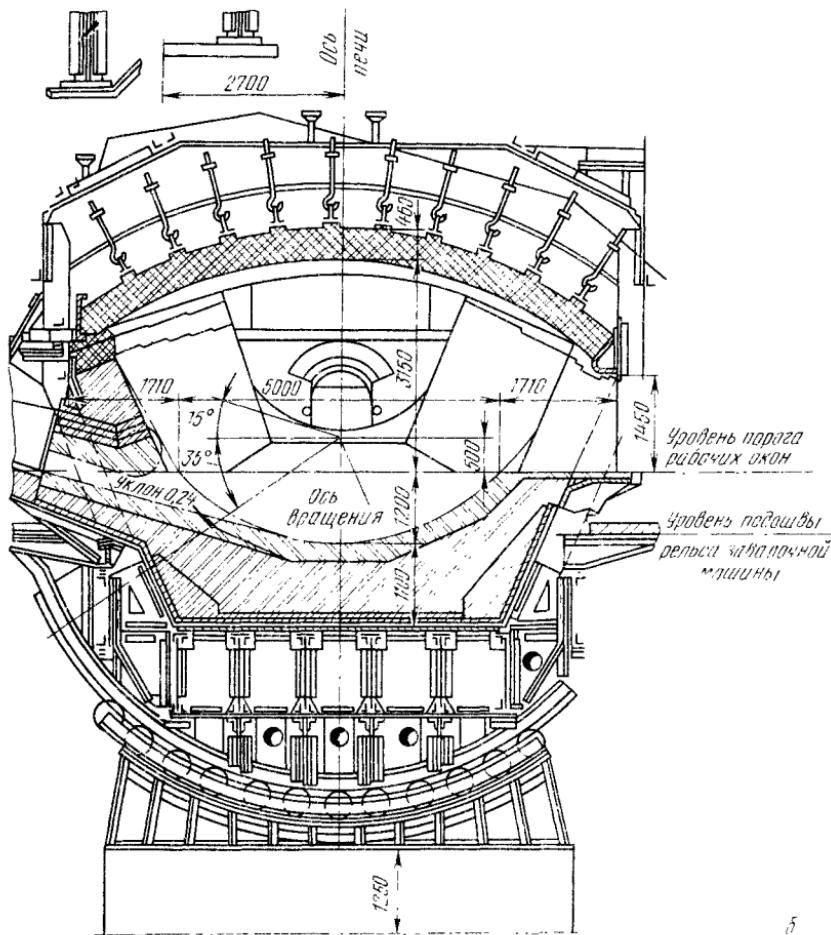
Марганец (как и кремний) легко окисляется, взаимодействуя с кислородом атмосферы и с оксидами железа шлака. При окислении марганца также выделяется тепло. Однако реакция окисления марганца в основной печи идет не до конца. При повышении температуры может протекать обратная реакция — восстановление марганца из шлака. Чем выше температура, тем более благоприятными оказываются условия для восстановления марганца. Практически всегда в конце плавки, если температура ванны достаточно высока, марганец восстанавливается из шлака, поэтому марганец называют иногда «пиromетром» мартеновского процесса: если плавка идет горячо, концентрация марганца постепенно возрастает, если концентрация марганца понижается, значит, ванна холодная и возможен брак.

Фосфор окисляется одновременно с кремнием и марганцем в начале плавки. Практически фосфор стремится удалить из металла в период плавления и первой половине периода кипения, т. е. тогда, когда металл еще сильно не нагрелся. Для создания железисто-известкового шлака осуществляют присадку железной руды (или окалины, или агломерата) и извести или известняка.

Обычно для удаления фосфора до 0,010—0,015 % достаточно однократного скачивания шлака, но если фосфора в шихте много, то однократного скачивания шлака оказывается недостаточно. Скачивание шлака — операция сложная, поэтому высокофосфористую шихту предпочитают перерабатывать в *качающихся мартеновских печах*. В отличие от обычных стационарных печей рабочее пространство качающихся печей можно поворачивать относительно продольной оси (рис. 8.21). Печь может наклоняться в сторону выпускного отверстия примерно на $30\text{--}35^\circ$ и в сторону передней стенки на 25° , что значительно облегчает скачивание шлака. Головки печи неподвижны: между неподвижными головками и качающимся рабочим пространством имеется зазор, раз-



а



б

Рис. 8.21. 350-т кучающаяся мартеновская печь:
а — продольный горизонтальный разрез рабочего пространства и головок; б — поперечный разрез рабочего пространства

меры которого должны быть очень малыми. В СССР качающиеся мартеновские печи установлены на металлургическом комбинате «Азовсталь». Шихта этих печей на 65—75 % состоит из фосфористого чугуна, содержащего 1,5—1,6 % Р. Скачиваемый при переработке высокофосфористого чугуна шлак так же, как и шлак томасовского процесса, используют в качестве удобрения. На 1 т выплавленной из высокофосфористой шихты стали получается 120—180 кг шлака, содержащего 12—16 % P_2O_5 .

Десульфурация вследствие высокого содержания в мартеновских шлаках оксидов железа имеет ограниченное развитие. Коэффициент распределения серы $\eta_S = (S)/[S]$ невелик и составляет обычно 3—10. При обычной шихте получение в готовой стали <0,04 % S (требования ГОСТа для большинства марок) особых трудностей не представляет, однако получение более низких (<0,015—0,020 %) концентраций серы затруднительно. В связи с этим при выплавке металла с особо низким содержанием серы операцию удаления серы частично переносят в ковш. Особое внимание обращают на содержание серы в топливе. Применяемый для отопления коксовый газ обязательно подвергают операции сероочистки. Допустимое содержание серы в нем не должно превышать 2 г/м³. Для отопления мартеновских печей применяют низкосернистый мазут. Наиболее чистым (по содержанию серы) топливом является природный газ.

Окисление углерода и кипение мартеновской ванны. Эффект кипения мартеновской ванны создается в результате протекания реакции окисления растворенного в металле углерода и выделения образующегося при этомmonoоксида углерода CO. Эту реакцию часто считают основной реакцией мартеновского процесса. Это обусловлено тем, что в результате протекания реакции обезуглероживания и сопровождающего ее эффекта кипения выравниваются химический состав ванны и температура металла, удаляются содержащиеся в металле газы, облегчается процесс всыпывания и асимиляции шлаком неметаллических включений, увеличивается поверхность соприкосновения металла со шлаком и тем самым облегчаются условия удаления из металла вредных примесей — фосфора и серы, т. е. ведение мартеновского процесса без реакции окисления углерода и кипения невозможно.

В стальных, выплавляемых в мартеновских печах, содержится (в зависимости от марки) обычно от 0,05 до 1 % С. В шихте содержание углерода выше. Во всех случаях необходимо, чтобы в начале периода кипения ванна содержала углерода больше, чем требуется в готовом металле. Это необходимо для того, чтобы избыточный углерод в процессе плавки окислялся и ванна кипела.

Как было показано на схеме передачи кислорода из газовой фазы через шлак в металл (см. рис. 3.1), образующийся на поверхности шлак — газ оксид железа Fe_2O_3 , диффундируя через шлак, реагирует с жидким железом на поверхности шлак—металл, восстанавливаясь до FeO и обогащая шлак этим оксидом, который

в свою очередь передает кислород мелаллу. Реакции окисления примесей могут идти в металле и на границе шлак—металл. Скорость передачи кислорода из атмосферы через шлак к металлу невелика и во многих случаях может лимитировать скорость протекания процесса в целом. Для повышения скорости доставки кислорода осуществляют присадки железной руды (окалины и др.) или продувают ванну кислородом (или сжатым воздухом.)

Реакция $(FeO) + [C] = Fe_{ж} + CO_t$ идет с поглощением тепла: во избежание охлаждения металла интенсивность присадок железной руды или других материалов должна быть ограничена. Реакция $\frac{1}{2}O_{2(г)} + [C] = CO_t$ идет с выделением тепла и интенсивность питания ванны кислородом может быть очень велика. Зарождение новой фазы облегчается при нарушении сплошности металла, при наличии каких-либо поверхностей, полостей, пузырей (например, шероховатой, плохо смачиваемой жидкостью твердой поверхности). В данном случае такой поверхностью может служить под мартеновской печи. Поверхностные слои пода печи принимают активное участие в процессе обезуглероживания металла. Тысячи пузырей CO, выделяясь на границе металл—под, пронизывают толщу мартеновской ванны, вызывая ее кипение; пузыри CO могут выделяться также на границе металл—шлак, металл—газовый пузырь и т. п.

К началу завалки шихты поверхностные слои пода насыщены оксидами железа. Насыщение происходит вследствие омывания пода шлаком при выпуске плавки и главным образом вследствие воздействия окислительной атмосферы печи на остающиеся на поду капли металла. Во время плавки поверхностные слои пода принимают активное участие в процессах окисления примесей, в результате чего содержащиеся в поверхностных слоях оксиды железа восстанавливаются и на поверхности образуются поры диаметром 1—2 мм.

В начальный период плавки поверхность пода хорошо ошлакована, она хорошо смачивается металлом (малые значения межфазного натяжения между материалами пода и металлом $\sigma_{м-под}$). В процессе плавки тонкий ошлакованный слой в результате взаимодействия с расплавом исчезает, смачиваемость металлом подины ухудшается ($\sigma_{м-под}$ возрастает). Силы поверхностного натяжения не позволяют металлу заполнять все поры в футеровке пода, в результате на ставшей шероховатой поверхности пода печи создаются более благоприятные условия для зарождения пузырей CO и соответственно кипения ванны*. Наблюдения за ходом плавки показывают, что через некоторое время после полного расплавления наступает момент, когда ванна начинает интенсивно кипеть по всей поверхности и интенсивность этого кипения возрастает самопроизвольно. Происходит то, что металлурги иногда называют *самораскипанием* ванны. Образовавшиеся на

* Так называемое подовое кипение.

подине пузыри CO перемешивают ванну, выравнивают ее состав, облегчают протекание процессов передачи тепла сверху к нижним слоям, увеличивают поверхность соприкосновения шлака с металлом. Роль пода в мартеновском процессе очень велика, поэтому в мартеновских печах стремится иметь неглубокую ванну и возможно большую площадь пода при данной вместимости печи. Например, длина ванны современной 900-т мартеновской печи составляет 25 м, ширина 6,4 м (площадь пода 160 м²), а максимальная глубина ванны (в середине печи) всего 1,3 м.

Количествоmonoоксида углерода, проходящего через металл при кипении ванны, огромно. Обычно скорость окисления углерода в период кипения в зависимости от вместимости печи колеблется в пределах от 0,2 до 0,8 % С/ч. При скорости окисления углерода 0,2 % С/ч в 900-т печи за 1 мин окисляется углерода: $(0,2 \cdot 900)/(60 \cdot 100) = 0,03$ т = 30 кг. При окислении 30 кг углерода образуется $(30 \cdot 28)/12 = 70$ кг CO или $(70 \cdot 22,4)/28 = 56$ м³ CO. Объем металла в ванне 900-т печи ~130 м³. Если учесть увеличение объема CO при нагреве до 1600 °C (примерно в семь раз), то окажется, что каждую минуту через ванну проходит количество газов, превышающее в несколько раз объем металла (в данном случае примерно в три раза). Кипение металла также облегчает протекание процессов его дегазации и всплыивания неметаллических включений. Содержание кислорода в металле при кипении ванны снижается и поддерживается на уровне, соответствующем содержанию в нем углерода. До тех пор, пока в мартеновской ванне идет процесс кипения, вызываемый протеканием реакции окисления углерода, металл не будет переокислен, так как поступающий в металл кислород удаляется в результате протекания реакции $[C] + [O] \rightarrow CO_r$. Пузыри monoоксида, углерода, уносящие кислород, очищают металл также от азота и водорода. Парциальные давления азота и водорода в пузырях CO равны нулю, в результате растворенные в металле азот и водород стремятся дифундировать в поднимающиеся пузыри CO и вместе с ними уносятся в рабочее пространство печи. Перемешивание металла облегчает этот процесс.

Описанная схема дегазации мартеновской ванны является несколько условной. В действительности очищение металла мартеновской ванны от газов, парциальное давление которых в атмосфере печи велико, происходит по сложным законам и зависит главным образом от результирующей одновременно идущих процессов газонасыщения и газоудаления. Если по каким-то причинам реакция обезуглероживания и соответственно кипение ванны замедлились или приостановились, то немедленно начинает повышаться концентрация газов в металле. При отсутствии кипения получить металл в мартеновской печи с малым содержанием газов невозможно. Обычно в мартеновской стали содержится 0,003—0,005 % N, т. е. меньше, чем обычно его содержится в бессемеровском и томасовском металле (а также металле из дуговых электро-

печей). Концентрация водорода колеблется в более широких пределах от 0,0003 до 0,0010 %, или от 3—4 до 10—12 см³/100 г металла. Кипение металла облегчает также процесс всплыивания и асимиляции в шлаке неметаллических включений. Поверхностное натяжение на границе газовый пузырь—включение $\sigma_{\text{г-вкл}}$ меньше, чем на границе металл—включение $\sigma_{\text{м-вкл}}$, т. е. $\sigma_{\text{г-вкл}} < \sigma_{\text{м-вкл}}$. Получается, что включение как бы прилипает к поднимающемуся пузырю СО и пузыри СО «промывают» ванну от включений. При прохождении пузыря через шлак включение остается в шлаке. При очень высокой интенсивности кипения (высокой скорости окисления углерода) условия флотации ванны от включений ухудшаются, возможны случаи попадания в металл частиц шлака и т. д. Обычно технологическая инструкция ограничивает нижний и верхний пределы скорости окисления углерода.

Раскисление металла в мартеновской печи. При проведении раскисления мартеновской стали раскислители в металл обычно вводят в два приема: часть раскислителей — в печь, часть — на струю металла, вытекающего во время выпуска из печи в ковш, или непосредственно в ковш. При введении в печь часть раскислителей попадает в шлак, часть остается на границе шлака с металлом. В результате снижается активность оксидов железа в шлаке, в верхних слоях ванны возрастает концентрация элементов-раскислителей, вследствие чего поток кислорода в глубь ванны из атмосферы печи и из шлака на какое-то короткое время прекращается. Сверххрновесный кислород, имевшийся в ванне, продолжает еще некоторое время взаимодействовать с растворенным в металле углеродом, но поскольку приток новых порций кислорода в ванну прекращен, общее содержание кислорода снижается и кипение ванны прекращается (т. е. ванна успокоилась). Такое состояние ванны продолжается в течение 10—20 мин в зависимости от вместимости печи и количества введенных раскислителей. За это время необходимо уточнить и скорректировать состав ванны, затем выпустить плавку. Если по каким-то причинам плавка из печи не выпущена, то непрерывно продолжающийся процесс передачи кислорода из атмосферы печи в ванну приведет к поверхностному окислению ванны и она опять закипит, поэтому продолжительность периода раскисления строго регламентируется технологической инструкцией.

Угар раскислителей и легирующих добавок при вводе в печь выше, чем при вводе их в ковш, поэтому основную массу раскислителей и легирующих добавок вводят в ковш (и на струю металла, падающую в ковш).

Ход плавки при скрап-процессе. Ход мартеновской плавки в значительной степени зависит от состава шихты и марки выплавляемой стали. Интенсивность передачи тепла от верхних, нагреваемых факелом, слоев шихты нижним может быть описана законом Фурье, в соответствии с которым плотность теплового потока q пропорциональна градиенту температур $q = -\lambda \text{ grad } T$, где λ — коэф-

фициент теплопроводности. Значение λ колеблется от 0,0266 для воздуха до 86,5 Вт/(м·К) для железа, для неметаллов λ обычно не превышает 1—2 Вт/(м·К). Слой заваливаемого в печь металлом имеет относительно малую теплопроводность (особенно при использовании легковесного лома). Тепловое (термическое) сопротивление шихты определяется отношением $R_{ш} = H_{ш}/\lambda_{ш}$, где $H_{ш}$ — толщина слоя шихты; $\lambda_{ш}$ — приведенный коэффициент теплопроводности. Значение $\lambda_{ш}$ колеблется в широких пределах в зависимости от объема пустот и характера загружаемых материалов. Соотношение между количеством заваливаемого лома и чугуна определяется составом чугуна и лома, окислительной способностью печи, составом выплавляемой стали, а также экономической целесообразностью (обычно стоимость лома ниже стоимости чугуна). На характер протекания плавки влияет также качество лома (стружка, обрезь, тяжеловесный лом и т. п.).

Для получения качественной стали необходимо, чтобы металл в печи некоторое время кипел. Обычно в зависимости от состава стали, вместимости печи и других условий избыточное содержание углерода составляет 0,4—0,8 %. Например, для получения стали с 0,4 % необходимо, чтобы по расплавлению металл содержал $0,4 + 0,5 = 0,9$ % С. Избыток углерода окисляется в период кипения. За это время металл нагревается, газы и включения удаляются, происходит дефосфорация, десульфурация и др. Необходимое количество углерода поступает в шихту обычно с чугуном и лишь в исключительных случаях, когда чугуна нет или он очень дорог, необходимое количество углерода вводят с карбюризаторами (углем, коксом, электродным боем и др.). В этом случае процесс называют *карбюторным*.

Периоду кипения предшествуют периоды завалки и плавления шихты. Во время завалки и плавления углерод шихты тоже окисляется, причем угар зависит от многих факторов: продолжительности завалки и плавления, окисленности скрапа, содержания кремния и марганца в чугуне, мощности факела и др. Например, если в чугуне много кремния, то угар углерода меньше. Обычно угар углерода за время завалки и плавления составляет 30—40 %. Зная на основании опытных данных процент угара углерода, можно в каждом конкретном случае подсчитать требуемое количество чугуна для завалки. Например, для выплавки стали 45 (0,45 % С) необходимо, чтобы по расплавлению в металле содержалось $0,45 + 0,50 = 0,95$ % С. Если принять, что за время завалки и плавления окисляется 35 % углерода шихты (остается 65 %), то, чтобы после расплавления было 0,95 % С, необходимо иметь в шихте $0,95 : 0,65 = 1,46$ % С. Если принять, что в чугуне 4 % С, а в скрапе 0,3 % С и обозначить количество чугуна через x , а количество скрапа ($100 - x$), то получим: $4,0x + 0,3(100 - x) = 1,46 \cdot 100$; $x = 34$ %. Таким образом, для выплавки стали 45 необходимо при данных условиях иметь в шихте 34 % чугуна и 66 % скрапа.

Обычно доля чугуна в шихте при скрап-процессе в зависимости от заданной марки стали колеблется от 26 до 40 % от массы металлической шихты. Заваливаемый в мартеновские печи при скрап-процессе чугун обычно поступает в цех в твердом состоянии — в чушках. Тепло экзотермических реакций окисления примесей (Si, Mn) составляет при скрап-процессе 8—10 % от общего прихода тепла в рабочем пространстве печи. Кремний и марганец, находящиеся в шихте в значительных количествах, предохраняют в известной мере от окисления железо и углерод, позволяя, таким образом, вести процесс с меньшим содержанием чугуна в шихте. Однако слишком высокие концентрации кремния и марганца в шихте приводят, во-первых, к увеличению угары и уменьшению выхода жидкой стали (ведь кремний и марганец за время завалки и плавления окисляются) и, во-вторых, к образованию чрезмерного количества шлака, затрудняющего передачу тепла ванне. Обычно вначале заваливают в печь железный скрап, затем чугун. Капельки чугуна, расплавляющегося под воздействием факела, стекают вниз и передают тепло нижним слоям шихты и науглероживают скрап, снижая температуру его плавления. После расплавления всей металлической шихты начинается период, обычно называемый *периодом кипения*. К этому моменту ванна оказывается покрытой шлаком. Для удаления фосфора и серы основность шлака должна быть достаточно высокой. С этой целью в шихту основной мартеновской плавки вводят известняк (CaCO_3) или известь (CaO), расход которых на завалку зависит от состава шихты и требований, предъявляемых к составу шлака после расплавления. Например, если шихта 100-т печи состоит из 40 т чугуна, содержащего 1,5 % Si и 60 т скрапа, содержащего 0,25 % Si, то шихта содержит кремния:

$$\frac{40}{100} \cdot 1,5 + \frac{60}{100} \cdot 0,25 = 0,75 \text{ т.}$$

Во время завалки и плавления кремний шихты окисляется практически полностью. В данном случае образуется $0,75 \cdot (60/28) = = 1,61 \text{ т } \text{SiO}_2$. Для получения шлака (после расплавления ванны) с основностью $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2,2$ необходимо ввести $1,61 \cdot 2,2 = = 3,54 \text{ т CaO}$. Если принять, что известняк содержит $\sim 50\%$ CaO , то в данном случае необходимо завалить в печь $3,54 : 0,50 = = 7,08 \text{ т известняка}$. Если шихта содержит повышенное количество фосфора или используются добавки, содержащие кремний или кремнезем, то расход известняка (или извести) соответственно возрастает. Обычно расход известняка при скрап-процессе составляет 5—10 % от массы металлической шихты. Известняк заваливают в нижние слои шихты вперемежку со скрапом. При нагревании CaCO_3 разлагается, CaO переходит в шлак, а пузыри CO_2 участвуют в процессе перемешивания ванны. Кроме того, пузыри CO_2 , проходя через расплавляющуюся ванну, участвуют также в процессе окисления углерода. Известняк обладает малой теплопровод-

ностью и процесс его разложения продолжителен, поэтому часто вместо известняка в печь заваливают известь. При этом ускоряется шлакообразование, уменьшается расход тепла, снижается расход чугуна. Применяемая в мартеновских цехах известь содержит обычно 70—85 % CaO. Расход извести на завалку составляет 4—8 % от массы металлической шихты. Таким образом, при скрап-процессе шихта обычно состоит из скрапа (лома), твердого чушкового чугуна и известняка (или извести). Расход чугуна определяется необходимым содержанием углерода при расплавлении, а расход известняка — определенной основностью шлака. Порядок завалки материалов в печь может изменяться (рис. 8.22).

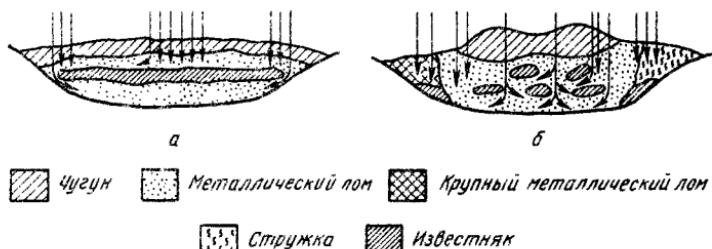


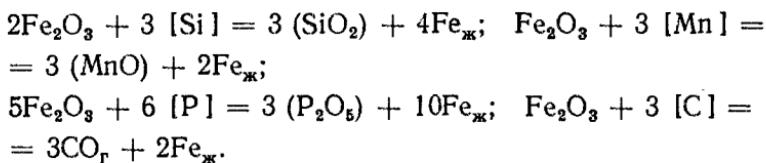
Рис. 8.22. Варианты (а, б) завалки шихтовых материалов в мартеновскую печь при скрап-процессе (стрелками показано направление передачи тепла шихте от факела)

Во время завалки и плавления окисляются часть углерода шихты, весь кремний и значительная часть марганца. Кроме того, за это же время окисляется некоторое количество железа. Оксиды железа, кремния и марганца вместе со всплывшей известью образуют основной шлак, который обычно состоит из 35—40 % CaO; 20—25 % SiO₂; 10—15 % FeO; 13—17 % MnO. Общее количество шлака после расплавления составляет обычно 8—10 % от массы металла. В таком основном шлаке к моменту расплавления находится и некоторое количество фосфора и серы, удаленных из металла за время плавления шихты.

Ход плавки при скрап-рудном процессе. Если в состав завода входит доменный цех, то чугун в мартеновский цех поступает в жидком состоянии. Количество чугуна, поступающего в мартеновский цех, зависит от производительности доменного цеха и общего баланса металла по заводу. При проектировании завода учитывают, что доменный цех должен давать для мартеновского определенное количество жидкого чугуна — обычно 55—70 % от массы шихты. Остальные 30—45 % составляют отходы собственного производства (обрэзь проката и др.) и лом, поступающий с близлежащих металлообрабатывающих предприятий. Содержание углерода в металле при скрап-рудном процессе регулируют не увеличением или уменьшением расхода чугуна (как при скрап-процессе), а введением в завалку большего или меньшего количества железной руды. Расход железной руды может колебаться от 5 до 15 % от массы металлической шихты. Если при том же

расходе чугуна расход руды в завалку увеличить, то содержание углерода по расплавлению уменьшится, и наоборот.

Для получения по расплавлению шлака требуемой основности в состав шихты при скрап-рудном процессе, так же как и при скрап-процессе, вводят известняк. Ход плавки при скрап-рудном процессе следующий. После осмотра и ремонта пода на него заваливают железную руду и известняк, затем после некоторого прогрева подают лом. После нагрева лома в печь заливают чугун. Жидкий чугун проходит через слой лома и взаимодействует с железной рудой. Начинается интенсивное шлакообразование. Примеси чугуна взаимодействуют с оксидами железа руды:



Шлак получается в очень большом количестве. Образующийся в результате окисления углерода моноксид углерода всепенивает шлак, который начинает вытекать («сбегать») из печи. Шлак, который стекает из печи во время плавления после заливки жидкого чугуна, называют *сбегающим первичным шлаком*. Состав этого шлака характеризуется низкой основностью и высоким содержанием FeO и MnO (если в чугуне $>1\%$ Mn). Железистые шлаки и пониженная температура благоприятствуют дефосфорации. Фосфор и в этих шлаках находится главным образом в виде $(\text{FeO})_3 \cdot \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. Средний состав первого сбегающего шлака следующий, %: SiO_2 20—35; CaO 12—20; Al_2O_3 3—5; MnO 5—9; FeO 25—35; MnO 15—35; Fe_2O_3 3—5; P_2O_5 2—4.

Как видно из приведенных данных, содержание CaO в этом шлаке невелико, поскольку известняк еще не успел достаточно прогреться, процесс его разложения и всплыивания образующегося CaO в шлак только начался. Со сбегающим шлаком из печи удаляется значительное количество нежелательных оксидов SiO_2 и P_2O_5 . Однако вместе со шлаком теряется также большое количество оксидов железа и марганца, поэтому в тех случаях, когда в шихте мало серы и фосфора, сбегающий шлак стараются задержать в печи и уменьшить тем самым потери металла. Количество сбегающего шлака составляет 8—10 % от массы металла (50—70 % от всего образующегося во время плавления шлака). Спуск шлака продолжается почти до полного расплавления шихты. За период плавления полностью окисляется кремний, почти полностью марганец и большая часть углерода. Описанный выше процесс завалки шихты, заливки чугуна и плавления протекают довольно медленно ($\sim 70\%$ времени всей плавки), при этом расходуется значительное количество тепла топлива (до 80 % от общего расхода топлива на плавку). Для ускорения процесса плавления и окисления примесей вскоре после окончания заливки

чугуна ванну начинают продувать кислородом. Продувку проводят через водоохлаждаемые фурмы, опускаемые в отверстия в своде печи. Поскольку при продувке значительная часть примесей окисляется вдуваемым кислородом, расход железной руды в завалку уменьшается. При окислении железа и примесей газообразным кислородом выделяется значительное количество тепла, металл интенсивно перемешивается, часть примесей окисляется горячим кислородом, содержащимся в воздухе, который поступает из регенераторов. Продолжительность плавления при таком методе работы уменьшается в два—три раза, соответственно снижается расход топлива. Обычно на продувку ванны во время плавления расходуется кислорода ~ 30 м³/т стали.

Состав сформировавшегося к моменту расплавления шлака оказывается почти таким же, как на скрап-процессе. Несмотря на то что при скрап-рудном процессе в печь загружают больше чугуна, а вместе с ним больше кремния, марганца, фосфора и других элементов, состав шлака после расплавления оказывается примерно таким же, как на скрап-процессе, потому что значительное количество образующихся оксидов SiO_2 , MnO , P_2O_5 удаляются из печи со сбегающим шлаком еще до полного расплавления металла.

Проведение периода кипения. Поскольку составы металла и шлака после расплавления при скрап-процессе и скрап-рудном процессе практически не различаются, период кипения металла протекает также одинаково. Обычно после расплавления ванны (и после необходимого отбора проб металла и шлака и замера температуры) в печь подают некоторое количество железной руды или продувают ванну кислородом и производят скачивание шлака. Углерод начинает интенсивно окисляться, уровень шлака в печи несколько повышается. Если в этом время отключить подачу топлива, то давление в печи снижается. Шлак вспенивается и удаляется из печи в специально подготовленные шлаковые чаши. На печах малой и средней вместимости шлак скачивают через среднее завалочное окно, на большегрузных — шлак скачивают еще и через специальные отверстия в задней стенке печи. В тот момент, когда шлаковые чаши наполняются шлаком, топливо вновь подают в печь, давление в печи возрастает, шлак оседает и перестает выходить из печи. Часто для ускорения скачивания шлак сгребают гребками, помещаемыми на хоботе завалочной машины. Подачу топлива при этом не прерывают. Скачиваемый шлак имеет гораздо более высокую основность, чем сбегающий во время плавления. Вместе со скачиваемым шлаком из печи удаляются значительная часть оставшегося в ванне фосфора и некоторое количество серы.

Чтобы перевести оставшиеся в шлаке фосфор и серу в прочные соединения, наводят новый шлак подсадками свежеобожженной извести. Основность шлака при этом возрастает до $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2,5$ и более. Если такой шлак оказывается чрезмерно густым и вяз-

Таблица 8.2. Рекомендуемые параметры теплового и кислородного режимов работы мартеновских печей различной вместимости при продувке ванны кислородом

$m_{\text{пл.}} \cdot t$	$I_{\text{пр.}} / \text{м}^2 / (\text{т} \cdot \text{ч})$	$\tau_{\text{пл.}} \cdot \text{ч}$	Q _{п. п.} · 10 ⁶ ккал/ч (4,2 · 10 ³ МДж)					$q_{O_2} \cdot \text{тыс. м}^3 / \text{ч}$
			I	II	III	IV	V	
200—250	0	8—9	25—30	32—40	25—30	20—25	30—35	0,0—1,5
	8	5,5—6,5	25—30	32—40	20—25	20—25	25—30	0,0—1,5
	12	4,5—5,5	25—30	35—42	17—22	15—20	20—25	0,0—1,5
	16	3,5—4,5	25—30	38—43	15—20	10—15	15—20	0,0—1,5
	20	3,0—3,5	25—30	41—45	15—20	8—12	12—17	0,0—1,5
	0	8,0—10,0	27—32	35—45	35—40	30—35	35—40	0,0—2,0
	8	7,0—8,0	27—32	37—45	25—30	25—30	30—35	0,0—2,0
	12	6,0—7,0	27—32	40—45	20—25	20—25	25—35	0,0—2,0
	16	5,0—6,0	27—32	42—47	20—25	15—20	20—30	0,0—2,0
	20	4,5—5,0	27—32	45—50	17—20	15—20	20—30	0,0—2,0
300	0	9,5—11,5	30—40	40—47	35—40	35—40	40—45	0,0—2,5
	4	8,0—9,5	30—40	40—47	30—35	30—35	35—40	0,0—2,5
	8	7,0—9,0	30—40	40—50	25—35	25—30	30—35	0,0—2,5
	12	6,0—8,0	30—40	45—53	25—30	22—27	27—32	0,0—2,5
	16	5,5—6,0	30—40	47—57	20—25	20—25	25—30	0,0—2,5
400—500	0	11,5—14,5	40—45	55—65	45—55	40—45	45—50	0,0—3,0
	4—5	8—10	40—45	55—65	40—45	37—42	40—45	0,0—3,0
	6	7,5—9,0	40—45	60—65	35—40	32—40	40—45	0,0—3,0
	9	7,0—8,0	40—45	65—70	30—35	20—25	35—40	0,0—3,0
	12	6,0—7,0	40—45	70—75	25—30	15—20	30—35	0,0—3,0
550—650	0	14,5—16,0	40—50	65—70	50—55	45—50	50—55	0,0—4,0
	4	10,0—12,0	40—50	65—70	45—50	40—45	45—50	0,0—4,0
	6	9,0—10,0	40—50	70—75	40—50	35—45	40—50	2,5—4,0
	8	7,0—8,0	40—50	80—85	30—40	20—25	35—45	2,5—4,0
	10	7,0—8,0	40—50	80—85	30—40	20—25	35—45	2,5—4,0
	12	6,5—7,0	40—50	85—90	25—30	15—20	35—45	2,5—4,0

Примечание. $m_{\text{пл.}}$ — масса плавки; $I_{\text{пр.}}$ — интенсивность продувки; $\tau_{\text{пл.}}$ — длительность плавки; $Q_{\text{п. п.}}$ — тепловая нагрузка по периодам плавки; q_{O_2} — расход кислорода в факел в периоды завалки, прогрева и доводки без продувки. I — выпуск и заправка; II — завалка и прогрев, III — заливка чугуна; IV — плавление; V — доводка с продувкой.

ким, то его разжижают подсадками боксита или плавикового шпата. Окислительная атмосфера печи непрерывно питает ванну кислородом, содержащийся в металле углерод окисляется и ванна кипит. Вызываемое этим перемешивание способствует передаче тепла от факела, и температура металла постепенно возрастает. Задача сталевара заключается в том, чтобы к моменту, когда температура металла окажется достаточной для выпуска, ванна хорошо прокипела, очистилась от газов и неметаллических включений, в металле содержались необходимое количество углерода и минимальное количество серы и фосфора. При соблюдении всех этих требований период кипения заканчивают и металл раскисляют; если нужно, то металл легируют, а затем выпускают в ковш. Если раскислители вводят прямо в ковш, то кипящий металл выпускают из печи без раскисления.

Типовые инструкции. В соответствии с установленным на заводах черной металлургии СССР порядком на основе анализа передового опыта работы металлургических предприятий и результатов научно-исследовательских работ и с учетом требований действующих стандартов и технических условий на исходное сырье и материалы МинМет СССР утверждает типовые технологические инструкции по выплавке стали, в том числе инструкцию по выплавке стали в мартеновских печах. Инструкция регламентирует основные параметры технологии выплавки, раскисления и легирования стали, теплового режима ведения плавки, применение кислорода, внепечной обработки стали и т. д. Так, например, типовая инструкция для скрап-рудного процесса включает следующие разделы: 1) выбор печи; 2) заправка печи; 3) расчет и составление шихты, завалка; 4) прогрев шихты; 5) заливка чугуна; 6) плавление; 7) доводка плавки (полировка, чистое кипение); 8) раскисление и легирование; 9) введение легирующих и специальных добавок; 10) выпуск плавки.

Руководствуясь общими рекомендациями типовой инструкции, на каждом заводе в зависимости от марочного состава выплавляемой стали, вместимости и конструктивных особенностей печей, вида топлива и т. п. разрабатывают заводские инструкции. Кроме рекомендаций относительно организации технологии плавки, типовая инструкция содержит рекомендации по внепечной обработке стали и тепловому режиму печи. Типовые и заводские инструкции периодически обновляют и совершенствуют. В табл. 8.2 приведены параметры работы мартеновских печей скрап-рудным процессом, утвержденные инструкцией, действующей в настоящее время.

Новые варианты технологии

Организация глубинной продувки ванны через заднюю стенку печи. К числу особенностей технологии мартеновской плавки относятся такие, как подача окислителей и топлива сверху. Вместе с тем, очевидны преимущества, достигаемые при донной продувке ванны (например, в конвертере), что объясняет стремление создать технологию мартеновской плавки, включающую глубинную продувку ванны. Разработан ряд разновидностей такого метода, он опробован на заводах СССР, США, Бразилии, ВНР. За рубежом метод известен как KORF-процесс *. В СССР подобный метод, называемый глубинной продувкой, опробован на ряде заводов (ММК, Днепродзержинском металлургическом комбинате). Сущность способа заключается в следующем: мартеновскую печь оборудуют устройствами для топливно-кислородной продувки при помощи специальных фирм, вводимых через заднюю стенку несколько ниже уровня шлак—металл. Обычно по центральному каналу фирм подают кислород, по наружному — защитный газ. Приме-

* Korf Oxy—Refining Fuel — по названию американской фирмы.

нение глубинной продувки интенсифицирует перемешивание ванны, тепло- и массообменные процессы, а также передачу тепла и кислорода из атмосферы печи ванне, улучшает условия шлакообразования и протекания реакции обезуглероживания вследствие контакта с оксидами железа шлака. В результате применения глубинной продувки увеличивается степень использования кислорода, снижается окисленность ванны, уменьшается пылеобразование. По сравнению с продувкой металла кислородом сверху,

через сводовые фурмы, глубинная продувка обеспечивает повышение выхода годного на 1—2,5 % и увеличение производительности печей.

Применение глубинной продувки позволяет изменять характер окислительного и защитного газов. В ИЧМ опробована система, при которой по центральному каналу фурм подают сжатый воздух, по колцевому зазору, образованному внутренней и наружной трубками, — азот. На ММК опробована глубинная продувка аргоном (рис. 8.23), обеспечивающая заметное снижение окисленности ванны. Это объясняется тем, что продувке

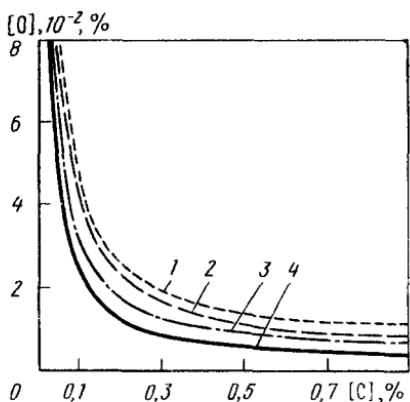
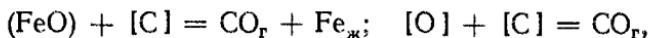


Рис. 8.23. Зависимость содержания кислорода $[O]$ от содержания углерода $[C]$ при различных способах выплавки:
1 — маргентовская плавка без продувки;
2 — глубинная продувка кислородом;
3 — глубинная продувка аргоном; 4 — $[C] \cdot [O] = 0,0025$

инертным газом улучшаются условия образования и выделения пузырей CO по реакциям:



и при неизменной интенсивности поступления кислорода в ванну из атмосферы печи наблюдается уменьшение окисленности металла и шлака. При замене аргона азотом наблюдается почти тот же эффект снижения окисленности ванны, но сопровождается некоторым увеличением содержания азота в металле. При выплавке кипящих сталей это увеличение незначительно, а при выплавке спокойных и, особенно, легированных сталей оно становится заметным. Ниже приведены данные ММК по содержанию азота в стали ($10^{-3} \%$):

Сталь:	Обычная техноло- гия	Глубинная продувка азотом	Глубинная продувка аргоном
кипящая	4,2	4,4	3,7
полуспокойная	4,3	4,5	3,8
спокойная	4,3	5,4	4,5
низколегированная	4,9	6,8	4,8

Практика показывает, что глубинная продувка наиболее эффективна для улучшения работы марганцевых печей, не использующих сводовые фурмы для продувки ванны кислородом. Недостатком процесса остается проблема повышения стойкости фурм. Фурмы монтируют в задней стенке печи во время ремонта и через 100-200 плавок они обычно выходят из строя. Дальше печь работает без интенсификации или с использованием только сводовых водоохлаждаемых фурм. На 100-т марганцевых печах металлургического завода ОЗД (ВНР), работающих по технологии KORF-процесса, фурмы для глубинной продувки расположены на уровне ~400 мм ниже границы металла—шлак. Фурма представляет собой комплект трубок из хромоникелевой стали, причем по внутренней, центральной можно подавать кислород, воздух, азот; по промежуточной — азот в смеси с углеводородами или с паром. Опробована также смесь азота с CO₂. Подачу кислорода прекращают не позднее, чем за 10 мин до выпуска. Повышение производительности при KORF-процессе позволяет уменьшить в цехе число печей без уменьшения общей производительности цеха. Однако использование KORF-процесса требует применения для футеровки задней стенки только высококачественных оgneупоров.

Глубинная продувка через сводовые фурмы. Термин «глубинная продувка» часто относят к случаю, когда газы вводят сверху через фурму вглубь ванны примерно на границе металла—шлак (при вводе металлической фурмы вглубь металла фурма быстро выйдет из строя, кроме того это небезопасно, поскольку фурмы делают водоохлаждаемыми). Определенное распространение получил способ такой продувки ванны аргоном или азотом. Особенно эффективна такая продувка на большегрузных марганцевых печах, характеризующимися неравномерностями и по составу металла и по его температуре по сечению и по высоте ванны. Например, на 600-т печах КаМК опробована технология, при которой через 4—8 мин после окончания продувки кислородом через сводовые кислородные фурмы начинают подавать азот. Расход азота составляет 1800—3500 м³/ч. Фурмы при продувке располагают вблизи границы шлак—металл. В процессе продувки происходит перемешивание шлака с металлом, при котором некоторое количество углерода окисляется кислородом металла и оксидов железа шлака, общая окисленность ванны снижается. Изменения содержания азота в металле не наблюдается. Вследствие усреднения химического состава и температуры металла в объеме ванны, а также снижения окисленности металла и шлака повышается усвоение раскислителей (марганца); уменьшается брак стали. На рис. 8.24 показана схема установки наклонных фурм для глубинной продувки ванны, разработанной для 430-т марганцевых печей НМТК. К преимуществам этой схемы относятся: 1) возможность постепенного погружения фурмы на ту или иную глубину, увеличения скорости обезуглероживания (при большом заглублении фурмы) или интенсивности нагрева ванны (при мень-

шем заглублении); 2) улучшение перемешивания ванны благодаря наклонному расположению сопл, а также повышение общей поверхности и контакта реакционной зоны; при этом барботаж ванны происходит без значительного брызгообразования, происходит более эффективное дожигание СО над поверхностью ванны, облегчаются условия труда персонала, обслуживающего фурмы.

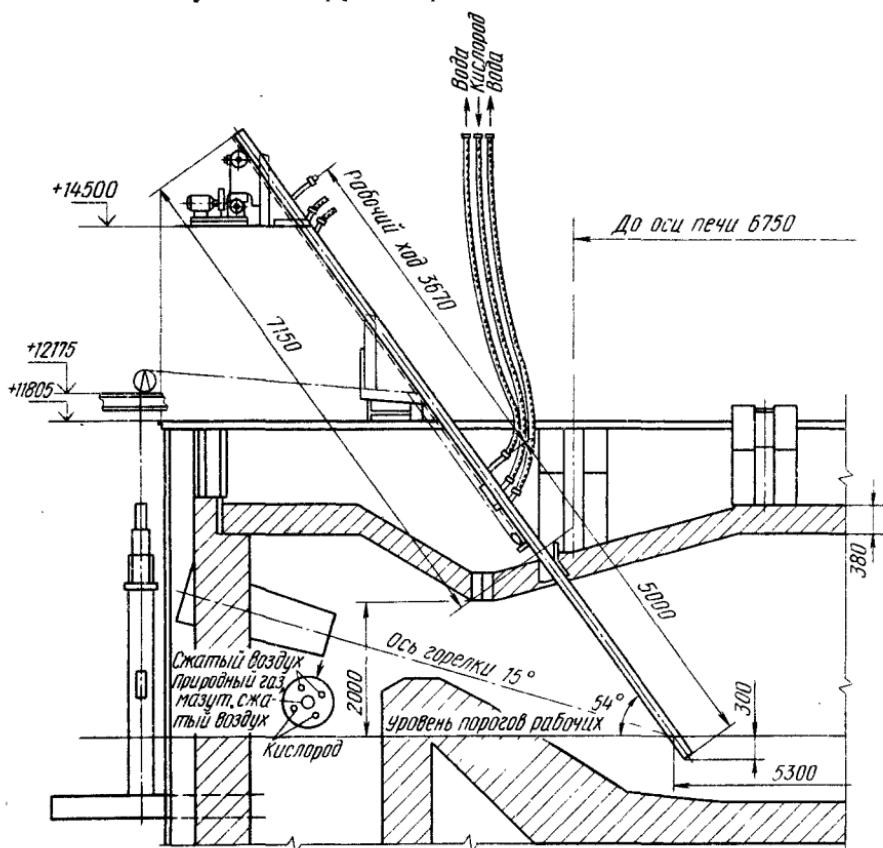


Рис. 8.24. Схема установки наклонных фурм для глубинной продувки ванны

Интенсификация перемешивания ванны. В ходе мартеновской плавки наиболее сложным в технологическом и теплотехническом отношении является промежуток времени от окончания плавления шихты до начала активного кипения ванны. Малая степень перегрева металла не способствует активному развитию реакции окисления углерода, реакция окисления углерода идет преимущественно на границе металл—шлак, шлак еще не сформировался, температура его невысока, основность шлака в этот период также еще невелика (при небольшой основности шлаки обладают склонностью к вспениванию). Это не создает благоприятных условий для интенсивной передачи кислорода из атмосферы печи в металл,

кипения ванны, энергичного ее перемешивания и интенсивной передачи тепла от факела ванне. Положение может быть исправлено путем организации продувки ванны кислородом, однако при этом заметно возрастает угар металла и активность выделения плавильной пыли.

На металлургическом заводе «Амурсталь» организована обработка ванны углеродистым блоком, который вводили (при помощи завалочной машины) в ванну на глубину ~ 1 м и перемещали под факелом. Высота блока составляет 1,4 м, диаметр 0,45 м, для изготовления блоков использованы брикеты массы для самообжигающихся электродов следующего состава: 47 % термоалюминита, 29 % кокса, 24 % каменноугольного пека. Устройство для ввода блока в печь (рис. 8.25) включает армированный углеродистый блок 1 с центральным стержнем 2 для соединения блока с бруском 3, к которому приварен мульдовый захват 4. Узел крепления углеродистого блока 1 с бруском 3 покрывают оgneупорной обмазкой.

После ввода углеродистого блока в жидкую ванну вокруг него возникает кипение металла с высотой бурления 0,5—1,0 м. Кипение вызвано одновременным действием нескольких факторов: 1) взаимодействием растворенного в металле кислорода с углеродом блока $[O] + C = CO_2$; 2) улучшением условий образования пузырей CO благодаря появлению границы раздела твердый блок—жидкий металл; 3) выделением пузырей газов при контакте расплавленной стали с относительно холодной поверхностью блока. Бурное кипение (бурление) ванны увеличивает поверхность контакта жидкого металла с высокотемпературным факелом и атмосферной печи. В результате наблюдается ускорение (в два—три раза) нагрева металла (на 300-т печах металлургического завода «Амурсталь» температура металла повышалась со скоростью 2—3 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$), снижается вспенивание шлака и начинается подовое кипение, окислительная способность печи повышается в четыре—шесть раз, достигая 50—60 кг кислорода на 1 m^2 поверхности ванны.

Глубинная продувка и новые процессы. Успехи организации плавки с вдуванием кислорода и других газов под уровень металла послужили основанием для создания ряда новых процессов плавки на поду, один из которых назван авторами EOF*-процессом.

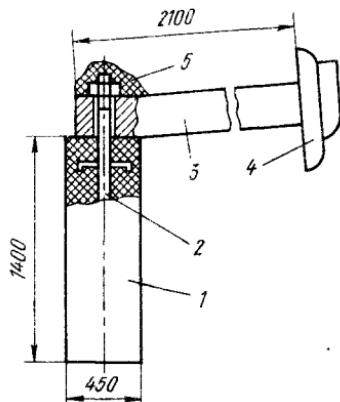


Рис. 8.25. Схема устройства для ввода углеродистого блока в печь

* Energy Optimizing Furnace (англ.).

В 1982 г. на одном из заводов Бразилии начали эксплуатацию цеха с агрегатом EOF, схема которого показана на рис. 8.26. Плавку ведут на поду с использованием метода глубинной продувки, газообразные продукты реакций CO и H₂ практически полностью догоняются над ванной смесью кислорода с воздухом. Тепло горячих газов используют для подогрева лома и воздуха. Охлажденные газы поступают в скруббер с включенной последовательно трубой

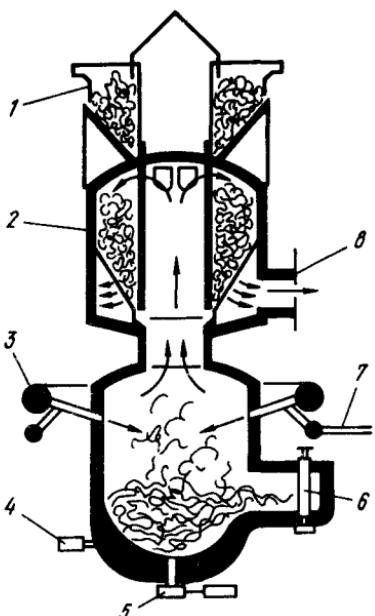


Рис. 8.26. Схема EOF-процесса:
1 — загрузка скрапа; 2 — подогрев скрапа; 3 — воздух; 4 — форсунки для глубинной продувки; 5 — шиберный затвор; 6 — стопор; 7 — кислород; 8 — отходящие газы

Вентури и, очищенные таким образом, выбрасываются в атмосферу. Печь круглой формы не наклоняется, однако может двигаться в сторону разливочного пролета. Подину и стены печи заменяют в течение 5 ч. Стены и свод частично оснащены водоохлаждаемыми элементами. На практике достигнуты следующие результаты работы агрегата: число плавок кампании — 211; расход оgneупоров — 15 кг/т; расход кислорода — 69 м³/т; производительность печи 22 плавки по 25 т за 1 сут или ~200 тыс. т стали в год.

Технико-экономические показатели основного маркеновского процесса. Производительность печей определяется несколькими показателями: съемом стали с 1 м² площади пода в сутки [т/(м² × сут)], часовой (т/ч) и годовой (т/год) производительностью. Съем стали и часовую производительность можно относить к календарному и номинальному времени (номинальное время равно календарному, за вычетом на ремонты печи). Продолжительность горячих и холодных ремонтов на передовых заводах СССР составляет 6—7 % (т. е. из 365 дн. в году 340—343 сут печь работает и 22—25 сут в течение года — на ремонте). Например, если площадь пода 250-т печи составляет 75 м², продолжительность плавки 6 ч (четыре плавки в сутки) и за каждую плавку получают в среднем 245 т годных слитков, то для такой печи съем стали 245·4/75 ≈ ≈ 13,0 т/(м²·сут), часовая производительность 245/6 ≈ 41,0 т/ч, годовая производительность 245·4·340 ≈ 330000 т/год (при 340 рабочих суток в году). Себестоимость маркеновской стали в значительной мере определяется стоимостью шихтовых материалов. Ниже приведена структура себестоимости 1 т маркеновской углеродистой стали в СССР, %:

дарному и номинальному времени (номинальное время равно календарному, за вычетом на ремонты печи). Продолжительность горячих и холодных ремонтов на передовых заводах СССР составляет 6—7 % (т. е. из 365 дн. в году 340—343 сут печь работает и 22—25 сут в течение года — на ремонте). Например, если площадь пода 250-т печи составляет 75 м², продолжительность плавки 6 ч (четыре плавки в сутки) и за каждую плавку получают в среднем 245 т годных слитков, то для такой печи съем стали 245·4/75 ≈ ≈ 13,0 т/(м²·сут), часовая производительность 245/6 ≈ 41,0 т/ч, годовая производительность 245·4·340 ≈ 330000 т/год (при 340 рабочих суток в году). Себестоимость маркеновской стали в значительной мере определяется стоимостью шихтовых материалов. Ниже приведена структура себестоимости 1 т маркеновской углеродистой стали в СССР, %:

Сырье и основные материалы	80,0—85,0/75,0—80,0
Отходы (—)	1,5—2,0/2,0—2,5
Итого задано за вычетом отходов	78,5—83,0/73,0—77,5
Добавочные материалы	2,8—5,0/2,0—3,0
Расходы по переделу	13,0—17,5/20,0—30,0
В том числе:	
топливо	2,5—3,5/4,5—7,0
использование отходящего тепла (—)	0,1—0,3/0,1—0,4
энергетические затраты	1,3—1,7/1,5—3,0
в том числе кислород	0,1—0,7/0,3—0,8
основная заработка плата производственных рабочих	0,7—0,9/1,7—2,3
текущий ремонт и содержание основных средств	3,5—7,0/3,0—9,0
амortизация основных средств	1,1—1,3/0,9—3,5
Общезаводские и другие расходы	0,7—1,3/1,1—1,9
Производственная себестоимость	100,0/100,0

Причина. Числитель — для скрап-рудного процесса, знаменатель — для скрап-процесса.

Расход шихтовых материалов (на 1 т годных слитков) зависит от вида разливки (сверху, сифоном или непрерывная), брака металла, количества скрапа, образования недоливок слитков и др. На передовых заводах СССР количество брака очень мало и составляет <0,5 %; расход металлошихты на 1 т годных слитков на этих заводах составляет 1050—1100 кг для скрап-рудного процесса и 1100—1200 кг для скрап-процесса. Выход годного составляет соответственно 91—95 и 89—91 % (при скрап-рудном процессе расходуется больше железной руды и часть железа руды восстанавливается и переходит в металл). Расходы по переделу в известной мере зависят от масштабов производства: с уменьшением объема производства повышаются расходы по переделу. Однако большую роль играет и организация работы в цехе. Уменьшение продолжительности плавки и снижение расхода топлива решающим образом влияют на снижение расходов по переделу. Значительное уменьшение расходов по переделу достигается при сокращении расхода оgneупоров путем повышения стойкости отдельных элементов печи, вторичного использования оgneупоров и др.

Большое значение для снижения себестоимости стали имеет повышение производительности труда (увеличение количества выплавленной стали на одного рабочего). Выплавка стали на одного рабочего марганцовского цеха колеблется в широких пределах. В современных крупных марганцовских цехах, работающих скрап-рудным процессом, на одного рабочего приходится 2000—6000 т стали в год. Из себестоимости стали вычитают стоимость пара, полученного на котлах-utiлизаторах. Этот пар продают другим потребителям. При переработке фосфористой шихты себестоимость снижается в результате продажи фосфористого шлака. Себестоимость легированной стали возрастает вследствие повышения расходов на ферросплавы и легирующие добавки. Современная марганцовская печь является дорогостоящим агрегатом. Стоимость сооружения печей, работающих с одной парой регенераторов и

шлаковиков и сравнительно простой системой перекладки клапанов, КИП и автоматики значительно ниже стоимости строительства газовых печей с двумя парами регенераторов (отапливаемых смешанным коксодоменным газом). Примерное распределение стоимости строительства мартеновской печи следующее, %:

Земляные работы	3
Бетонные и железобетонные работы	7
Кладка:	
шлаковиков и регенераторов	34
боровов	6
рабочего пространства	18
Металлоконструкции	20
Гарнитура (литье, поковки)	12

§ 9. Кислый мартеновский процесс

Кислым мартеновским процессом называют процесс выплавки стали в мартеновской печи, подина которой изготовлена из кислых огнеупорных материалов ($\sim 95\% \text{SiO}_2$). В первых мартеновских печах, построенных в 1854—1855 гг. П. Мартеном, подина была кислой, ее изготавливали из кварцевого песка. Мартеновский процесс существовал как кислый процесс вплоть до 1878 г., когда успехи применения основной футеровки в томасовском конвертере определили дальнейшее развитие мартеновского производства и начал развиваться основной процесс.

Требования к сырьем материалам и топливу. Для перевода фосфора и серы из металла в шлак необходимо, чтобы в печи был основной шлак, поэтому в кислой печи с кислым шлаком ни серу, ни фосфор удалить из металла невозможно. В связи с этим к шихте и топливу, предназначенным для кислой мартеновской печи, предъявляют особые требования: топливо не должно содержать серы, а чугун должен содержать не более 0,025 % фосфора и серы *. Вследствие высоких требований к чистоте шихты привозной стальной лом и скрап практически не используют, а в качестве основной железосодержащей составляющей шихты обычно используют заготовку, специально выплавляемую в основных мартеновских печах. Выплавленный при этом металл называют *шахтовой заготовкой* или *полупродуктом* (если металл заливают в кислую печь и в жидком виде). Процесс, при котором жидкий полупродукт выпускают из основной печи в ковш и затем через отверстие в днище ковша (чтобы в ковше остался шлак из основной печи) при помощи специального желоба переливают в кислую печь, называют *дуплекс-процессом* (или *процессом на жидкой шахтовой заготовке*).

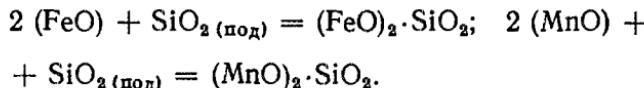
Под кислой печи. Под печи наваривают чистым высококремнистым песком, молотым кварцитом или кварцитом с примесью коночного кислого шлака. Под кислой печи принимает активное уча-

* В кислом процессе используют высококачественные древесноугольные или коксовые чугуны.

стие в протекающих в ванне процессах и высокое качество кислой стали в известной мере определяется реакциями материала кислого пода с металлической ванной, поэтому состоянию пода кислой печи уделяют особое внимание. Общая продолжительность заправки кислой печи значительно больше, чем основной, и занимает в зависимости от состояния пода 1,5—2,5 ч (после каждой плавки).

Ход плавки. Так же, как в основном мартеновском скрап-процессе, соотношение между загружаемыми в печь чугуном и скрапом зависит от заданного содержания углерода в металле, при котором обеспечивалось бы проведение периода кипения. Обычно состав шихты рассчитывают таким образом, чтобы после расплавления металл содержал на 0,5—0,6 % С больше, чем требуется в готовой стали. В отличие от основного мартеновского процесса, при котором в печь заваливают значительное количество известняка или извести, а при скрап-рудном — также железную руду, в кислом процессе источников для образования шлака меньше. Металл может оказаться покрытым недостаточным слоем шлака, в результате он интенсивно окисляется и насыщается газами. Для предотвращения этого на подину до завалки (или заливки) шихты загружают конечный кислый шлак (от предыдущих плавок), шамотный бой и кварцевый песок (2—4 % от массы металла).

При работе дуплекс-процессом для ускорения начала кипения ванны в печь вводят некоторое количество железной руды (<0,5 % от массы металла). В шлак переходит также некоторое количество футеровки пода. Это количество зависит от качества наварки пода и от угла примесей шихты, прежде всего железа и марганца. Образующиеся во время плавления основные оксиды железа и марганца вступают во взаимодействие с кремнеземом, образовавшимся в результате окисления кремния шихты. В результате получаются сравнительно легкоплавкие силикаты железа и марганца. Однако количества SiO_2 , образующегося при окислении кремния шихты, для ошлакования FeO и MnO обычно недостаточно. Недостающее количество кремнезема переходит в шлак из футеровки пода:



Если в период завалки в печь вводят шамот или песок, то количество футеровки, перешедшей в шлак, уменьшается. Таким образом, кислая футеровка печи регулирует состав шлака после расплавления. Практически, несмотря на существенные различия состава шихты и типа процесса, во всех случаях состав кислого мартеновского шлака после расплавления примерно одинаков: 15—20 % FeO , 20—30 % MnO , 42—47 % SiO_2 ; изменяется лишь количество шлака. Суммарное количество оксидов железа и марганца (FeO) + (MnO) в кислом шлаке после расплавления составляет 45—50 %. Находясь в соприкосновении с кислой футеровкой

пода, шлак кислого марленовского процесса непрерывно обогащается кремнеземом. Содержание SiO_2 в шлаке к концу плавки достигает 55—60 %. Из диаграммы состояния системы $\text{FeO}-\text{MnO}-\text{SiO}_2$ (см. рис. 2.13) следует, что для расплавления шлака, содержащего >55 % SiO_2 , требуется температура, значительно превышающая температуру ванны (1600°C), поэтому к концу плавки кислый шлак становится гетерогенным. Избыточное по отношению к концентрации насыщения количество кремнезема находится в шлаке во взвешенном состоянии.

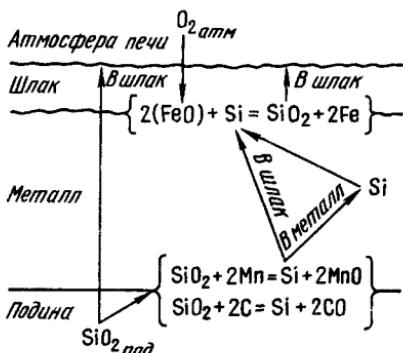


Рис. 8.27. Схема восстановления кремния из подины кислой марленовской печи

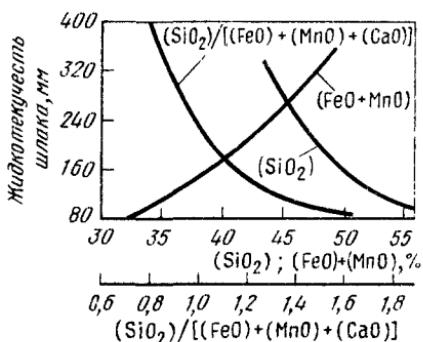
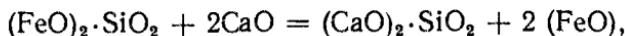


Рис. 8.28. Влияние состава кислого шлака на его жидкотекучесть

Таким образом, в отличие от основного процесса, где активность SiO_2 в шлаке ничтожно мала, ванна кислого марленовского процесса насыщена кремнеземом, что создает благоприятные условия для восстановления кремния из кремнезема шлака и пода. В кислой печи непрерывно идут два процесса: 1) окисление кремния кислородом оксидов железа шлака, в результате чего содержание кремния в металле уменьшается; 2) восстановление кремния из шлака и пода, в результате чего содержание кремния в ванне определяется соотношением скоростей этих двух процессов (рис. 8.27). Скорость восстановления кремния из пода примерно постоянна, скорость его окисления в значительной степени зависит от состава шлака и его жидкотекучести. Интенсифицировать процессы окисления примесей в кислой печи можно введением железной или марганцевой руд, извести или мелкораздробленного известняка, а также продувкой ванны воздухом или кислородом. Например, при введении в печь извести (или известняка) образуются более прочные, чем силикаты железа, силикаты кальция



в результате чего активность оксидов железа в шлаке возрастает. Влияние состава шлака на его жидкотекучесть показано на рис. 8.28. Изменять скорости протекания реакции окисления можно

также изменением характера атмосферы печи. При уменьшении коэффициента расхода воздуха уменьшаются парциальные давления окислительных составляющих газовой фазы (O_2 , H_2O , CO_2), и скорость перехода кислорода в металл снижается.

Если после расплавления в печь не вводят никаких добавок, то по мере повышения температуры металла шлак постепенно насыщается кремнеземом (как в результате окисления восстанавливавшегося из подины кремния, так и вследствие простого разъедания подины). Шлак становится все более вязким, скорость перехода кислорода из атмосферы печи через шлак в металл уменьшается. В результате через некоторое время после расплавления скорость восстановления кремния оказывается выше скорости его окисления и концентрация кремния в металле растет. Такой метод ведения плавки называют *пассивным*, а процесс — *кремневосстановительным*. Если по ходу плавки вводят руду, известь или известняк, в результате чего повышается жидкотекучесть шлака, растет его окислительная способность и металл интенсивно кипит, то содержание кремния выше определенных пределов (0,10—0,12 %) не возрастает. Такой метод ведения плавки называют *активным*, а процесс — с *ограничением восстановления кремния*. При активном процессе после расплавления и при достаточно высокой температуре металла в печь присаживают небольшими порциями железную руду (или продувают кислородом). Начинается интенсивное кипение, скорость окисления углерода составляет 0,2—0,3 % С/ч. За 30—40 мин до раскисления подачу в печь добавок прекращают, однако к этому моменту уже сформировался шлак такого состава, который способствует продолжению кипения металла со скоростью окисления углерода 0,10—0,15 % С/ч до конца периода кипения.

Кремневосстановительный процесс начинается так же, как и активный, присадкой руды и кипением ванны. После того как металл нагрелся, а шлак начал заметно густеть, обогащаясь кремнеземом, ход кремневосстановительного процесса отличается от хода активного процесса. Руду или известь больше не присаживают, окислительную роль факела сводят к минимуму, в металле заметно возрастает содержание кремния кипение металла практически прекращается. Проба металла, взятая из печи в этот период застывает совершенно спокойно, т. е. металл раскислен. Этот период «мертвого» состояния ванны, когда кипение практически прекратилось (скорость окисления углерода всего ~0,05% С/ч) и происходит постепенное восстановление кремния, называют *периодом стабилизации**. Для исключения введения раскислителей, в частности ферросилиция, в этот период стремятся к тому, чтобы кремний восстанавливался до пределов, установленных для стали данной марки (иногда до 0,6 % Si). Продолжительность

* Такое название этому периоду дал известный металлург В. И. Тыжнов, тщательно разработавший технологию кремневосстановительного процесса.

периода стабилизации составляет 1—2 ч. При пассивном методе количество восстановленного кремния составляет не менее 0,20—0,22 %. Промежуточное положение между активным и пассивным методами ведения плавки занимает *полуактивный метод* с восстановлением кремния до 0,12—0,16 %.

Качество металла, выплавленного в кислых печах. Содержание газов в кислой стали ниже, чем в стали того же состава, выплавленной в основных мартеновских печах, дуговых электропечах или конвертерах. Этому способствует следующее: 1) чистота шихты; 2) небольшое количество вводимых в печь шлакообразующих; 3) насыщенные кремнеземом вязкие шлаки, обладающие малой газопроницаемостью; 4) более низкое содержание кислорода по ходу плавки в кислой печи, чем в основной, так как, помимо раскисляющего действия кремния, протекает процесс взаимодействия оксида FeO, растворенного в металле, с кремнеземом шлака и футеровки; 5) уменьшение количества вводимых в печь или ковш раскисляющих и легирующих добавок, которые вносят соответственно меньшее количество газов, в частности водорода и азота и нежелательных примесей. В некоторых случаях металл получается настолько раскисленным, что раскислители не вводят. Обычно кислая мартеновская сталь содержит 0,006—0,010 % [O], 0,0010—0,0015 % [N] и 2—4 см³/100 г [H].

Особенностью включений в кислой стали является их округлая форма, сохраняющаяся после прокатки, в то время как включения основной стали часто представляют собой вытянутые пластинки или цепочки: длинная ось включений в этом случае совпадает с направлением вытяжки металла при обработке давлением, поэтому механические свойства основной стали в поперечном направлении значительно ниже, чем в продольном. Механические свойства кислой стали примерно одинаковы в продольном и поперечном направлениях относительно направления прокатки или ковки, в результате отличительной особенностью кислой стали является меньшая, чем у основной стали, анизотропия * механических свойств, особенно ударной вязкости и упругости. Кроме того, механические свойства кислой стали, как правило, более стабильны от плавки в плавке, чем основной стали того же состава, поэтому для изготовления изделий, которые при эксплуатации испытывают нагрузки в поперечном (относительно оси обработки давлением) направлении, предпочитают использовать кислую сталь.

Кислую мартеновскую сталь применяют для изготовления коленчатых валов различных двигателей, роторов крупных турбин электростанций, шариковых и роликовых подшипников большого диаметра, артиллерийских орудий и других изделий ответственного назначения. Стабильность технологии и незначительное со-

* Анизотропия (от греч. anisos — иеравный + tropos — свойство) неодинаковость физических свойств тела в различных направлениях.

держание вредных примесей в кислой стали дают возможность получить крупные слитки для поковок (≥ 200 т) с минимальным развитием неоднородности состава и свойств по высоте и поперечному сечению.

Несмотря на высокие качества кислой мартеновской стали, область ее применения постепенно сужается, так как, во-первых, непрерывно улучшается качество стали, выплавляемой в основных мартеновских печах, конвертерах и дуговых электропечах и, во-вторых, стоимость кислой мартеновской стали значительно выше (в 1,5—2,0 раза), чем основной. Известно, что стоимость шихтовых материалов составляет 65—75 % от себестоимости готовой стали. Применяемые в качестве шихтовых материалов кислого мартеновского процесса чугун, металлическая заготовка или жидкий полупродукт с малым количеством примесей в два с лишним раза дороже шихты, используемой в основных мартеновских печах. Кроме того, производительность кислых мартеновских печей значительно ниже, чем основных: более продолжительные периоды заправки и доводки плавки, меньшие тепловые нагрузки из-за опасения снизить стойкость свода, изготовленного из кислых огнеупорных материалов (динасового кирпича). В настоящее время кислую мартеновскую сталь используют только для изготовления особо ответственных изделий, а также изделий, стоимость обработки которых в дальнейшем (после выплавки и разливки) настолько велика, что во много раз превышает стоимость слитка.

Сравнение результатов плавки с использованием различных разновидностей мартеновского процесса не дает однозначного ответа на вопрос, какая сталь имеет более высокое качество. При работе кремневосстановительным процессом при продолжительном периоде стабилизации легче получить сталь строго определенного состава и температуры, легче организовать получение «сверхтяжелых» слитков или отливок, когда один слиток (или отливку) отливают из двух-трех печей малой вместимости. Однако исследования показали, что для ряда марок стали работа активным процессом позволяет получать хорошие результаты. Ведение плавки полуактивным процессом менее желательно, так как этот процесс является менее стабильным и качество металла от плавки к плавке может заметно отличаться. Исследования последних лет,

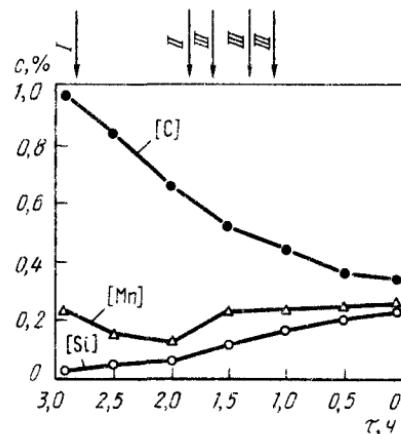


Рис. 8.29. Ход плавки в кислой мартеновской печи с присадками карбida кремния (c — концентрация элементов; τ — время до раскисления): I, II, III — введение железной руды, ферромарганица и ферросилиция соответственно

проведенные на заводах СССР (где кузнечные слитки ответственного назначения массой ≥ 100 т отливают из кислой мартеновской стали) показали, что выплавка кислой стали активным процессом с последующим ее вакуумированием в струе при разливке позволяет получать металл такого же качества, как и при пассивном процессе, но с меньшей продолжительностью плавки (соответственно, с более высокой стойкостью печи и меньшим расходом топлива).

Технология кислой мартеновской плавки совершенствуется. На рис. 8.29 показан ход плавки в кислой печи при использовании разработанной в СССР технологии введения в печь присадок карбida кремния. Технология обеспечивает снижение расхода ферросплавов и уменьшение продолжительности плавки.

Внепечная обработка кислой стали. Качество кислой стали может быть улучшено методами внепечной обработки. Наибольшее распространение получили два технологических приема:

1. Обработка струи металла (на пути от ковша к изложнице) вакуумом; при этом обеспечивается удаление из металла определенного количества водорода и предотвращается взаимодействие струи стали с воздухом и, соответственно, вторичное окисление.

2. Обработка высокоосновными синтетическими шлаками. При этом кислый конечный шлак отделяют от металла в процессе перелива стали через стопор в ковш, в котором находится высокоосновный синтетический шлак. Синтетический шлак может быть жидким или твердым (порошкообразным); в последнем случае металл со шлаком обязательно продувают аргоном. Обработка металла высокоосновным шлаком в ковше обеспечивает снижение в металле содержания серы.

Г л а в а 9

ПРОИЗВОДСТВО СТАЛИ В СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ АГРЕГАТАХ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

Существующие в настоящее время сталеплавильные агрегаты (конвертеры, мартеновские, электродуговые, индукционные печи и т. д.) являются агрегатами периодического действия. Опыт многих производств показал, что замена периодического процесса непрерывным способствует увеличению производительности, снижению эксплуатационных затрат, повышению качества и однородности (стандартности) продукции, уменьшению технологических отходов, более эффективному использованию добавочных материалов. Современная технология позволяет осуществлять непрерывную разливку многих десятков плавок, тысяч тонн стали, успешными оказались попытки создания непрерывной линии:

непрерывная разливка стали — прокатный стан. Производства, смежные со сталеплавильным (доменное, прокатное), по существу непрерывные. Процессы подготовки железорудного сырья (агломерация и получение окатышей) являются непрерывными, поэтому вся схема металлургического производства, включающая подготовку сырья, выплавку чугуна, стали и получение проката, близка к переводу на непрерывный процесс.

Проблемы в организации непрерывного сталеплавильного процесса, выбора удобной для практического использования конструкции сталеплавильного агрегата непрерывного действия (САНД) и отработки технологии выплавки стали в этом агрегате пока еще не решены. Основные трудности, возникающие при разработке конструкции САНДа, можно разделить на две группы:

1. Технологические, заключающиеся в необходимости организации одновременного удаления из чугуна разнородных по своим термохимическим свойствам элементов: для удаления углерода необходимы окислительная атмосфера, железистые шлаки, достаточный уровень перегрева металла; для удаления фосфора желательно иметь железистоизвестковые шлаки и умеренные температуры; для удаления серы необходимо интенсивное перемешивание основного шлака с металлом при достаточно высоком уровне нагрева ванны, а содержание оксидов железа в шлаке и кислорода в металле при этом должно быть минимальным; для удаления кремния необходимо иметь окислительную атмосферу и железистый шлак; для получения заданной степени раскисления металла требуется минимальная окисленность шлака и т. д.

2. Конструктивные, заключающиеся в необходимости создания агрегата, который бы обеспечивал возможность проведения технологических операций в требуемой последовательности. При этом одновременно должны быть обеспечены высокая стойкость агрегата и отдельных его элементов в условиях высоких температур и непрерывной работы при отсутствии даже кратковременных остановок для профилактического ремонта конструкций и т. д.

§ 1. Конструкция сталеплавильных агрегатов непрерывного действия (САНД)

К настоящему времени предложено множество различных вариантов конструкций САНД и технологий выплавки в них стали. Можно дать следующую условную классификацию непрерывных сталеплавильных процессов.

1. По организации процесса: 1) многостадийные (с разделением операции на стадии), при этом в каждой емкости или части агрегата проводится одна или несколько технологических операций: дефосфорация, десульфурация, раскисление и т. п.; 2) одностадийные, когда все операции удаления примесей и превращения чугуна в сталь протекают одновременно или почти одновременно.

2. По конструкции агрегата: 1) операция проводится на поду,

при этом газообразные и твердые реагенты (кислород, флюсы, руды и т. п.) поступают в так называемые подовые, желобные реакторы; 2) операция проводится таким образом, что металл, шлак, добавочные материалы находятся во взвешенном, распыленном каплеобразном состоянии (так называемые *струйные реакторы*).

3. По организации технологии: 1) движение шлака и металла происходит в одном направлении; 2) шлак и металл двигаются относительно друг друга по принципу противотока.

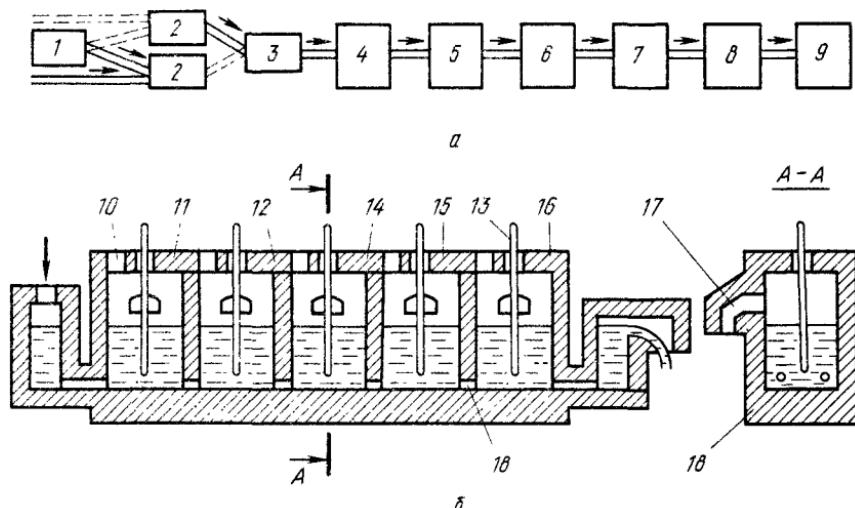


Рис. 9.1. Схема сталеплавильного агрегата непрерывного действия

4. По составу шихтовых материалов шихта может состоять: 1) из жидкого чугуна; 2) чугуна и лома (скрапа); 3) чугуна и металлизированных железорудных материалов; 4) только из лома, который непрерывно плавится; 5) только из металлизированных железорудных материалов.

Классическим примером многостадийного процесса с использованием промежуточных емкостей (каждая емкость предназначена для выполнения определенной операции и имеет соответствующую футеровку, конструкцию и т. п.) может служить технологическая схема цепи аппаратов, предложенная Г. П. Иванцовым (рис. 9.1), в которой предусмотрена возможность как переработки чугуна непосредственно из доменного цеха, так и переплава лома в вагранке. Ванна печи, или вагранка 1 (см. рис. 9.1, а) постоянно заполнена жидким чугуном и в нее непрерывно заваливают стальной лом. По мере расплавления лома образующийся чугун непрерывно или порциями сливаются в миксер. Установлено два миксера 2, которые работают попеременно. Пока один миксер выдает чугун через дозатор 3 в агрегат, другой наполняется чугуном из доменного цеха или из вагранки, полученным из стального лома. Дозатор выполнен в виде небольшого ковша, в котором

автоматически поддерживается постоянный уровень металла, а дозировка чугуна осуществляется через калиброванные отверстия. Поданный дозатором 3 жидкий чугун в аппарате 4 подвергается десульфурации, например, пылевидной известью в струе азота. После удаления серы чугун поступает в аппарат 5 для рафинирования от кремния, марганца и фосфора путем продувки воздухом или кислородом с добавкой извести для связывания фосфора, или рудой и известью в пылевидном состоянии в струе

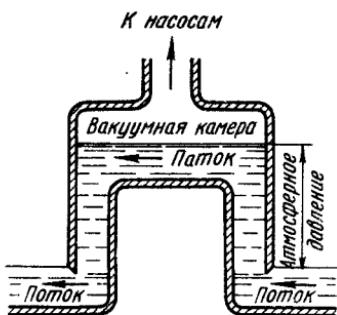


Рис. 9.2. Схема проточного агрегата для непрерывного вакуумирования потока стали

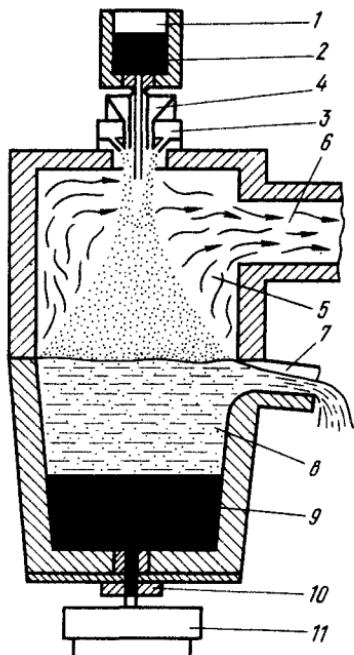


Рис. 9.3. Установка для непрерывного рафинирования чугуна струйного типа конструкции BISRA:

1 — ковш; 2 — жидкий чугун; 3 — подача шлакообразующих (извести); 4 — подача кислорода; 6 — реакционная камера; 6 — отходящие газы; 7 — спуск шлака; 8 — шлако-металлическая эмульсия; 9 — сталь; 10 — шиберный затвор; 11 — кристаллизатор УНРС

кислорода. Рафинированный чугун поступает в аппарат 6 для обезуглероживания, где его продувают кислородом. Обезуглероженную сталь направляют в вакуум-аппарат 7 непрерывного действия, где он раскисляется, освобождаясь от большей части водорода, азота и неметаллических включений. В поток вакуумированной стали по закрытому каналу 8 поступают легирующие элементы в гранулированном или жидкоком виде. Готовая сталь собирается и некоторое время отстаивается в ковше 9. На рис. 9.2 показан вариант конструкции проточного аппарата для непрерывного вакуумирования потока стали. Такие операции, как удаление серы и окисление кремния, марганца и фосфора, можно по предложению Г. П. Иванцова осуществлять по многоступенчатой схеме. В этом случае может быть использован агрегат, показанный на рис. 9.1, б. В камерах 11 и 12 проводят десульфурацию чугуна пылевидной известью в струе азота, а в камерах 14—16 — обескремнивание и дефосфорацию рудой и известью в струе ки-

слорода. Чугун перетекает из камеры через отверстие 18, реагенты вводят через водоохлаждаемые фурмы 13. Образующийся шлак удаляется через летки 17, а газы отводятся через отверстия 10. Примером одностадийного непрерывного сталеплавильного процесса может служить схема, разработанная Британским научно-исследовательским институтом черной металлургии BISRA. В процессе BISRA падающую струю чугуна окружает кольцевая струя кислорода, которая разбивает металл на капельки диаметром 1—2 мм. Поверхность контакта между металлом и кислородом оказывается громадной и выгорание примесей происходит мгновенно. Процесс обработки металла в струе называют *струйным рафинированием*.

Схема процесса представлена на рис. 9.3. Падающая вниз струя чугуна, непрерывно поступающая в установку, обрабатывается тонкоизмельченными флюсами и кислородом, капельки рафинированного металла и шлака падают в приемный ковш, металл собирается внизу под пенящимся шлаком, отстаивается и непрерывно выпускается в ковш для последующей разливки. Последующие капельки металла должны проходить через этот шлаковый слой, дополнительно рафинирующий металл. Отработанный шлак непрерывно стекает в шлаковую чашу. Капельки металла в процессе рафинирования окисляются: 1) в зоне распыливания струи чугуна; 2) при свободном падении капель в окислительной атмосфере; 3) при прохождении через слой вспененного шлака; 4) в ковше. Опыты показали, что при температуре металла 1500—1600 °C и диаметре капли металла 2—3 мм скорость обезуглероживания превышает 3 % C/c: при раздроблении капель до размеров <3 мм степень десульфурации превышает 50 %.

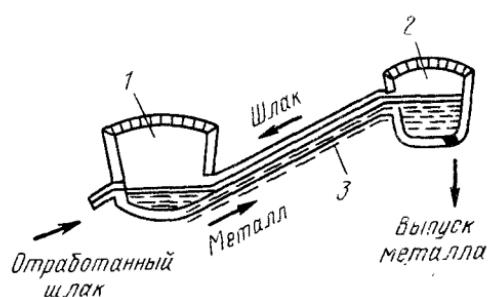


Рис. 9.4. Схема организации противотока металла и шлака с подъемом металла под действием электромагнитного поля:
1 — нижняя ванна; 2 — верхняя ванна; 3 — магнитный жалоб

рывно выпускается в ковш для последующей разливки. Последующие капельки металла должны проходить через этот шлаковый слой, дополнительно рафинирующий металл. Отработанный шлак непрерывно стекает в шлаковую чашу. Капельки металла в процессе рафинирования окисляются: 1) в зоне распыливания струи чугуна; 2) при свободном падении капель в окислительной атмосфере; 3) при прохождении через слой вспененного шлака; 4) в ковше. Опыты показали, что при температуре металла 1500—1600 °C и диаметре капли металла 2—3 мм скорость обезуглероживания превышает 3 % C/c: при раздроблении капель до размеров <3 мм степень десульфурации превышает 50 %.

Достоинством процесса струйного рафинирования является то обстоятельство, что основные реакции здесь протекают в условиях отсутствия контакта металла с оgneупорной футеровкой. Однако условия эксплуатации футеровки приемного ковша (отстойника) сложны, так как происходит взаимодействие футеровки с высокоактивным окислительным шлаком. Трудной задачей является также разработка технологии, при которой спускаемый из агрегата шлак содержит минимальное количество оксидов и, следовательно, обеспечивается максимальный выход годного металла. Эти недостатки не позволили внедрить предложенный процесс в промышленность. Опыт показал, что для снижения потерь металла со шлаком и для более эффективного использования

шлакообразующих добавок в составе САНД целесообразно иметь, по крайней мере, одну емкость (отстойник) для отделения металла от шлака и включений. На рис. 9.4 показан пример организации движения металла и шлака по принципу противотока. Под воздействием электромагнитного поля металл перекачивается вверх навстречу шлаку, спускающемуся от верхней продувочной ванны.

САНД с использованием в качестве шихты жидкого чугуна. В большинстве предложенных конструкций САНД предусмотрена возможность организации ведения плавки на поду. Широкую известность получила конструкция САНД, разработанная французским научно-исследовательским институтом черной металлургии IRSID. Агрегат состоит (рис. 9.5) из трех частей: реакционной камеры 1, отстойника 3 и камеры доводки 5. Чугун непрерывной струей поступает в камеру по желобу. Одновременно при помощи водоохлаждающего устройства (фурмы) 2 в камеру непрерывно подается кислород с молотой известью: сюда могут быть добавлены железная руда или металлизированные железорудные материалы. Реакционная камера содержит небольшое количество жидкого металла и слой металло-шлако-газовой эмульсии. Под действием

подъемной силы пузырей газа эта эмульсия поднимается и перетекает в отстойник, где шлак отделяется от металла. Шлак стекает через отверстие 4, а металл сифоном передается в камеру доводки, где подвергается раскислению и доводке по составу. Конструкция установки предусматривала возможность устройства желоба, по которому шлак из второй камеры (отстойника) мог бы перетекать в первую камеру для повышения степени использования шлакообразующих и уменьшения потерь железа с уходящим шлаком. Процессы, подобные варианту института IRSID, иногда называют *непрерывными сталеплавильными процессами конвертерного типа*. В СССР процесс такого типа разработан сотрудниками ДМетИ, ВНИИМЕТМАШ и др. Проект комплекса рассчитан на производительность 60 т/ч. Комплекс включает ряд агрегатов, в том числе два рафинировочных (рис. 9.6).

Первый реактор может иметь кислую или основную футеровку. В процессе работы реактора с кислой футеровкой улучшаются показатели по расходу металлошлака, кислорода, шлакообразующих и огнеупорных материалов на 1 т стали. При работе двух реакторов с основной футеровкой достигается значительное повышение качества стали. Работа осуществляется в следующем порядке. Из доменного цеха чугун поступает в 100-т ковшах, из которых после удаления шлака его переливают в 100-т ковш 4, накрытый

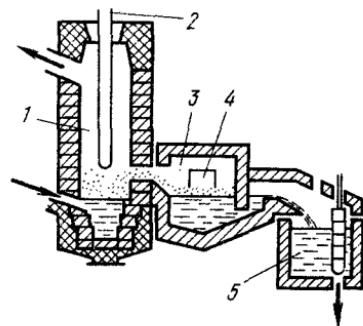


Рис. 9.5. Схема установки для непрерывного рафинирования конструкции IRSID

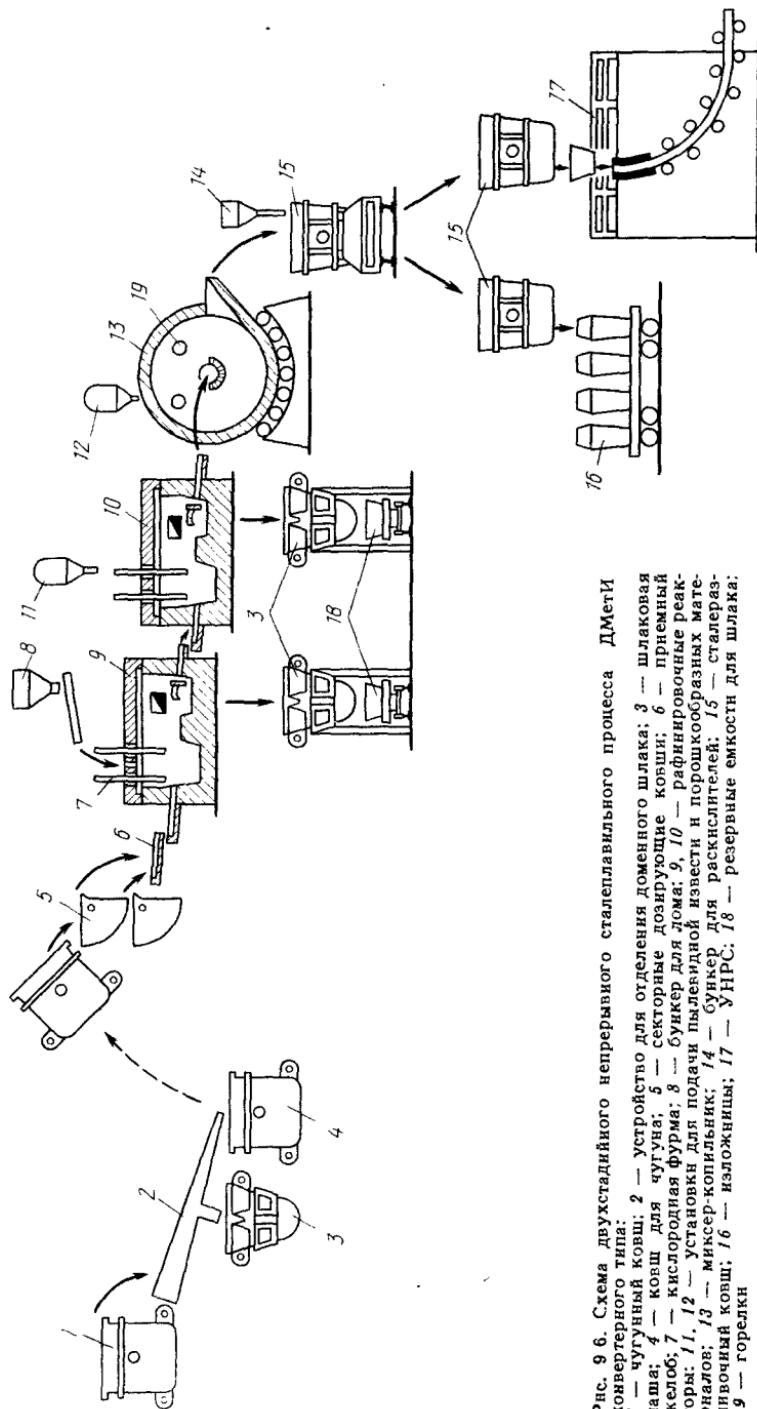


Рис. 9.6. Схема двухстадийного непрерывного стапелевального процесса ДМЕИ ковкогревательного типа:

крышкой и обогреваемый сверху газом. Из 100-т ковша чугун по желобу переливают в секторные ковши 5, которые работают поочередно и обеспечивают непрерывное (с заданным расходом) поступление чугуна в рафинировочную линию САНД.

Проточный рафинировочный реактор (рис. 9.7) состоит из двух ванн: реакционной 1 и отстойной 2. В первой из них чугун продувают кислородом (при использовании реактора с основной футеровкой — кислородом и известью) через две вертикальные водоохлаждаемые фурмы. В первый реактор 9 (см. рис. 9.6) вводят через свод охладители — металлом, металлизованные окатыши или железную руду; в реакционную ванну реактора 10 (см. рис. 9.6) подают в струе кислорода пылевидные шлакообразующие материалы — известь, плавиковый шпат. Во второй ванне каждого реактора заканчиваются рафинировочные реакции, происходит разделение металла и шлака, удаление шлака из реактора и передача металла для дальнейшей обработки. В копильнике возможна корректировка состава стали путем обработки ее различными реагентами, в частности, раскисление или науглероживание водимым в металл пылевидным графитом. Устройство копильника позволяет непрерывно выдавать дозированные порции стали на разливку. В настоящее время еще нет достаточных данных, чтобы в полной мере оценить перспективы внедрения этого комплекса в широкую практику.

В 1971—1976 гг. проводили испытания САНД конструкции МИСиС. Установка включала четыре ванны, соединенные последовательно (рис. 9.8). В первых трех осуществлялось рафинирование вдуванием газообразного кислорода через верхние фурмы, а в последней — регулирование содержания углерода и раскисление. Вместимость каждой ванны составляла $0,86 \text{ м}^3$ при глубине расплава 600 мм и массе 6 т. Производительность этого опытно-промышленного агрегата достигала 21 т/ч, степень удаления серы 21 %, фосфора 93 %.

Окончательные выводы о показателях работы агрегатов такого типа в промышленных условиях и, соответственно, о перспективах внедрения сделать пока трудно. Вместе с тем опыт показал, что непрерывный процесс переработки чугуна более рационально заканчивать не на стадии получения готовой стали, а на стадии

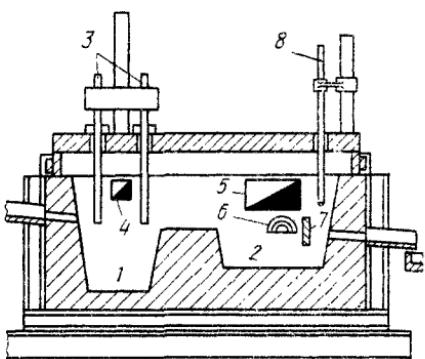


Рис. 9.7. Схема реактора для рафинирования жидкого чугуна:
1 — реакционная ванна; 2 — отстойная ванна; 3 — кислородная форсунка; 4, 5 — окна соответственно для подачи металлома и удаления дымовых газов; 6 — отверстие для удаления жидкого шлака; 7 — шлакоотделительная перегородка; 8 — термопары

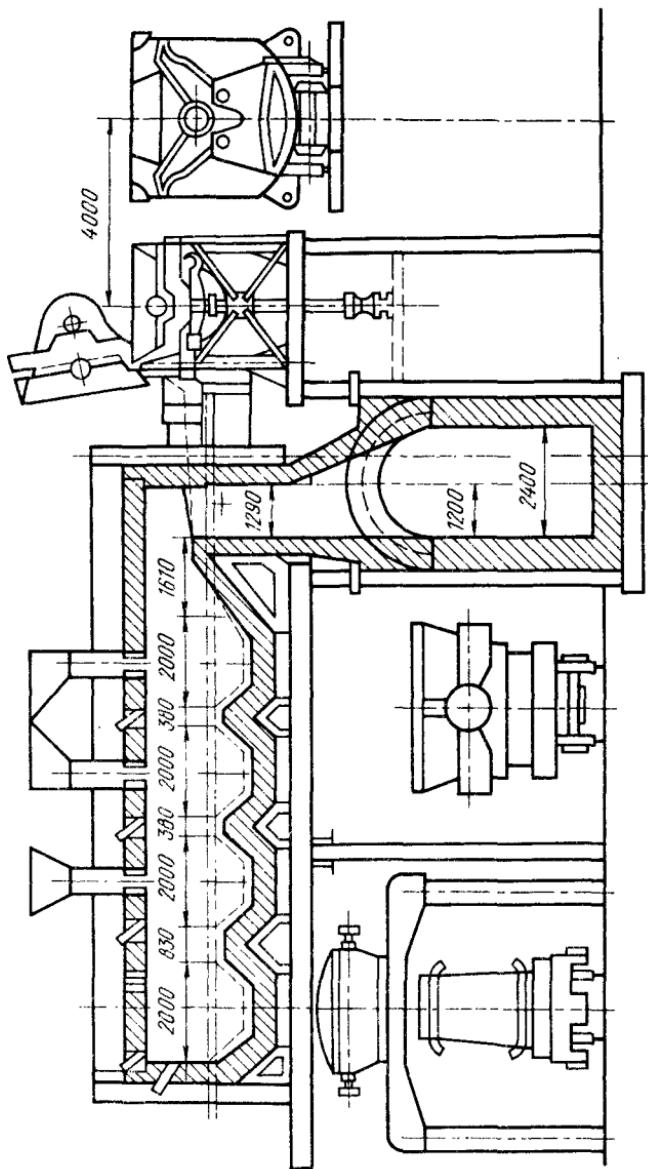


Рис. 9.8 Опытно-промышленный САИД конструкции МИСиС

получения полуупродукта, который затем доводится до стадии получения стали. Один из вариантов решения проблемы является предложенный японскими металлургами способ непрерывного рафинирования чугуна с использованием соды. Кальцинированная сода известна как хороший десульфуратор, однако вследствие обильного испарения при обработке металла в ковше, затруднений при этом в работе персонала, вредном воздействии на оgneупоры при введении в печь, в сталеплавильном производстве соду практически не используют. Авторы способа учитывали, что шлаки, образующиеся при обработке металла содой, растворяются в воде так, что можно извлекать натрий, это позволяет многократно использовать соду как флюс. Этот способ был назван процессом ALPHER * (рис. 9.9).

Для осуществления процесса непрерывной обработки чугуна на одном из заводов построена опытно-промышленная установка производительностью 45 т/ч, представляющая собой длинную емкость, разделенную порогом на две камеры (рис. 9.10). В первой камере, в которую непрерывно поступает чугун, проводят окисление кремния (кислородом через сводовые фурмы или железной рудой, подаваемыми одновременно с известью). Образующийся шлак удаляется через боковое отверстие. За время прохождения через первую камеру содержание кремния в чугуне снижается примерно до 0,2 %, после чего чугун поступает (переливается) во вторую камеру, в которой подвергается окислительному рафинированию в присутствии кальцинированной соды. Кислород подается через сводовые фурмы, а сода (в виде брикетов) через дозатор. Шлак из этой камеры также удаляется через отверстие в боковой стенке агрегата, а чугун, рафинированный от при-

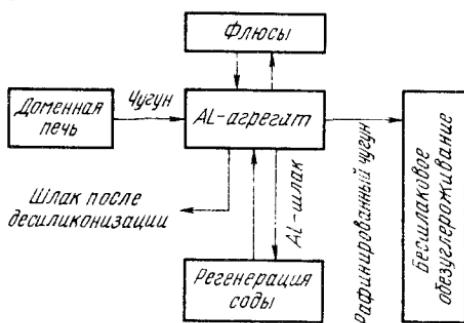


Рис. 9.9. Схема процесса ALPHER

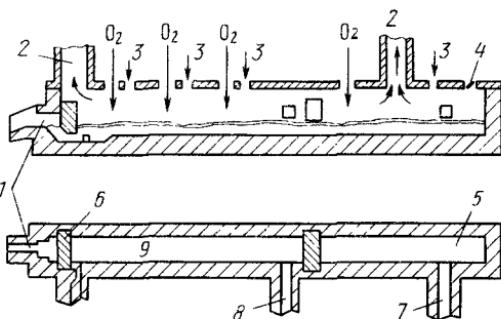
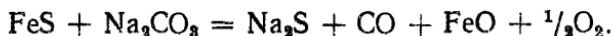
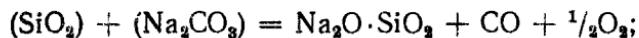
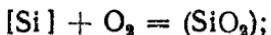
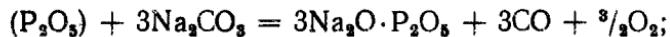


Рис. 9.10. Схема агрегата процесса ALPHER:
 1 — отверстие для выпуска чугуна; 2 — газоотвод; 3 — введение флюса; 4 — отверстие для заливки чугуна; 5 — камера десиликонизации; 6 — заслонки для задержки шлака; 7 — шлак после десиликонизации; 8 — AL-шлак; 9 — AL-камера

* Alkali—Pretreatment with Hydro—Extracted Recycling (англ.)

месей, — в ковш для дальнейшего передела. Рафинирование во второй камере осуществляется в результате протекания реакций



Опыт показал, что в случае работы со шлаком с отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 > 1,5$ конечное содержание в чугуне серы 0,01 %

и фосфора — 0,02 %; расход соды 17 кг/т. Из описанного видно, что этот процесс точнее назвать *процессом непрерывного рафинирования чугуна*, а не процессом непрерывного получения стали.

САНД с использованием в качестве шихты железной руды. Предпринимаются попытки организовать процесс, при котором сталь могла бы получаться непрерывно не из чугуна, а непосредственно из руды, минуя стадию доменной плавки.

Один из таких агрегатов показан на рис. 9.11. Металлизированные железорудные окатыши, а также металлический лом непрерывно подают в агрегат, необходимая температура в котором поддерживается за счет тепла электрических дуг, экзотермических реакций

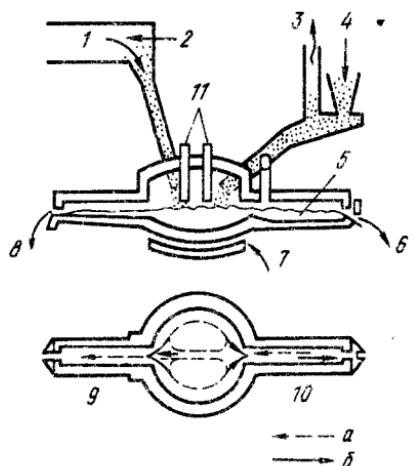


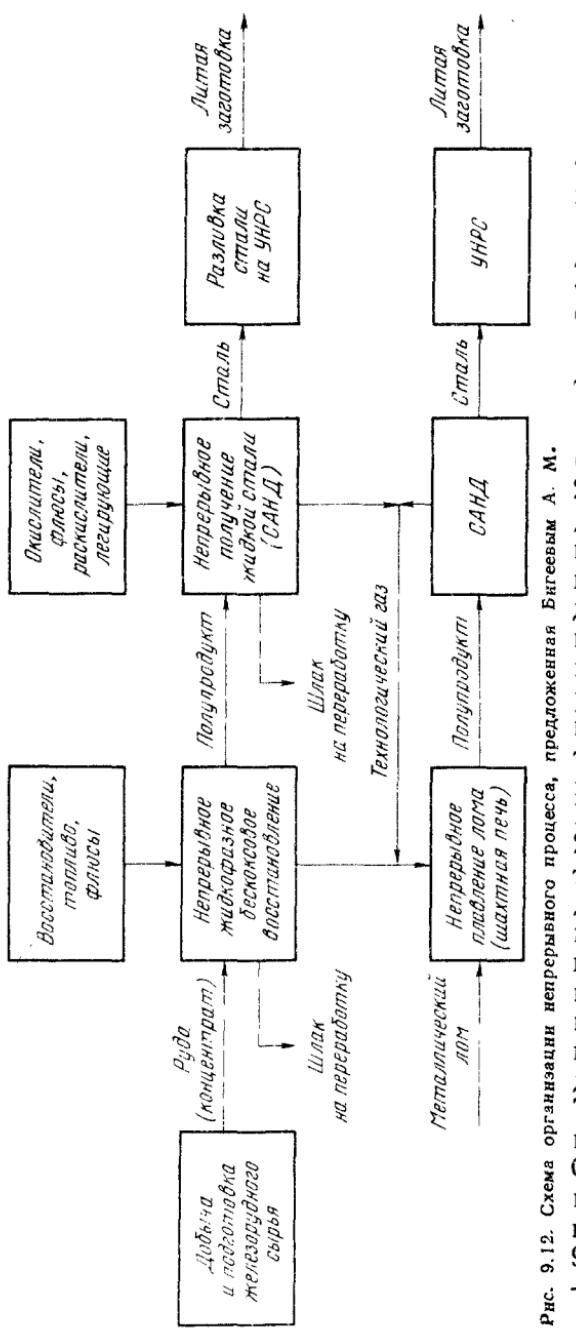
Рис. 9.11. Сталеплавильный агрегат непрерывного действия типа WORCRA:
а — шлак; б — металл; 1 — горячая металлизированная железорудная шихта;
2 — мазут газ, уголь; 3 — ствод газов;
4 — скрап; 5 — кислород, известняк; 6 — сталь для дальнейшего раскисления, дегазации и легирования; 7 — индукционное перемешивание; 8 — шлак; 9 — зона отде-
ления металла от шлака; 10 — зона рафи-
нирования

окисления примесей, а также тепла, выделяющегося при сгорании топлива, загруженного вместе с окатышами. Через ряд фирм в правой стороне подается кислород вместе с порошкообразными флюсами (известью). Динамическое воздействие кислородно-порошковых струй заставляет металл с большей скоростью двигаться к центру ванны. Агрегат работает по принципу противотока: обогащенный вредными примесями шлак непрерывно уходит из левой части печи в то время, как сталь выпускается из правой, где при помощи кислородно-порошковой струи наводится чистый шлак. Данная схема получила название *WORCRA*-процесса*.

* WOR — первые три буквы фамилии автора (H. K. Worner), CRA (название фирмы «Cawline Riotinto of Australia Ltd.»).

Принцип противотока металла и шлака широко используют в различных других вариантах конструкций САНД. Многочисленные лабораторные и опытно-промышленные испытания различных методов получения металла непосредственно из железных руд показали, что более рационально получать при этом не готовую сталь, а полупродукт, содержащий повышенные концентрации углерода. В качестве основного восстановителя при этом желательно использовать такой сравнительно дешевый материал, как уголь. Изыскания в этом направлении продолжаются во многих странах. В ЦНИИЧМ и ВНИИМетМаш разработан процесс руда—сталь, сущность которого состоит в том, что частично восстановленные металлизированные окатыши в плавильной камере расплавляются в струе кислорода и пылевидного угля. Образующийся в процессе плавления и восстановления газ, содержащий моноксид углерода и водород, направляется на предварительное восстановление окисленных железорудных окатышей. Окатыши затем поступают в плавильную камеру. При плавлении образуется полупродукт, близкий по составу к чугуну и содержащий 2—3 % С, который затем перерабатывается в сталь известными методами.

Вариант производственно-технологической схемы непрерывного получения стали из сравнительно бедных железных руд с использованием сравнительно дешевых недефицитных энергетических углей разработан проф. А. М. Бигеевым (МГМИ). Эта схема предусматривает (рис. 9.12): 1) применение рудного сырья в порошкообразном состоянии для ускорения восстановления, исключения операции окускования руд и упрощения (или исключения) операции обогащения руды; 2) использование образующегося в агрегате восстановления газа для предварительного расплавления лома в шахтной печи; 3) проведение процесса выплавки стали непрерывно, многостадийно и двумя раздельными потоками — из жидких металлов, получаемых в результате восстановления железной руды (*первгородного металла*) и плавления лома (*вторичного металла*). Такая раздельная выплавка в необходимых случаях должна исключить попадание в сталь нежелательных примесей цветных металлов, часто содержащихся в ломе. Важным элементом предлагаемой схемы является звено жидкофазного восстановления железа из железорудного сырья. Существуют и другие конструктивные решения организации процесса восстановления углеродом железа из расплава шлака, состоящего в основном из оксидов железа. Однако пока еще эти методы не могут конкурировать с современным доменным процессом, при котором обеспечивается практически полное использование железа руды и сравнительно низкий расход восстановителя. Такая конкуренция возможна, если стоимость получаемой стали существенно превышает стоимость обычной углеродистой (например, если получать высоколегированную сталь). Современная металлургия уже располагает определенным опы-



том создания таких технологий получения высоколегированных сталей, которые в качестве одного или нескольких звеньев включают непрерывные процессы. Примером организации такой технологии может служить процесс, реализованный на заводе японской компании «Ратсо»* (процесс Ратсо). В процессе использован АОД-конвертер для аргоно-кислородной продувки (см. с. 385).

Никелевую руду (2,3—2,6 % Ni, 14,4—21,5 % Fe) подвергают дроблению, обогащению и предварительному нагреву в смеси с углеродистым восстановителем и загружают при температуре ~ 1000 °С в рудовосстановительную плавильную печь, в которой получают расплав с 13—15 % Ni. Хромистую руду (23—26 % Cr, 17—19 % Fe) также подвергают предварительной обработке и при 500 °С загружают в рудовосстановительную плавильную печь, в которой получают расплав, содержащий 40—43 % Cr. Тепло отходящих газов и содержащийся в них CO утилизируются в процессах восстановления и подогрева (рис. 9.13). Состав жидкого

* Pacific Metals Co.

конечного расплава регулируется соотношением расплавов ферроникеля и феррохрома, а также корректирующими добавками отходов и высокоуглеродистого лома. Полученную смесь заданного состава заливают в конвертер, затем продувают кислородом сверху и аргоном снизу (рис. 9.14). Переработка никель- и хромсодержащих руд происходит непрерывно, продувка в конвертере — порционно. Сталь из конвертера поступает на УНРС. Для производства заготовок стандартного состава (обычно — коррозионностойкой стали типа 18 % Cr и 8 % Ni) расплав

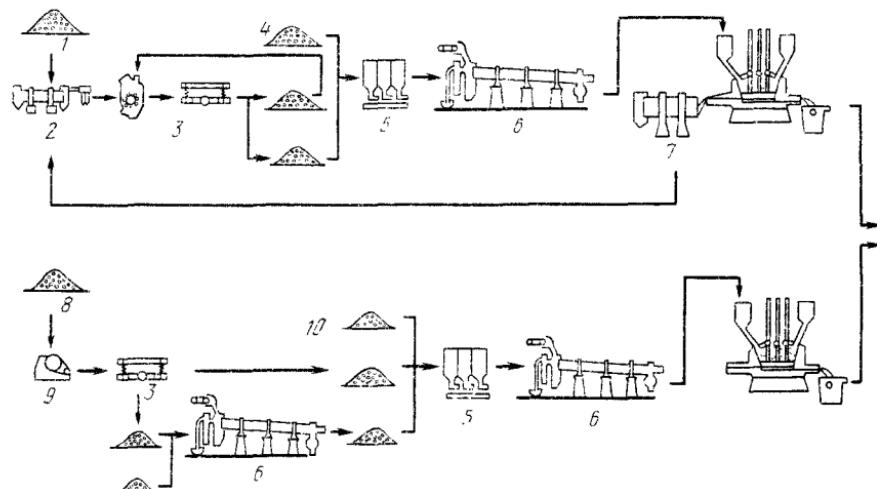


Рис. 9.13. Система «Рамко» переработки никель- и хромсодержащих руд:
1 — никелевая руда; 2 — роторная сушилка; 3 — виброгрохот; 4 — уголь; 5 — сме-
шанье; 6 — обжиг; 7 — утилизация тепла отходящих газов; 8 — хромовая руда; 9 — дробилка;
10 — кокс

(смесь) поступает непосредственно в AOD-конвертер (так называемый Direct AOD-процесс). При необходимости получения сталей или сплавов с более высокими содержаниями никеля и хрома необходимые присадки ферроникеля и феррохрома производят в 25-т электропечи перед заливкой в AOD-конвертер. Процесс получения хромоникелевых сталей и сплавов на заводе компании «Рамко» с использованием жидких ферросплавов авторами назван процесс РНА *. Металл, получаемый Direct-процессом (т. е. прямым процессом), содержит очень малое количество примесей цветных металлов. Direct-процесс позволяет также получать металл с более низким содержанием неметаллических включений и азота, поскольку используется первородная шихта и отсутствует образование атомарного азота в зоне электрических дуг.

САНД с использованием в качестве шихты металлического лома. Металлолом является наиболее дешевым видом металлургического сырья, поэтому разработкой процессов непрерывного

* Pamco—Hot—Alloy.

получения стали из металлома занимаются металлурги многих стран. Изыскание рациональных методов непрерывной переработки металлома происходит в основном по двум направлениям. В первом случае в качестве плавильного агрегата используют высокомощную дуговую сталеплавильную печь с периодической выдачей порции металла для последующей доводки вне печи *. Во втором случае в качестве плавильного агрегата используют шахтную печь (типа вагранки). В обоих случаях получаемый в плавильном агрегате полупродукт доводится затем во вспомогательных агрегатах. В качестве примера организации непрерыв-

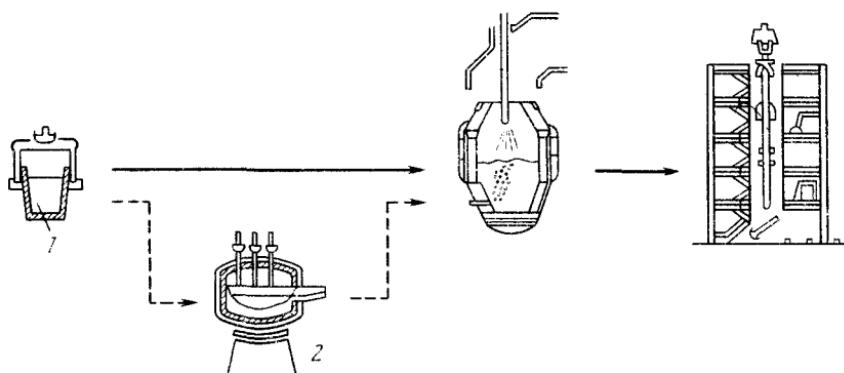


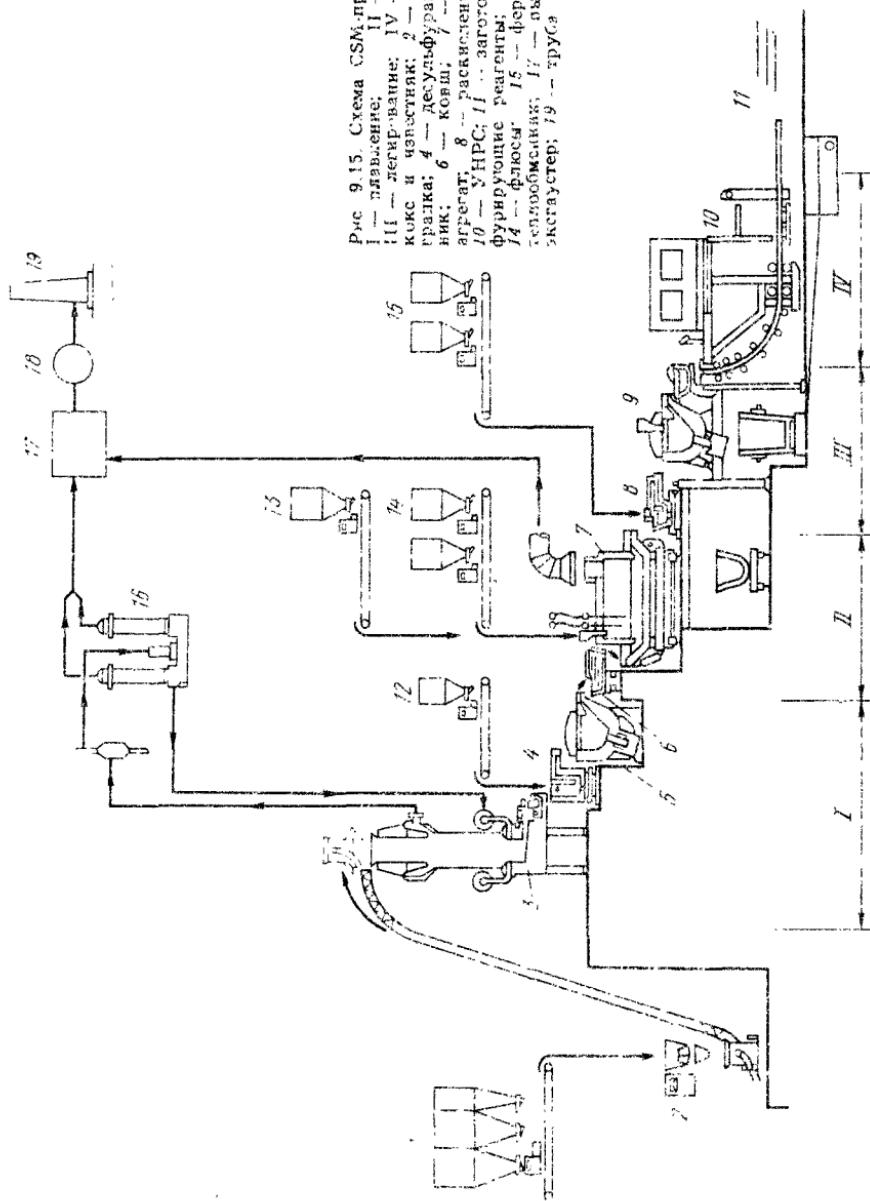
Рис. 9.14. РНА-процесс производства коррозионностойких сталей:
1 — смесь расплавов феррохрома и ферроникеля (18—20 % Cr; 8—10 % Ni); 2 — 25-т дуговая электропечь; 3 — 30-т АОД-конвертер; 4 — УН РС

ного сталеплавильного процесса ** может служить процесс, разработанный японским научно-исследовательским институтом металлургии NRIM.

Построенный по предложенной схеме комплекс включает (рис. 9.15) металлургическую вагранку, работающую на подогревом до 500 °C дутье, производительностью 20 т/ч (рис. 9.16). В качестве шихты используют металлом и пакеты. Полученный в вагранке углеродистый полупродукт (2,7—3,5 % С) попадает в ковш, где обрабатывается десульфурирующими смесями, после чего переливается в канальную (с индуктором для подогрева) индукционную печь — копильник (рис. 9.17). Из копильника металл попадает в рафинировочную печь (рис. 9.18), оборудованную сводовыми кислородными фирмами и устройствами для присадки охладителей и флюсов. После рафинировочной печи металл попадает в оборудованный пористой пробкой для вдувания инертного газа ковш, где производится его раскисление.

* Вариант такого процесса, процесс Constee! (Continuous Steel), был реализован на заводе в г. Дарлингтон (США).

** В зарубежной литературе часто используют аббревиатуру CSM (Continuous Steelmaking Process).



Шлак из ковша удаляется. Из ковша раскисленный (ферросилицием) металл попадает в канальную (с индуктором для подогрева) печь-ковш, в которой проводят его легирование, после чего металл попадает в промежуточный ковш установки непрерывной разливки.

В случае поломок оборудования или аварийных ситуаций предусматривают возможность разливки полуупродукта (чугуна) на машине конвейерного типа, установленной между копильником и рафинировочной печью. Достоинством данного процесса является низкий расход электроэнергии (примерно в пять раз ниже, чем в дуговых печах), недостатком — большое число агрегатов в технологической цепи.

Непрерывное рафинирование природно-легированных чугунов. Теоретический анализ показывает, что рафинирование расплава в капельном состоянии при взаимодействии с окислительными газами позволит добиться ускорения окисления примесей, обладающих высоким химическим сродством к кислороду. При переделе природно-легированных чугунов примеси с высоким химическим сродством к кислороду окисляются. Однако важно, чтобы ценные примеси окислялись возможно быстрее (и чтобы при этом не окислилось большое количество железа) для получения в шлаке максимальной концентрации оксидов этих полезных примесей. Например, это относится к процессу передела чугунов, содержащих ванадий, марганец, фосфор. В первых двух случаях важно получить шлаки, пригодные для последующего производства феррованадия и ферромарганца, в третьем случае желательно получить шлаки, богатые фосфором для последующего использования их в качестве удобрений. В МИСиС, ВНИИМетМаш и ЦНИИЧМ проведено обширное исследование возможностей использования метода струйного рафинирования для переработки природно-легированных чугунов. Установлено, что при переработке ванадийсодержащего чугуна (0,40—0,44 % V) со-

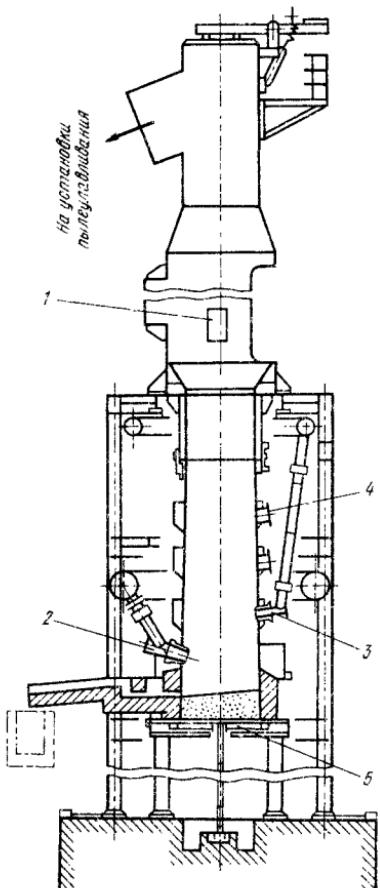


Рис. 9.16 Варганка:
1 — загрузочное окно; 2 — нижняя
форма; 3 — верхняя форма; 4 —
глазка; 5 — днище

жащих ванадий, марганец, фосфор. В первых двух случаях важно получить шлаки, пригодные для последующего производства феррованадия и ферромарганца, в третьем случае желательно получить шлаки, богатые фосфором для последующего использования их в качестве удобрений. В МИСиС, ВНИИМетМаш и ЦНИИЧМ проведено обширное исследование возможностей использования метода струйного рафинирования для переработки природно-легированных чугунов. Установлено, что при переработке ванадийсодержащего чугуна (0,40—0,44 % V) со-

держание ванадия в металле снижается до 0,01—0,04 %, содержание V_2O_5 в шлаке составляет 12,1—18,6 %; при переработке высокомарганцевого чугуна (6,4—7,9 % Mn) содержание марганца в металле снижается до 0,95—2,8 %, содержание MnO в шлаке составляет 51—58,5 %. Полученные шлаки являются кондиционным сырьем для получения феррованадия и ферромарганца. При переработке фосфористых чугунов (0,85—1,55 % P) содержание фосфора в металле снижается до 0,13—0,3 %, содержание P_2O_5 в шлаке составляет 8,17—14,5 %. По химическому

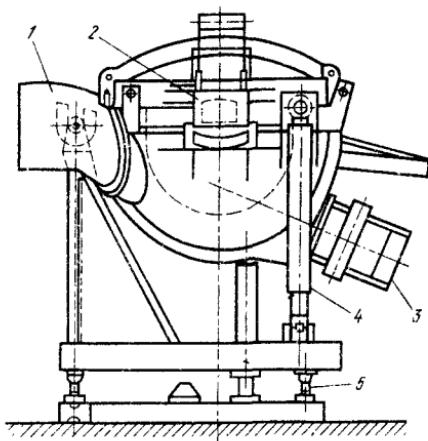


Рис. 9.17. Печь-копильник:
1 — загрузочный желоб; 2 — шлаковое окно; 3 — индуктор; 4 — гидравлический цилиндр (для поворота); 5 — взвешивающее устройство

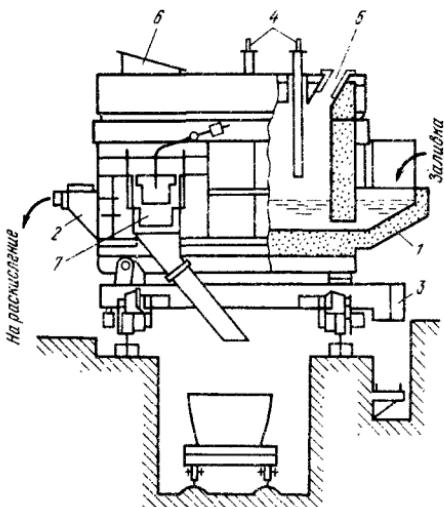


Рис. 9.18. Рафинировочная печь:
1 — заливочное устройство; 2 — выпускное устройство; 3 — трансферкар; 4 — кислородные формы; 5 — устройство для ввода флюсов и охладителей; 6 — отверстие для отвода газов; 7 — желоб для спуска шлака

составу полупродукт удовлетворяет требованиям, предъявляемым к металлу для последующего передела на сталь, а шлак передела фосфористого чугуна — ценным источником для приготовления фосфорных удобрений. Исследования проводили на опытно-промышленном САНД струйного типа производительностью до 20 т/ч конструкции ВНИИМетМаш. Данных о технико-экономических показателях процесса в реальных условиях производства пока нет.

Перспективы развития непрерывных процессов. До сих пор еще не найдены решения организации непрерывного процесса сталеварения, которые могли бы конкурировать по своей технико-экономической эффективности с существующими процессами массового производства стали, осуществлямыми в агрегатах периодического действия. Однако усилия, затрачиваемые на разработку рациональной системы САНД, оправдываются сле-

дующими обстоятельствами. В современных сталеплавильных агрегатах периодического действия развитие технологии достигло очень высокого уровня. Время, затрачиваемое на выполнение собственно металлургических операций, во многих случаях сопоставимо с продолжительностью простоя агрегатов, связанного с проведением вспомогательных операций (загрузки печи, анализа металла по ходу плавки, выпуска готового металла и т. д.). Например, для крупных конвертеров продолжительность проведения вспомогательных операций составляет около половины длительности всей плавки. Возможности повышения производительности сталеплавильных агрегатов на 1 т вместимости или единицу мощности на данном этапе развития практически исчерпаны. Резервы дальнейшего повышения производительности, очевидно, следует искать в направлении сокращения времени, затрачиваемого на вспомогательные операции. В этом отношении использование сталеплавильных агрегатов непрерывного действия представляется одним из наиболее вероятных решений проблемы.

§ 2. Производство стали в двухванных сталеплавильных печах

В процессе разработки рациональных конструкций САНД возможны и временные промежуточные решения. Примером агрегатов, действующих непрерывно, но в которых загрузка шихты и выпуск стали осуществляются периодически, отдельными порциями, могут служить двухванные печи. Широкое развитие кислородно-конвертерного процесса показало возможность интенсивной переработки больших масс чугуна с продувкой кислородом при одновременной переработке некоторого количества ($\sim 20\%$) металлического лома. Однако при этом тепло отходящих газов для нагрева лома не используется. Конструкторы двухванных печей предложили, помимо интенсивной продувки ванны кислородом, утилизировать хотя бы часть тепла выделяющихся газов для нагрева шихты. При этом используется как физическое тепло отходящих газов, так и тепло, выделяющееся при окислении CO до CO_2 . Даже частичная утилизация тепла отходящих газов позволяет повысить долю металлического лома в шихте до 40—45 %.

В СССР первые двухванные печи были установлены в 1965 г. почти одновременно в действующих мартеновских цехах на двух предприятиях: вначале на ММК, затем на ЧерМК. В настоящее время в СССР работает более десяти двухванных печей, в них выплавляют ~ 15 млн. т стали в год. Двухванные печи представляют собой плавильные агрегаты с двумя ваннами, двумя головками, двумя вертикальными каналами, двумя шлаковиками и системой борцов и перекидных клапанов. Принцип работы двухвальной печи заключается в том, что в то время как

в одной ванне идет продувка металла кислородом, в другой твердая шихта (металлом, добавочные материалы) подогревается теплом отходящих от первой ванны газов (рис. 9.19). Поскольку плавки в данной печи выдаются одна за другой, печи эти иногда называют *тандем-печами*, а процесс — *тандем-процессом*. Производительность печи при таком методе работы возрастает.

Обычную плавку в мартеновской печи (с интенсивной продувкой ванны кислородом, начинающейся сразу после заливки

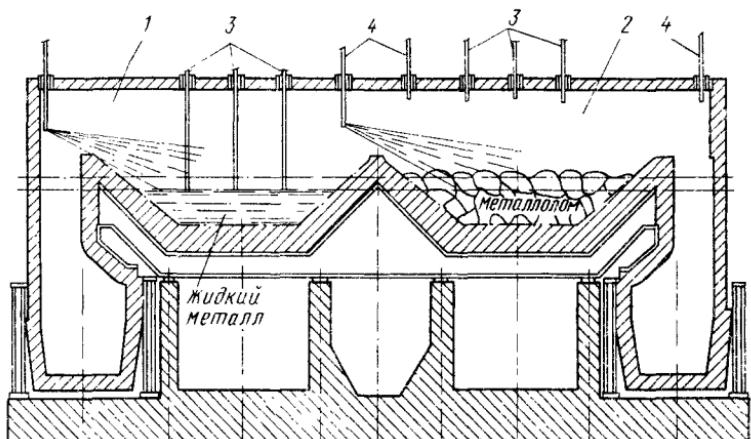


Рис. 9.19. Схема двухванной сталеплавильной печи:
1 — ванна I; 2 — ванна II; 3 — кислородные форсунки; 4 — топливо-кислородные горелки

жидкого чугуна) можно условно разделить на два периода: 1) твердый — завалка лома, руды, известняка и их прогрев; 2) жидкий — заливка чугуна, продувка ванны и окисление ее примесей, раскисление, легирование и выпуск. Организация проведения плавки в двухванной печи примерно такая же. Если часовая производительность мартеновской печи, т/ч:

$$P_{\text{м. п.}} = G / (\tau_t + \tau_{\text{ж}}),$$

где G — масса плавки; τ_t и $\tau_{\text{ж}}$ — продолжительность твердого и жидкого периодов, а часовая производительность двухванной печи, т/ч:

$$P_{\text{д. п.}} = 2 \frac{G/2}{\tau_t/2 + \tau_{\text{ж}}},$$

где $G/2$ — масса плавки каждой из двух ванн, то

$$\frac{P_{\text{д. п.}}}{P_{\text{м. п.}}} = \frac{2 \frac{G/2}{\tau_t/2 + \tau_{\text{ж}}}}{\frac{G}{(\tau_t + \tau_{\text{ж}})}} = \frac{\tau_t + \tau_{\text{ж}}}{\tau_t/(2 + \tau_{\text{ж}})} > 1.$$

Таким образом, часовая производительность при замене мартеновской печи двухванной должна возрастать. Если учесть некоторое уменьшение продолжительности жидкого периода, а

также увеличение срока службы отдельных элементов печи (прежде всего свода) и уменьшение продолжительности ремонтов, то можно понять, почему часовая производительность при замене мартеновской печи двуххвальной значительно возрастает. Расчет показывает, что при продувке кислородом обычного передельного чугуна приход тепла на 1 т чугуна составляет ~ 3150 МДж. Это количество тепла складывается из трех примерно равных частей: 1) физического тепла жидкого чугуна; 2) тепла, выделяющегося при окислении примесей чугуна; 3) тепла, выделяющегося при

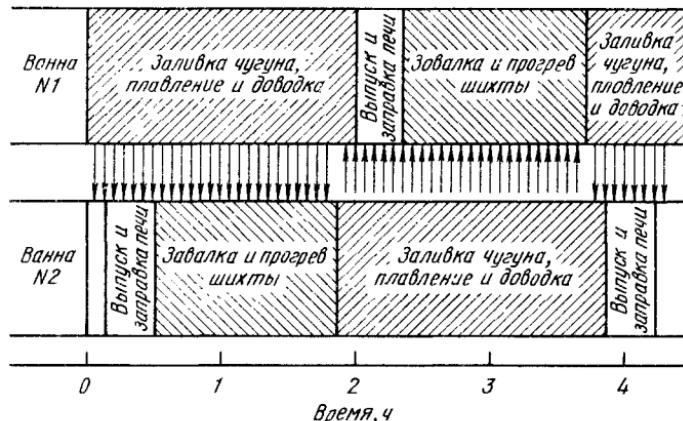


Рис. 9.20. График работы двуххванных печей (стрелками показано направление движения газов в печи)

окислении CO до CO₂. Тепло в двуххвальной печи расходуется следующим образом: $\sim 50\%$ тепла содержится в жидкой стали и шлаке (энталпия ванны); $\sim 10\%$ — тепло отходящих газов (в основном CO₂); остальные 40 % расходуются на компенсацию потерь тепла через кладку с охлаждающей отдельные элементы печи водой и на переработку лома или железной руды (избыток тепла).

Количество перерабатываемого лома (или железной руды) определяется по тепловому балансу. При содержании в шихте более 65—68 % жидкого чугуна двуххвальные печи могут работать без использования топлива. Если же по условиям производства в печь загружают лома больше, чем соответствует тепловому балансу, то недостаток тепла компенсируется подачей топлива. Тепловой баланс зависит также от состава чугуна, главным образом, от содержания в нем кремния. Топливо в двуххвальные печи подается при помощи топливно-кислородных горелок, установленных в своде и торцах печи. Горелки могут быть стационарными или подвижными. Поскольку на двуххвальных печах нет регенераторов, то нет необходимости сохранять тепло газов, попадающих из печи в шлаковики. Для снижения температуры отходящих газов в шлаковики впрыскивают воду, что приводит

к получению в шлаковиках рыхлого шлака, удаляемого легко, без взрывов и нарушения кладки.

Конструкции двухваннных печей непрерывно совершенствуются, разрабатываются новые варианты. График работы ванн двухванной печи представлен на рис. 9.20, а общий вид новой двух-

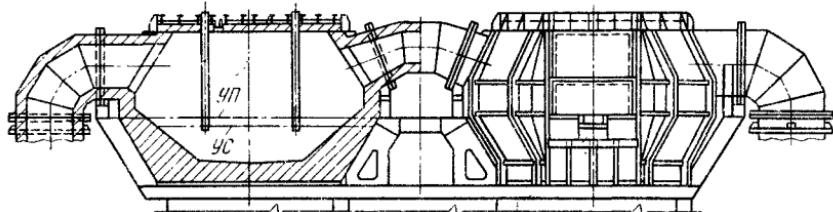


Рис. 9.21. Продольный разрез и вид спереди двухванной печи вместимостью 2×300 т:
 $УП$ — уровень порога рабочих окон; $УС$ — уровень спокойного металла

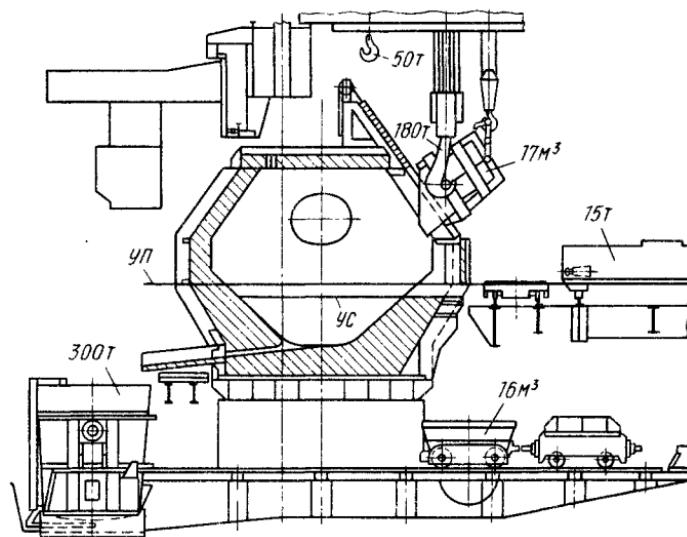


Рис. 9.22. Поперечный разрез двухванной печи вместимостью 2×300 т

ваний печи, проектируемой институтом «Стальпроект», — на рис. 9.21, 9.22. Проектная вместимость каждой ванны должна иметь достаточный запас на вспенивание металла и шлака (до $0,4\text{ м}^3/\text{т}$ жидкой стали). Каждая ванна имеет одно сталевыпускное и одно шлаковое отверстия, расположенные в задней стенке печи. Высота свода составляет 4,5 м. Каждое рабочее пространство имеет два расположенных одно над другим рабочих окна: нижнее — для ухода за подиной, для загрузки добавочных материалов и раскислителей (при помощи завалочной машины), для спуска шлака, взятия проб и т. д.; верхнее — для загрузки лома специальными совками-контейнерами или ковшами (на рис. 9.22

показан момент опорожнения в печь контейнера вместимостью 17 м³). Верхнее окно должно открываться только во время завалки. Скоростная завалка лома очень важна, так как эффективность работы двуххванных печей наиболее высока лишь при условии организации скоростной завалки металлолома (до 300 т/ч) и интенсивной подачи кислорода в печь (до 1,5 м³/т·мин). Проектная производительность такой печи при скоростной завалке

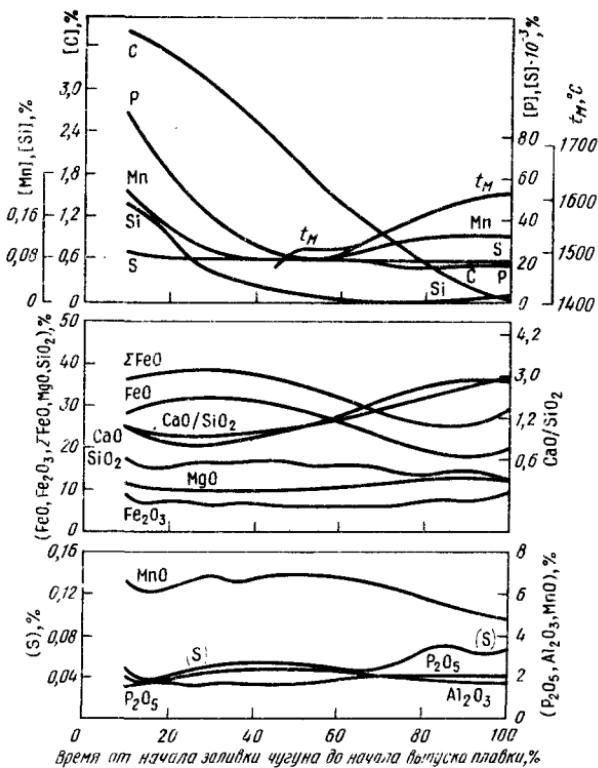


Рис. 9.23. Изменение химического состава металла и шлака по ходу плавки в двуххваний печи

составляет 1,8 млн. т стали в год. Продолжительность плавки в двуххваний печи такого типа составляет ~4 ч (каждые 2 ч из одной из ванн производится выпуск стали).

Все двуххванные печи, работающие в СССР, — стационарные. За рубежом работают также качающиеся двуххванные печи. Преимуществом качающихся печей является возможность оставления в ванне части шлака (и металла) для ускорения процесса шлакообразования (при последующей плавке), более полного использования оксидов железа и кальция, содержащихся в конечном шлаке, и соответственно снижения расхода извести и повышения выхода годного, а также улучшения условий дефос-

форации металла. При работе на качающихся печах облегчается обслуживание печи, уход за подиной и сталевыпускным отверстием. Однако качающиеся печи более сложны по конструкции и в эксплуатации, требуют увеличенных расходов на ремонты. Технология плавки в двухванной печи принципиально не отличается от технологии плавки в мартеновской печи, работающей с интенсивной продувкой ванны кислородом, однако имеется некоторое различие. В момент окончания заливки чугуна, когда начинается интенсивная продувка ванны сверху кислородом, технология плавки имеет сходство с технологией плавки в конвертере. В момент начала продувки ванны в шлаке наблюдается высокое содержание оксидов железа (30—40 %, а на некоторых плавках еще выше). В период интенсивного обезуглероживания содержание оксидов железа в шлаке несколько снижается, однако в конце плавки, при понижении концентрации углерода вновь возрастает (рис. 9.23).

Основное количество тепла в ванне печи выделяется в результате окисления железа и его примесей, а относительная величина теплоотдающей поверхности в двухванной печи выше, чем в конвертере, поэтому температура в рабочем пространстве ниже, чем в мартеновских печах в периоды плавления и доводки и в конвертерах. Температура шлака в двухванной печи, как правило, не превышает температуры металла, а на отдельных плавках даже ниже. Вследствие более низкой температуры шлака наведение активного жидкотекущего высокоосновного шлака затрудняется, поэтому предпочитают по ходу плавки не вводить значительных порций извести, а для полного ошлакования извести или известняка, загруженных во время завалки, практикуют метод подъема одной или двух фурм. При этом начинает интенсивно окисляться железо (так же, как в начальный период конвертерной плавки), в результате повышения температуры шлака и его окисленности быстро формируется достаточно жидкотекущий и гомогенный шлак.

Содержание SiO_2 в шлаке ниже, чем обычно в мартеновской плавке, что связано с тем, что в двухванной печи железную руду в период завалки обычно не вводят. Растворение в шлаке извести, введенной в печь в период завалки, начинается через некоторое время после окончания заливки чугуна. К моменту расплавления основность шлака CaO/SiO_2 повышается до 2, во время доводки основность шлака продолжает возрастать. Формирование активного жидкотекущего шлака обеспечивает достаточно успешное проведение десульфурации металла. Повышенная окисленность шлака в двухванной печи обеспечивает также успешное проведение дефосфорации металла. Некоторые особенности имеют место в процессах, определяющих содержание в металле газов. Учитывая интенсивность воздействия на металл струй кислорода, подаваемого для продувки ванны, а также большую поверхность контакта металла с атмосферой, необходимо особое внимание уде-

лять чистоте кислорода. При низкой чистоте кислорода трудно получить сталь с низким содержанием азота (рис. 9.24).

Повышенная активность оксидов железа в шлаке определяет повышенную активность кислорода в металле; так же, как и в кислородном конвертере (при продувке сверху), металл в момент окончания продувки переокислен, поэтому обычно за 3—5 мин до выпуска продувку ванны кислородом прекращают. В связи с повышенной окисленностью ванны (и прежде всего шлака) раскислители обычно вводят в ковш. Качество стали, выплавляемой в двухванных печах, не отличается от качества конвертерной или мартеновской стали.

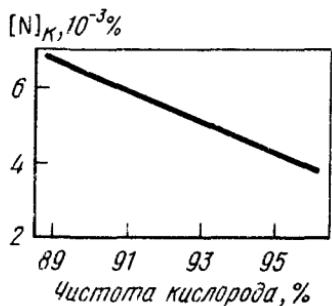


Рис. 9.24. Влияние чистоты используемого кислорода на содержание азота в металле по окончании продувки

Сопровождается увеличением числа единиц оборудования) приводит к повышению производительности труда. Так, в мартеновском цехе ММК выплавка стали на одного рабочего после замены мартеновских печей двухванными составляет ~6 тыс. т в год (что существенно превышает показатели других цехов страны). Наиболее высокая производительность на двухванных печах может быть достигнута при малой продолжительности завалки. Так, на двухванной печи ЧерМК при уменьшении продолжительности завалки лома (110 т) и заливки чугуна (222 т) общая продолжительность плавки составила всего 2 ч 20 мин (в том числе продолжительность, мин: заправки 10, завалки 15, подогрева твердой шихты 18, заливки чугуна 18, плавления 44 и доводки 35). Производительность печи в этом случае достигает 250 т/ч при расходе топлива 4,5 кг/т и кислорода 62,5 м³/т. Максимальная годовая производительность двухванной печи получена на ММК (1,6 млн. т стали в год).

Достоинствами двухванных печей являются: 1) высокая производительность; 2) более низкий расход (по сравнению с мартеновскими печами) огнеупоров и меньшая трудоемкость ремонтов; 3) возможность размещения печей в условиях существующих мартеновских цехов (габариты, использование кранового оборудования, коммуникаций и т. д.). Эти достоинства определяют распространение печей такого типа для замены мартеновских

В зависимости от качества шихты, организации ее подачи и скорости загрузки одна двухванная печь производит за 1 сут 4—8 тыс. т стали. Двухванные печи, работающие на отечественных заводах, расходуют в настоящее время на 1 т стали 70—75 м³ кислорода и 3—4 кг огнеупоров. Расход топлива определяется составом шихты (главным образом расходом и составом чугуна).

Замена мартеновских печей двухванными (поскольку она не со-

печей, работающих скрап-рудным процессом с интенсивной продувкой кислородом. Вместе с тем ряд проблем организации работы двухванных печей пока еще не решен (тепловая работа печи осложняется большими подсосами холодного воздуха; при интенсивной продувке кислородом имеет место большой угар и интенсивное пылевыделение; не решена проблема осмотра и заправки печи после выпуска и т. д.).

Г л а в а 10

СОВРЕМЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТАЛИ ВЫСОКОГО КАЧЕСТВА. ВНЕПЕЧНАЯ ОБРАБОТКА СТАЛИ

Современная техника предъявляет все более высокие требования к качеству стали. В тех случаях, когда проведение операций, обеспечивающих требуемое качество металла, непосредственно в самом агрегате связано с потерей его производительности, операции переносят в ковш или во вспомогательную емкость. Проведение технологических операций вне плавильного агрегата называют *вторичной* металлургией (или ковшовой металлургией, внеагрегатной обработкой, внепечной обработкой, ковшовым рафинированием и т. п.). Основную цель вторичной металлургии можно сформулировать как осуществление ряда технологических операций быстрее и эффективнее по сравнению с решением аналогичных задач в обычных сталеплавильных агрегатах.

В настоящее время методами внепечной металлургии обрабатывают сотни миллионов тонн стали массового назначения, установки для внепечной обработки имеются практически на всех заводах качественной металлургии. Обработке подвергают металл, выплавленный в марганцовских печах, дуговых электропечах и конвертерах. Такое быстрое распространение в широких масштабах внепечной обработки объясняется рядом причин:

1. Распространением метода непрерывной разливки стали, который, в свою очередь, для высокопроизводительной работы установок требует точного (и стандартного от плавки к плавке) регулирования температуры и химического состава металла, а также требует для разливки металл стандартно высокого качества. В результате практически вся сталь, разливаемая на установках непрерывной разливки, подвергается внепечной обработке.

2. Непрерывно увеличивающиеся масштабы производства сталей ответственного назначения, которые трудно получить при обычной технологии плавки.

3. Возрастающими масштабами производства сталей и сплавов с особо низким содержанием углерода.

4. Повышением требований к качеству рядовых сталей, выплавляемых в конвертерах и мартеновских печах.

Определенную роль в распространении новых методов вторичной металлургии играет и то обстоятельство, что эти методы позволяют коренным образом изменять структуру и тип потребляемых ферросплавов и раскислителей в сторону существенного снижения требований к их составу и соответствующего их удешевления. Например, использование метода аргоно-кислородной продувки позволило перерабатывать высокоуглеродистые ферросплавы и отказаться от использования дорогих низкоуглеродистых ферросплавов. Существующие способы получения стали высокого качества основаны на использовании одного или одновременно нескольких технологических приемов: 1) обработка металла вакуумом; 2) продувка металла инертными газами; 3) вдувание порошкообразных материалов; 4) перемешивание металла со специально приготовленными шлаком или лигатурой.

§ 1. Обработка металла вакуумом

Обработка металла вакуумом (снижение давления над расплавом) влияет на протекание тех реакций и процессов, в которых принимает участие газовая фаза. Газовая фаза образуется, в частности, в результате реакции окисления углерода, при протекании процессов выделения растворенных в металле водорода и азота, а также процессов испарения примесей цветных металлов. Обработка вакуумом воздействует на характер протекания именно этих реакций. Основной целью обработки вакуумом является снижение содержания газов в стали.

Удаление кислорода. Непосредственное удаление из стали растворенного в ней кислорода путем внепечной вакуумной обработки осуществить очень трудно (практически невозможно), так как для этого необходимо обеспечить очень низкое давление в вакуумной камере ($\ll 0,6$ мПа). Практически наблюдаемое снижение содержания кислорода в сталеплавильной ванне при вакуумировании имеет место в результате всipывания оксидных неметаллических включений, а также взаимодействия кислорода, растворенного в металле и входящего в состав оксидных включений, с углеродом. Равновесие реакции $[C] + [O] = CO_F$ при обработке вакуумом сдвигается вправо, кислород взаимодействует с углеродом, образуя монооксид углерода, содержание кислорода в металле уменьшается. В тех случаях, когда кислород в металле находится в составе оксидных неметаллических включений, снижение давления над расплавом приводит в результате взаимодействия с углеродом к частичному или полному разрушению этих включений:



$$K = \frac{P_{CO_F} [Me]}{a_{(MeO)} a_{[C]}}, \quad a_{(MeO)} = \frac{1}{K} \frac{P_{CO_F} [Me]}{a_{[C]}},$$

т. е. чем ниже p_{CO} , тем меньше остается в металле оксидных включений. Менее прочные включения, такие, например, как MnO или Cr_2O_3 восстанавливаются (углеродом) в вакууме почти нацело; для восстановления более прочных включений, например Al_2O_3 или TiO_2 , требуется очень глубокий вакуум. Несмотря на то, что для получения низких концентраций кислорода в металле путем вакуумирования требуется достаточно длительная обработка, этот метод широко используют, особенно в том случае, если стремятся получить сталь, чистую от продуктов раскисления. Например, особенно важно удаление кислорода из металла и перевод продуктов раскисления в газовую фазу при изготовлении крупных слитков для поковок. На рис. 10.1 представлены результаты исследования процесса удаления кислорода из металла при вакуумуглеродном раскислении хромоникельмолибденованадиевой стали и отливке очень крупных 350-т кузнецких слитков. Из рис. 10.1 видно, что через 30 мин после начала обработки из металла практически полностью удаляются оксидные включения, что в значительной мере определяет высокую степень изотропности свойств поковки. Метод рафинирования стали от кислорода и оксидных включений при вакуумировании и организации взаимодействия с растворенным в металле углеродом часто называют *углеродным раскислением*. Достоинство этого метода заключается в возможности получения более чистого от включений металла, поскольку продукты раскисления удаляются в газовую фазу.

Удаление водорода. Снижение содержания водорода в сталеплавильной ванне при вакуумировании происходит в результате следующих процессов:

1. Всплывания гидридных неметаллических включений (в сплавах при содержании в них гидридообразующих элементов).

2. Выделения пузырей водорода, зарождающихся в ванне (в случае высокого содержания водорода в металле, при котором создаются условия, необходимые для преодоления сил поверхностного натяжения и ферростатического давления) на поверхности футеровки или на неметаллических включениях.

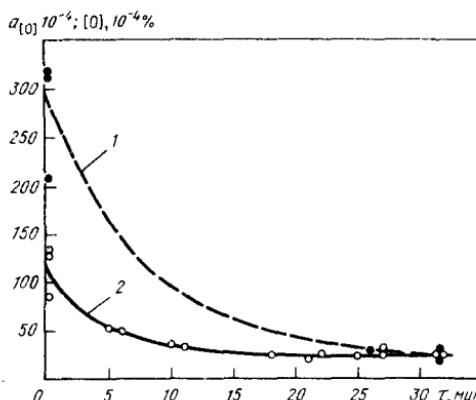


Рис. 10.1. Изменение активности кислорода $a[O]$ и общего содержания кислорода $[O]$, растворенного в металле, в процессе вакуумной обработки

3. Десорбции газа с открытой (или открывающейся при перемешивании) поверхности ванны, к которой атомы газа перемещаются в результате диффузии или конвекции.

4. Десорбции газа с поверхности пузырей СО внутрь пузыря и вынос из ванны вместе с пузырями СО (в случае образования СО при вакуумировании).

5. Десорбции газа с поверхности пузырей аргона в случае продувки металла аргоном.

Как известно, содержание водорода в железе определяется, при прочих равных условиях, давлением водорода в газовой фазе $[H] = k \sqrt{p_H}$. При снижении давления над расплавом равновесие реакции $2 [H] = 2H_{(r)}$ сдвигается вправо. Водород в жидкой стали обладает большой подвижностью, коэффициент диффузии водорода достаточно велик $[D_H = (1-8) \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}]$ и в результате вакуумирования значительная часть содержащегося в металле водорода быстро удаляется из металла. Можно считать, что после обработки вакуумом содержание водорода снижается до $1-2 \text{ см}^3/100 \text{ г}$, т. е. концентраций при которых не имеет место образование флокенов и других дефектов. Практика показала, что при достижении давления в вакууматоре 66,6 Па обеспечивается достаточно полное удаление водорода.

Удаление азота. Снижение содержания азота при вакуумировании происходит в результате следующих процессов:

1. Всплыvания нитридных неметаллических включений в стальx и сплавах, содержащих нитридообразующие элементы.

2. Выделения пузырей азота, зарождающихся в ванне (в случае высокого содержания азота в металле, при котором создаются условия, необходимые для преодоления сил поверхностного натяжения и ферростатического давления), на поверхности футеровки или неметаллических включений.

3. Десорбции газа с открытой (или открывающейся при перемешивании) поверхности, к которой атомы газа перемещаются в результате диффузии или конвекции.

4. Десорбции газа с поверхности пузырей СО и вынос из ванны вместе с этими пузырями.

5. Десорбции газа с поверхности пузырей аргона внутрь пузыря в случае продувки металла аргоном.

Равновесие реакции $2 [N] = N_{2(r)}$, также подчиняющейся закону квадратного корня $[N] = k \sqrt{p_N}$, при снижении давления сдвигается вправо, однако азот в металле менее подвижен, коэффициент диффузии его в жидким железе на 2 порядка меньше, чем водорода $[D_N = (4-7) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}]$, поэтому интенсивность удаления азота из расплава под вакуумом значительно ниже, чем от водорода. Удалению азота препятствует также и присутствие таких элементов, как хром, ниобий, ванадий, титан, имеющих более высокое, чем железо, химическое средство к азоту. Для обеспечения достаточной степени удаления азота из металла

требуется более глубокий вакуум и большая продолжительность выдержки. При непродолжительном вакуумировании содержание азота снижается незначительно. Кинетика удаления азота (так же как и водорода) определяется условиями протекания основных стадий процесса. К ним относятся: 1) перенос атомов газа к поверхности раздела металл—газ; 2) диффузия через тонкий диффузионный слой, в котором отсутствует гидродинамическое перемешивание (чем интенсивнее перемешивание ванны, тем меньше толщина диффузионного слоя); 3) адсорбция атомов газа в поверхностном адсорбционном слое; 4) реакция моллизации и образование молекул $2N_{\text{адс}} = N_2$ (для водорода $2H_{\text{адс}} = H_2$); 5) десорбция образовавшихся молекул в газовую фазу; 6) отвод продуктов (молекул газа) от поверхности.

Таким образом, на результирующую скорость влияет ряд факторов, часто действующих одновременно.

Большое значение имеет интенсивность перемешивания ванны и связанная с этим удельная поверхность F/V (отношение поверхности к объему обрабатываемого металла): чем больше значение F/V , тем интенсивнее дегазация. Большое значение имеет также присутствие поверхностно-активных примесей, «блокирующих» поверхность металла — газ и препятствующих протеканию процесса удаления азота. К числу таких примесей относятся прежде всего кислород и сера, поэтому раскисление и десульфурация металла улучшают условия удаления азота при вакуумировании. Процесс рафинирования металла под вакуумом ускоряется одновременно протекающим процессом выделения пузырей монооксида углерода. Эти пузырьки интенсивно перемешивают металл и сами являются дополнительными маленькими вакуумными камерами, так как в пузыре, состоящем только из CO , парциальные давления водорода и азота равны нулю $p_H = 0$ и $p_N = 0$.

Удаление включений. Интенсивное перемешивание металла пузырями выделяющимися при вакуумировании газов, в свою очередь, обеспечивает удаление в результате флотации части неметаллических включений, «прилипших» к пузырям газа и уносимых вверх, в шлак. Прилипание неметаллических включений к поднимающимся пузырям газа происходит в тех случаях, когда смачиваемость газового пузыря неметаллическим включением лучше (т. е. малая величина $\sigma_{\text{вкл-г}}$), чем смачиваемость этим же неметаллическим включением металла (т. е. большое значение $\sigma_{\text{вкл-м}}$). В большинстве случаев имеет место именно такое соотношение: $\sigma_{\text{вкл-г}} < \sigma_{\text{вкл-м}}$ и газовые пузыри при этом как бы промывают металл, очищая его от неметаллических включений. В результате выделения большого количества газовых пузырей в процессе обработки вакуумом металл перемешивается, становится более однородным, выравниваются его состав и температура. В тех случаях, когда металл содержит повышенные концентрации примесей цветных металлов (свинец, сурьма, олово, цинк и др.), определенная часть их при обработке вакуумом испаряется.

Современные способы вакуумирования и внепечной обработки. Схема обработки жидкой стали вакуумом была предложена еще Г. Бессемером (рис. 10.2). Практическое использование метода внепечного рафинирования для повышения качества металла относится к началу 50-х годов. В СССР работы по исследованию влияния понижения давления на процессы газовыделения были начаты в конце 30-х годов, а первая промышленная установка обработки металла вакуумом в ковше опробована на Енакиевском металлургическом заводе по инициативе ученых ИМет АН СССР А. Самарина и Л. Новика в 1952—1954 гг. Ковш с металлом опускали в камеру, которую затем плотно закрывали крышкой и из закрытой таким образом камеры откачивали воздух. Существенное влияние на развитие методов обработки металла вакуумом оказали успешные опыты, проведенные в ФРГ по обработке вакуумом стали, используемой для изготовления крупных слитков с целью предотвращения дефектов, связанных с содержанием в металле водорода. На предприятии «Bochumer Verein» в 1952 г. использован один из таких методов, названный методом BV.

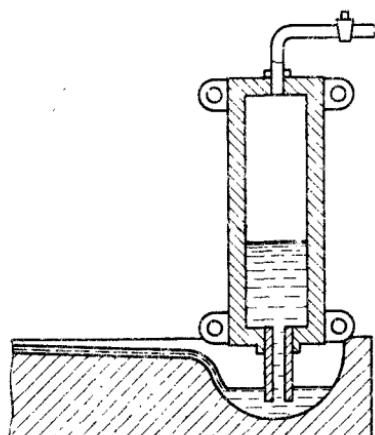


Рис. 10.2. Схема обработки жидкой стали вакуумом, предложенная Г. Бессемером

В вакуумную камеру помещали изложницу; струя металла из ковша, проходя через вакуумированное пространство вакуумной камеры, разбрзгивалась, значительная часть содержащихся в металле газов (прежде всего, водорода) удалялась. Вакуумированный металл содержал небольшое количество водорода и становился нефлокеночувствительным. В настоящее время в промышленно-развитых странах успешно работают сотни установок внепечного вакуумирования различной конструкции. Схемы наиболее распространенных конструкций представлены на рис. 10.3. Самым простым способом является способ вакуумирования в ковше. Недостатком вакуумирования в ковше является невысокая эффективность метода при вакуумировании относительно больших масс металла (>50 т) и неравномерность состава металла в ковше после ввода раскислителей и легирующих вследствие слабого перемешивания всей массы металла. Этого можно избежать в том случае, когда предусматривается продувка металла в ковше инертным газом или электромагнитное перемешивание. При продувке металла инертным газом к обычным потерям тепла при выпуске и выдержке в ковше добавляются потери тепла на нагрев газа, продуваемого через металл. При электромагнитном перемешивании этот недостаток ликвидируется, однако электромагнитное перемешивание требует более

ложницу; струя металла из ковша, проходя через вакуумированное пространство вакуумной камеры, разбрзгивалась, значительная часть содержащихся в металле газов (прежде всего, водорода) удалялась. Вакуумированный металл содержал небольшое количество водорода и становился нефлокеночувствительным. В настоящее время в промышленно-развитых странах успешно работают сотни установок внепечного вакуумирования различной конструкции. Схемы наиболее распространенных конструкций представлены на рис. 10.3. Самым простым способом является способ вакуумирования в ковше. Недостатком вакуумирования в ковше является невысокая эффективность метода при вакуумировании относительно больших масс металла (>50 т) и неравномерность состава металла в ковше после ввода раскислителей и легирующих вследствие слабого перемешивания всей массы металла. Этого можно избежать в том случае, когда предусматривается продувка металла в ковше инертным газом или электромагнитное перемешивание. При продувке металла инертным газом к обычным потерям тепла при выпуске и выдержке в ковше добавляются потери тепла на нагрев газа, продуваемого через металл. При электромагнитном перемешивании этот недостаток ликвидируется, однако электромагнитное перемешивание требует более

сложного и дорогостоящего оборудования. В настоящее время наиболее распространены следующие способы обработки металла вакуумом в ковше:

1. Ковш с металлом помещают в вакуумную камеру, организуют перемешивание металла инертным газом, раскислители вводят в ковш из бункера, также находящегося в вакуумной камере (метод часто называют *ковшовым вакуумированием*).

2. Металл вакуумируют при переливе из ковша в ковш или из ковша в изложницу, т. е. обработка вакуумом подвергается

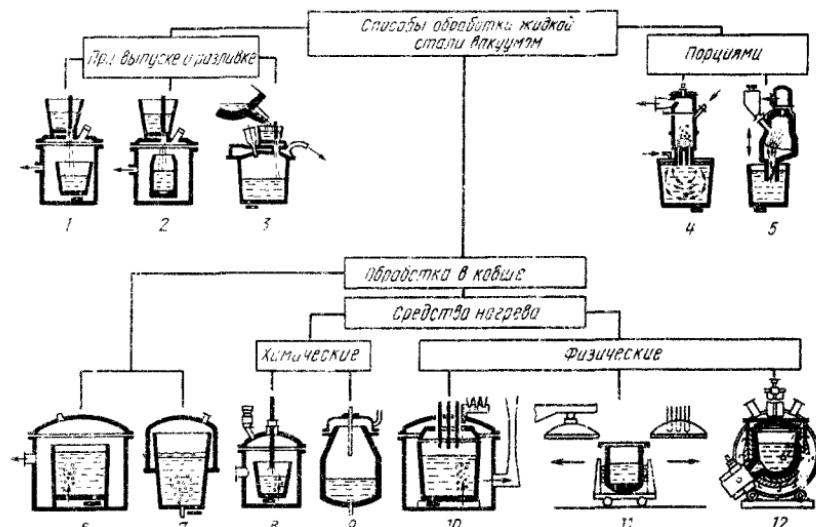


Рис. 10.3. Способы внешнего рафинирования стали:
1 — при переливе из ковша в ковш; 2 — при разливке; 3 — при выпуске; 4 — циркуляционное вакуумирование; 5 — порционное вакуумирование; 6 — в ковше в вакуум-камере; 7 — в вакуумном ковше; 8 — продувка кислородом и аргоном в вакуумном конвертере; 9 — дуговой нагрев в вакууме; 10 — дуговой нагрев в вакууме; 11 — индукционное перемешивание под вакуумом и дуговой подогрев; 12 — в индукционной желобной вакуумной печи

струя металла (метод называют *струйным вакуумированием* или *вакуумированием струи*).

3. Металл под воздействием ферростатического давления засасывается примерно на 1,48 м (рис. 10.4) в вакуумную камеру, которую через определенные промежутки времени поднимают, но так, чтобы конец патрубка все время оставался опущенным в металл в ковше. Металл из камеры сливаются по патрубку в ковш, затем камеру опускают и под действием разрежения в нее засасывается очередная порция металла (метод называют *порционным вакуумированием*) *. В некоторых случаях поднимают и опускают не вакуумную камеру, а ковш с металлом, а камера остается неподвижной.

* За рубежом распространено обозначение процесса DH по первым буквам предприятия «Dortmund—Hölder» (ФРГ).

4. Два патрубка вакуумной камеры погружают в металл, порция металла засасывается в камеру (рис. 10.5). По одному из патрубков начинают подавать инертный газ, в результате чего металл по нему направляется вверх, в вакуум-камеру, по другому — стекает в ковш, циркулируя таким образом через установку (метод называют *циркуляционным вакуумированием*) *.

Условия дегазации при обработке вакуумом различными методами неодинаковы, соответственно различно содержание газов, получаемое при вакуумировании (рис. 10.6).

Лучшие результаты достигаются при вакуумировании металла, не подвергаемого предварительному раскисклению сильными раскислителями. Поскольку при этом происходит бурное вскипание металла, то необходимо уделять особое внимание правильному расчету объема ковша, чтобы предотвратить возможный выплеск из него металла. Для изготовления камер порционного и циркуляционного вакуумирования требуются очень высококачественные огнеупоры, особенно, для изготовления патрубков. При подогреве футеров-

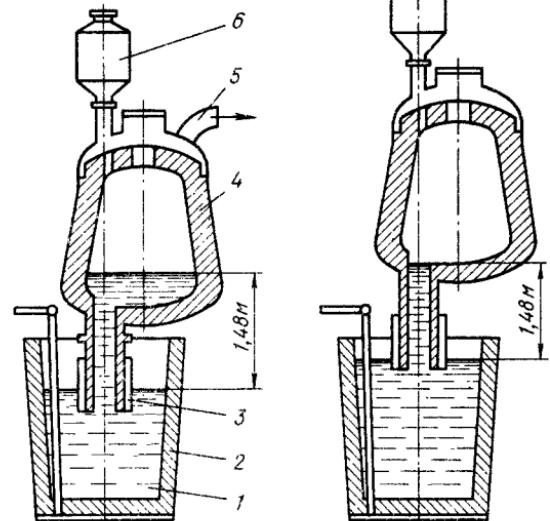


Рис. 10.4. Схема процесса порционного вакуумирования:

1 — металл; 2 — ковш; 3 — двухслойный огнеупорный патрубок; 4 — камера вакуумирования; 5 — к вакуумному насосу; 6 — бункер для введения раскислителей и легирующих

ки вакуумных камер до 1500 °C тепловые потери при обработке плавок массой ≥ 50 т невелики и снижение температуры металла в процессе обработки не превышает 1 °C/мин. Потери тепла при вакуумировании заметно снижаются при увеличении вместимости установок (до 200—300 т металла в ковше) и интенсивности обработки (например, при обработке металла в 330-т ковше на установке порционного вакуумирования при пяти операциях за 1 мин по 30 т металла, закачиваемого в вакуумную камеру, интенсивность обработки возрастает до 150 т/мин).

В настоящее время еще нет достаточного количества данных для того, чтобы установить, какой из двух наиболее распространенных

* За рубежом распространено обозначение процесса RH по первым буквам названия предприятия «Ruhrstahl—Heraeus» (ФРГ).

ненных способов обработки вакуумом предпочтительнее: порционный или циркуляционный. Установки порционного вакуумирования стремятся использовать в тех случаях, когда в цехе имеется разнообразный сортамент легированных сталей (проще организовать подачу различных порций ферросплавов и равномерное их растворение в массе металла). Способы порционного

и циркуляционного вакуумирования обеспечивают примерно одинаковую степень удаления из стали водорода; вместе с тем, при циркуляционном способе имеется дополнительная возможность воздействия на процессы удаления примесей путем изме-

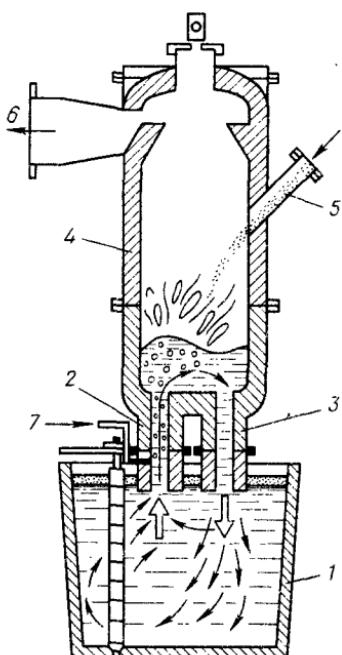


Рис. 10.5. Схема процесса циркуляционного вакуумирования:
1 — ковш с металлом; 2 — патрубок для подъема металла; 3 — сливной патрубок;
4 — камера вакуумирования; 5 — отверстие для введения раскислителей и легирующих; 6 — к вакуумному насосу; 7 — подача аргона

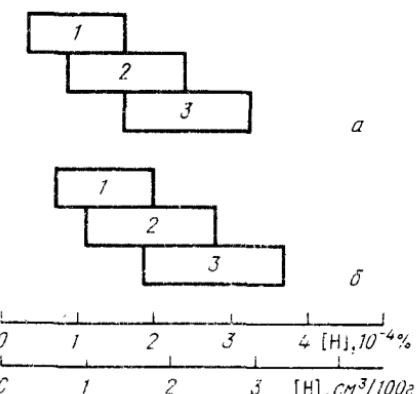


Рис. 10.6. Типичные пределы содержания водорода в металле по окончании обработки металла вакуумом:
а — обработка нераскисленного металла;
б — обработка металла, раскисленного кремнием и алюминием: 1 — вакуумирование струи; 2 — циркуляционное вакуумирование; 3 — вакуумирование в ковше

нения интенсивности подачи транспортирующего инертного газа (в один из патрубков), что имеет особое значение при производстве особонизкоуглеродистого металла. Метод этот и сама конструкция аппарата позволяют вводить в металл окислители, а также флюсы. Например, подача в металл в процессе циркуляционного вакуумирования десульфурирующих смесей (на основе извести и плавикового шпата) позволяет одновременно с дегазацией проводить десульфурацию металла. Флюсы в виде порошка (или небольших кусков) вводят обычно в камеру над всасывающим патрубком. В частности, на плавках, проведенных на установке циркуляционного вакуумирования Ижевского металлургического завода, кусковую известь вводили на поверхность металла в циркуляционной камере, при этом установлено, что при такой обработке

стали известью с расходом ее 2—4 кг/т наблюдается снижение содержания серы в стали на 0,005—0,010 %. Достигаемое в результате десульфурации уменьшение содержания сульфидов в стали способствует повышению ее вязкостных свойств. Таким образом вакуумирование целесообразно использовать в сочетании с другими методами внепечной обработки (продувкой аргоном, обработкой шлаком и др.). Методы вакуумной обработки стали непрерывно совершенствуются, предлагаются новые реше-

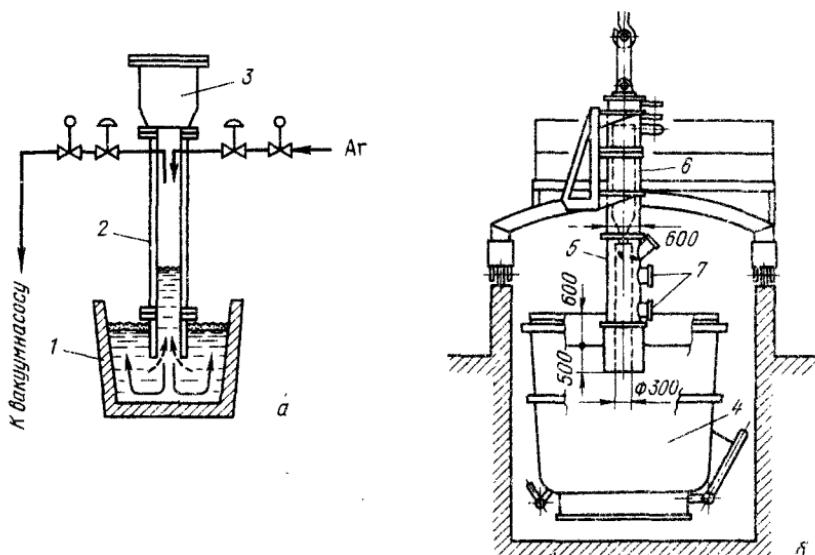


Рис. 10.7. Метод РМ:
а — общая схема процесса; б — установка для обработки 100-т плавок на заводе «Chiba» (Kawasaki Steel Corp.) (Япония); 1 — ковш с металлом; 2 — огнеупорный цилиндр-труба; 3 — бункер для ферросплавов; 4 — 110-т ковш; 5 — огнеупорная труба; 6 — бункер для ферросплавов; 7 — детектор уровня

ния, позволяющие получать металл высокого качества с использованием более простых методов. Примером может служить разработанный на одном из японских заводов метод, названный методом РМ *, схема которого показана на рис. 10.7. На установке такого типа обрабатывают 100-т плавки конвертерного металла. Сущность метода заключается в переменном включении и выключении подачи аргона и вакуумного насоса, вследствие чего металл в цилиндре (и в ковше) интенсивно пульсирует, что обеспечивает высокую степень его рафинирования. Достоинством установки является возможность высокоэффективной работы без глубокого вакуума.

Основные параметры процесса РМ следующие: цилиндр имеет внутренний диаметр 300 мм, наружный 600 мм, длину 3000 мм; рабочим газом служит аргон (давление >1 МПа или 10 атм), интенсивность откачки вакуумным насосом $10 \text{ м}^3/\text{мин}$; продол-

* Pulsation Mixing — пульсирующее перемешивание.

жительность операции нагнетания <1 с; операция откачки <5 с; глубина погружения 500 мм; рабочее давление 50—150 кПа (0,5—1,5 атм).

Примером может служить также метод непрерывного (поточного) вакуумирования при разливке, разработанный в Липецком политехническом институте под руководством проф. Г. А. Соколова и внедренный на НЛМЗ под руководством А. М. Поживанова. В основу метода положен принцип вакуумной дегазации струи и слоя металла в проточной камере, расположенной между

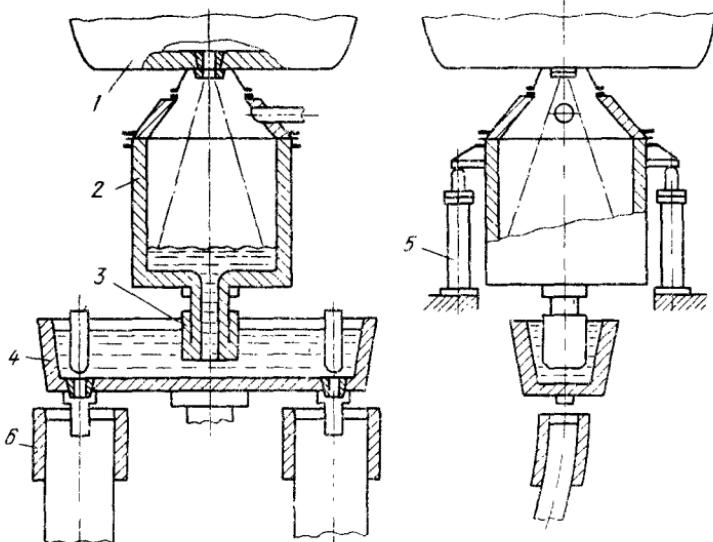


Рис. 10.8. Схема установки поточного вакуумирования:
1 — стальной разливочный ковш; 2 — вакуум-камера; 3 — металлопровод;
4 — промежуточный ковш; 5 — гидроцилиндры; 6 — кристаллизатор

стальной разливочным и промежуточным ковшами (рис. 10.8). Рафинированная сталь поступает в промежуточный ковш по металлическому проводу, погруженному под уровень металла. Достоинствами метода являются одновременное решение проблем: 1) вакуумирования в потоке; 2) защиты струи от вторичного взаимодействия с атмосферой; 3) повышение эффективности вакуумирования в результате движения струи через вакуумированное пространство, при котором происходит ее раскрытие и раздробление на капли, а также соответствующее увеличение поверхности контакта металла — газовая фаза (вакуум).

Увеличение степени дисперсности струи жидкого металла достигается и другими способами. Так, успешно опробован предложенный В. Г. Ивановым метод вакуумной обработки стали в струе с воздействием электродугового разряда (так называемая *электровакуумная обработка*). Сущность процесса заключается в наложении на струю электрического поля и пропускания через струю тока с возбуждением электродугового разряда в струе

над зеркалом металла в приемной футерованной емкости. При возбуждении электродугового разряда происходит взрывное разрушение струи в зоне дуги в результате образования быстроускоряющихся потоков сильно нагретого расширяющегося газа (плазмы), способствующего диспергированию металла. Измельчение капель металла увеличивает их активную поверхность взаимодействия, а, следовательно, обеспечивает более ускоренное и глубокое рафинирование металла.

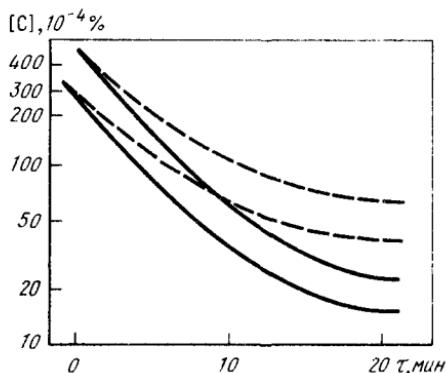
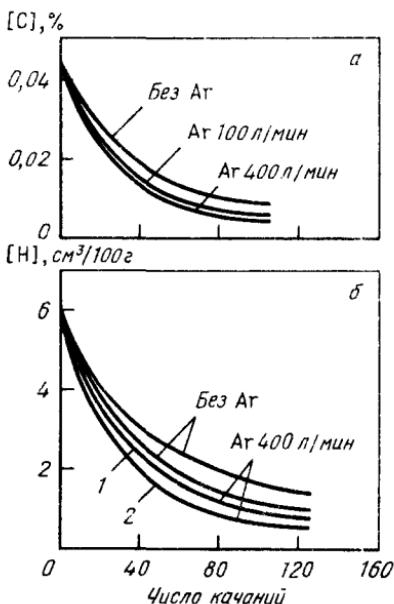


Рис. 10.9. Изменение содержания углерода в процессе циркуляционного вакуумирования при различном расходе транспортирующего газа (штриховые линии — расход газа 1500 л/мин; сплошные линии — расход газа 3000 л/мин)

Рис. 10.10. Изменение содержания углерода (а) и водорода (б) в процессе порционного вакуумирования в 300-т ковше стали, содержащей 0,2 % С; 1,3 % Si; 0,5 % Mn (1) и 0,7 % С; 0,2 % Si; 0,5 % Mn (2)



Обезуглероживание при вакуумировании. При обработке вакуумом нераскисленного металла интенсивность протекания реакции $[C] + [O] = CO_g$ резко возрастает, газовыделение приобретает бурный характер. Обезуглероживание расплава происходит на свободной поверхности металла в камере, поверхности капель фонтанирующего металла в камере и пузырей газа во всасывающей трубе. При повышении расхода подаваемого во всасывающую трубу газа интенсивность обезуглероживания заметно возрастает, при этом повышается доля (до 30—40 %) углерода, окислившегося на поверхностях капель фонтанирующего металла, а также на поверхности пузырей газа. На примере обработки конвертерного металла в 275-т ковшах на рис. 10.9 показано, как изменяется содержание углерода в зависимости от расхода транспортирующего газа в установке циркуляционного вакуумирования. При этом различие интенсивности обезуглероживания наблюдается в течение всего периода обработки (рис. 10.9).

Подача в патрубок аргона способствует заметному повышению эффективности работы порционных вакууматоров. При этом ускоряется как окисление углерода, так и удаление водорода (рис. 10.10). Таким образом совершенствование методов вакуумной обработки (с целью дегазации металла) привело к созданию технологий, позволивших организовать производство особонизкоуглеродистых сплавов.

§ 2. Обработка металла вакуумом и кислородом

Для интенсификации процесса обезуглероживания вакуумные установки в ряде случаев дополняют устройствами для одновременной продувки металла кислородом. На таких установках

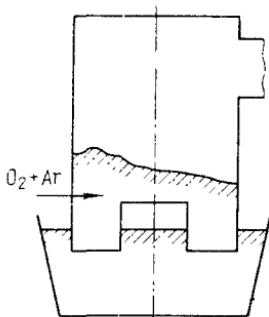


Рис. 10.11. Схема RH—OB-процесса с подачей в подъемный патрубок кислорода вместе с аргоном

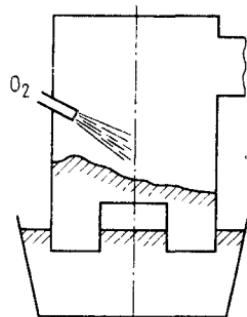


Рис. 10.12. Схема RH—OB-процесса с подачей кислорода на поверхность металла в вакуумной камере

удается в необходимых случаях получать особо высокую степень обезуглероживания. Для реакции $[C] + \frac{1}{2}O_{2(r)} = CO_r$

$$K = \frac{p_{CO}}{[C] p_{O_2}^{1/2}}, \text{ откуда } [C] = \frac{p_{CO}}{K \cdot p_{O_2}^{1/2}},$$

т. е. равновесие реакции при вакуумировании сдвигается вправо; продувка кислородом вызывает дальнейший сдвиг равновесия и обеспечивает еще большее снижение $[C]$. Этот принцип положен в основу так называемого вакуумкислородного обезуглероживания *. Применительно к установкам циркуляционного вакуумирования процесс обезуглероживания ускоряется при введении кислорода для продувки или обдувки металла непосредственно в камере циркуляции. Процесс (рис. 10.11) получил название RH—OB **.

* За рубежом распространено обозначение процесса VOD (Vacuum—Oxygen—Decarburisation) — вакуум, кислород, обезуглероживание.

** От букв RH и слов Oxygen — Blowing — продувка кислородом.

Сравнение двух способов подачи кислорода: 1) через две фурмы в пространство над ванной в камере сверху (под углом на поверхность металла, поступающего в вакуумную камеру); 2) под уровень металла через две фурмы, каждая из которых состоит из двух концентрических труб, между которыми подают защитный газ (Ar , N_2 или CO_2), показало, что во втором случае скорость обезуглероживания была выше, а продолжительность обработки — ниже (рис. 10.12).

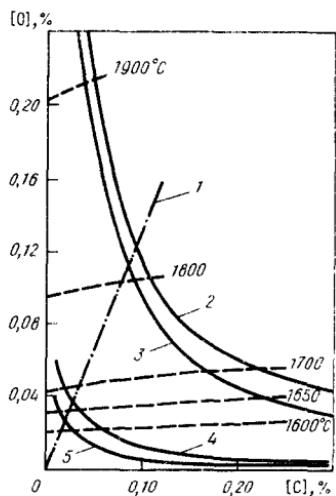


Рис. 10.13. Диаграмма С—О для стали с 18 % Cr и 10 % Ni:
1 — линия, характеризующая стехиометрическое соотношение углерода и кислорода при реакции $\text{C} + \text{O} = \text{CO}$; 2 — б — зависимости между содержанием углерода и кислорода (2 — 1800 °C; 101 кПа; 3 — 1600 °C; 101 кПа; 4 — 1600 °C, 13,3 кПа; 5 — 1600 °C, 6,65 кПа); штриховые линии характеризуют равновесие реакции окисления хрома при различных температурах

окисляется, но даже восстанавливается из шлака (рис. 10.13). Таким образом в вакууме можно получить низкие концентрации углерода без заметных потерь хрома, при этом одновременно с обезуглероживанием протекают процессы удаления из ванны газов и неметаллических включений, т. е. при содержании углерода в стали при вакуумировании обеспечиваются благоприятные условия для восстановления хрома.

При обработке высокохромистого расплава приходится учитывать, что при относительно низких температурах и атмосферном давлении не углерод, а хром определяет окисленность металла, и при необходимости окисления углерода того кислорода, который содержится в высокохромистом металле, может быть недостаточно для окисления углерода.

На рис. 10.13 представлена диаграмма, показывающая соотношение количеств углерода и кислорода для плавки металла

Получение очень низких концентраций углерода особенно важно для ряда марок высокохромистой стали (например, коррозионностойкой стали), а также некоторых марок специальных сталей и сплавов. Операция обезуглероживания высокохромистых сталей в обычных условиях затрудняется тем, что одновременно с углеродом окисляется хром, образуются оксиды хрома. Для получения низкоуглеродистой высокохромистой стали требуется значительный перегрев металла (рис. 10.13). При обработке вакуумом равновесие реакции



$$K = \frac{[\text{Cr}]^2 p_{\text{CO}}^3}{(\text{Cr}_2\text{O}_3) [\text{C}]^3}; \quad [\text{Cr}]^2 = \frac{K (\text{Cr}_2\text{O}_3) [\text{C}]^3}{p_{\text{CO}}^3}$$

сдвигается вправо, поскольку уменьшается p_{CO} и хром не только не

с 18 % Cr и 10 % Ni с учетом влияния давления CO и температуры; дополнительно показаны линии, характеризующие равновесные условия окисления хрома при различных температурах. На диаграмме нанесены также равновесные кривые обезуглероживания для нелегированной стали [при 1600 и 1800 °C и давлениях от 0,1 МПа (1 атм) до 0,1 кПа (50 мм рт. ст.)]. Штрих-пунктирная линия, пересекающая диаграмму, характеризует стехиометрическое соотношение масс углерода и кислорода, взаимодействующих по реакции $C + O = CO$. Из рис. 10.13 видно, что

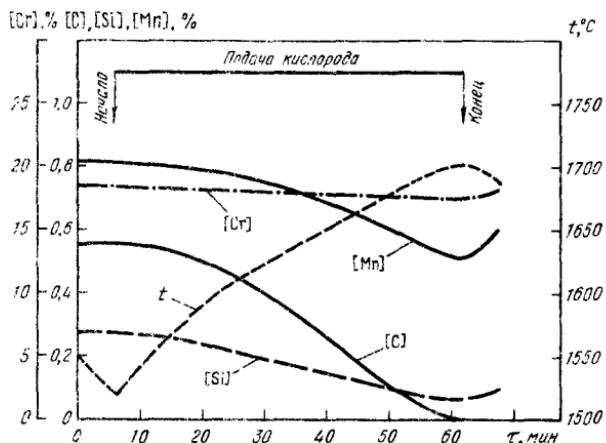


Рис. 10.14. Изменение состава металла в процессе вакуум-кислородной обработки

для получения легированной стали с 0,1 % C температура ванны должна быть 1810 °C. При этом содержание растворенного кислорода составляет $\sim 0,12 \%$. При снижении равновесного давления CO соответственно до 0,1 кПа (значение реально достигаемое на практике), содержание углерода уменьшается в направлении, параллельном штрих-пунктирной линии стехиометрического соотношения $C + O$ до $\sim 0,03 \%$ C. Если температура расплава составляет 1650 °C, то содержание кислорода (при 0,1 % C) определяется равновесной кривой окисления хрома. По диаграмме это соответствует содержанию растворенного кислорода 0,035 %. При таком количестве кислорода содержание углерода в процессе вакуумирования может быть снижено лишь до 0,08 %.

Таким образом, для получения более низких содержаний углерода при вакуумировании необходимо либо повышение температуры (при этом содержание углерода должно быть снижено хотя бы до 0,1 %, чтобы было достаточное количество кислорода), либо снабжение металла кислородом (введение руды или газообразного кислорода), причем второе более предпочтительно. Поскольку реакция обезуглероживания идет преимущественно на границе раздела фаз, желательно обеспечить хорошее переме-

шивание ванны. Чаще всего для этой цели используют способ продувки металла инертным газом через пористую пробку в днище ковша. Однако и в этом случае продолжительность операции очень велика, особенно если перерабатывают полупродукт со сравнительно высоким содержанием углерода (рис. 10.14). На рис. 10.15 показан один из вариантов конструкции установки

вакуум-кислородного обезуглероживания. Вакуумная установка расположена в разливочном пролете и состоит из двух камер с формами для обдувки расплава кислородом. Установка оснащена транспортной системой подачи легирующих материалов от бункеров в ковш через вакуумный затвор.

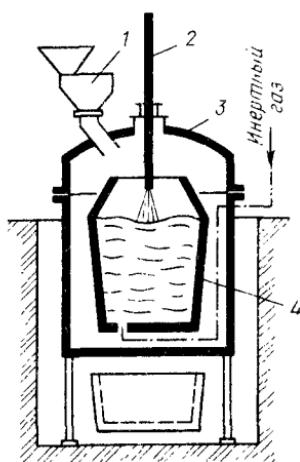


Рис. 10.15. Схема установки для обезуглероживания металла обдувом кислорода под вакуумом:

1 — бункер с вакуумным затвором для введения легирующих в ковш; 2 — форма для подачи кислорода; 3 — вакуумная камера; 4 — ковш с металлом

условия протекания асимиляции таким шлаком неметаллических включений. Большое количество пузырей инертного газа интенсифицирует процессы газовыделения, так как эти пузыри являются готовыми полостями с развитой поверхностью раздела, что очень важно для образования новой фазы. Продувка инертным газом сопровождается снижением температуры металла (газ нагревается и интенсивно уносит тепло), поэтому продувку инертным газом часто используют для регулирования температуры металла в ковше. Проведение операции продувки больших масс металла инертными газами в ковше проще и дешевле, чем обработки вакуумом, поэтому, если это возможно, обработку вакуумом заменяют продувкой инертными газами через пористые пробки в днище ковша или через полый стопор. Процесс продувки металла инертными газами характеризуется следующим: 1) уменьшением содержания газов в металле; 2) интенсивным перемешиванием расплава, улучшением условий протекания процессов перевода в шлак неметаллических включений, при этом состав металла усредняется; 3) улучшением усло-

вий протекания реакции окисления углерода; 4) снижением температуры металла. Метод продувки инертными газами для повышения качества металла получил промышленное распространение по мере освоения технологии получения дешевого аргона в больших количествах (как известно, в воздухе $\sim 1\%$ Ar). На кислородных станциях аргон выделяют при ректификации жидкого воздуха. Если завод имеет мощную кислородную станцию, то объем попутно получающегося аргона достаточен для обработки больших количеств стали. В тех странах, где имеются запасы гелия, для продувки используют также гелий.

Для продувки металла, не содержащего нитридообразующих элементов (хрома, титана, ванадия и т. п.), часто используют азот. При 1550—1600 °C процесс растворения азота в жидким железе не получает заметного развития. На заводах СССР для продувки металла широко используют аргон и азот. Расход инертного газа составляет обычно 0,1—3,0 м³/т стали. В зависимости от массы жидкой стали в ковше снижение температуры стали при таком расходе аргона составляет 2,5—4,5 °C/мин (без продувки металл в ковше охлаждается со скоростью 0,5—1,0 °C/мин). Тепло при продувке дополнительно затрачивается на нагрев инертного газа и излучение активно перемещаемыми поверхностями металла и шлака. Большая часть тепловых потерь связана с увеличением теплового излучения, поэтому такой прием, как накрывание ковша крышкой при продувке позволяет заметно уменьшить потери тепла; при этом одновременно снижается степень окисления обнажающегося при продувке металла. Простым и надежным способом подачи газа является использование так называемого ложного стопора (рис. 10.16). Продувочные устройства типа ложного стопора безопасны в эксплуатации, так как в схему футеровки ковша не нужно вносить никаких изменений, но они обладают малой стойкостью. В результате интенсивного движения металлогазовой взвеси вдоль стопора составляющие его огнеупоры быстро размываются.

Большое распространение получил способ продувки через устанавливаемые в днище ковша пористые огнеупорные пробки: в тех случаях, когда продувку проводят одновременно через несколько пробок, эффективность воздействия инертного газа на металл существенно увеличивается. Пористые огнеупорные пробки выдерживают несколько продувок. Наряду с высокой газопроницаемостью пористые пробки должны обладать огнеупорностью, достаточной для надежной работы при 1550—1650 °C, а также термической и химической стойкостью к металлу и шлаку. Один из вариантов конструкции пробки показан на рис. 10.17; использование пробок данной конструкции обеспечивает интенсивное перемешивание металла *.

* За рубежом этот метод имеет обозначение SS (Strong Stirring).

Распространение получил также метод продувки металла через пористое днище ковша (рис. 10.18). Лучшим в эксплуатации оказалось днище из обычных огнеупоров с пористыми швами. Стойкость такого днища составляет 10—20 плавок, т. е. оно служит всю кампанию ковша и заменяется при ремонте футеровки. По-

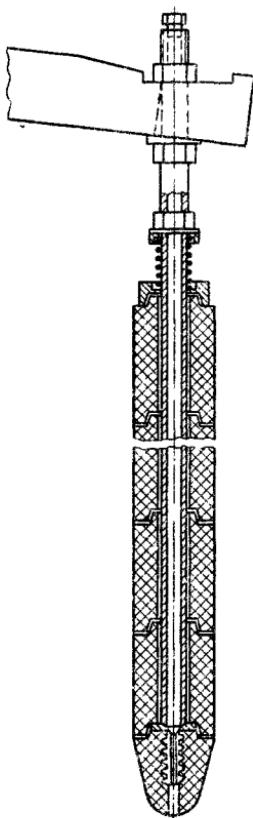


Рис. 10.16. Фурма в виде «ложного» стопора для продувки металла в ковше, используемая в мартеновском цехе Череповецкого металлургического комбината

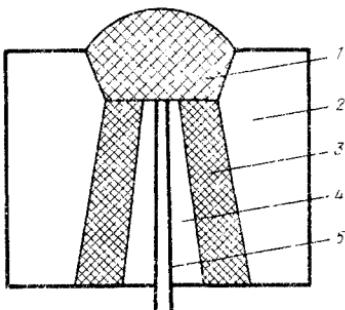


Рис. 10.17. Конструкция устройства (пробки) для подачи аргона в металл:
1 — пробка из гранул огнеупорного материала;
2 — огнеупорный корпус; 3 — пустотелый кирпич;
4 — огнеупорная фурма; 5 — стальная трубка

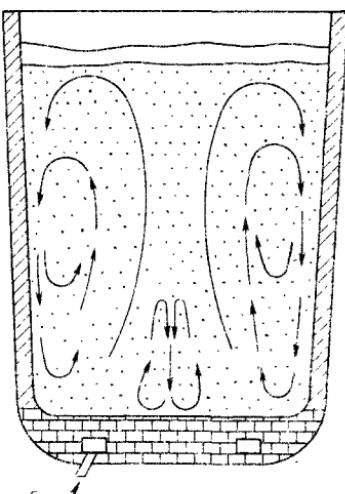


Рис. 10.18. Схема движения газо-металлических потоков в котле при продувке металла через пористые швы днища, разработанная Донецким политехническим институтом

лучают распространение и другие способы. Степень протекания всех перечисленных выше процессов зависит от продолжительности продувки и от ее интенсивности (т. е., в конечном счете, от расхода инертного газа). Продувка с расходом газа до $0,5 \text{ м}^3/\text{т}$ стали достаточна для усреднения химического состава и температуры металла; продувка с интенсивностью до $1,0 \text{ м}^3/\text{т}$ влияет на

удаление из металла неметаллических включений; для эффективной дегазации необходим расход инертного газа 2—3 м³/т металла.

Так, сотрудники Института металлургии АН ГрузССР и Руставского металлургического завода разработали технологию обработки стали инертными газами через разливочное отверстие шиберного затвора (рис. 10.19).

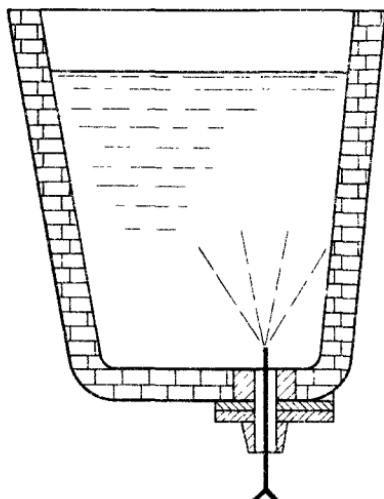


Рис. 10.19. Схема продувки стали через разливочное отверстие шиберного затвора в ковше

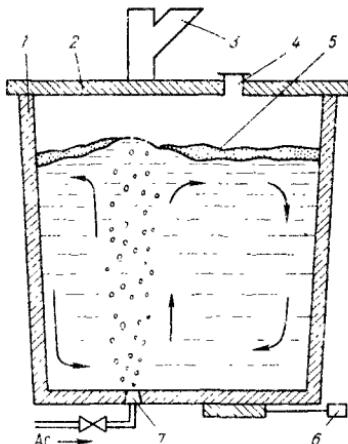


Рис. 10.20. Схема САВ-процесса:
1 — ковш с металлом; 2 — крышка ковша;
3 — устройство для загрузки ферросплавов;
4 — отверстие для отбора проб; 5 — синтетический шлак;
6 — шиберный затвор; 7 — пористая пробка для введения аргона

В многих случаях продувку инертным газом проводят одновременно с обработкой металла вакуумом. В этом случае расход инертного газа может быть существенно уменьшен. Совмещение продувки инертным газом обработкой шлаком способствует повышению эффективности использования шлаковых смесей, так как интенсивное перемешивание при продувке увеличивает продолжительность и поверхность контакта металла со шлаком. Если при этом ковш, в котором осуществляется такая обработка, накрыт крышкой, то наличие в пространстве между крышкой и поверхностью шлака атмосферы инертного газа предохраняет металл от окисления, а снижение потерь тепла позволяет увеличить продолжительность контакта металла с жидким шлаком. На этом принципе основана разработанная на одном из заводов Японии технология так называемого САВ-процесса*. Как видно из рис. 10.20, данная технология предусматривает наличие на поверхности металла в ковше синтетического шлака заданного состава. В тех случаях, когда из плавильного агрегата в ковш

* САВ-процесс от слов Capped---Argon---Bubbling.

понадает какое-то количество окисленного конечного шлака (например, при выпуске плавки из конвертера) используют метод, названный металлургами Японии SAB-процессом * (рис. 10.21).

Введение в металл добавок в нейтральной атмосфере и хорошее их усвоение при перемешивании металла инертным газом обеспечивается в несколько усложненном способе защиты зоны продувки, названном CAS-процессом **.

По этому способу в ковш сверху вводят оgneупорный колпак, закрытый снизу расплавляющимся металлическим конусом, таким образом, чтобы внутрь этого колпака не попал шлак (рис. 10.22).

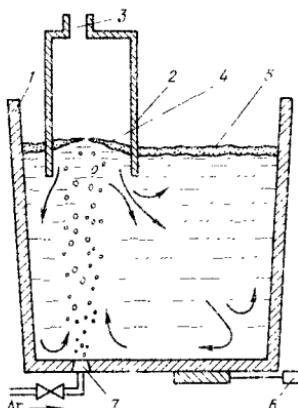


Рис. 10.21. Схема SAB-процесса:
1 — ковш с металлом; 2 — погружающей
огнеупорный колпак; 3 — отверстие
для подачи материалов; 4 — синтети-
ческий шлак; 5 — окислительный шлак;
6 — шиберный затвор; 7 — по-
ристая пробка для введения аргона

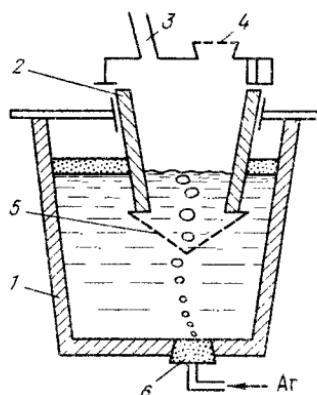


Рис. 10.22. Схема CAS-процесса:
1 — ковш с металлом; 2 — погружающей
огнеупорный колпак из высокоглиноzemистых
огнеупоров; 3 — отверстие для отбора проб;
4 — люк для введе-
ния ферросплавов; 5 — расплавляющийся ко-
нус из листовой стали, препятствующий по-
паданию шлака при опускании колпака в ме-
талл; 6 — пористая пробка для введения
аргона

Сверху в колпак вводят ферросплавы, снизу — подают аргон для продувки. Этот метод позволяет достичь высокой степени усвоения элементов, вводимых с добавками в металл.

В тех случаях, когда необходимо перемешивать металл под шлаком длительное время, в крышку, которая покрывает ковш, опускают электроды и подогревают ванну. В этих случаях использование обычного шамота в качестве оgneупорного материала ковша исключается, так как продолжительный контакт жидкого подвижного высокоосновного шлака с шамотной футеровкой, состоящей из кремнезема и глинозема, приводит к быстрому выходу футеровки из строя. Ковш футеруют основными высокогнеупорными материалами (доломитом, магнезитом). Сочетание продувки инертным газом с заменой футеровки ковша позволяет

* SAB-процесс от слов Sealed—Argon—Bubbling.

** CAS-процесс (Composition Adjustment by Sealed) — регулирование со-
става при «закрытой» продувке аргоном.

добиться заметного снижения загрязнения металла кислородом. Если при обычной технологии в раскисленной алюминием стали произведение $[Al]^2 \cdot [O]^3$ достигает значений $10^{-8} - 10^{-9}$, то при использовании ковшей с основной футеровкой при продувке аргоном это произведение достигает значений 10^{-11} . На рис. 10.23 представлена эволюция методов продувки металла инертным газом.

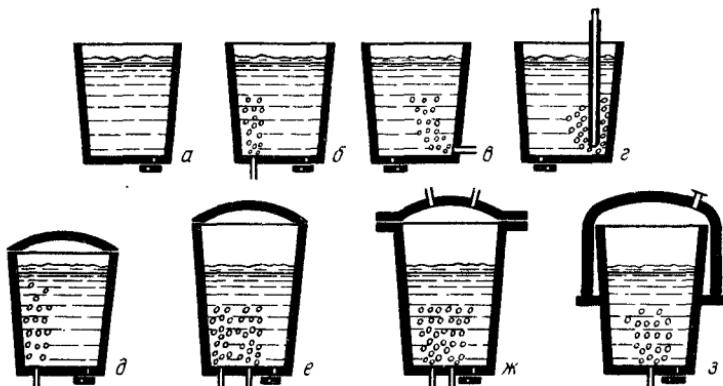


Рис. 10.23. Совершенствование конструкций сталеразливочных ковшей и методов продувки металла инертным газом:

а — ковш, снабженный затвором шиберио типа; *б* — продувка газа через днище; *в* — подача газа снизу через стенку ковша; *г* — продувка через ложий стопор; *д* — продувка металла в ковше, открытый крышкой; *е* — интенсивная продувка через ряд форуши или пористое днище; *ж* — продувка снизу в ковше с крышкой, через которую вводят добавки; *з* — продувка в ковше под вакуумом

§ 4. Аргонно-кислородная продувка

Влияние продувки металла инертным газом на уменьшение парциального давленияmonoоксида углерода, образующегося при окислении углерода, использовано при разработке такого процесса, как аргонно-кислородное обезуглероживание или аргонокислородное рафинирование (АКР) *. При продувке металла кислородом равновесие реакции $[C] + \frac{1}{2}[O_2]_{(g)} = CO_g$ определяется парциальным давлением кислорода и образующегося monoоксида углерода. Продувая металл смесью кислорода с аргоном, мы добиваемся «разбавления» пузырей CO аргоном и соответствующего сдвига вправо равновесия реакции. Окислительный потенциал газовой фазы при этом достаточен для проведения реакций окисления примесей ванны. Метод аргонно-кислородной продувки широко используют при производстве коррозионностойких и других хромсодержащих сталей. Равновесие реакции $(Cr_2O_3) + 3[C] = 2[Cr] + 3CO_g$ при уменьшении парциального давления monoоксида углерода p_{CO} сдвигается вправо, в результате обеспечивается хорошее усвоение кислорода. В процессе

*) Процесс известен также как АОД-процесс (Argon—Oxygen—Decarburisation).

продувки состав смеси изменяют, уменьшая расход кислорода и увеличивая расход аргона. Таким образом обеспечивают получение сплавов с очень низким содержанием углерода и без заметных потерь хрома. Метод аргоно-кислородной продувки не позволяет получать таких особо низких концентраций углерода, как способ вакуумкислородного обезуглероживания, степень использования хрома при аргоно-кислородной продувке несколько ниже. Однако способ аргоно-кислородной продувки позволяет на

более простых агрегатах получать более высокую производительность, поэтому получил широкое распространение.

Наиболее распространенный вариант конструкции АОД-конвертера показан на рис. 10.24.

Фурма для подачи дутья обычно состоит из двух концентри-



Рис. 10.24. Конструкция конвертера для аргоно-кислородной продувки:
а — конвертер; б — фурма

ческих труб. По внутренней трубе подают смесь кислорода и аргона, а по кольцевому зазору — аргон, служащий защитным газом. Соотношение расходов кислорода и аргона изменяют в процессе продувки, добиваясь максимального окисления углерода и минимального окисления хрома. Обычно соотношение расходов $O_2 : Ar$ на первой, второй и третьей стадиях продувки поддерживают на уровне соответственно 3 : 1, 1 : 1 и 1 : 3. Для снижения стоимости передела на первой стадии продувки вместо аргона можно вдувать азот. После окончания третьей стадии ванну продувают чистым аргоном для возможно большего снижения концентрации кислорода и серы (в результате перемешивания металла под высокоосновным шлаком), а также для возможно большего восстановления окисленного в процессе продувки кислородом хрома. Существуют также другие варианты продувки, при которых кислород подают через фурму сверху, а снизу смесь $O_2 + Ar$ или только аргон (иногда, азот). На рис. 10.25 показано, что снижение парциального давления CO при 1700 °C в случае аргоно-кислородной продувки обеспечивает получение заметно

более низких концентраций углерода, чем при той же температуре, но при нормальном давлении.

Сравнительная простота организации аргоно-кислородной продувки, высокая производительность агрегатов и возможность изменять в широких пределах окислительный потенциал газовой фазы (отношение $O_2 : Ar$) приводят к непрерывному расширению сферы распространения этого метода. Этот метод используют для производства не только коррозионностойких, но также и электротехнических, конструкционных и других сталей. Этот метод позволяет получать в конвертере высокохромистые стали непосредственно из чугуна с использованием в качестве шихтового материала хромистой руды. Жидкий чугун подвергают внедоменной обработке (обескремниванию, дефосфорации), после чего заливают в конвертер. В процессе продувки в конвертере осуществляют обезуглероживание, десульфуризацию и легирование хромом. Часть хрома вводят в металл с феррохромом, а часть — с хромистой рудой, оксиды которой восстанавливаются углеродом чугуна. На одном из заводов Японии организовали производство коррозионностойкой стали из расплава никелевых и хромистых руд. Никелевую руду с высоким содержанием железа подвергают дроблению, обогащению и предварительному нагреву в смеси с углеродистым восстановителем и в нагретом ($\sim 1000^{\circ}\text{C}$) состоянии загружают в рудово-стекловарочную печь, в которой получают расплав с 13—15 % Ni. Хромистую руду также подвергают предварительной обработке и в нагретом ($\sim 500^{\circ}\text{C}$) состоянии загружают в рудово-стекловарочную печь, в которой получают расплав с 40—43 % Cr. Расплавы смешивают в ковше и заливают в конвертер, в котором подвергают аргоно-кислородной продувке для получения специальных высокохромистых никельсодержащих коррозионностойких сталей. По сравнению с известным способом получения таких сталей из скрапа по схеме дуговая электропечь — конвертер аргоно-кислородной продувки затраты энергии в новом процессе ниже, содержание неметаллических включений и азота меньше, поскольку используют первородную шихту и не происходит образование атомарного азота в зоне.

Возможности, которые появляются при использовании метода аргоно-кислородного рафинирования велики и в мировой практи-

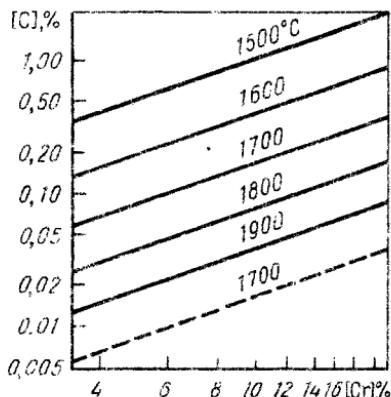


Рис. 10.25. Соотношение между содержанием углерода и хрома при различных температурах металла при продувке его в печи (сплошные линии, $pCO = 0.1 \text{ МПа}$) и в АОД-конвертере (штриховая линия, $pCO = 0.01 \text{ МПа}$)

тике рождаются все новые и новые варианты процесса. Разрабатываются, в частности, варианты использования метода расплавления хромо- и никельсодержащего металлолома при вдувании в конвертер каменноугольной пыли с последующей аргоно-кислородной продувкой расплава и получением коррозионностойкой стали.

§ 5. Обработка металла синтетическими шлаками

Перемешивание металла со специально приготовленным (*синтетическим*) шлаком позволяет интенсифицировать переход в шлак тех вредных примесей, которые удаляются в шлаковую фазу (серы, фосфора, кислорода). В тех случаях, когда основную роль в удалении примеси выполняет шлаковая фаза, скорость процесса пропорциональна площади межфазной поверхности. Если ставится задача удаления из металла неметаллических включений определенного состава, то соответственно подбирают состав синтетического шлака (например, металл, выплавленный в кислой печи, обрабатывают основным шлаком; металл, выплавленный в основной печи, — кислым). В тех случаях, когда ставится задача снижения содержания серы в металле, подбирают шлак с максимальной активностью CaO и минимальной активностью FeO и т. п. Во многих случаях задача заключается, во-первых, в получении шлака заданных состава и температуры, и, во-вторых, в разработке способа получения максимальной поверхности контакта шлаковой и металлической фаз. При этом должны быть обеспечены условия, необходимые для последующего отделения шлака от металла.

Способ обработки металла в ковше жидкими синтетическими шлаками для удаления из металла нежелательных примесей был предложен в 1925 г. советским инженером А. С. Точинским; в 1933 г. способ обработки металла жидкими известково-глиноzemистыми шлаками был запатентован французским инженером Р. Перреном. Практическую проверку прошел ряд разновидностей способа обработки металла шлаками: 1) жидкими известково-железистыми шлаками для снижения содержания фосфора; 2) кислым шлаком для снижения содержания кислорода и оксидных неметаллических включений в основной стали; 3) жидкими известково-глиноzemистыми шлаками для десульфурации и раскисления металла; 4) шлаками различного состава во время разливки и кристаллизации для удаления вредных примесей и получения хорошей поверхности слитка.

А. С. Точинским в 1927 г. впервые в мире была проведена в промышленных масштабах дефосфорация бессемеровской стали известково-железистым шлаком, а в 1928—1929 гг. — рафинирование основной марганцовской стали кислым шлаком для раскискления (содержание кислорода в металле удавалось снизить на 30—55 %). Позднее известково-железистые шлаки (60—65 % CaO

и 20—35 % оксидов железа) неоднократно применяли для обработки конвертерной стали, получая высокую степень дефосфорации. Так, содержание фосфора в томасовской стали удавалось снизить с 0,06 до 0,01 %, а в рельсовой бессемеровской стали с 0,05—0,09 до 0,01—0,03 %. Однако как показала практика, обработка известково-глиноземистым шлаком углеродистого металла приводит, вследствие протекания реакции $(\text{FeO}) + [\text{C}] = \text{CO}_g + \text{Fe}_j$, к бурному вскипанию и выбросам. Кроме того, обработка железистым шлаком затрудняла проведение операции раскисления металла. Начиная с 1959 г. в ЦНИИЧМ и на ряде отечественных заводов проведены широкие исследования метода обработки стали известково-глиноземистым шлаком. В соответствии с разработанной технологией шлак с высоким содержанием CaO и добавками Al_2O_3 (для снижения температуры их плавления и обеспечения необходимой жидкотекучести) расплавляют в специальной электропечи и заливают в сталеразливочный ковш при выпуске стали из сталеплавильной печи или из конвертера. При сливе металла на находящийся в ковше синтетический шлак обе взаимодействующие фазы (сталь и шлак) интенсивно перемешиваются, шлак эмульгирует в металле и в какой-то степени эмульгирует металл в шлаке с последующим разделением фаз. Интенсивность и глубина протекания процесса определяются высотой падения струи металла и шлака, физическими характеристиками и составом шлака и др. Задача заключается в том, чтобы обеспечить в процессе обработки максимальную межфазную поверхность. Наибольшее влияние при этом имеет высота падения струи металла, а также вязкость шлака. Содержащаяся в металле сера взаимодействует с CaO шлака и переходит в шлак. Поскольку синтетический шлак содержит обычно ничтожно малые количества таких оксидов, как FeO и MnO , то обработка шлаком сопровождается снижением окисленности металла; в шлак переходит также некоторое количество таких оксидных включений, которые хорошо смачиваются синтетическим шлаком или взаимодействуют с ним.

Разновидностью метода обработки стали жидкими синтетическими шлаками является так называемый *метод смешения*, когда в сталеразливочном ковше одновременно смешиваются сталь, синтетический шлак и жидкая лигатура (расплавленные ферросплавы). Использование этой технологии позволяет, например, смешивать металл из 100-т мартеновской плавки и лигатуру, полученную в 20-т дуговой электропечи и получать 120 т высококачественной стали электропечного сортамента. Иногда плавку лигатуры совмещают с расплавлением синтетического шлака, т. е. в одной электропечи плавят и лигатуру и необходимое количество синтетического шлака; полученные таким образом лигатуру и шлак сливают в ковш, в который затем выпускают плавку из мартеновской печи или конвертера. Такой способ называют *совмещенным* (рис. 10.26).

Метод смешения был разработан и внедрен в 1970—1975 гг. на Ижевском металлургическом и других заводах. Такие способы, как метод смешения или совмещенный позволяют, в необходимых случаях, обеспечить производство в мартеновском или конвертерном цехе высококачественной стали с использованием относительно простого оборудования. При этом очень важной является также возможность обеспечения стандартных показателей качества от плавки к плавке при обработке металла синтетическим шлаком стандартного состава. Расход синтетического шлака

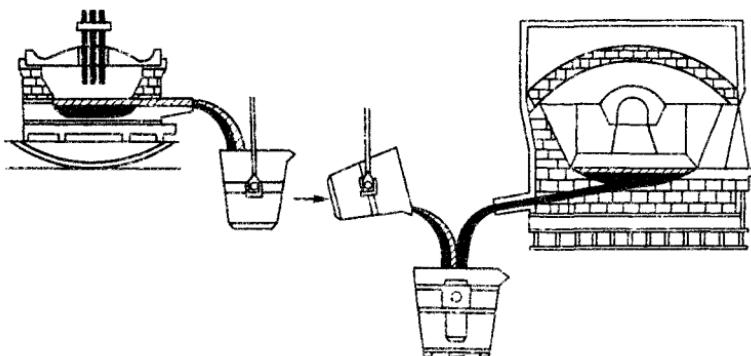


Рис. 10.26. Схема совмещенного способа раскисления, легирования и рафинирования стали

относительно невелик: 3—5 % от массы металла. При относительно малом количестве шлака легче обеспечить стандартность его состава и свойств.

На основе разработок ЦНИИЧМ метод рафинирования металла синтетическим шлаком * получил в СССР широкое распространение. В процессе отработки технологий разработан ряд составов синтетических шлаков в основном на основе извести и глинозема, обладающих достаточной жидкоподвижностью при температурах жидкой стали; созданы шлакоплавильные печи непрерывного действия.

Основным требованием, предъявляемым к синтетическим извеcтково-глиноземистым шлакам, является минимальная окисленность (это обеспечивает хорошие условия для раскисления стали и ее десульфурации) и максимальная активность CaO (это обеспечивает хорошие условия для десульфурации стали). В связи с этим в синтетических известково-глиноземистых шлаках не должно содержаться оксидов железа, а содержание кремнезема должно быть минимальным. Содержание фосфора в таких шлаках исключается, так как при обработке он перейдет в металл. В тех случаях, когда в шихте, из которой плавят шлак, содержится некоторое количество кремнезема, в состав шлака вводят магнезию,

* Авторы метода Боннов С. Г., Шалимов А. Г., Косей Л. Ф., Калинников Е. С. и др. в 1966 г. были удостоены Ленинской премии.

образующую силикаты магния и уменьшающую, таким образом, вредное воздействие кремнезема, снижающего активность CaO. Обычный состав синтетического шлака, используемого на заводах СССР, следующий: 50—55 % CaO; 37—43 % Al₂O₃; до 7 % SiO₂ (в некоторых случаях до 10—15 % SiO₂); до 7 % MgO. Температура плавления шлака в зависимости от состава изменяется от ~1400 °C (в шлаке 50—55 % CaO, 38—43 % Al₂O₃ и ≤4,0 % SiO₂) до ~1300 °C (в шлаке до 6—7 % SiO₂ и 6—7 % MgO). Расход шлака 3,0—5,0 % от массы металла. При обработке металла синтетическим шлаком такого состава (высокая основность и низкая окисленность) протекают следующие процессы:

1. Десульфурация. Обычно после обработки шлаком содержание серы в металле снижается до 0,002—0,010 %.

2. Раскисление. В соответствии с законом распределения $L_O = a_{(FeO)}/a_{[O]}$ и $a_{[O]} = a_{(FeO)}/L_O$. Поскольку в синтетическом шлаке значение $a_{(FeO)}$ ничтожно мало, окисленность металла снижается (в полтора—два раза).

3. Удаления неметаллических включений. В тех случаях, когда межфазное натяжение на границе капля синтетического шлака — неметаллическое включение $\sigma_{c, ш-вкл}$ меньше, чем межфазное натяжение на границе металла — неметаллическое включение $\sigma_{m-вкл}$, т. е. при $\sigma_{c, ш-вкл} < \sigma_{m-вкл}$, капли синтетического шлака будут рафинировать металл от включений (капли шлака, всплывая, уносят неметаллические включения). Соотношение между величинами $\sigma_{c, ш-вкл}$ и $\sigma_{m-вкл}$ зависит от состава включений. Практика показала, что общее содержание неметаллических включений после обработки синтетическим шлаком уменьшается примерно в два раза.

Достоинством метода обработки стали синтетическими шлаками, является его небольшая продолжительность. Вся операция полностью осуществляется за время выпуска (слива) металла из агрегата в ковш, т. е. за несколько минут: производительность агрегатов при этом не только не уменьшается, но даже возрастает, так как такие технологические операции, как десульфурация и раскисление, переносят в ковш. При проведении операции обработки металла шлаком приходится учитывать ряд моментов: 1) нежелательность попадания в ковш, в котором производится обработка, вместе с металлом также и шлака из печи или из конвертера; 2) необходимость введения в ковш помимо синтетического шлака также и раскислителей (а при выплавке легированных сталей также и легирующих материалов); 3) изменение в процессе обработки состава шлака. Особенно трудной задачей для практического осуществления является задача отсечки шлака при выпуске металла. В процессе обработки синтетическим шлаком несколько уменьшается окисленность металла, однако не настолько, чтобы полностью отказаться от применения раскислителей, поэтому кроме шлака в ковш вводят необходимое количество раскислителей. Метод обработки металла синтетическим шлаком обе-

спечивает стандартные результаты десульфурации до известных пределов (обычно до 0,005—0,007 %), поэтому применение его особенно эффективно в случае обработки металла с высоким содержанием серы. В тех случаях, когда необходимо устойчиво получать более низкие концентрации серы, используют другие способы.

В СССР на металлургическом заводе «Днепропресссталь» разработан метод обработки стали, который его авторы назвали вакуумированием с обработкой в столбе шлака (ВСШ).

Метод ВСШ (рис. 10.27) сочетает преимущества вакуумирования и обработки синтетическим шлаком, причем эффективность шлакового рафинирования при этом повышается. Предусматривается вакуумирование струи металла в небольшой по объему

вакуумной камере и последующее рафинирование капель металла при их прохождении через столб жидкого шлака барометрической высоты. Металл из печи 1 выпускают во вспомогательный ковш 2, который герметично устанавливают над вакуумной камерой 4, соединенной со шлаковым рукавом 5. Шлак 9 выпускают из шлакоплавильного агрегата 7 в приемный ковш 8, который затем устанавливают в положение, показанное на рис. 10.27. Снижая давление в вакуумной камере, формируют барометрический столб шлака 6. Затем металл 3 выпускают из верхнего ковша. Переходя через установку, металл рафинируется и накапливается в приемном ковше. Специальная следящая система опускает приемный ковш по мере его заполнения металлом, сохраняя нижний конец шлакового рукава 5 погруженным в шлак на заданную глубину.

Как показали исследования, в реакционной зоне установки ВСШ создаются благоприятные кинетические условия для протекания реакций рафинирования металла: чрезвычайно развитая контактная поверхность, интенсивное перемешивание взаимодействующих фаз, значительная продолжительность взаимодействия металла со шлаком. За 15—20 мин обработки плавки осуществляются дегазация металла, его раскисление в вакууме, десульфурация и удаление неметаллических включений. Поскольку при использовании метода ВСШ, в отличие от метода обработки синтетическим шлаком в ковше, диспергируется металлическая фаза, а не шлаковая, то возможность запутывания в металле мелких шлаковых частиц в значительной степени исключается. При оптимальных условиях метод ВСШ позволяет стабильно получать металл, содержащий не более 0,005 % S; 0,002 % O₂ и 0,0003 % H₂ и незначительно загрязненный неметаллическими включениями. В тех случаях, когда по условиям производства (например, цех

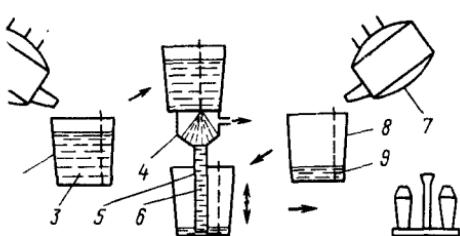


Рис. 10.27. Схема способа вакуумирования с обработкой в столбе шлака (ВСШ)

коплавильного агрегата 7 в приемный ковш 8, который затем устанавливают в положение, показанное на рис. 10.27. Снижая давление в вакуумной камере, формируют барометрический столб шлака 6. Затем металл 3 выпускают из верхнего ковша. Переходя через установку, металл рафинируется и накапливается в приемном ковше. Специальная следящая система опускает приемный ковш по мере его заполнения металлом, сохраняя нижний конец шлакового рукава 5 погруженным в шлак на заданную глубину. Как показали исследования, в реакционной зоне установки ВСШ создаются благоприятные кинетические условия для протекания реакций рафинирования металла: чрезвычайно развитая контактная поверхность, интенсивное перемешивание взаимодействующих фаз, значительная продолжительность взаимодействия металла со шлаком. За 15—20 мин обработки плавки осуществляются дегазация металла, его раскисление в вакууме, десульфурация и удаление неметаллических включений. Поскольку при использовании метода ВСШ, в отличие от метода обработки синтетическим шлаком в ковше, диспергируется металлическая фаза, а не шлаковая, то возможность запутывания в металле мелких шлаковых частиц в значительной степени исключается. При оптимальных условиях метод ВСШ позволяет стабильно получать металл, содержащий не более 0,005 % S; 0,002 % O₂ и 0,0003 % H₂ и незначительно загрязненный неметаллическими включениями. В тех случаях, когда по условиям производства (например, цех

старой постройки с отсутствием свободных площадей) нет возможности разместить оборудование для расплавления синтетического шлака, используют метод обработки металла на выпуске твердыми синтетическими шлаками. Обычно в состав таких смесей вводят CaO и CaF_2 . Расход таких смесей колеблется в пределах 3—10 кг/т. И в этом случае наилучшие результаты по десульфурации и содержанию неметаллических включений получены при одновременном воздействии на металл и десульфурирующей синтетической смеси и раскислителей. Чаще других используют два технологических приема: 1) подачу на струю металла порошка, состоящего из извести, плавикового шпата и алюминия; 2) присадку десульфурирующей смеси, состоящей из извести и плавикового шпата, на дно ковша перед выпуском металла; при этом одновременно на дно ковша присаживают все требуемое для раскисления количество ферросилиция. Температура металла при использовании для десульфурации синтетических смесей в твердом виде должна быть выше обычной на 10—15 °С.

§ 6. Введение реагентов в глубь металла

Продувка металла порошкообразными материалами. Продувка металла порошкообразными материалами (или вдувание в металл порошкообразных материалов) проводится для обеспечения максимального контакта вдуваемых твердых реагентов с металлом, максимальной скорости взаимодействия реагентов с металлом и высокой степени использования вдуваемых реагентов. Достоинством этого метода является также то, что реагент в металл вдувается струей газа-носителя, который оказывает определенное воздействие на металл. Газом-носителем может быть: 1) окислитель (например, кислород или воздух); 2) восстановитель (например, природный газ); 3) нейтральный газ (азот, аргон). В качестве вдуваемых реагентов используют шлаковые смеси, а также металлы или сплавы металлов. Метод вдувания порошков используют для ряда целей.

1. *Дефосфорация металла.* При использовании шлаковых смесей для удаления фосфора в металл обычно вдувается в струе кислорода смесь, состоящая из извести, железной руды и плавикового шпата.

2. *Десульфурация.* Для удаления серы в металл вводят (в струе аргона или азота) флюсы на основе извести и плавикового шпата; смеси, содержащие кроме шлакообразующих также кальций или магний; реагенты, которые вследствие высоких энергий взаимодействия и соответствующего пироэффекта обычными способами вводить в металл нельзя (кальций, магний).

3. *Раскисление и легирование*, в том числе для введения металлов, которые вследствие вредного действия на здоровье обычными методами вводить опасно (свинец, селен, теллур).

4. Ускорение шлакообразования, например, в конвертерных цехах вдувание порошкообразной извести используют при переплаве высокофосфористых чугунов (см. с. 257).

5. Науглероживание. Вдувание в металл порошкообразных карбонизаторов (графита, кокса и т. п.) позволяет в различных случаях практики решать разные задачи, в частности: корректировать содержание углерода в металле; при недостатке или отсутствии чугуна повышать в металле содержание углерода до пределов, необходимых для нормального ведения процесса; раскислять металл (вдувание в окисленный металл порошка углерода вызывает бурное развитие реакции обезуглероживания, содержание кислорода при этом уменьшается, а выделяющиеся пузыри CO промывают ванну от газов и неметаллических включений). Порошок графита или кокса можно вводить в металл непосредственно в печи, а также в ковш или на струю металла, выпускаемого из печи в ковш.

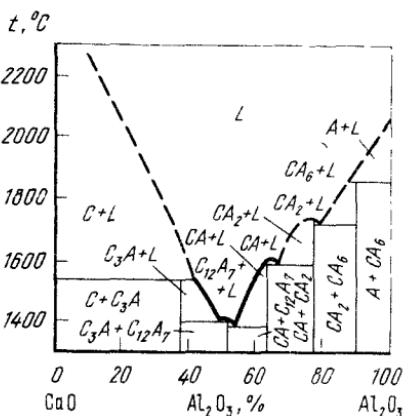


Рис. 10.28. Диаграмма состояния CaO—Al₂O₃ (C—CaO, A—Al₂O₃, L — жидкость)

Вдувание кальций- и магнийсодержащих материалов. Кальций обладает высоким химическим сродством к кислороду, поэтому введение его в металл обеспечивает высокую степень раскисления металла; кроме того кальций обладает высоким химическим сродством к сере, поэтому введение его в металл обеспечивает высокую степень десульфурации металла. Одним из наиболее распространенных раскислителей является алюминий, при использовании которого в металле образуются тугоплавкие включения глинозема, ухудшающие чистоту металла, механические свойства изделий из него, а также затрудняющие разливку вследствие зарастания разливочных стаканов. Оксид CaO, образующийся при введении кальция, взаимодействуя с частицами Al₂O₃, обеспечивает возникновение менее тугоплавких неметаллических включений (рис. 10.28). Те из них, которые остаются в металле, имеют очень малые размеры и сферическую форму, они не деформируются в процессе обработки давлением, не вытягиваются в цепочки остроугольных кластеров, что характерно для включений глинозема и в малой степени ухудшают свойства металла. Раскисленная алюминием сталь после введения кальция практически не содержит пластичных силикатов. Кальций уменьшает также вредное влия-

ние оставшейся в металле серы, так как механические свойства сульфида кальция CaS существенно выше свойств сульфида марганца MnS , в результате сульфиды также приобретают более округлую форму при значительно меньшей длине (вдоль направления пластической деформации). Кальций оказывает положительное влияние как реагент, существенным образом влияющий на скорость удаления включений, поскольку присутствие кальция способствует переводу включений глинозема в жидкые алюминаты кальция, что, в свою очередь, способствует ускорению удаления включений из металла. Сталь, подвергнутая обработке кальцием, характеризуется существенно более высокой обрабатываемостью, что способствует повышению производительности металлообрабатывающих станков благодаря возможности работы на повышенных скоростях резания. Стали, обработанные кальцием, имеют лучшие показатели анизотропии свойств, при использовании введения в сталь кальция значительно улучшаются показатели механических свойств и снижается сегрегация в крупных слитках для поковок и др.

Растворимость кальция в металле невелика. В чистом железе растворимость кальция

составляет $\sim 0,032\%$. Такие обычно встречающиеся в стали примеси, как углерод, кремний, алюминий, никель, повышают растворимость кальция. Наибольшее влияние оказывает углерод: 1 % углерода повышает растворимость кальция почти вдвое. Процесс введения кальция в сталь характеризуется рядом особенностей: пироэффектом, малой степенью усвоения и, соответственно, повышенной стоимостью обработки и т. д. Учитывая это, распространение получили два приема работы: 1) добавка кальция в составе различных сплавов, смесей, соединений («разубоживание» материала); 2) введение кальция (в виде этих смесей и соединений) не на поверхность, а вглубь металла («инъекция» или «инжекция»). Само появление терминов «инъекционная» (или «инжекционная») металлургия связано с разработкой способов ведения вглубь металла именно кальция. Осуществлялось введение кальция прежде всего методом его вдувания в порошкообразном состоянии. Термин «инъекционная» или «инжекционная» металлургия введен шведскими металлургами, разработавшими одну из разновидностей способа с использования фурм \perp -образного вида (рис. 10.29), обозначается буквами Ij или I (Injection).

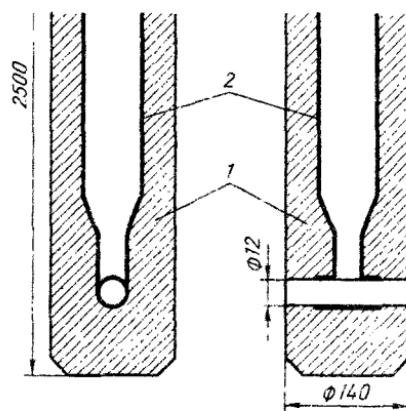


Рис. 10.29. Фурма для вдувания кальцийсодержащих материалов в металл: 1 — высокоглиноземистый огнеупор; 2 — стальная трубка

В настоящее время для введения в глубь металла широко используют в порошкообразном виде различные шлаковые смеси, а также магний, барий, РЗМ; способы ввода реагентов в глубь металла разнообразны, поэтому под терминами «вдувание порошков», «инжекционная металлургия» понимают большое число самых разнообразных технологий. Например, в СССР этим способом

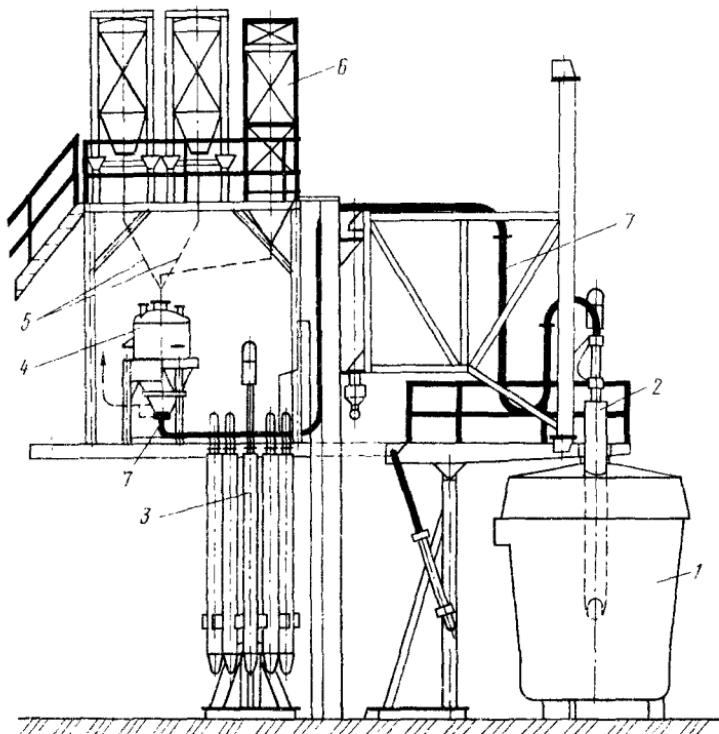


Рис. 10.30. Современная установка для вдувания в металл кальцийсодержащих материалов:
1 — ковш, накрытый крышкой; 2 — форсунка; 3 — карусельная установка с запасными форсунками; 4 — питатель; 5 — бункер; 6 — пылеулавливающая установка; 7 — устройства для подачи газо-порошковой смеси от питателя к форсунке

бом обрабатывают на НЛМК конвертерную сталь, предназначенную для изготовления газонпроводных труб, эксплуатируемых в тяжелых условиях Севера. Метод широко распространен за рубежом (под разными названиями); например, в ФРГ данный способ известен как TN-процесс *. В США, Канаде и некоторых других странах этот метод получил название САВ-процесса **. Метод используют, в частности, при производстве стали, применяемой для изготовления листа для сварных тяжелонагруженных конструкций. Жидкую сталь выпускают в ковш, закрываемый затем

* По названию предприятия «Thyssen Niederrhein AG» (ФРГ).

** От слов Calcium—Argon—Blowing (кальций—argon—продувка).

крышкой, через которую вводят форму для вдувания кальция (или, иногда, магния) в струе аргона (рис. 10.30). Кальций испаряется и, поднимаясь вместе с пузырями аргона, связывает серу в сульфид CaS , который ассилируется шлаком. Большое значение при этом имеет состав футеровки ковша (рис. 10.31). Введение ЦЗМ в расплав в ковше с основной футеровкой ведет к получению в стали очень низкой активности кислорода и создает благоприятные условия для удаления серы до значений $\sim 0,002\%$; содержание кислорода составляет $0,0006$ — $0,0008\%$. Применение данного метода позволяет полностью перенести процесс рафинирования в ковш.

Метод вдувания в металл в ковше порошков может использоваться также для получения стали с регламентированным содержанием азота, а также для легирования кремнием, никелем, молибденом, вольфрамом, свинцом и др. Для получения низкосернистой азотсодержащей стали могут использоваться смеси, содержащие цианамид кальция CaCN_2 . В этом случае несущим газом является азот. При вдувании смеси кроме насыщения металла азотом одновременно протекают процессы науглероживания, раскисления и десульфурации. Условия перехода азота в металл из несущего газа улучшаются при снижении в стали содержания кислорода и серы; и кислород и сера являются поверхностно-активными элементами и препятствуют переходу азота в металл. В случае вдувания в ковш в струе азота порошка CaO с 10% Mg по мере удаления из металла серы и кислорода содержание азота возрастает (рис. 10.32) и особенно заметно на заключительной стадии продувки, когда содержание серы снижается до $0,02\%$, а кислорода $\leq 0,005\%$. Состав попадающего из печи в ковш шлака в значительной степени влияет на протекание реакции десульфурации в ковше (рис. 10.33) и низкие концентрации серы (рис. 10.34). По полученным на практике данным при продувке металла в ковше порошками снижение температуры металла составляет 2 — $3^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Организация подачи порошков. Обычно порошкообразные реагенты вводят в металл через форму сверху. Вместе с тем существуют и разновидности метода введения порошков: 1) через стакан-отверстие в шиберном затворе; 2) в подводящий патрубок (или в камеру над подводящим патрубком) установки порционного вакуумирования. В этом случае дегазация металла вследствие вакуумирования осуществляется одновременно с десульфурацией под воздействием вдуваемых реагентов (например, смеси $\text{Ca} + \text{CaF}_2$). Этот метод оказывается наиболее эффективным в слу-

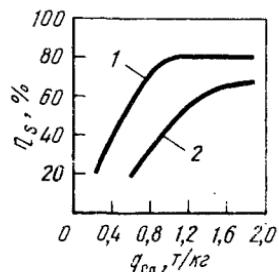


Рис. 10.31. Зависимость степени десульфурации η_{Ca} от количества кальция q_{Ca} , вдуваемого в металл, при использовании ковшей, футерованных доломитом (1) и шамотом (2)

чае обработки конвертерного или марганцовистого металла с более высокими концентрациями серы *.

Роль футеровки ковша и шлака в ковше. При вдувании порошкообразных материалов в ковш десульфурация происходит как на

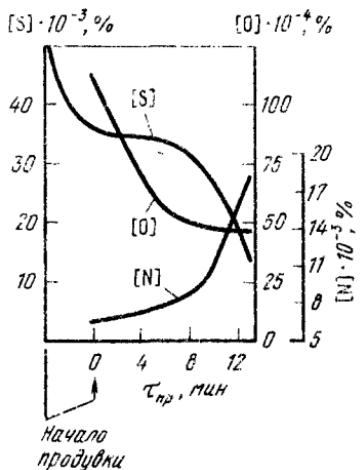


Рис. 10.32. Изменение содержания серы, кислорода и азота в металле во время продувки металла в ковше смесью $\text{CaO} + 10\% \text{Mg}$ в струе азота (τ — продолжительность продувки)

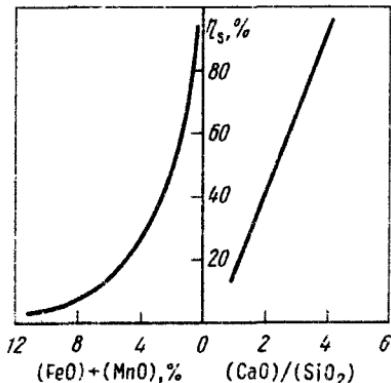


Рис. 10.33. Влияние состава шлака в ковше после продувки порошками на степень десульфурации η_S

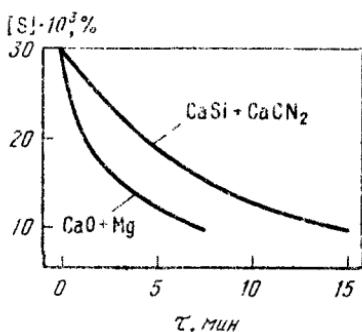


Рис. 10.34. Снижение содержания серы в металле в ковше при использовании для продувки смесей различного состава (τ — продолжительность вдувания порошка)

границе металла со шлаком, так и на поверхности всплывающих частиц вдуваемого материала. Рис. 10.31 показывает роль футеровки в процессе обработки такими сильными реагентами, как кальций. При взаимодействии растворенного в металле кальция (или магния) с входящими в состав шамотной футеровки оксидами (Al_2O_3 и, особенно, SiO_2) протекают реакции типа SiO_2 (фут.) + 2 [Ca] = 2 (CaO) + + [Si]. При воздействии на металл такими сильными реагентами, как ЦЗМ или РЗМ, кислая или полукислая футеровка ковша может играть роль окислительной фазы и остается в металле, загрязняя его. Кроме того, составляющие кислой футеровки ковша частично переходят в шлак, снижая его основность. На рис. 10.35 показана обобщенная схема изменения

* За рубежом метод часто обозначают VI (Vacuum—Injection).

содержаний кислорода и серы в процессе обработки кальцием в ковшах с различной футеровкой. Практика показала, что во всех случаях окисленность металла существенно влияет на процесс его десульфурации. Особо низкое содержание серы ($<0,005\%$) может быть получено лишь в том случае, когда активность кислорода в металле снижена до 0,001.

Применяемые материалы и их расход. Наряду с такими кальцийсодержащими соединениями, как силикокальций и карбид

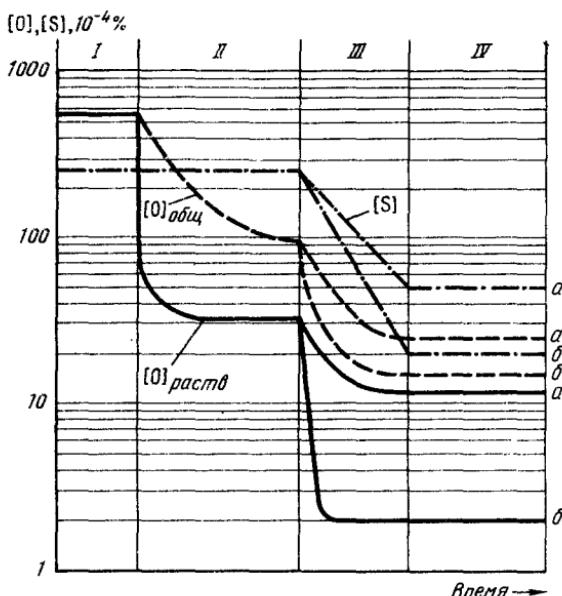


Рис. 10.35. Изменение содержания кислорода и серы в стали в процессе ее обработки в ковше продувкой кальцием:

I — выпуск и раскисление алюминием; II — транспортирование ковша к месту обработки; III — обработка кальцием; IV — разливка; а — кислая футеровка ковша; б — основная футеровка ковша; $[O]_{общ}$ — общее содержание кислорода в стали; $[O]_{раств}$ — содержание растворенного кислорода

кальция, для продувки порошками применяют и другие материалы и смеси, в частности, магний в смеси с известью или плавиковым шпатом, смесь извести с плавиковым шпатом, а также синтетические жидкие или твердые шлаковые смеси на основе извести, глинозема и плавикового шпата. В зависимости от состава стали и применяемого метода обработки расход смесей колеблется в пределах от 1 до 5 кг/т стали.

Высокая степень чистоты стали достигается в том случае, если после выпуска происходит дальнейшее снижение концентрации кислорода. Поскольку при плавке стали с невысоким ($<0,15\%$ С) содержанием углерода металл заметно более окислен, более чистой оказывается сталь, обработанная магнием или магнийсодержа-

щими сплавами (это связывается с более благоприятными условиями удаления глобулярных включений, содержащих магний). При вдувании CaC_2 и CaSi эффект раскисления и степень чистоты стали примерно одинаковы.

Приходится, однако, учитывать, что при использовании силикокальция в сталь неизбежно попадает кремний, при использовании карбida кальция — углерод. В связи с этим CaC_2 предпочтительнее использовать для обработки стали, содержащей $>0,2\%$ С.

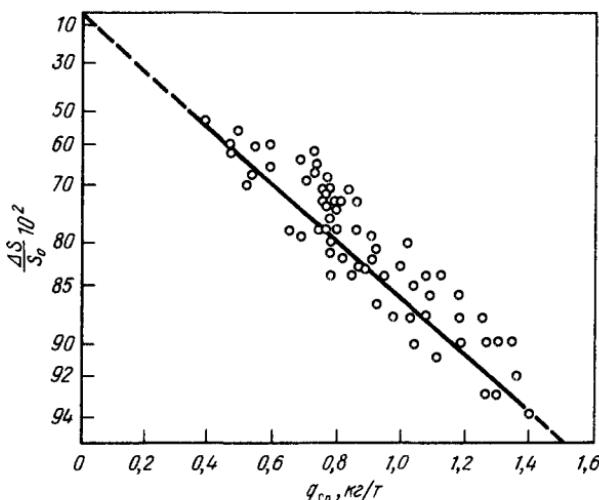


Рис. 10.36. Влияние расхода кальция q_{Ca} при TN-процессе на степень десульфурации $\Delta S/S_0$ (иначальное содержание серы в стали 0,030 %, вместимость ковша 120 т, температура металла 1580 °С, продолжительность продувки 8—12 мин, глубина погружения фурмы 2,7 м)

Для обработки низкоуглеродистых сталей обычно используют более дорогостоящий силикокальций. В случаях, когда производят стали со строго контролируемым содержанием и углерода и кремния (например, для нужд авиации и космонавтики), используют еще более дорогостоящий чистый кальций, например, в виде плакированной кальцием проволоки. Расход магния ограничивается высокой турбулентностью движения металла при введении магния в ковш; использование смеси $\text{Mg} + \text{Ca}$ позволяет увеличить общий расход вдуваемых материалов и обеспечить получение металла высокой чистоты. По данным исследований для достижения почти полной изотропности стали требуется достижение концентрации серы $<0,004\%$, для получения сульфидов абсолютно глобулярной формы и размером 1 балл требуется содержание серы в стали $<0,003\%$. Многочисленные исследования показали, что повышение степени десульфурации наблюдается обычно до расхода кальция 1,5 кг/т. Дальнейшее повышение расхода кальция не сопровождается пропорциональным ростом степени десульфурации, она определяется другими факторами. На рис. 10.36 представлены результаты исследования, проведенного

на 120-т марганцовских печах. Из данных рис. 10.36 видно, что при расходе кальция 1,5 кг/т стали обеспечивается высокая степень десульфурации. Особый контроль расхода кальция необходим при непрерывной разливке стали, раскисленной алюминием.

При отношении Ca/Al в пределах 0,07—0,10 преобладают включения $\text{CaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$, которые при температурах сталеварения находятся в твердом виде и осаждаются на стенах разливочного стакана. Когда отношение Ca/Al достигает значений $>0,10$, то преобладающим типом включений являются жидкие включения $\text{CaO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3$, что способствует хорошей разливаемости. Для обычных содержаний алюминия 0,015—0,040 % хорошая разливаемость может быть получена при 0,002—0,006 % Ca. При разработке технологии в конкретных условиях производства необходимо учитывать также ряд дополнительных факторов: 1) вторичное окисление металла, обработанного в ковше, существенно снижает эффективность обработки и заметно уменьшает стабильность достигаемых показателей качества; 2) получение в процессе обработки очень чистого металла, снижение содержания в металле таких поверхностно-активных примесей, как кислород и сера, приводит при контакте с воздухом (в процессе разливки) к заметному возрастанию содержания в металле азота. Таким образом, при выборе технологии продувки приходится учитывать состав обрабатываемой стали, ее окисленность, содержание алюминия, возможности защиты металла от контакта с воздухом и др. Определенное значение имеет также продолжительность продувки металла в ковше аргоном после окончания подачи вдуваемых смесей. Обычно момент максимального удаления из металла включений устанавливается экспериментально в каждом конкретном случае.

Введение смесей без вдувания. Во многих случаях достаточно удовлетворительных результатов десульфурации достигают не вдуванием порошков, а более простым методом введения порошкообразных смесей сверху на струю металла. Так, в конвертерном цехе металлургического комбината «Азовсталь» для снижения содержания серы во время выпуска применяют твердую шлакообразующую смесь извести и плавикового шпата. Смесь с транспортерной ленты подают в расходные бункера, расположенные над конвертерами, из которых она по системе точек и промежуточных бункеров поступает в сталеразливочный ковш.

Смеси на основе извести и плавикового шпата используют на многих металлургических заводах. Такой метод введения порошкообразных материалов по эффективности их использования уступает методу вдувания. Использование данного метода целесообразно лишь в случае, когда отсутствует оборудование для введения материалов непосредственно в глубь металлической ванны (или расплавления и использования в жидком виде).

Метод «выстреливания». Поскольку работы с высокоактивным порошкообразным кальцием требуют особой осторожности, то

менее опасно использование технологии, которая заключается в выстреливании в металл, находящийся в ковше, при помощи автоматического устройства «пуль», изготовленных из кальций-содержащих сплавов (рис. 10.37). Разработавшая этот способ японская фирма назвала его SCAT-процессом *¹. Таким способом обрабатывают стали, предназначенные, в частности, для получения труб большого диаметра, работающих в условиях низких температур, или морских буровых платформ. Полученная этим методом сталь обладает высокими механическими свойствами, а также однородностью, сохранением свойств в условиях низких

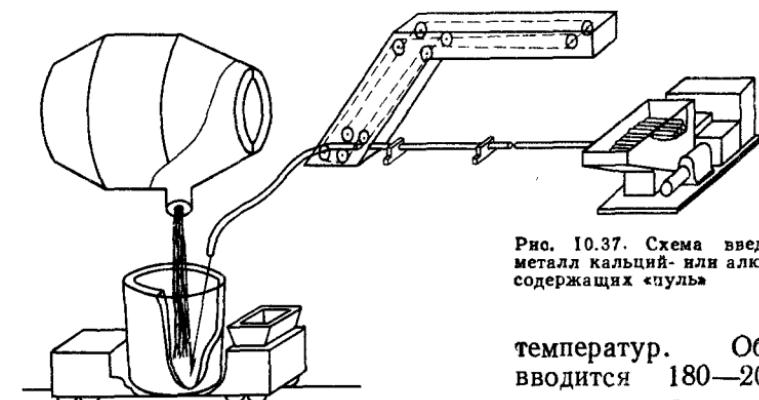


Рис. 10.37. Схема введения в металл кальций- или алюминий- содержащих «пуль»

температур. Обычно вводится 180—200 г чистого кальция на 1 т

стали. Технология SCAT-процесса включает следующие последовательные стадии: расплавление и легирование металла одновременно с вакуум-шлаковой обработкой и продувкой инертным газом, выстреливание «пуль» в ковш, перемешивание жидкой стали, разливка с изоляцией струи металла и продувкой стакана газом во избежание его затягивания. Обработка металла кальцием SCAT-методом позволяет уменьшить вредное влияние серы; при оптимальных расходах кальция анизотропия прокатанного металла (в листе) полностью исчезает и отношение ударной вязкости образцов, вырезанных по ширине листа, к ударной вязкости образцов по длине листа становится близким к 1. Даже у образцов, вырезанных по толщине листа, свойства заметно улучшаются. Улучшение свойств металла объясняется как изменением формы, расположения и состава неметаллических включений, так и существенным снижением сегрегации примесей. Высокие качества металла обеспечиваются не только способом раскисления, но всем комплексом обработки, включая продувку инертным газом, в необходимых случаях вакуумированием, тем, что разливка проводится с изоляцией струи металла и т. д.

Одновременно с рассмотренным разработан метод введения в металл алюминия выстреливанием, названный методом ABS*²

*¹ System of Calcium Adding Technique — способ введения кальция.

*² Al Bullet Shooting — выстреливание алюминиевыми пулями.

В случае раскисления алюминием металла в ковшах большой вместимости (200 т), когда требуется введение в ковш больших количеств алюминия, используют пневматический пулемет, стреляющий пулями длиной 450 мм, диаметром 31 мм и массой 0,8 кг. Скорострельность его составляет 800 пуль/мин. Вопрос о том, какой раскислитель (кальций или алюминий) вводить методом выстреливания, решают в каждом конкретном случае в зависимости от состава стали и требований, предъявляемых к ее качеству. Насколько широкое распространение получит метод выстреливания трудно предвидеть, так как он требует использования сравнительно сложного оборудования. Возможно, более перспективным окажется описанный ниже метод ввода в металл сильных раскислителей или раскисляющих смесей (в виде порошка), помещенных в стальную оболочку в виде проволоки.

Введение материалов в виде проволоки. Такие материалы, как порошкообразный кальций, являются дорогостоящими. Практика показала, что существенная экономия кальция достигается при введении порошка кальция в металл в виде проволоки, состоящей из оболочки (обычно — стальной), внутри которой находится спрессованный порошок. Промышленность ряда стран выпускает проволоку с порошками сплавов бария с бором, титаном, цирконием, теллуром, селеном и другими элементами. Оптимальным вариантом введения проволоки является вариант ввода ее через специальное отверстие в крышке, которой накрывают в этом случае сталеразливочный ковш. Однако получила распространение и более простая технология — введение проволоки в открытый ковш без крышки. Материалы можно вводить в металл одной проволокой или двумя одновременно. При этом в составе одной проволоки может быть порошок силикокальция, в составе другой — алюминий. В большинстве случаев введение кальцийсодержащей проволоки осуществляется в ковшах, оборудованных устройствами для продувки (и перемешивания) металла снизу через пористое днище (или пористые пробки) аргоном, чтобы обеспечить необходимые условия для удаления образующихся неметаллических включений. Проволоку получают путем непрерывного введения порошкообразного силикокальция в тонкостенную оболочку из низкоуглеродистой стали, которую затем прокатывают до диаметра 5—18 мм и сматывают (длина проволоки 1250—3300 м) на металлические или деревянные катушки. Материалом сердцевины проволоки кроме сплавов кальция могут служить сплавы бария, бора, титана, циркония, теллура, селена. Как показано многими исследователями применение обработки жидкой стали проволокой с сердечником из силикокальция позволило преобразовывать твердые скопления глинозема в низколлавкие круглые включения алюминатов кальция. Рекомендуемое соотношение Ca/Al при этом должно быть $\ll 0,13$. В отличие от добавок в ковш кускового и порошкообразного силикокальция, дающих низкое усвоение кальция и пониженнную жидкотекучесть стали, применение проволоки

позволяет повысить усвоение кальция и улучшить жидкотекучесть стали. Проволоку можно вводить не только в ковш, но и в кристаллизатор (при непрерывной разливке) или непосредственно

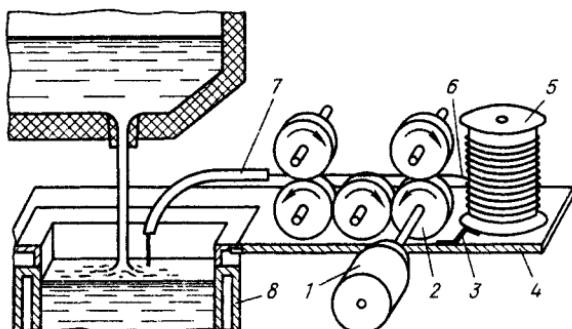


Рис. 10.38. Устройство для подачи в жидкую сталь алюминиевой проволоки

в изложницу. Удобство использования проволоки позволило широко применять этот метод в процессе непрерывной разливки, особенно для организаций равномерной подачи в металл алюминия.

В качестве примера на рис. 10.38 показано устройство для подачи алюминиевой проволоки в кристаллизатор, разработанное институтом ДонНИИЧМ совместно с Донецким металлургическим заводом. Устройство состоит из пневматического привода 1 с понижающим редуктором, состоящим из шестерен с роликами 2, подающими алюминиевую проволоку 3 с бухты 4. Пневматический привод с редуктором и бухта с проволокой смонтированы на общем основании 5. Разгон бухты предотвращается пластинчатой пружиной 6. Проволока через направляющий патрубок 7 поступает в кристаллизатор 8. Скорость подачи проволоки регулируют изменением давления воздуха, подводимого к пневмоприводу, в соответствии с предварительной его калибровкой.

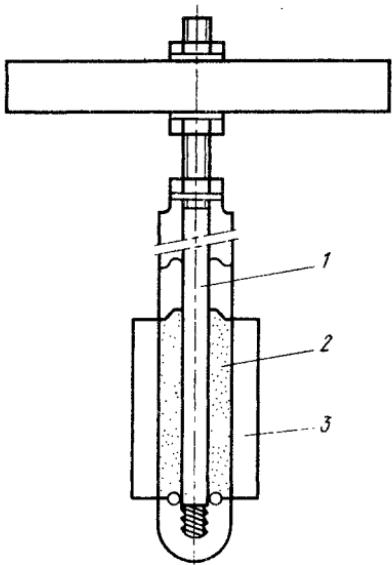


Рис. 10.39. Кальцийсодержащий блок для введения в ковш:
1 — штанга; 2 — огнеупорный материал;
3 — блок Ca—Fe

Использование утапливаемых блоков. Для снижения угара и повышения эффективности использования таких легкоплавких или легкоиспаряющихся элементов, как алюминий, кальций,

магний и др. некоторое распространение получил метод введения их в глубь металла (утапливание) в виде блоков (обычно при помощи крана, на футерованной штанге). Кальций, например, вводят в виде заключенного в тонкий стальной кожух блока цилиндрической формы, состоящего из железа и кальция. Блок крепят на защищенной футеровкой штанге (рис. 10.39). Соотношение содер-

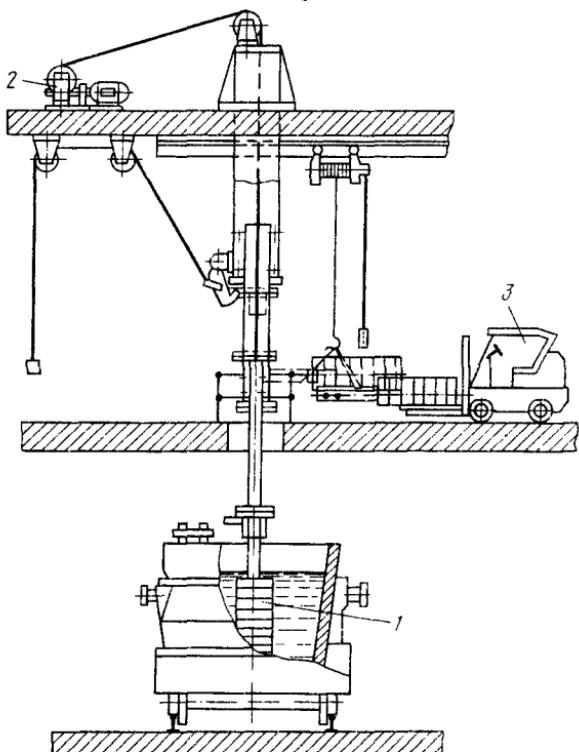


Рис. 10.40. Установка для ввода алюминиевых блоков (чукек) в сталеразливочный ковш, применяемая на заводе «Азовсталь»:
1 — штанга с алюминиевыми блоками; 2 — привод; 3 — погрузчик

жаний железа и кальция в блоке подбирают таким, чтобы обеспечить постепенное взаимодействие кальция, снижение его потерь, а также уменьшение дымо- и пламеобразования. Для введения блоков в металл не требуется сложного оборудования. Еще более простым (и более распространенным) является метод опускания в металл алюминиевых блоков (рис. 10.40).

Достаточно широкое распространение получил также метод обработки в ковше кипящей стали монолитным углеродом. При опускании в нераскисленный металл блока из углеродистого материала протекает реакция $C + O = CO_g$, вызывающая интенсивное кипение металла, его перемешивание и дегазацию, что сопровож-

дается снижением окисленности. Интенсивность процесса зависит от начального содержания кислорода в металле и глубины погружения блока. Экспериментально выбирают условия (глубину погружения, продолжительность), обеспечивающие снижение окисленности (и, соответственно, экономию алюминия) и стабилизацию условий закупоривания.

§ 7. Другие методы воздействия на металл

Металлурги разрабатывают все новые методы воздействия на металл, обеспечивающие ускорение процессов перемешивания, гомогенизации, дегазации, повышение поверхности контакта взаимодействующих фаз и др. Приведем несколько примеров работы, которую проводят в этом направлении советские металлурги.

1. В. Г. Иванов разработал и исследовал новый способ вакуумной обработки жидкой стали, заключающийся в следующем. В процессе перелива металла в ковш под вакуумом на струю воздействуют электродуговым разрядом путем наложения на участке свободного падения струи разности электрических потенциалов и пропускания вдоль продольной оси электрического тока. При возбуждении электродугового разряда происходит взрывообразное разрушение струи в зоне дуги в результате образования быструоскоряющихся потоков сильно нагретого расширяющегося газа (плазмы), способствующего диспергированию металла. Измельчение капель металла увеличивает их активную поверхность взаимодействия, а следовательно, обеспечивает ускоренное и глубокое рафинирование металла.

2. Сотрудники ПКБ электрогидравлики АН УССР разработали метод электрогидроимпульсной обработки, основанной на использовании комплекса физических явлений, возникающих при импульсном высоковольтном разряде в жидкости. При воздействии электрогидроимпульсных вибраторов на кристаллизующийся металл изменяется его структура, уменьшаются содержание газов и продолжительность затвердевания.

3. Сотрудники института ДонНИИЧМ под руководством В. И. Явойского и И. Л. Повха создали МГД-установку для дегазации жидкой стали на желобе мартеновской печи, состоящую из магнита постоянного тока, между полюсами которого размещен желоб мартеновской печи из немагнитной стали. Для подачи постоянного тока в жидкий металл в футеровку стенок желоба вмонтированы электроды из стальных пластин, соединяющиеся с жидким металлом через отверстие в футеровке желоба. При выпуске стали она заполняет отверстия в футеровке, что обеспечивает замыкание цепи между электродами. Одновременно на металл действует магнитный поток магнита. В результате взаимодействия электрического и магнитного полей возникает электромагнитная сила, направленная вверх, что обеспечивает снятие части (или полностью) гидростатического давления металла и его

дегазацию. В процессе выделения из металла пузырь газа должен преодолеть давления: атмосферное, столба металла и шлака и сил поверхностного натяжения. Снятие давления столба металла (гидростатического) способствует интенсификации зарождения (и роста) пузырей газа с критическим радиусом зародыша, значительно меньшим, чем при действии этого давления. Опробованы также такие методы воздействия на струи металла, как организация их пульсаций с мгновенными разрушениями струй и образованием в них разрывов, обработка жидкого металла ультразвуком и др.

§ 8. Методы отделения шлака от металла

Одним из важных элементов успешного проведения операций внеочной обработки является контроль и регулирование количества шлака, попадающего при выпуске в ковш.

Методы удаления шлака с поверхности металла в ковше (установка ковша на платформу, оборудованную устройствами для наклона, конструирование специальных гребков и т. п.) сложны (рис. 10.41). Большое распространение получили методы загущения шлака (например, введение порций холодного доломита) для

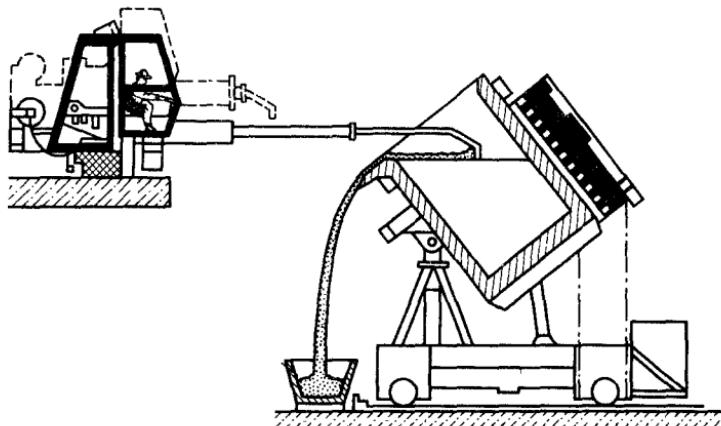


Рис. 10.41. Установка для скачивания шлака

затруднения его вытекания из агрегата. Однако такие методы не позволяют полностью отсечь конечный шлак при выпуске. Известен ряд решений организации отсечки шлака при выпуске из марганцовских печей. На металлургическом комбинате им. А. Серафимова создана специальная конструкция качающегося желоба, препятствующего попаданию кислого конечного шлака при выпуске металла из кислой марганцовской печи в ковш с основным синтетическим шлаком (рис. 10.42).

В конвертерных цехах распространение получили способы закупоривания сталевыпускного отверстия (лентки) с использованием различного рода пробок (рис. 10.43, 10.44). На ряде метал-

лургических заводов при выпуске металла из печи или конвертера используют более простой прием: ковш с металлом в момент появления шлака отводят от агрегата; этот метод, однако, не обеспечивает стабильности результатов и сопровождается потерями металла. Проблема отсечки конечного шлака остается одной из важных. Поиски оптимальных решений продолжаются в следующих направлениях.

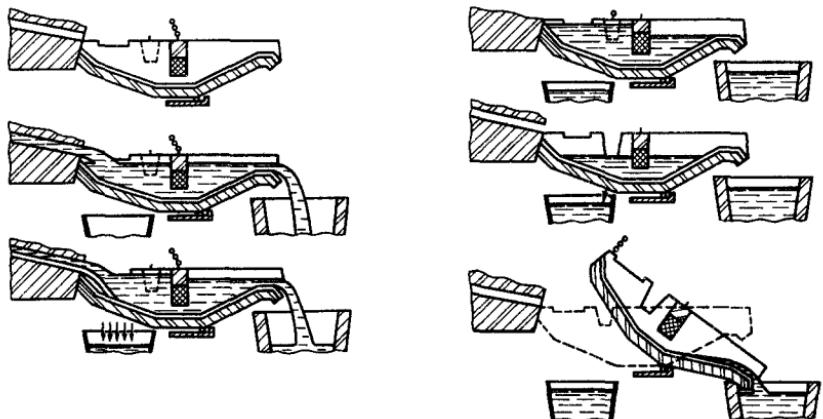


Рис. 10.42. Схема отделения металла от шлака при выпуске плавки из марленовской печи

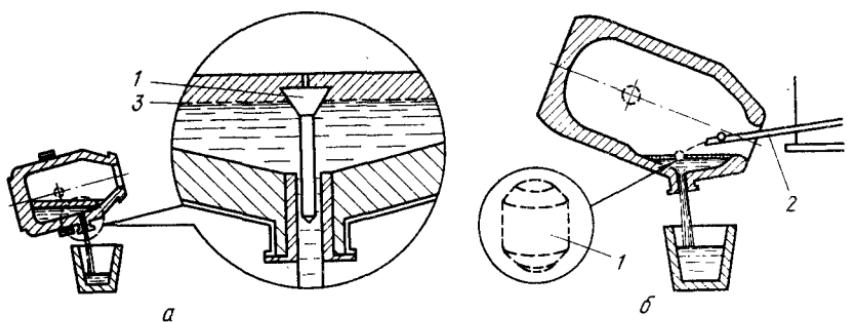


Рис. 10.43. Схемы отделения шлака от металла при выпуске плавки из конвертера;
а, б — варианты технологий; 1 — плавающая керамическая пробка; 2 — лоток для
ввода пробки в конвертер; 3 — граница шлак—металл

1. Введение в ковш сверху различных устройств для исключения контакта синтетического шлака с конечным шлаком и ограничения контакта металл — шлак (например, САВ-процесс).

2. Перелив металла из ковша в ковш. Этот метод обеспечивает практически полное отделение металла от шлака, но имеет существенный недостаток: потери тепла (даже для ковшей вместимостью ≥ 100 т температура металла снижается, в зависимости от температуры предварительного подогрева футеровки, на 25—

40 °C). Этот метод обычно используют при работе дуплекс-процессом основная — кислая мартеновские печи и переработке фосфористых чугунов.

3. Скачивание шлака после заполнения ковша металлом и шлаком. Ковш после выпуска плавки из конвертера поднимают краном, наклоняют на угол до 45° и начинают удалять шлак, продувая металл в ковше снизу аргоном. В течение 5 мин такой обработки удается удалить до 90 % шлака. Такая обработка практически исключает рефосфорацию. Недостатком метода является усложнение оборудования, которое должно обеспечить продувку аргоном при наклоне ковша, и необходимость увеличения высоты ковша.

4. Метод задержки шлака в специальной емкости *. Существо метода видно из схемы рис. 10.45. Промежуточную футерованную изнутри и снаружи емкость, имеющую в нижней части отверстие, устанавливают перед выпускным ковшом на сталеразливочном ковше таким образом, что в начале выпуска металла из конвертера попадает непосредственно в сталеразливочный ковш (см. рис. 10.45, б), а в конце выпуска, когда вместе с металлом начинает идти шлак, металл попадает в промежуточную емкость (см. рис. 10.45, в). Когда из сталевыпускного отверстия начинает вытекать один шлак, конвертер поворачивают в вертикальное положение, а в промежуточную емкость помещают шар, плотность которого такова, что он плавает на границе между шлаком и металлом (рис. 10.46). Промежуточную емкость поднимают краном, металл стекает в ковш, шар перекрывает отверстие в дне промежуточной емкости и шлак в сталеразливочный ковш почти не попадает. Рефосфорация при такой технологии составляет всего 0,002 % P, в то время как при обычном способе перекрытия шаром отверстия непосредственно в конвертере количество восстановленного фосфора достигает иногда 0,006 %.

5. Использование пневматической пробки для выпускного отверстия кислородного конвертера. Удержание шлака в конвертере осуществляется под действием давления газа, вдуваемого через пробку в выпускное отверстие. Корпус пробки изготовлен из чугуна, в центре пробки сопло-отверстие, через которое по сигналу подают сжатый воздух или азот. Размер пробки должен быть

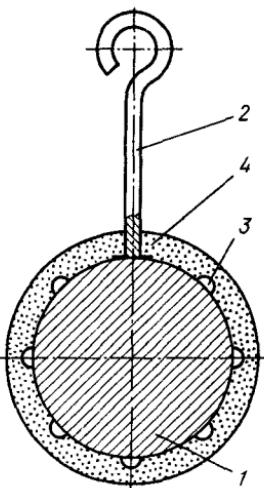


Рис. 10.44. Схема отсечного устройства Новолипецкого металлургического комбината:

1 — стальное литье; 2 — хвостовики; 3 — арматура; 4 — огнеупорная оболочка

* Slag cup pot — шлак через горшок — это название метода дано фирмой Японии, которая его использует.

таким, чтобы между ее внешней поверхностью и внутренними стенками выпускного отверстия оставался кольцеобразный зазор, через который мог выходить воздух, подаваемый для удержания шлака в конвертере. Сигналом к началу подачи сжатого воздуха (азота)

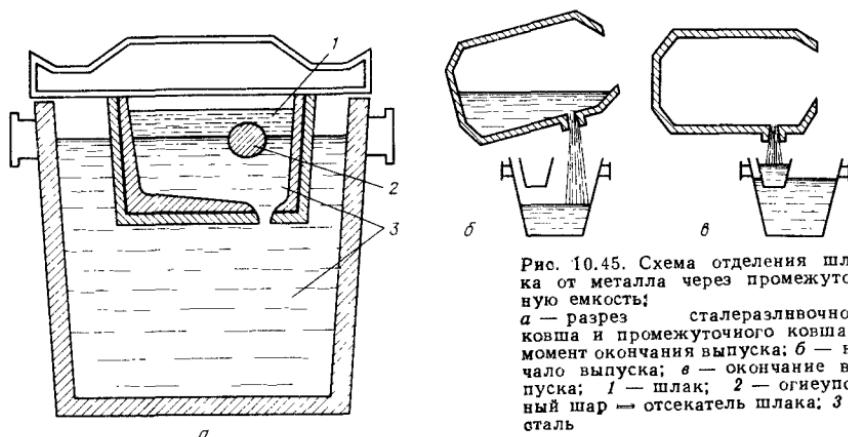


Рис. 10.45. Схема отделения шлака от металла через промежуточную емкость:

а — разрез сталеразливочного ковша и промежуточного ковша в момент окончания выпуска; *б* — начало выпуска; *в* — окончание выпуска; 1 — шлак; 2 — огнеупорный шар — отсекатель шлака; 3 — сталь

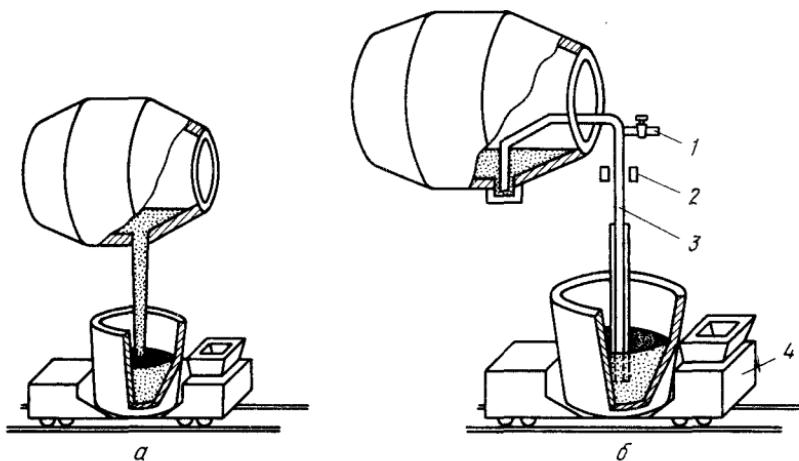


Рис. 10.46. Схема выпуска металла из конвертера:

а — обычная практика действующих цехов (струя металла контактирует с воздухом, нет надежной отсечки шлака); *б* — возможная схема выпуска металла в будущем; 1 — вакуумный сифон; 2 — устройство, контролирующее момент появления шлака; 3 — огнеупорная труба для пропуска металла; 4 — сталевозная тележка

и перемещения пробки является команда, поступающая от радиационного пирометра, регистрирующего по изменению уровня радиации окончание прохождения через выпускное отверстие металла и начала схода шлака. Наиболее надежным является метод отсечки шлака путем перелива металла из ковша в ковш через отверстие в дне ковша. По ряду организационных причин (в том числе из-за недостаточной высоты здания цеха) метод этот используют редко.

§ 9. Предотвращение вторичного окисления

Одной из распространенных причин брака стали является вторичное (повторное) окисление металла, являющееся следствием взаимодействия металла с кислородом воздуха при выпуске и разливке (при этом происходит также и взаимодействие металла с азотом воздуха), а также с конечным окислительным шлаком, огнеупорами и т. п. Развитие процессов вторичного окисления, которое при обычной, традиционной технологии может быть заметным (рис. 10.47), определяется следующими процессами взаимодействия:

1. Металла с окисленным печным шлаком после введения раскислителей в печь.

2. Струи металла с атмосферой при выпуске металла в сталеразливочный ковш.

3. Металла, выпущенного из конвертера или печи, с окисленным шлаком, попавшим вместе с металлом в ковш.

4. Струи металла с атмосферой при переливе металла из сталеразливочного ковша в промежуточное разливочное устройство (промежуточный ковш).

5. Поверхности металла в промежуточном ковше с атмосферой.

6. Струи металла с воздухом, захваченным (эжектированным) струей металла при разливке по изложницам или в кристаллизатор установки непрерывной разливки.

7. Поверхности металла в изложнице или кристаллизаторе с атмосферой.

8. Металла, раскисленного сильными раскислителями (кальцием, магнием, редкоземельными металлами) с оксидами футеровки ковша.

При контакте жидкого металла с атмосферой помимо окисления наблюдается также взаимодействие с атмосферной влагой и азотом воздуха. Оксилительный потенциал воздуха (21 % O₂) определяется значением $p_{O_2}^{возд} = 0,021$ МПа; потенциал атмосферы, равновесной с чистым расплавленным железом, $p_{O_2}^{ж} = 10^{-3}$ Па; потенциал атмосферы, равновесной с железом, раскисленным такими раскислителями, как кремний, алюминий и др., $p_{O_2}^{раск. ж} = 10^{-5} \div 10^{-7}$ Па. Огромное (почти десять порядков) различие окислительного потенциала воздуха и раскисленного металла определяет трудность защиты металла от вторичного окисления. Существует много методов предотвращения развития вторичного окисления, из которых чаще всего используют следующие:

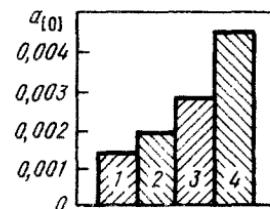


Рис. 10.47. Изменение активности кислорода в металле в процессе разливки без защиты поверхности металла:
1 — в сталеразливочном ковше; 2 — в промежуточном ковше; 3 — в кристаллизаторе; 4 — в слитке

1. Отсечку окислительного мартеновского или конвертерного шлака и наведение в ковше шлака, не содержащего оксидов железа.
2. Защиту струи металла из ковша инертным газом или организацию уплотнения между сталеразливочным и промежуточным ковшами.
3. Введение при помощи удлиненных стаканов струи металла вглубь (так называемая разливка под уровень).

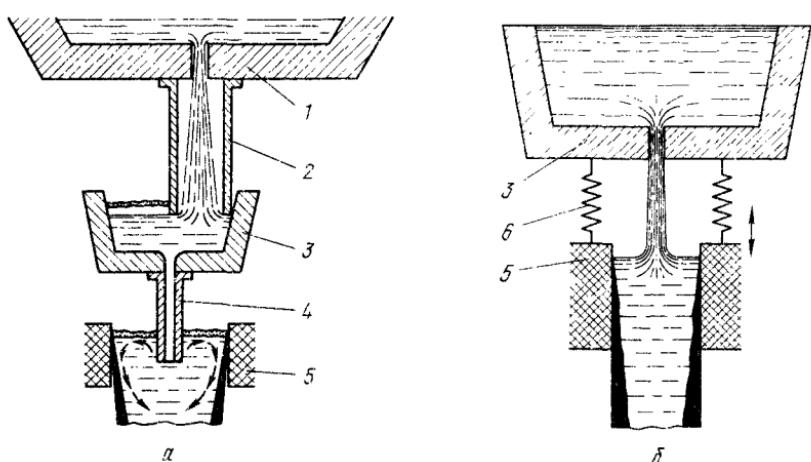


Рис. 10.48. Схемы (α, β) организации предохранения металла от воздействия атмосферы:
1 — разливочный ковш; 2 — защитная труба; 3 — промежуточный ковш; 4 — погружной разливочный стакан; 5 — кристаллизатор; 6 — защитное устройство, раздвигающееся при качании кристаллизатора

4. Использование для изготовления футеровки ковшей огнеупоров из материалов (например, MgO), слабо взаимодействующих даже с сильными раскислителями.

5. Наведение на поверхности металла в промежуточном ковше, в кристаллизаторе и в изложнице шлака, слой которого препятствует контакту металла с атмосферой. Шлак, наведенный в кристаллизаторе или изложнице, препятствует также интенсивному охлаждению верхних слоев металла и привариванию образующейся корочки к холодной поверхности изложницы или кристаллизатора (так называемым заворотом корочки). При разливке в изложницу сверху удобно использовать порошкообразные смеси (обычно — экзотермические), которые до начала разливки помещают на дно изложницы. При соприкосновении порошков с разливающимся металлом формируется жидкий шлак, изолирующий при дальнейшем подъеме уровня металла его от атмосферы и стенок изложницы.

При использовании методов внешней обработки многие последствия вторичного окисления исключаются. Однако роль таких участков технологической цепи, как ковш — изложница, ковш —

центровая, сталеразливочный ковш — промежуточный ковш, промежуточный ковш — кристаллизатор, становится более значительной, чем в случае работы по традиционной технологии, так как после внепечной обработки металл оказывается более чистым и, соответственно, отрицательный результат вторичного окисления более заметен. В предельном случае может оказаться, что все положительные результаты, достигнутые в процессе внепечной обработки, сведены к минимуму вследствие вторичного окисления, а также насыщения металла азотом воздуха, водородом влаги, содержащейся в воздухе, и т. д. В результате усиление внимания к вопросам предотвращения вторичного окисления металла при внепечной его обработке является обязательным.

Для предотвращения воздействия воздуха на струю металла используют различные методы. Схема распространенных методов показана на рис. 10.48. Развитие способов изоляции струи металла явилось импульсом для появления методов строго дозированного и контролируемого воздействия на струю. Так, на одном из металлургических заводов Японии вместо использования азотсодержащих ферросплавов внедрен более дешевый способ обработки струи азотом (рис. 10.49). С увеличением длины защитной трубы-стакана между разливочным и промежуточными ковшами до 1400 мм получено уменьшение разброса содержания азота (по сравнению с обычной технологией введения азота с ферросплавами) на $\frac{2}{3}$. Одновременно, на некоторых металлургических заводах Японии получил распространение такой прием, как загрузка на дно ковша перед выпуском плавки сухого льда, обильное испарение которого создает газовую завесу, предотвращающую переход в металл азота из атмосферы. Такой прием обеспечивает получение конвертерной стали с гарантированно низким содержанием азота. Примером организации одновременно и защиты струи от воздействия атмосферы и обработки вакуумом является описанный выше (см. с. 375) метод непрерывного вакуумирования струи, внедренный на НИМК.

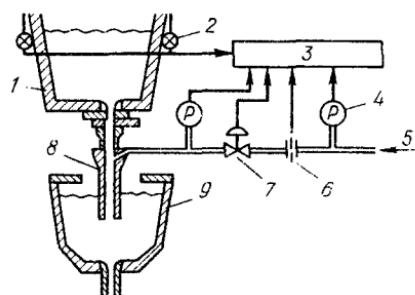


Рис. 10.49. Схема способа получения стали с повышенным содержанием азота:
1 — разливочный ковш; 2 — датчик измерения массы разливочного ковша; 3 — микро-ЭВМ; 4 — прибор для измерения давления; 5 — подача азота; 6 — измерение расхода газа; 7 — регулирование расхода газа; 8 — удлиненная защитная труба-стакан; 9 — промежуточный ковш

§ 10. Комбинированные (комплексные) методы. Агрегаты для внепечной обработки

Методы вторичной металлургии могут быть условно разделены на простые (обработка металла одним методом) и комбинированные (обработка металла несколькими методами одновременно).

К рассмотренным выше простым методам относятся: 1) обработка металла вакуумом; 2) продувка инертным газом; 3) обработка металла синтетическим шлаком в ковше; 4) продувка порошкообразными материалами. Основными недостатками перечисленных простых способов обработки металла являются: 1) необходимость перегрева жидкого металла в плавильном агрегате для компенсации снижения температуры металла при обработке в ковше; 2) ограниченность воздействия на металл (только десульфурация или только дегазация и т. п.). Лучшие результаты воздействия на качество металла достигаются при использовании комбинированных или комплексных методов, когда в одном или в нескольких, последовательно расположенных агрегатах, осуществляется ряд операций. Для их осуществления оказывается необходимым усложнение конструкции ковша и использование более сложного оборудования. При решении вопроса о выборе необходимого оборудования определяющим является выбор той или иной технологии обработки металла. Несмотря на многоплановость задач, стоящих при решении проблемы повышения качества металла методами вторичной металлургии, используемые при этом технологические приемы немногочисленны и связаны с интенсификацией следующих процессов:

1. Взаимодействия металла с жидким шлаком или твердыми шлакообразующими материалами (организация интенсивного перемешивания специальной мешалкой, продувкой газом, вдуванием твердых шлакообразующих материалов непосредственно в массу металла, при помощи электромагнитного перемешивания и т. п.).

2. Газовыделения (обработка металла вакуумом или продувка инертным газом).

3. Взаимодействия металла с вводимыми в ванну материалами для раскисления и легирования (подбор комплексных раскислителей оптимального состава, введение раскислителей вглубь металла в виде порошков, блоков, специальной проволоки, патронов, выстреливаемых вглубь металла; искусственное перемешивание для улучшения условий удаления продуктов раскисления и т. д.). Организация тем или иным способом перемешивания ванны (интенсификация процессов массопереноса) является обязательным условием повышения эффективности процесса.

Для проведения внепечной обработки металла комбинированными методами можно использовать: 1) обычный сталеразливочный ковш с футеровкой из шамота и с вертикальным стопором; 2) сталеразливочный ковш с футеровкой из основных высокоогнеупорных материалов и стопором шиберного типа; 3) сталеразливочный ковш, снабженный крышкой; 4) сталеразливочный ковш, оборудованный для вдувания газа или газо-порошковой струи снизу, через смонтированные в днище устройства; 5) агрегат-ковш с крышкой (сводом), через которую вводят электроды для нагрева металла в процессе его обработки; 6) агрегат конвертерного типа

с продувкой металла кислородом, аргоном или паром; 7) агрегат конвертерного типа, снабженный оборудованием для вакуумирования расплава и т. д. Примером способов вторичной металлургии, позволяющих подогревать металл в процессе обработки, является ASEA — SKF-процесс *, возникший в Швеции в 1964 г., и более простой Finkl *-процесс, появившийся несколько позже в США. Первым методом предусматривается обработка металла с использованием индукционного перемешивания и подогрева металла сверху электрическими дугами (рис. 10.50). В таком агрегате металл может выдерживаться под вакуумом длительное

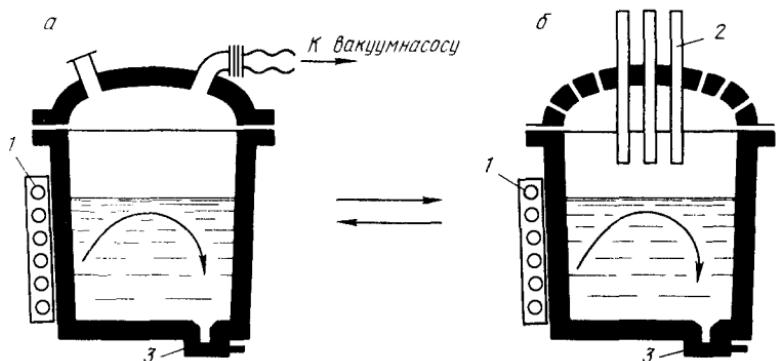


Рис. 10.50. Схема процесса ASEA-SKF:
а — вакуумирование; б — подогрев; 1 — перемешивающий индуктор; 2 — электроды; 3 — шиберный затвор

время (до 2 ч), что обеспечивает высокую степень его рафинирования. В некоторых случаях на поверхность перемешиваемого под воздействием индуктора металла вводят также некоторое количество шлакообразующих. Такой способ является сложным и дорогостоящим, однако это компенсируется высоким качеством металла. Данный способ получил достаточно широкое распространение. В СССР установки такого типа работают в сталеплавильных цехах некоторых заводов тяжелого и энергетического машиностроения, где отливают крупные слитки для изготовления роторов турбин электростанций и т. п. ответственных изделий. Если в методе ASEA — SKF используется индукционное перемешивание, то в Finkl-процессе перемешивание осуществляется более простым способом — продувкой аргоном, при этом ковш находится в стационарном положении, что упрощает обработку металла при производстве его в больших количествах. Установки типа ASEA-SKF представляют собой не ковши, а металлургические агрегаты, в которых проводят определенные металлургические операции, а процесс становится по существу дуплекс-процессом: печь (или конвертер) — вторичный агрегат.

* Названия процессов соответствуют названиям разработавших их фирм.

Постепенно в мировой практике получает распространение процесс, названный процессом ковш—печь*. Процесс включает перемешивание продувкой металла аргоном в ковше, дуговой подогрев и обработку металла синтетическим шлаком в процессе его перемешивания аргоном (рис. 10.51). Процесс обеспечивает не только получение заданного химического состава и температуры металла, но и снижение количества неметаллических включений в результате удаления серы и кислорода, что привело к значительному улучшению механических свойств. Такой агрегат может быть установлен в любом сталеплавильном цехе.

На рис. 10.52 показан вариант установки типа ковш—печь,

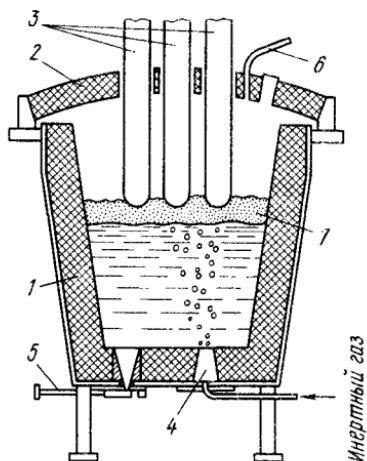


Рис. 10.51. Установка типа ковш—печь:
1 — ковш; 2 — набивка — высокоглиноzemистый (85 % Al_2O_3) оgneупор; в районе шлакового пояса — магнезит;
2 — свод из высокоглиноzemистого (85 % Al_2O_3) кирпича с отверстием для отбора проб и замера температуры; 3 — электроды; 4 — пористая пробка; 5 — затвор шиберного типа; 6 — подача инертного газа; 7 — синтетический шлак

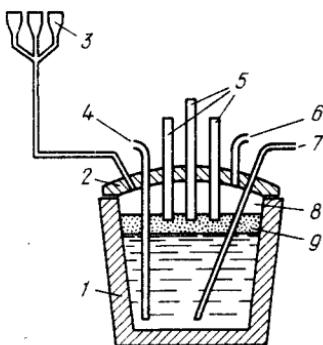


Рис. 10.52. Схема установки АР:
1 — ковш; 2 — крышка-свод; 3 — бункера для ферросплавов и флюсов; 4 — форума для подачи аргона или азота; 5 — электроды; 6 — подача аргона; 7 — форума для вдувания порошка силикокальция в струе аргона; 8 — безокислительная атмосфера; 9 — шлак $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$

предусматривающий возможность перемешивания металла аргоном под слоем синтетического шлака, вдувание порошкообразных реагентов и подогрев расплава одновременно. В тех случаях, когда необходимо использовать метод вакуумирования, организуют (рис. 10.53) последовательную обработку металла вначале на установке с вдуванием кальцийсодержащих материалов (раскисление и удаление серы), затем на вакуумной установке (дегазация). В случае необходимости получения низкоуглеродистых сталей (например, коррозионностойких, жаропрочных и др.) широко используют комбинирование вакуумной обработки с аргоно-кислородной продувкой и т. д. Примером может служить разработка метода получения коррозионностойкой стали при соединении кислородного конвертера и вакуумирования; метод был

* За рубежом процесс получил название LF (Ladle—Furnace) (англ.).

назван LD—RHOB, так как сочетает использование LD-конвертера, ковшовое циркуляционное вакуумирование (RH-процесс) и продувку кислородом (англ. — Oxygen Blowing). Процесс (рис. 10.54) включает следующие стадии:

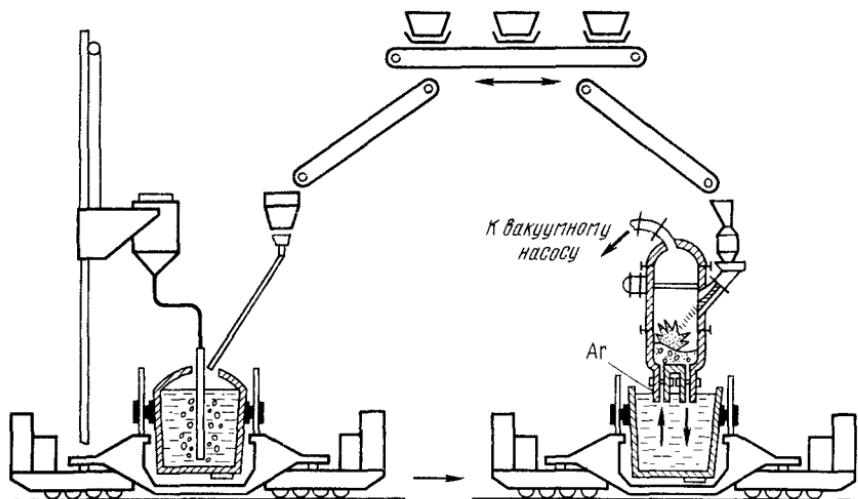


Рис. 10.53. Схема последовательной обработки стали вначале на установке с вдуванием кальцийсодержащих материалов, затем на установке циркуляционного вакуумирования

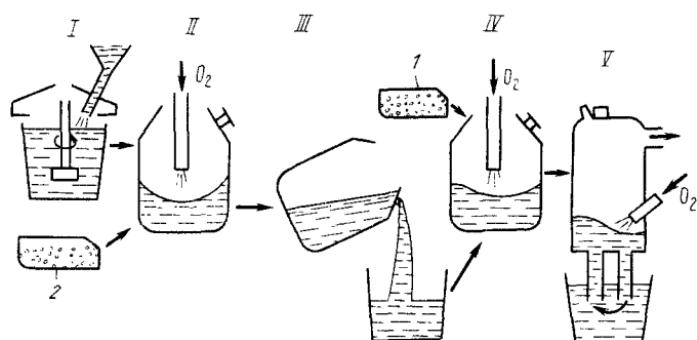


Рис. 10.54. Схема производства коррозионностойкой стали методом LD—RHOB: I — десульфурация чугуна; II — рафинирование чугуна в кислородном конвертере; III — отделение металла от шлака; IV — расплавление феррохрома в конвертере; V — циркуляционное вакуумирование одновременно с продувкой кислородом; 1 — высококарбидистый феррохром; 2 — скрап; содержание элементов (%) и температура (°C) на различных стадиях обработки:

	C	P	S	Cr	t, °C
II . . .	>0,10	≤0,01	≤0,01	Сл.	1680—1700
IV . . .	0,50—0,80	0,020—0,035	0,009	16,5	1740—1770
V . . .	0,04—0,06	0,020—0,035	0,009	16,3—16,50	1590

1. Внедоменную десульфурацию чугуна в ковшах методом перемешивания подаваемого на поверхность чугуна десульфуратора специальной мешалкой.

2. Продувку чугуна в кислородном конвертере (дефосфорацию и обезуглероживание).

3. Повалку конвертера, выпуск металла, отделение его при выпуске от шлака и повторную заливку металла в конвертер (состав металла при этом: $\geq 0,1\%$ С; $0,01\%$ Р и $0,01\%$ S; температура металла 1680 — 1700 °С).

4. Введение высокоуглеродистого феррохрома и растворение его в металле при повторной продувке кислородом (состав расплава при этом становится следующим: $0,5$ — $0,8\%$ С; $0,020$ — $0,035\%$ Р; $<0,009\%$ S и $\geq 16,5\%$ Cr; температура расплава 1740 — 1770 °С).

5. Выпуск металла в ковш и циркуляционное вакуумирование с одновременной подачей в циркуляционную камеру кислорода для дожигания CO до CO₂.

После проведения этой операции состав металла становится следующим: $0,04$ — $0,06\%$ С; $0,020$ — $0,035\%$ Р; $<0,009\%$ S; $16,30$ — $16,50\%$ Cr; температура металла 1590 °С. Достоинствами процесса являются: 1) высокая производительность; 2) высокая

степень усвоения и низкие потери хрома; 3) легко контролируемый химический состав металла и низкая концентрация вредных примесей; 4) возможность получения в готовой стали очень низких концентраций углерода и азота.

По-иному проблема сочетания конвертера с вакуумной установкой решена при вакуумном кислородном обезуглероживании в конвертере; процесс назван VODK*. Заново отфутерованный конвертер имеет объем 28 m^3 . Конвертер (рис. 10.55) оборудован вакуум-плотной крышкой, через вакуумное уплотнение которой вводится кислородная фурма. В днище конвертера проходит асимметрично сопло для подачи аргона с целью дополнительного перемешивания. Вакуум-провод от конвертера вмонтирован непосредственно в камеру внепечного вакуумирования. После заливки полупродукта наводят шлак (присадками извести и плавикового шпата). Во все периоды плавки через подовую фурму подают аргон. Окисление углерода в этом случае протекает так же, как при вакуум-кислородной продувке. Подачу кислорода прекращают при концентрации углерода $\sim 0,2\%$, затем понижают давление до 665 Па. Кислород, необходимый для окисления углерода, поступает в первую очередь из шлака. Температура металла

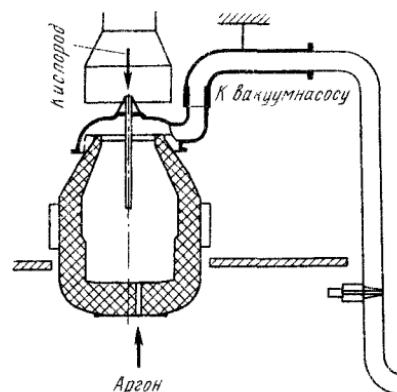


Рис. 10.55. Схема процесса VODK

* Vacuum—Oxygen—Decarburisation—Konverter) или VODC (Converter — англ.).

понижается на этот период примерно на 60°C . В конце плавки присадкой ферросилиция осуществляется восстановление из шлака хрома и марганца, присаживается известь, плавиковый шпат и корректирующие присадки. Перед окончанием плавки шлак скачивают и металл выпускают в ковш.

Г л а в а 11

РАЗЛИВКА СТАЛИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТАЛЬНОГО СЛИТКА

Выплавляемую в сталеплавильных агрегатах сталь выпускают в сталеразливочные ковши и разливают. Часть выплавленной стали используют для получения стальных фасонных отливок (стальное литье). основное количество стали поступает в различные отделения сталеплавильных цехов, где из нее получают слитки или непрерывнолитые заготовки. Слитки затем отправляют в прокатные или кузнецкие цехи для обработки давлением и получения из них балок, рельсов, труб, листа, различной формы сортовых заготовок и др. Процесс наполнения жидким металлом форм, в которых металл кристаллизуется, образуя слитки, называют *разливкой металла*. Процесс, при котором металл, затвердевая, образует фасонные отливки (детали), называют *стальным литьем*. Соотношение количеств стали, направляемой для обработки давлением и стальных отливок в различных странах различно; в СССР оно близко к $100 : 6$. В 1986 г. количество выплавленной в мире стали, разливаемой непрерывным способом, превысило 50 %; в ряде промышленно развитых стран оно составляет $\sim 90\%$.

§ 1. Оборудование для разливки в слитки

Для разливки стали используют следующее оборудование: 1) желоб, по которому сталь из конвертера или плавильного агрегата (марганцовских или двухванных печей) попадает в ковш; 2) сталеразливочный ковш; 3) промежуточный ковш или промежуточное разливочное устройство; 4) изложницы; 5) поддоны; 6) установки непрерывной разливки стали УНРС (машины непрерывного литья заготовок МНЛЗ).

В тех случаях, когда сталь разливают в изложницы, процесс разливки может осуществляться двумя методами: 1) сверху; 2) сифоном (рис. 11.1 и 11.2)

Выпускной желоб. Выпускной желоб состоит из металлического сварного или литого кожуха, футерованного, как правило, шамотным кирничком, установленного с наклоном $0.10—0.12$ к горизонтальной плоскости (для обеспечения полноты стекания металла)

Сверху шамотный кирпич покрывают хромомагнезитовой массой, которую возобновляют после каждой плавки. Сечение желоба — трапецидальное. На небольших мартеновских печах устанавливают стационарный желоб, прикрепляемый к печи у выпускного отверстия. На крупных мартеновских и двухванных печах применяют, как правило, съемные стальные желоба. После выпуска металла желоб снимают краном и переносят в разливочный пролет для ремонта, а продолжающий вытекать из печи шлак попадает в заранее подставленную шлаковую чашу. На мартеновских печах садкой >300 т плавку одновременно выпускают в два ковша (рис. 11.3.). Такие печи называют *двухжелобными*.

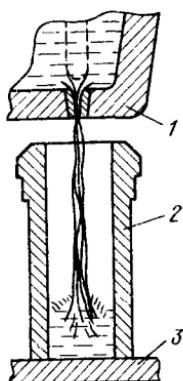


Рис. 11.1. Схема разливки стали сверху:
1 — сталеразливочный ковш; 2 — изложница; 3 — поддон

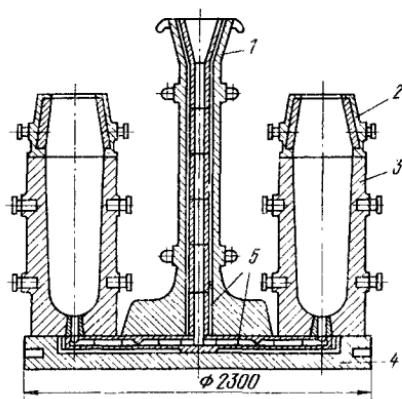


Рис. 11.2. Схема разливки стали сифоном:
1 — центровая; 2 — прибыльная надставка; 3 — изложница (для разливки спокойной стали); 4 — поддон; 5 — сифонный принпас

Сталеразливочный ковш. Сталеразливочный ковш выполняет функции: 1) служит емкостью для транспортировки металла от сталеплавильного агрегата до места разливки; 2) является устройством, при помощи которого сталь распределяется по изложницам или по кристаллизаторам установки непрерывной разливки; 3) выполняет роль агрегата, в котором осуществляется ряд металлургических процессов (раскисление, легирование, обработка вакуумом, продувка инертным газом, обработка жидкими синтетическими шлаками или твердыми шлаковыми смесями и т. п.); 4) служит емкостью, в которой металл выдерживают при заданной температуре в процессе разливки плавки.

К сталеразливочному ковшу предъявляют следующие требования. Ковш (без металла) должен быть возможно более легким, компактным и оборудован простыми и надежными устройствами, обеспечивающими выдачу металла необходимыми порциями и с требуемой интенсивностью. Футеровка ковша должна обеспечивать возможно более длительную его кампанию (от ремонта до ремонта).

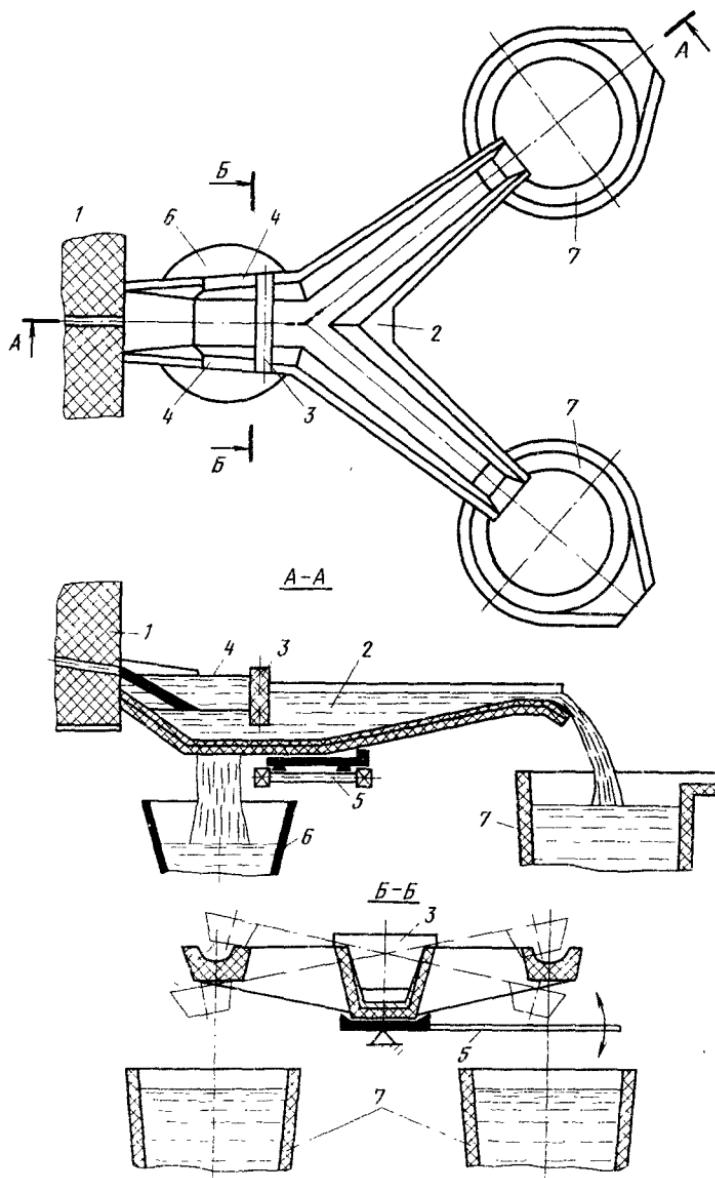


Рис. II.3. Схема двухручьевого универсального сталевыпускового желоба:
1 — сталеплавильный агрегат; 2 — желоб; 3 — перегородка для отделения печного
шлака; 4 — выем для слива шлака; 5 — механизм поворота желоба вокруг продольной
оси; 6 — шлаковая чаша; 7 — сталеразливочный ковш

Конструкция и футеровка ковша должны обеспечивать минимальные потери тепла (минимальное охлаждение металла) в течение периода разливки.

Кожух ковша — сварной, форма ковша — усеченный конус со сферическим днищем. Отношение диаметра к высоте — близко к 1. Обычно сечение ковшей круглое, в некоторых случаях — слегка овальное (для того чтобы при неизменном размере траверсы

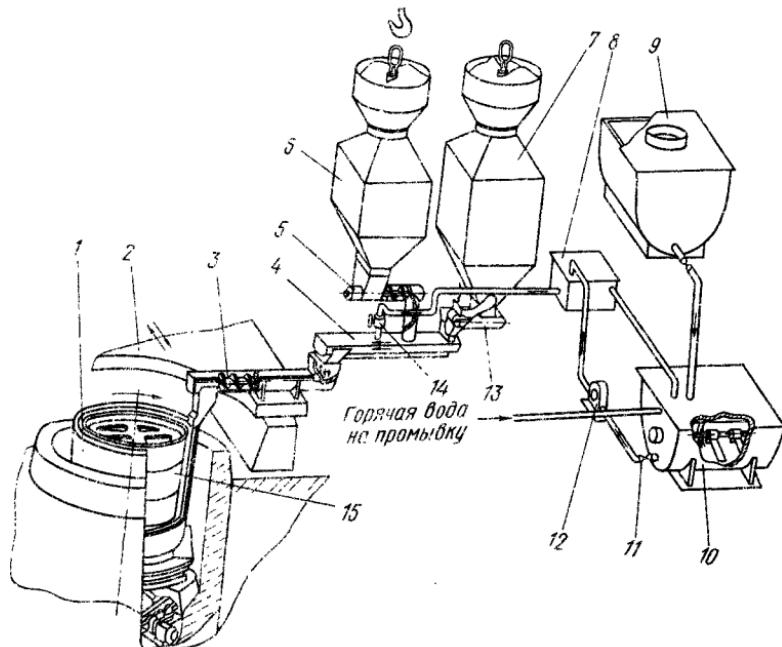


Рис. 11.4. Схема установки для изготовления монолитной футеровки 130-т сталеразливочных ковшей:

1 — сталеразливочный ковш; 2 — поворотная платформа; 3 — шлаковый смеситель; 4 — шнековый транспортер; 5 — шнековый питатель; 6 — бункер шлака; 7 — бункер кварцита; 8 — дозатор жидкого стекла; 9 — бункер жидкого стекла; 10 — мешалка для жидкого стекла; 11 — вентиль; 12 — насос для жидкого стекла; 13 — ленточный дозатор для кварцита; 14 — вентиль подачи жидкого стекла; 15 — шаблон

разливочного крана использовать ковши большей вместимости). Объем ковша рассчитывают, исходя из объема всей массы металла плюс определенный (5—10 %) слой шлака.

Отечественная промышленность выпускает стандартные ковши вместимостью от 50 до 480 т. Масса порожнего футерованного ковша вместимостью 300 т — 72,5 т, масса порожнего 480-т ковша 136,3 т. Разливочный ковш переносится и удерживается во время разливки разливочным краном. Применяют разливочные краны различной грузоподъемности, т: 260—75/15; 350—75/15; 450—100/20; 630—90/16. Первое означает грузоподъемность главной тележки, второе и третье вспомогательной тележки. Разливочный кран большой грузоподъемности — сложное и дорогостоящее

сооружение. Обычно вместимость сталеплавильного агрегата на действующих заводах ограничивается грузоподъемностью разливочного крана. Ковши футеруют либо шамотом, либо магнезито-доломитовыми, либо высокоглиноземистыми огнеупорными материалами. Футеровку ковша выполняют либо из кирпичей, либо монолитной. Для изготовления монолитной футеровки требуется соответствующее оборудование, однако при этом заметно снижаются затраты труда. Существует несколько способов выполнения монолитной футеровки ковшей: литье (рис. 11.4), трамбование (в том числе автоматическое без шаблона), торкретирование, пескометная набивка (с давлением укладки массы до 147 МПа). Выбор того или иного способа футеровки ковша определяется наличием и стоимостью соответствующих оборудования и материалов.

Стойкость футеровки ковшей, изготовленных из обычных шамотных кирпичей, 10—15 плавок (наливов). Футеровка изнашивается неравномерно, наибольший износ наблюдается в том месте, куда падает струя металла (так называемая боевая стенка ковша), и в районе шлакового пояса. В тех случаях, когда металл в ковше подвергают различным методам обработки, включая методы, связанные с интенсивным перемешиванием металла, стойкость шамотовой футеровки резко снижается; в этих случаях футеровку ковша выполняют из высокоогнеупорных материалов. В зависимости от качества огнеупорных материалов и технологии обработки стали в ковше расход огнеупоров колеблется в пределах от 3 до 5 кг/т стали.

Оборудование для выпуска стали из ковша состоит из стопорного устройства и разливочного стакана. Обычно в каждом ковше устанавливается один комплект такого оборудования, однако в ковшах большой вместимости для ускорения разливки монтируются два таких комплекта. Разливочный стакан устанавливают в гнездо, предусмотренное в днище ковша (в самой низкой точке днища — так, чтобы в стакан сливался из ковша весь металл, без остатка). После разливки каждой плавки стакан заменяют новым. Различают два типа стопорных устройств.

1. Вертикальные стопорные устройства (или просто стопоры). Устройство включает вертикальный стопор, проходящий внутри ковша через массу металла (рис. 11.5). При помощи механизма рычажного типа стопор поднимается и опускается. При подъеме нижний конец стопора (пробка стопора) отходит от разливочного стакана и через открывшееся отверстие металл из ковша выливается в изложницу. Стопор состоит из сплошного или полного металлического стержня, на который надета серия катушек из огнеупорного материала (обычно из шамота).

2. Стопорные устройства скользящего типа. Устройство крепится к кожуху ковша снизу снаружи. Отверстие разливочного стакана перекрывается (и открывается) горизонтальным отсекающим движением скользящей огнеупорной плиты. В зависи-

мости от вида движения отсекателя (прямолинейного или вращательного) скользящие затворы делят на шиберные (рис. 11. 6, а) и поворотные или дисковые (рис. 11. 6, б) с несколькими отверстиями различного диаметра. Дисковые затворы позволяют изменять по ходу разливки скорость истечения металла из ковша

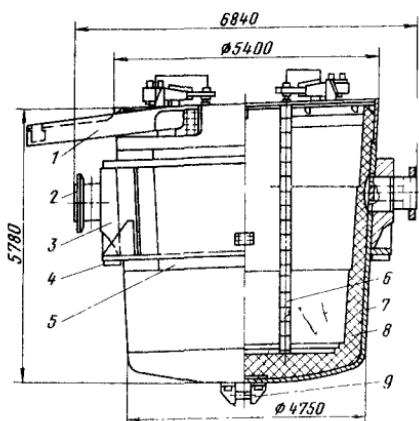
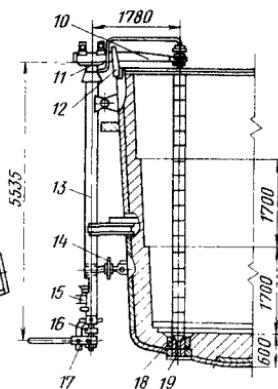
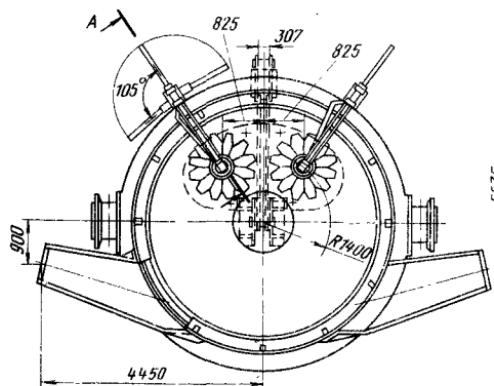


Рис. 11.5. Сталеразливочный сварной 480-т ковш со стопорным устройством:

1 — сливной носок; 2 — цапфа; 3 — плита; 4 — упор; 5 — пояс жесткости; 6 — стопор; 7 — корпус; 8 — огнеупорный кирпич; 9 — скоба; 10 — вилка; 11 — ползун; 12 — вилка; 13 — направляющая труба; 14 — винтовой механизм; 15 — гидравлический цилиндр; 16 — пружина; 17 — ручной рычажной механизм; 18 — шамотная пробка; 19 — сталевыпускной стакан



или сохранять ее по мере опорожнения ковша (по мере опускания уровня металла в ковше проводить разливку через отверстия все большего диаметра). Расположение затворного устройства вне ковша позволяет производить необходимые операции с находящимся в ковше металлом (перемешивание и т. д.) без опасения повредить стопор и вызвать этим аварийный выход металла из ковша. Надежность скользящего затвора зависит от огнеупорности и износостойкости скользящих плит, от точности их изготовления и притирки.

В процессе разливки сечение разливочного стакана изменяется. Опасным является случай так называемого зарастания стакана. Такое явление наблюдается, в частности, при разливке стали,

раскисленной алюминием. Образующиеся при раскислении частицы корунда Al_2O_3 оседают на внутренних стенках стакана, образуя тугоплавкую и прочную настыль, внутренний диаметр стакана начинает уменьшаться и, если не принять необходимых мер, разливка может вообще прекратиться. Для предотвращения таких

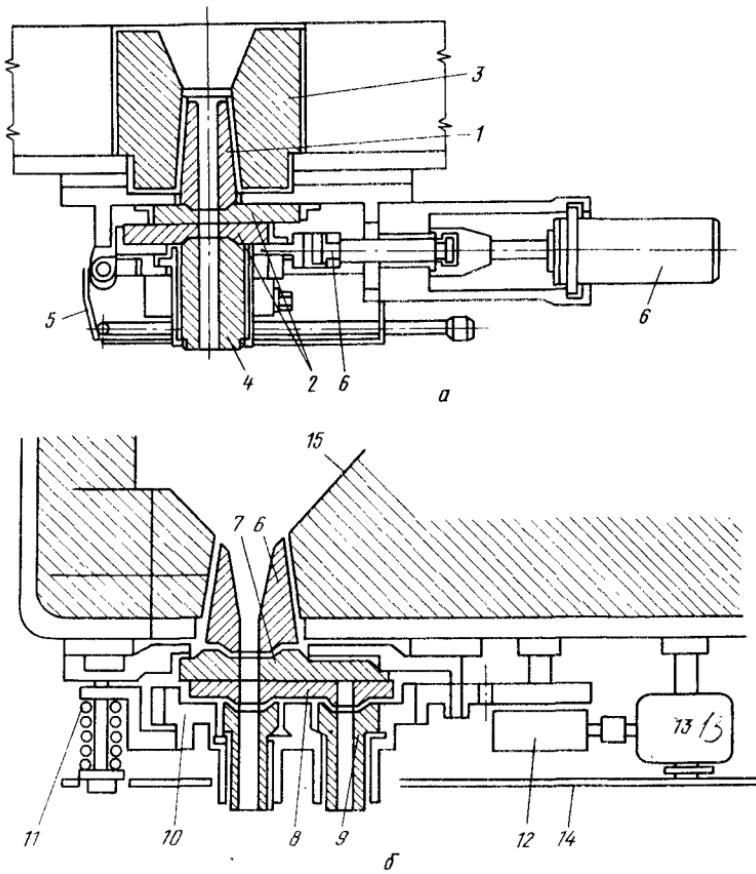


Рис. 11.6. Скользящий затвор:

a — шиберного типа; *б* — вращающийся; 1 — разливочный стакан ковша; 2 — плинты; 3 — гнездовой кирпич; 4 — наружный разливочный стакан; 5 — металлический защитный кожух; 6 — верхний стакан; 7 — неподвижная плита; 8 — вращающаяся плита; 9 — коллектор; 10 — ротор; 11 — пружины; 12 — редуктор; 13 — электродвигатель; 14 — предохранительный кожух; 15 — футеровка промежуточного ковша

явлений, а также случаев застывания металла (особенно первых его порций) в полости стакана за время от выпуска плавки до начала разливки в разливочный стакан подают (с небольшой интенсивностью) инертный газ.

Падение струи стали из ковша в изложницу или в кристаллизатор сопровождается рядом явлений, отрицательно влияющих на качество металла. Большой напор металла, вытекающего из круп-

ного ковша, вызывает интенсивное разбрызгивание струи при ударе о дно изложницы или о поверхность жидкого металла. Расчеты и результаты моделирования показывают, что при разливке из ковшей большой вместимости критерий Рейнольдса для струи может достигать значений $\geq 10^8$, что свидетельствует о высокой степени турбулентности струи. Истечение таких турбулентных потоков сопровождается захватом атмосферного воздуха, а также развитием кавитационных явлений, что в свою очередь приводит

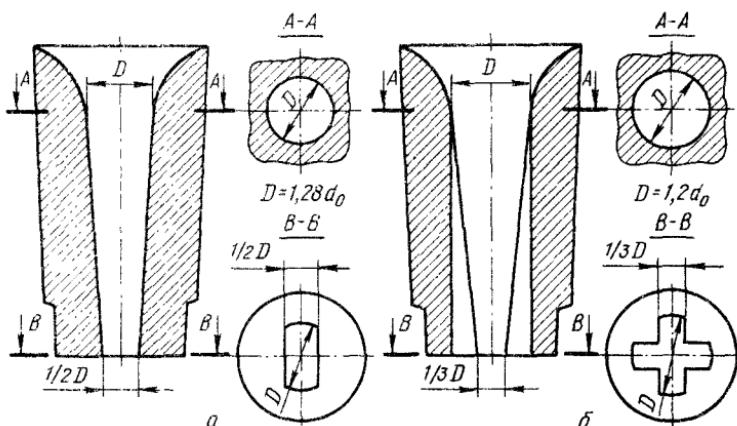


Рис. II.7. Формы сталеразливочных конфузорных стаканов:
а — щелевого для отливки листовых слитков; б — крестового

к резким местным колебаниям давления металла в слитке. При большом напоре металла струя перестает быть непрерывной, что приводит к эжектированию окружающего воздуха, интенсивному развитию вторичного окисления стали, увеличению содержания азота и т. д. Диаметры разливочных стаканов могут быть различными (от 50 до 120 мм), но все они достаточно велики.

При истечении металла через отверстие в днище ковша создается положение, при котором основное перемещение жидкого металла происходит по оси стакана. Получается, что столб металла, располагающийся над отверстием стакана, как бы непрерывно проваливается, а объемы металла, находящиеся вблизи стенок ковша, не перемещаются и поступают на разливку в последнюю очередь. Температура и свойства этих объемов металла отличаются от температуры и свойств внутренних слоев, что приводит к нестабильности качества слитков, отлитых в различные периоды времени по ходу разливки. При входе жидкого металла в стакан происходит сжатие (сужение) струи, которое продолжается до определенной глубины, после чего поток снова расширяется, заполняя все поперечное сечение стакана. Отрыв потока от стен канала и связанное с ним вихреобразование создают в стакане зону пониженного статического давления и являются основной

причиной увеличения сопротивления движению жидкости в струе, а также захвата струей воздуха. Дополнительная трудность при решении проблемы организации истечения струи металла из ковша заключается в том, что по мере опорожнения ковша изменяется напор металла (высота металла в ковше). Может оказаться, что удовлетворительный характер истечения струи в начале разливки (небольшое отношение диаметра струи к высоте столба металла в ковше) сменяется неудовлетворительным в конце разливки (при неизменном диаметре струи напор металла резко уменьшился). На характер движения металла в ковше и стакане влияет также расположение стакана относительно стен ковша. На практике для организации нормальной разливки используют ряд приемов.

1. Сечение, размеры и форму разливочного стакана и его расположение в ковше выбирают по результатам предварительного моделирования с учетом размеров ковша, состава стали и необходимой скорости разливки. Горизонтальное сечение стаканов может быть круглым, эллиптическим, крестообразным и т. д. По высоте стаканы могут быть цилиндрическими, цилиндрическими с закруглением углов на входе струи, формы диффузора, конфузора, в форме диффузора с переходом в цилиндр и др. (рис. 11.7).

2. Используют удлиненные стаканы таким образом, чтобы металл проходил по разливочному стакану, не соприкасаясь с окружающим воздухом (рис. 11.8).

3. Защищают струи металла, вытекающего из ковша, инертным газом, подаваемым из кольцеобразного устройства, окружающего струю.

4. Инертный газ подают непосредственно в стакан таким образом, что условия истечения струи определяются не изменяющимся по ходу разливки напором металла, а воздействием выходящего из пористых стенок стакана инертного газа.

5. Перемешивают металл в ковше.

6. Применяют промежуточные разливочные устройства (воронки, промежуточные ковши и т. п.), позволяющие разливать

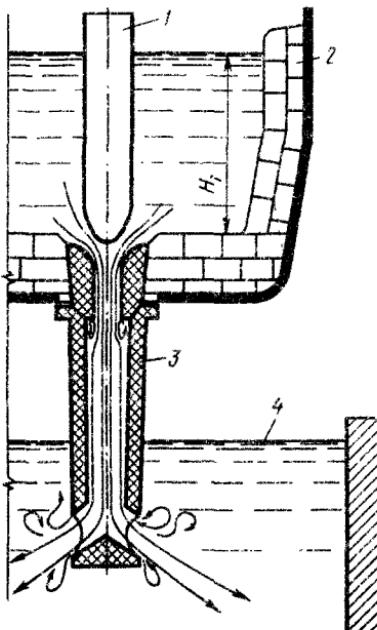


Рис. 11.8. Схема подвода стали в кристаллизатор затопленной струей (п.д. уровень металла):

1 — стопор; 2 — ковш; 3 — удлиненный разливочный стакан; 4 — уровень жидкого металла в кристаллизаторе

металл почти до конца разливки всей плавки с неизменной и требуемой скоростью истечения.

Промежуточные разливочные устройства. Использование разливочных промежуточных устройств способствует уменьшению разбрзгивания при ударе струи о дно изложницы или о поверхность разливаляемого металла. Применение таких промежуточных разливочных устройств, как воронки, корытообразные футерованные емкости с несколькими отверстиями в днище и т. п., ограничено отдельными случаями (например, разливка единичных крупных слитков для поковок). Применение промежуточных ковшей получило широкое распространение при непрерывной разливке, когда характер воздействия струи на кристаллизующийся металл имеет особое влияние на качество слитка.

Промежуточный ковш является дополнительным звеном в технологической цепочке сталеплавильный агрегат — сталеразливочный ковш — слиток. Однако, несмотря на определенные затраты, связанные с изготовлением промежуточных ковшей и их обслуживанием, применение этого дополнительного звена целесообразно.

Использование промежуточных ковшей имеет следующие преимущества: 1) обеспечивает разливку практически всей плавки с одинаковой скоростью и характером истечения струи металла; 2) существенно уменьшается удар струи металла при разливке; 3) можно разливать сверху одновременно несколько слитков; 4) позволяет в необходимых случаях осуществлять дополнительные операции по исправлению состава и повышению качества металла; 5) при непрерывной разливке позволяет разливать несколько плавок без перерыва струи металла, вытекающей из промежуточного ковша (так называемый метод плавка на плавку); некоторый запас металла в промежуточном ковше позволяет продолжать разливку в то время, пока один опорожненный большой разливочный ковш заменяют другим.

Применение промежуточных ковшей имеет ряд недостатков: 1) дополнительная поверхность контакта струи металла с окружающим воздухом между большим разливочным и промежуточным ковшами вызывает дополнительное вторичное окисление металла и взаимодействие его с воздухом; 2) дополнительная операция пропуска металла через промежуточный ковш связана с усилием охлаждения металла.

Отмеченные выше недостатки, связанные с использованием промежуточных ковшей, устраняются в результате усовершенствования их конструкций. Применяют промежуточные ковши, непосредственно прикрепляемые к большим разливочным (для уменьшения контакта струи с воздухом), ковши с крышкой для уменьшения потерь тепла, ковши с оgneупорными перегородками для улучшения условий всплытия неметаллических включений и т. д.

Изложницы. Изложницы отливают обычно из чугуна (из вагранки или иногда из чугуна непосредственно из доменной печи),

так как чугун имеет относительно невысокую стоимость, обладает хорошими литейными свойствами и отливки из чугуна при нагреве почти не коробятся. В некоторых случаях (например, для отливки крупных кузнечных слитков) изложницы отливают из низкоуглеродистой качественной стали, предварительно подвергнутой вакуумированию. Размеры и форма изложницы, определяющие форму слитка, зависят от следующих факторов:

1. Вида продукции (прокатные слитки поступают в прокатный цех, кузнечные — в кузнечно-прессовый).

2. Назначения (для получения сортовой заготовки используют обычно слитки квадратного сечения, для проката на лист — прямоугольного, для получения труб, колес, бандажей — круглого или многогранного).

3. Мощности прокатных станов (от этого зависят масса и размеры слитка).

4. Степени раскисленности (литки спокойной и кипящей стали имеют обычно различную форму, соответственно различную форму имеют изложницы).

5. Способа разливки (сверху или сифоном).

6. Требований к качеству металла и его однородности (чем больше масса слитка, тем дольше он застывает, тем в большей степени развиваются в нем ликвационные явления и соответственно неоднородность свойств). Для повышения производительности обжимных станов (блюмингов и слябингов) целесообразно иметь крупные слитки, однако в ряде случаев при отливке крупных слитков не обеспечивается нужное качество стали.

Конструкция изложницы должна быть удобна в эксплуатации и иметь возможно более высокую стойкость. Стойкость изложниц зависит от состава и качества чугуна, из которого изложница изготовлена, состава и температуры разливаемой стали, от условий эксплуатации изложниц в данном цехе и от конструкции изложницы (при данной массе слитка). Для изготовления изложниц обычно используют чугун примерно следующего состава: 3,8 % C; 1,8 % Si; 0,9 % Mn; 0,2 % P с минимальным содержанием серы. Некоторое количество хрома в составе чугуна повышает стойкость изложниц. Стойкость изложниц в значительной степени зависит от ее жесткости, даже очень небольшое коробление приводит к быстрому выходу чугунной изложницы из строя. Это учитывают при конструировании изложниц, в частности наружные грани изложницы выполняют не плоскими, а криволинейными, кривизну выбирают противоположной той, которую имели бы плоские грани после прогрева, т. е. в деформированном состоянии. Для предупреждения образования продольных трещин торцы изложниц упрочняют стальными бандажами.

Для удобства извлечения слитка из изложницы (или снятия изложницы со слитка) стенки изложниц всегда выполняют с некоторой (1—4 %) конусностью, поэтому изложницы разделяют на расширяющиеся кверху или книзу. Изложницы могут быть с дном

и без дна. В первом случае их называют *глуходонными*, во втором — *сквозными*. В первом случае слиток извлекают из изложницы, а она остается на месте, во втором изложницы снимают со слитка, сам же слиток остается стоять на поддоне. В тех случаях, когда металл разливают сверху, изложница (или поддон) в месте удара струи быстро выходит из строя, поэтому в данном месте устанавливают сменяемые пробки. Для уменьшения разбрзгивания струи при ее ударе в донной части изложницы предусмотрено углубление.

На стойкость изложниц влияет не только их конструкция. Увеличение продолжительности выдержки слитков в изложницах

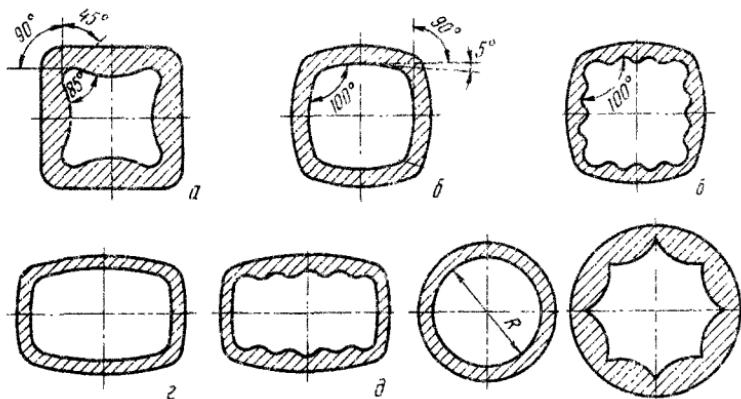


Рис. 11.9. Формы поперечного сечения изложниц

вызывает значительный нагрев их стенок, рост зерен чугуна и повышение напряжений в стенках изложниц. Стойкость изложниц при этом уменьшается. Снижение стойкости изложниц имеет место и при резких колебаниях температур при охлаждении. Лучшие результаты получают при охлаждении изложниц на воздухе. Ускоренное охлаждение изложниц водой снижает их стойкость. Оптимальная температура изложниц перед разливкой 50—100 °С; при более высокой температуре наружная корка затвердевающего слитка остается в контакте с изложницей более длительное время, что ускоряет износ. В тех случаях, когда температура изложницы ниже допускаемой, есть опасность, что на холодных поверхностях конденсируется влага воздуха и может быть ухудшено качество стали.

Имеет значение также взаимное расположение изложниц: оно должно быть таким, чтобы обеспечивалась возможность естественного равномерного охлаждения со всех сторон. Стойкость изложниц в зависимости от перечисленных факторов может составлять от 50 до 150 наливов, а расход изложниц — от 1,5 до 2,5 % от массы отлитых слитков. Производство изложниц в СССР превышает 3,5 млн. т/год. В расчетах для упрощения массу изложницы в среднем можно принимать равной массе слитка. Важнейшей

характеристикой изложницы является отношение высоты к условному диаметру слитка H/D . При этом принимают, что условный диаметр $D = \sqrt{F}$, где F — площадь поперечного сечения средней по высоте части слитка (или $F = D^2$).

Отношение H/D в значительной мере определяет внутреннее строение слитка. Обычно для углеродистой стали это отношение равно 3—3,5, для высококачественной легированной 2,5—3,3. Для получения более плотного слитка оно при данном сечении должно быть ниже (улучшены условия газовыделения), однако для повышения производительности обжимных прокатных станов желательно, чтобы высота (длина) слитка была больше. На практике обычно принимают компромиссное решение (рис. 11.9.).

Изложницы для получения кузнецких слитков. Конструирование изложниц для получения крупных (до 350—400 т) слитков имеет свои особенности. Учитывая высокую стоимость получения крупных поковок, к изложницам предъявляют повышенные требования: строго ограничивают разностенность (обычно не более 8 %); на рабочей поверхности недопустимо появление заметных дефектов (например, глубиной >3 мм), каждая изложница должна иметь ли ту маркировку, на каждую изложницу составляют паспорт.

При хорошем утеплении верхней части слитка, уширенного сверху, плотность слитка возрастает, а усадочные дефекты распространяются на меньшую глубину при уменьшении H/D . Этот прием используют в случаях отливки крупных кузнецких слитков, применяемых для изготовления ответственных изделий (роторов турбин электростанций, коленчатых валов судовых двигателей, крупных артиллерийских орудий, корпусов агрегатов специального назначения и т. п.). При этом приеме (широкий верх слитка при небольшой его высоте) масса головной обрези по отношению к массе слитка возрастает, однако последующие операции со слитком (многократная ковка, придание металлу соответствующей конфигурации, сложная термическая обработка и т. д.) настолько дорогостоящи, что некоторое уменьшение выхода годного оправдывается только высоким качеством металла. Конусность крупных кузнецких слитков увеличивают до

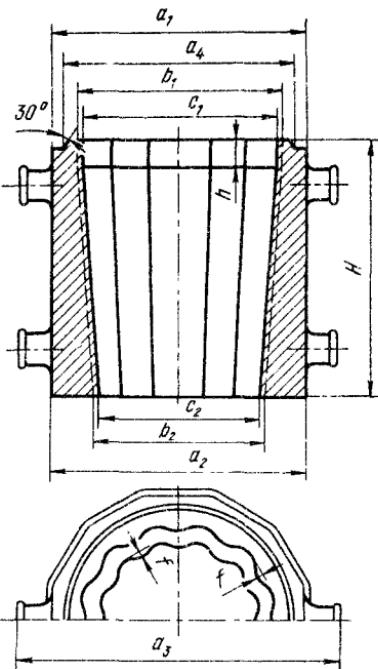


Рис. 11.10. Изложница для отливки заготовок для роторов

4,5—5,5 %, а отношение H/D уменьшается до ~ 2 . В необходимых случаях для получения изделий ответственного назначения отношение H/D уменьшают даже до 1,1—1,25, а конусность увеличивают до 14—16 %. В качестве примера на рис. 11.10 показана схема стандартной двенадцатигранной кузнечной изложницы для заготовок роторов. Наружный диаметр такой изложницы больше высоты. Большое число граней определяется желанием уменьшить удельное давление большой массы жидкого металла на образующуюся при кристаллизации корочку слитка и, следовательно, исключить возможные разрывы этой корочки и образование трещин. На рис. 11.10 показана изложница для отливки заготовок для роторов; величины a , b , c , h , H и др. имеют определенные для каждого случая значения, установленные соответствующим ГОСТом.

§ 2. Оборудование для непрерывной разливки стали

Преимущества непрерывной разливки. Предложение об организации непрерывной разливки стали было сделано еще Г. Бессемером. Однако в промышленности непрерывную разливку металлов и сплавов начали применять лишь в 30-х годах XX в., а заметное распространение оно нашло лишь в середине 40-х годов. Процесс непрерывного получения слитков или заготовок основан на равномерном перемещении металла относительно зон заливки и кристаллизации. В зависимости от формирующих отливку устройств принято различать два типа непрерывного литья: 1) в желоб (ручей) между движущимися лентами или другими движущимися формами (кристаллизаторами) или непосредственно в валки; 2) в неподвижный или качающийся кристаллизатор скольжения, из которого непрерывно вытягивается закристаллизовавшийся слиток (заготовка). В сталеплавильном производстве наибольшее распространение получили установки второго типа (литье в кристаллизатор). Получаемый при непрерывной разливке продукт в технической литературе имеет два названия: 1) непрерывнолитой слиток; 2) непрерывнолитая заготовка (имеется в виду, что очень часто получаемый продукт является заготовкой для последующей прокатки).

На предприятиях тяжелого машиностроения, занятых проектированием и изготовлением установок для непрерывной разливки, агрегат в целом получил название машины непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) *.

Кроме того, в практике металлургических заводов распространено название *установки непрерывной разливки стали* (УНРС), которое более полно характеризует ее сущность, так как современная УНРС включает не только механизмы, но и такие устрой-

* Название связано с англ. Machine Continuous Casting. Необходимо, однако, иметь в виду, что англ. Machine имеет более общее значение, чем русск. «машина», оно означает также «установка», «агрегат» и т. п. В русском языке под словом «машина» понимают «механизм, совершающий работу».

ства, как промежуточный ковш, устройства для ввода реагентов и защиты от вторичного окисления, устройства для электромагнитного перемешивания кристаллизующегося металла и т. д. Кроме того, современная техника все в большей мере позволяет получать непрерывным способом не только заготовки, а уже готовые изделия (например, трубы, швеллеры, проволоку, ленту и т. п.).

Широкое распространение метода непрерывной разливки обусловили следующие ее преимущества:

1. Уменьшение (на 10—20 %) расхода металла на 1 т годного проката вследствие снижения обрези головной и донной (хвостовой) частей слитка (получают один слиток вместо многих, соответственно головную и хвостовую части отрезают один раз, а не много); кроме того, обрезь при прокатке уменьшается также в связи с тем, что обрези и раскрою подвергается как бы одна длинная заготовка, а не много слитков, каждый из которых может отличаться по массе, величине усадочной раковины и т. п.

2. Оптимальное сочетание работы современных прокатных станов и кристаллизации слитка. Например, для достижения высоких технико-экономических результатов современный листопрокатный стан должен получать слябовые заготовки массой 50—60 т; отливать слитки такой массы затруднительно по ряду причин и, прежде всего, потому, что слитки такой массы характеризуются развитыми ликвационными явлениями, для получения таких слитков необходимо соответствующее крановое оборудование в разливочных пролетах, строительство глубоких нагревательных колодцев и прочие приспособления.

3. Снижение капитальных затрат на сооружение металлургического завода (исключаются парк изложниц, отделение для их подготовки и извлечения из них слитков, крупные дорогостоящие прокатные станы блюминги и слябинги, на которых обычно слитки обжимаются на заготовки для последующей прокатки).

4. Уменьшение энергетических затрат (как для нагрева металла под прокатку, так и для работы обжимных станов).

5. Повышение производительности и улучшение условий труда (исключается ряд тяжелых и трудоемких операций по установке изложниц, уборке и т. п.), создание предпосылок для полной автоматизации и механизации процесса разливки, уменьшение числа обслуживающего персонала.

6. Увеличение степени однородности металла, улучшение его качества благодаря ускорению затвердевания.

Эти преимущества определили положение, при котором в настоящее время в промышленно развитых странах основная масса выплавляемой стали разливается непрерывным способом.

В СССР работы по освоению метода непрерывной разливки были начаты в 1944 г., первые крупные установки начали работать на Новотульском металлургическом заводе (в 1953 г.) и на Горьковском заводе «Красное Сормово» (в 1955 г.).

Типы установок. Установки непрерывной разливки работают по следующей схеме: жидкую сталь поступает в сквозную водоохлаждаемую изложницу-кристаллизатор. Предварительно до начала разливки в кристаллизатор вводят искусственное подвижное дно (так называемую затравку) (рис. 11.11). Жидкий металл, со-прикоснувшись с холодными затравкой и кристаллизатором, начинает кристаллизоваться, затравка вместе с застывшим на ней металлом медленно опускается из кристаллизатора и тянет за собой получающийся таким образом слиток. Закристаллизовав-

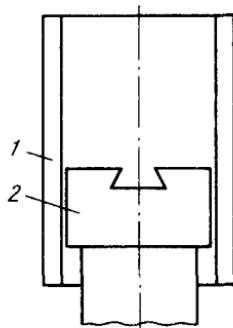


Рис. 11.11. Затравка:
1 — кристаллизатор; 2 —
головка затравки

шияся грани слитка (средняя часть слитка еще жидкая) скользят при этом по стенкам кристаллизатора. Для уменьшения усилий вытягивания и исключения случаев разрыва корочки (вследствие приваривания корочки к стыкам кристаллизатора) кристаллизатору придают возвратно-поступательное движение, на стеки кристаллизатора подают смазку, на поверхности жидкого металла в кристаллизаторе наводят шлак, тонкая пленка которого между кристаллизатором и слитком уменьшает трение. Выходящую из кристаллизатора заготовку (слиток) с жидкой сердцевиной подвергают интенсивному охлаждению (обычно тонко распыленными струями воды, подаваемой через специальные форсунки). Это охлаждение называют *вторичным* (первичным называют охлаждение в кристаллизаторе). После затвердевания по всему сечению заготовку разрезают на части заданной длины (на мерные длины).

На современных установках получают слитки или заготовки квадратного сечения (блюмы) со стороной до 520 мм и прямоугольного (слябы) шириной до 2500 мм. Кроме того, на УНРС полу-

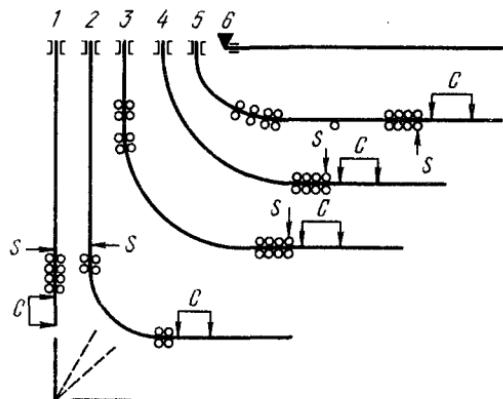


Рис. 11.12. Принципиальные схемы установок непрерывной разливки стали (C — зона порезки заготовок; S — конец затвердевания):

1 — вертикального типа; 2 — вертикального типа с изгибом; 3 — с вертикальным кристаллизатором с короткой вертикальной частью и последующим изгибом по определенному радиусу; 4 — радиального типа; 5 — с изогнутым кристаллизатором и возрастающим радиусом изгиба (криволинейного типа); 5 — горизонтального типа

чают трубные заготовки для получения балок, рельсов и т. д. Все установки можно условно разделить на шесть основных типов (рис. 11.12): установки 1—3 с вертикальным кристаллизатором, установки 4, 5 — с криволинейным. В настоящее время наибольшее число действующих установок относится к типам 3—5.

Если из плавки получают один слиток (одну заготовку), который затем извлекают, то разливку принято называть *полунепрерывной*. Такого типа агрегаты устанавливают в цехах, в которых в печах небольшой вместимости выплавляют сложнолегированные стали или сплавы, электроды для последующего ВДП или ЭШП.

В большинстве случаев непрерывным способом разливают сталь массового назначения. Производительность современных агрегатов для непрерывной разливки стали превышает 1 млн. т стали в год.

Работа современных установок. До 1963 г. в промышленном масштабе применяли установки в основном вертикального типа (рис. 11.13). При получении на таких установках заготовок относительно большой толщины полное затвердевание и соответственно участок резки заготовки на мертвые длины располагались на большом расстоянии от кристаллизатора. В результате установка должна быть или очень высокой (>40 м) и на такую высоту необходимо поднимать ковш со сталью, или при размещении ковша на небольшой высоте (над уровнем пола цеха) всю установку располагать на очень большой глубине, а порезанные заготовки выдавать затем наверх. Как правило, для уменьшения высоты здания и упрощения системы подачи сталеразливочных ковшей к месту разливки УНРС вертикального типа располагали на небольшой высоте над уровнем цеха, а основное оборудование размещали в глубоком железобетонном колодце. Помимо повышения стоимости строительства, это приводило к необходимости применения сложных систем выдачи из колодца порезанных заготовок, создавало серьезные затруднения в случае прорыва корки слитка и при аварийной разливке и т. д.

Принципиальная схема затвердевания непрерывного слитка представлена на рис. 11.14. Технология и организация непрерывной разливки определяются в числе прочих таким фактором, как глубина (высота, длина) столба жидкой фазы (или так называемой жидкой лунки). Глубина жидкой фазы L (м) пропорциональна скорости разливки v (м/мин) и квадрату условного радиуса сечения слитка (заготовки) R_c (м), т. е. $L = kR_c^2v$, где k — коэффициент, зависящий от условий разливки и охлаждения, формы сечения слитка и т. д. Полная продолжительность кристаллизации (затвердевания) слитка составляет $\tau_k = kR_c^2$. Таким образом, скорость разливки при прочих равных условиях определяет длину зоны кристаллизации.

Повышение скорости разливки путем увеличения длины зоны кристаллизации на установках вертикального типа осуществить трудно, так как с увеличением высоты незакристаллизован-

гося столба металла растет и ферростатическое давление, что может привести к выпучиванию корочки слитка и ее разрушению (с порывом наружу жидкого металла). Однако УНРС вертикального типа имеют большое достоинство: при равномерном (со всех сторон) воздействии охлаждения и тянувших устройств на обра-

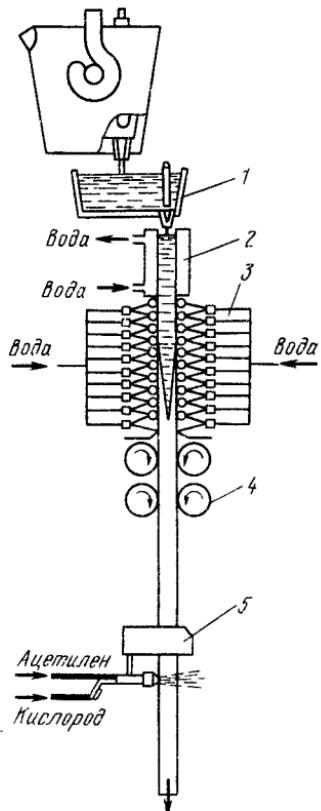


Рис. 11.13. Схема УНРС вертикального типа:

1 — промежуточный ковш; 2 — кристаллизатор; 3 — вторичное охлаждение; 4 — тяущие валки; 5 — газорезка

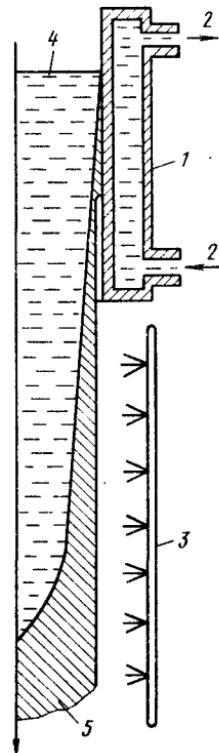


Рис. 11.14. Схема затвердевания непрерывного слитка:

1 — кристаллизатор (первичное охлаждение); 2 — подвод и отводы воды для охлаждения кристаллизатора; 3 — система вторичного охлаждения (форсунки для подачи воды на поверхность слитка); 4 — уровень жидкого металла в кристаллизаторе; 5 — закристаллизовавшаяся часть слитка

зующуюся при кристаллизации корочку получают слитки высокого качества. В настоящее время УНРС вертикального типа почти не строят. Исключение составляют установки для разливки специальных сталей, слитков специальных профилей, пустотелых трубных заготовок и т. п. Стремление уменьшить высоту привело к созданию УНРС вначале радиального, затем криволинейного и горизонтального типов.

Использование УНРС радиального и криволинейного типов (т. е. с изгибом заготовки в процессе кристаллизации), у которых

не полностью затвердевшая заготовка выходит на горизонтальный участок, позволяет значительно повысить скорость разливки при крупных сечениях слитка, так как участок резки заготовки на мерные длины может быть расположен на достаточно большом расстоянии от кристаллизатора (30—40 м и более). Высота их над уровнем пола цеха может не превышать 10 м.

Организация равномерного затвердевания непрерывнолитого слитка, изгибающегося в процессе кристаллизации, связана с решением ряда сложных проблем, главная из которых заключается в том, что одновременно одна (внешняя) часть изгибающейся заготовки испытывает растягивающие напряжения, другая (внутренняя) — сжимающие. Проблемы эти решаются как в результате рафинирования металла от вредных примесей (прежде всего примесей, снижающих прочность тонкой корочки кристаллизующегося слитка) и разливки металла в строго определенном температурном интервале, так и соответствующим выбором оборудования.

Современная установка непрерывной разливки представляет собой сложный комплекс (рис. 11.15) технологического, механического, гидравлического и электронного оборудования, включающий промежуточный ковш с приспособлениями (например, разделительными стенками) для исключения влияния подачи металла из большого ковша, скользящего затвора, удлиненного, опускаемого под уровень металла разливочного стакана, оборудования для продувки металла инертным газом, устройств для подачи шлаковых смесей на поверхность металла в кристаллизатор, алюминиевой проволоки в глубь металла, защитных газовых струй для предотвращения вторичного окисления, оборудования для электромагнитного перемешивания жидкого металла в кристаллизующейся заготовке, для обжатия и порезки затвердевшей заготовки, устройств для контроля процесса разливки и т. д.

Вытягивание заготовки производится системой роликов (роликовой проводкой); ролики прижимаются к вытягиваемой заготовке при помощи гидравлических механизмов. Прижатие роликов может осуществляться также при помощи пружинных механизмов. Помимо роликовой системы вытягивания слитка, существует также система шагающих балок, при которой вытягивание (и одновременно вторичное охлаждение) осуществляется при помощи плоских кристаллизаторов, попаременно прижимающих выходящую из кристаллизатора заготовку и перемещающих ее вниз. Наибольшее распространение получили УНРС с роликовой системой проводки. Ролики, предназначенные для организации направления движения заготовки и предотвращения ее выпучивания, называют *направляющими*; те, которые предназначены для вытягивания заготовки из кристаллизатора, называют *тянущими* (иногда называют *тянущими валками*). УНРС, на которых одновременно вытягивается одна заготовка, называют *одноручьевыми*, те, на которых одновременно вытягивается не-

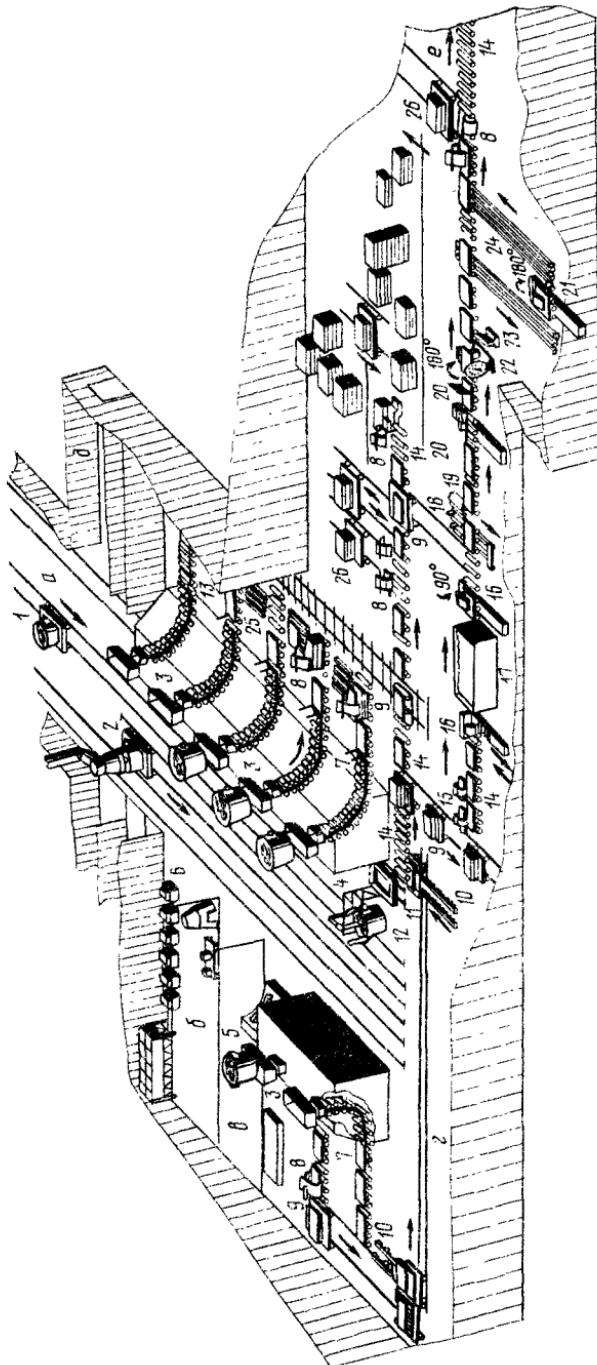


Рис. 11.15. Отделение вспомогательных разливок конвертерного цеха (по проекту института Гипрометз):
 а — от конвертера; б — пролет вакуумирования; в — участок подготовки крупненых ковшей; г — участок ремонта технологического оборудования; д — пролет ремонта и подготовки промежуточных ковшей; е — участок подготовки крупненого вакуумирования стали; 1 — стальевоз; 2 — установка почищка и выверки укрупненных ковшей; 3 — УНРС; 4 — участок ремонта и подготовки промежуточных ковшей; 5 — участок сборки, настройки и выверки стали аргоном; 6 — участок вакуумирования стали; 7 — машина разовой резки; 8 — устройство для линий; 9 — участок оборудования вакуум-камеры и подготовки ферросплавов; 10, 18 — стальевозы; 11 — стеллажи слитков; 12 — стеллажи слитков; 13 — приемные рольганги; 14 — транспортировочные рольганги; 15 — раскатчики заготовок; 16 — кантователь слитков; 17 — ролльганг; 18 — устройство для обрезки концов слитков; 19 — машина очистки слитков; 20 — кантователь; 21 — машинизированные стеллажи для извещивания слитков; 22 — кантователь для извещивания слитков; 23 — маркировщик заготовок; 24 — механические зачистки выборочных зачисток заготовок; 25 — стеллажи для промежуточного складирования заготовок; 26 — передаточные тележки

сколько заготовок (обычно меньшего сечения), называют *многоручьевыми*. Многоручьевые УНРС позволяют получать одновременно от двух до восьми заготовок.

Современные УНРС позволяют разливать тысячи тонн стали, получая непрерывнолитые заготовки длиной в многие тысячи метров. Непрерывная разливка нескольких плавок подряд обеспечивается следующим приемом: после опорожнения большого

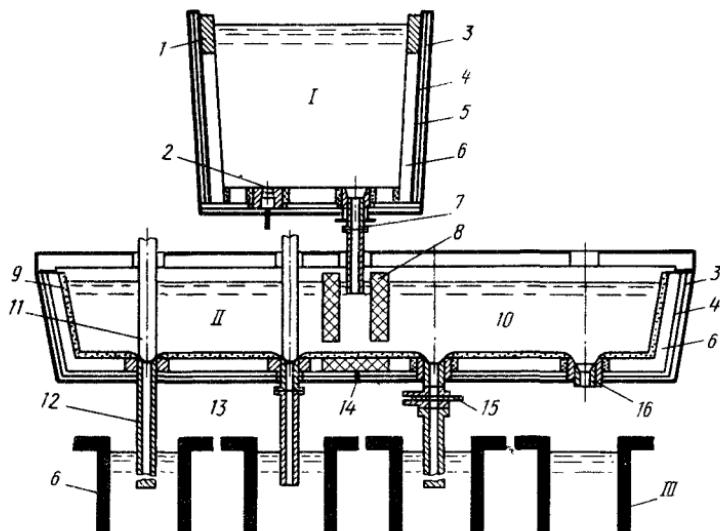


Рис. 11.16. Огнеупорные изделия, применяемые при непрерывной разливке стали: I — сталеразливочный ковш; II — промежуточный ковш; III — кристаллизатор; 1 — шлаковая зона (например, магнезит); 2 — пористый блок; 3 — изоляция; 4—6 — арматурный слой футеровки (например, доломит на смоляной связке); 7 — шиберный затвор с защитной трубкой; 8 — перегородка; 9 — защитное покрытие; 10 — плиты холодного промежуточного ковша; 11 — стопор-моноблок; 12 — погружной стакан (цельный); 13 — то же, составной (из двух частей); 14 — отбойная плита; 15 — шиберный затвор промежуточного ковша; 16 — дозатор для разливки открытой струей

разливочного ковша в промежуточном ковше остается некоторое количество металла. За время, пока это количество выпускается в кристаллизатор, опорожненный сталеразливочный ковш сменяется новым, полным ковшом, принявшим следующую очередную плавку, и разливка продолжается.

Промежуточные ковши. Важным элементом установок непрерывной разливки является промежуточный ковш. Рациональная конструкция промежуточного ковша, качественный контроль уровня металла, использование различных устройств для подогрева металла, для введения в металл разливочных добавок и т. д. позволяют: 1) обеспечить необходимые и стандартные во времени условия разливки (неизменное ферростатическое давление, малые колебания температуры металла); 2) использовать промежуточный ковш как дополнительный агрегат для внепечной обработки металла с целью перемешивания, дегазации, всplывания включений, раскисления, корректировки состава и т. п. Узел

сталеразливочный ковш — промежуточный ковш — разливочный стакан требует использования высококачественных огнеупоров различного состава (рис. 11.16). Огнеупоры высокого качества необходимы для футеровки зоны падения струи (например, муллит). В зависимости от типа используемых огнеупорных материалов промежуточные ковши делят на три типа:

1. Нагреваемые перед разливкой до 1100°C (*теплые*). На рабочую футеровку наносят слой магнезитовой защитной массы (в зонах максимального износа).

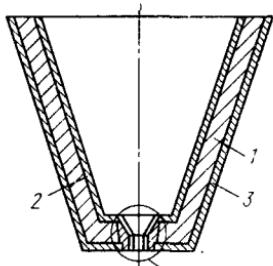


Рис. 11.17. Конструкция холодного промежуточного ковша:

1 — футеровка; 2 — изоляционная плита; 3 — кожух;
4 — изоляционный конус для защиты гнездового кирпича;
5 — гнездовой кирпич; 6 — дозатор

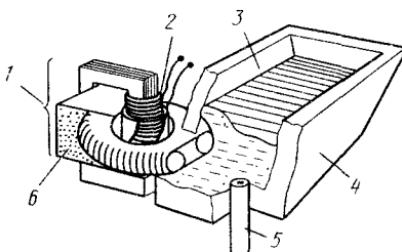
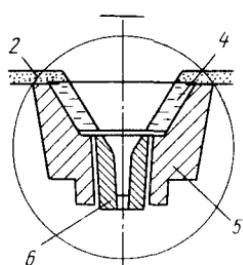


Рис. 11.18. Промежуточный ковш с системой подогрева:
1 — видоискатель; 2 — обмотка; 3 — жидкая сталь; 4 — промежуточный ковш; 5 — стакан; 6 — футеровка

2. Нагреваемые газокислородной горелкой до $>1500^{\circ}\text{C}$ (*горячие*). Ковши применяют при определенных технологических и металлургических условиях и футеруют высококачественным ($\sim 96\%$ MgO) магнезитовым кирпичом.

3. Не подогреваемые перед разливкой (*холодные*). В зоне контакта с расплавом в таких ковшах укладывают плиты из основных или кислых огнеупоров (рис. 11.17).

Высококачественные огнеупорные плиты ($\sim 85\%$ SiO₂) имеют малую кажущуюся пористость ($1-1,1 \text{ г}/\text{см}^3$) и соответственно малую теплопроводность [$0,20-0,25 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$]. Толщина плиты составляет ~ 30 мм. Использование армирующих волокон (например, асбеста) при изготовлении плит обеспечивает достаточную прочность. Соединительные грани плит выполняют уступами, которые при укладке двух соседних плит перекрываются. Швы дополнительно уплотняют быстротвердеющей обмазкой.

На рис. 11.18 показан пример использования промежуточного ковша для подогрева металла в процессе разливки. Современные конструкции комплекса сталеразливочный ковш — промежуточ-

ный ковш — кристаллизатор предусматривают исключение контакта металла с атмосферным воздухом (рис. 11.19).

Погружные стаканы. Совмещение разливочного отверстия промежуточного ковша с погружным стаканом, через который сталь понадает в кристаллизатор, может выполняться различным образом. Очень важно обеспечить длительную стойкость погружного стакана (при работе методом плавка на плавку), а также возможность замены стаканов в процессе разливки, изменения диаметра отверстий дозирующих устройств и пр. На рис. 11.20

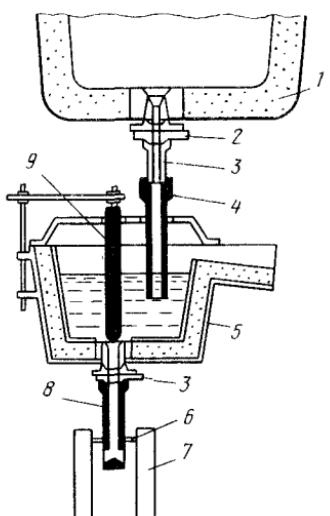


Рис. 11.19. Защита металла от воздействия атмосферы:
1 — сталеразливочный ковш;
2 — шиберный затвор; 3 — соединительный стакан;
4 — удлиненный стакан; 5 — промежуточный ковш; 6 — защитные смеси;
7 — кристаллизатор;
8 — погружной стакан; 9 — стопор

möglichkeit замены стаканов в процессе разливки, изменения диаметра отверстий дозирующих устройств и пр. На рис. 11.20

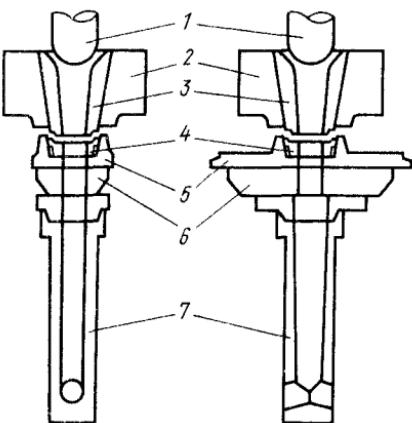


Рис. 11.20. Система подачи металла в кристаллизатор:
1 — стопор промежуточного ковша; 2 — гнездовой кирпич; 3 — стакан-дозатор;
4 — кольцо для подвода аргона; 5 — неподвижная верхняя плита; 6 — подвижная плита; 7 — разливочный узел (вставка и погружной стакан)

показан один из вариантов системы подачи металла в кристаллизатор: система Roto-Gate, разработанная во Франции и Бельгии. В центральной вращающейся раме затвора расположено восемь подвижных плит. Рама позволяет установить подвижные плиты поочередно под неподвижной верхней плитой. Привод рамы обеспечивает медленное перемещение плит для регулирования расхода металла дросселированием и быстрое перемещение для замены плит. Благодаря конструкции системы подвижные плиты, имеющие различный диаметр отверстия и разливочные узлы с различными конфигурациями отверстий, можно заменять в процессе разливки. Это особенно важно, если при разливке изменены марки стали или сечение кристаллизатора. Недостатком использования взаимно перемещающихся плит является подсос воздуха в разливочный стакан, что снижает качество стали. Подсос воздуха увеличивается вследствие разрежения,

создаваемого в разливочном стакане в процессе протекания по нему струи стали. Обеспечить надежное уплотнение плит механическим способом трудно. Хорошие результаты достигаются при аргонной защите струи. Важно так организовать эту защиту, чтобы получить желаемый результат при минимальном расходе аргона и обеспечить при этом ровную (без колебаний и всплесков) поверхность металла в кристаллизаторе. В системе Roto-Gate это обеспечивается подачей аргона в канавки, нарезанные на плитах. Эти канавки располагаются вокруг отверстия для про-

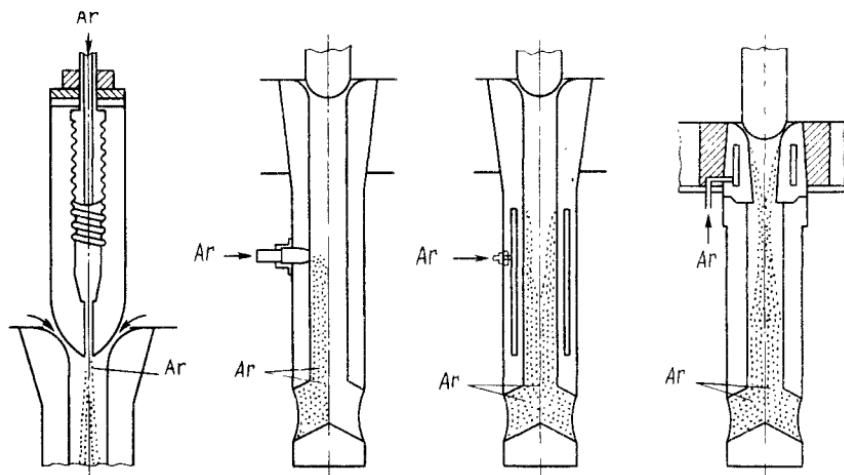


Рис. 11.21. Способы подачи аргона в погружной стакан

хода металла. При такой конструкции, если имеет место подсос, то аргона, а не воздуха.

На рис. 11.21 показаны другие варианты подвода аргона, в том числе и такие, которые помогают предотвратить затягивание канала оксидами алюминия и улучшают условия всплыивания неметаллических включений в кристаллизаторе. Кроме того, продувка металла аргоном оказывает рафинирующую действие на расплав. При производстве заготовок крупного сечения для повышения качества заготовок (снижение ликвации и пористости в осевой зоне) может быть использован и такой прием, как продувка металла аргоном непосредственно в кристаллизаторе (рис. 11.22).

Стопорные устройства, регулирующие истечение металла из промежуточного ковша в кристаллизатор, имеют многие конструктивные особенности. Один из вариантов конструкций стопорного устройства показан на рис. 11.23. Корундографитовое стопорное устройство имеет нижнюю стационарную часть, выходящую в верхнюю часть погружного стакана и верхнюю врачающуюся часть, поворотом которой при совмещении отверстий осуществляется разливка и регулирование струи. Поверхность контакта верхней

и нижней частей усиlena покрытием из ZrO_2 или MgO . Конструкция названа *Rotary valve**.

Кристаллизаторы. Важнейшим узлом установки непрерывной разливки является кристаллизатор, обеспечивающий интенсивный отвод тепла от кристаллизующейся стали и образование по периметру непрерывно формируемой корочки, которая

на выходе из кристаллизатора должна выдерживать ферростатическое давление жидкой фазы слитка. Кроме того, поверхность

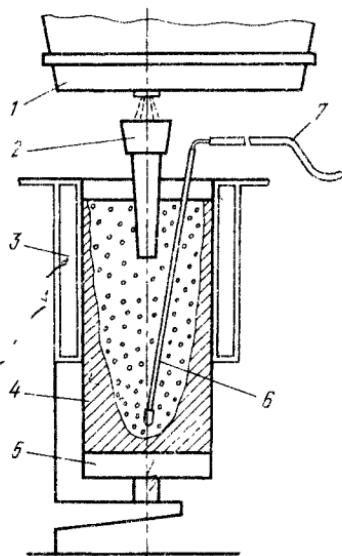


Рис. 11.22. Схема продувки аргоном стали в кристаллизаторе по методу института НИИПТмаш (г. Краматорск):

1 — ковш; 2 — разливочная воронка; 3 — кристаллизатор; 4 — слиток; 5 — затравка; 6 — погружное устройство; 7 — подвод аргона

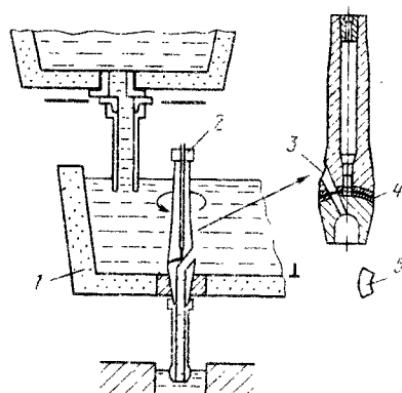


Рис. 11.23. Принципиальная схема работы стопорного устройства роторного типа:

1 — промежуточный ковш; 2 — ротор; 3 — выпускной канал; 4 — усиление из ZrO_2 или MgO ; 5 — сечение выпускного канала

стенок кристаллизатора должна быть устойчивой к истиранию. Одним из важных критериев оценки материала, применяемого для изготовления стенок кристаллизатора, служит отношение коэффициента термического расширения β к коэффициенту теплопроводности λ (β/λ). Чем меньше значение этого коэффициента, тем более перспективным для изготовления кристаллизатора является материал: для меди $\beta/\lambda = 4,8 \cdot 10^{-8}$ м/Вт; для графита $(1,5-2,6) \cdot 10^{-8}$ м/Вт; для алюминия $20,8 \cdot 10^{-8}$ м/Вт; для стали $21,6 \cdot 10^{-8}$ м/Вт. Обычно в качестве материала для изготовления кристаллизатора используют медь или графит. Для повышения стойкости и сохранения стабильности размеров кристаллизаторов стороны стенки, которые соприкасаются с металлом, покрывают тонким слоем материала, стойкого к истиранию. Чаще

* Вращающийся затвор.

других внутреннюю поверхность медного кристаллизатора покрывают тонкими слоями вначале никеля, затем хрома.

Для предотвращения прилипания корочки слитка к кристаллизатору и возможного при этом зависания слитка (и образования трещин) при помощи механизмов качания организуют непрерывное возвратно-поступательное движение кристаллизатора. Для того чтобы избежать появления на поверхности слитка грубых складок (следов качания), интенсивность качания должна быть очень высокой (на современных УНРС до 400 и более раз в минуту). Режим возвратно-поступательного движения обычно

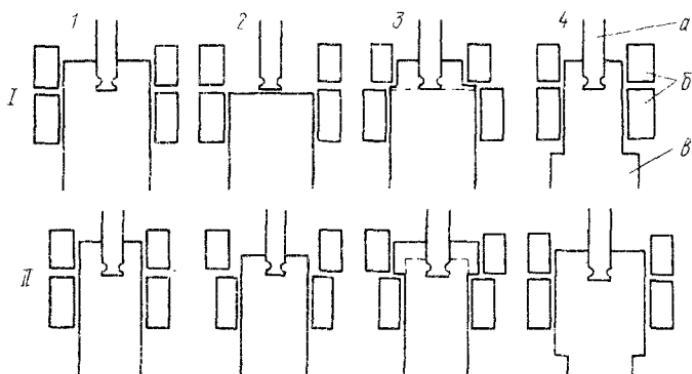


Рис. 11.24. Варианты схем использования составных кристаллизаторов для изменения сечения заготовки без перерыва в литье (завод «Хироката», Япония):
а — погружной стакан; б — кристаллизаторы; в — заготовка; I — уменьшение ширины;
II — увеличение ширины; 1—4 — стадии

подчиняется синусоидальному закону. Хорошие результаты получены также при организации вибрации кристаллизатора.

Кристаллизаторы могут иметь достаточно сложные конструкции. Например, для повышения производительности установок и уменьшения продолжительности простоев оборудования по ходу непрерывной разливки изменяют при необходимости размеры отливаемой заготовки. Для этого необходимо изменять по ходу разливки сечение кристаллизатора. На рис. 11.24 приведены некоторые приемы, используемые на практике для изменения размеров заготовки без остановки оборудования. На рис. 11.25 показана конструкция регулируемого кристаллизатора, разработанная в НИИтяжмаш ПО «Уралмаш». Отличительной особенностью конструкции является П-образная форма широкой базовой стенки 1. В объемных боковинах 2 ее выполнены пазы, в которые входят щипы подвижной широкой стенки малого радиуса 3. Узкие стенки 4 подвешиваются на специальных скалках и шарнирно связаны с крючками толкателей двух червяочно-винтовых механизмов, установленных в боковинах. Скалки воспринимают поперечное усилие от массы стенок и разгружают толкатели, которые работают только в тянуще-толкающем режиме. Сборочное усиление

зажатия узких стенок между широкими достигается при помощи пружин 5 на двух стяжках 6.

На внешней стороне широкой подвижной стенки малого радиуса имеются два регулируемых винтовых упора 7, через которые при помощи подвижной балки механизма качания 8, имеющей пружинно-гидравлической привод, создается усилие зажатия узких стенок между широкими и прижатие всего кристаллизатора к базовым упорам механизма качания. Перед регулированием положения узких стенок кристаллизатор «распускается» при помощи обратного (по отношению к сжатию) хода подвижной

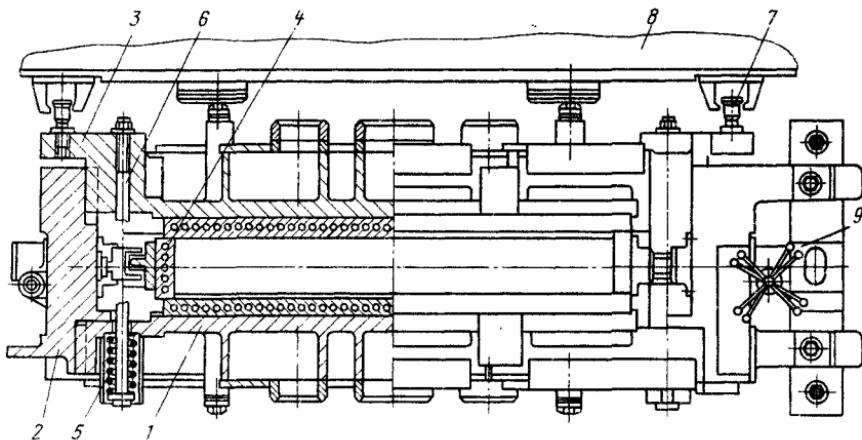


Рис. 11.25. Кристаллизатор конструкции НИИТяжмаш ПО «Уралмаш»

балки механизма качания, имеющей захваты и оттягивающей подвижную широкую стенку малого радиуса. При этом снимается усилие зажатия с узких стенок, а базовая стенка остается неподвижной относительно базовых поверхностей механизма качания.

Регулирование конусности торцевых стенок и перенастройка их на другой (по ширине) диапазон заготовок осуществляется при помощи двух червячно-винтовых механизмов ручной настройки, смонтированных в боковинах базовой стенки. Ручные приводы этих механизмов при помощи специального ключа 9 позволяют разделить перемещение верхнего и нижнего винтов или, наоборот, одновременно перемещать их. Раздельное перемещение требуется для регулирования конусности. Одновременное перемещение верхнего и нижнего винтов позволяет настраивать кристаллизатор на требуемый диапазон слитков по ширине. Применение регулируемого кристаллизатора такой конструкции позволяет оперативно, в зависимости от марки отливаемой стали и скорости разливки, а следовательно, от истинной усадки слитка, регулировать положение (конусность) торцевых стенок, контролируя усадку формирующегося слитка непосредственно в установке. Это качество конструкции регулируемого кристаллизатора

способствует уменьшению износа стенок, улучшению качества заготовок, увеличению межремонтного периода работы.

При разливке небольших серий плавок на различные по ширине сечения заготовок нет необходимости каждый раз менять кристаллизатор; настройку на другую ширину можно произво-

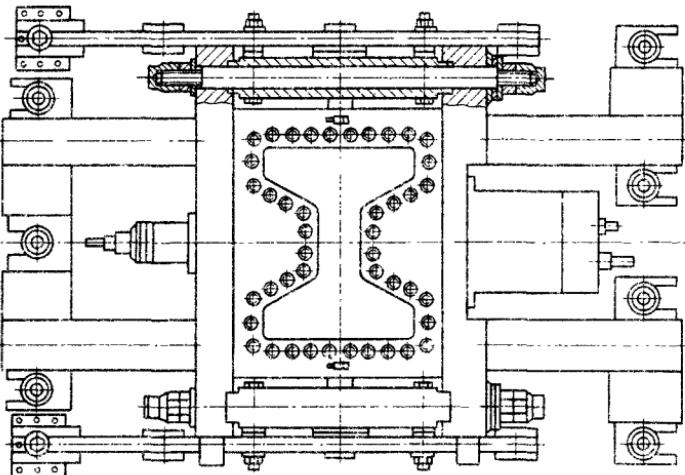


Рис. 11.26. Кристаллизатор для балочной заготовки

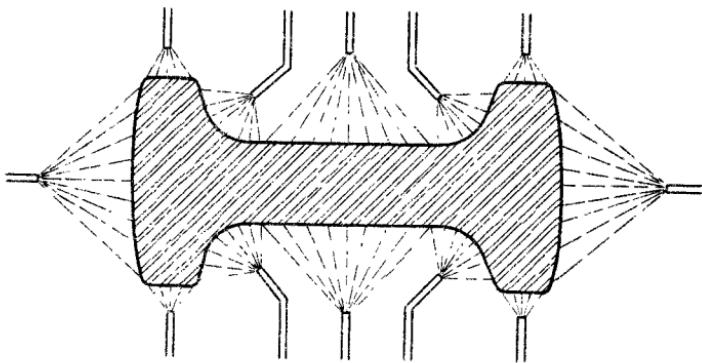


Рис. 11.27. Вторичное охлаждение балочной заготовки

дить непосредственно в УНРС. В этом случае можно уменьшить общее число (парк) кристаллизаторов.

На рис. 11.25 показано, что стенки кристаллизатора пронизаны отверстиями для его охлаждения водой. Существует ряд вариантов организации охлаждения стенок, в том числе так называемое *струйное охлаждение*. По некоторым данным использование струйного охлаждения кристаллизаторов позволяет избежать появления продольных угловых трещин, увеличить скорость разливки и контролировать интенсивность отвода тепла. Современные установки позволяют получать непрерывнолитые заго-

товки сложной конфигурации. На рис. 11.26 и 11.27 показана схема кристаллизатора для получения балочной заготовки и схема установки форсунок вторичного охлаждения. Конструкторы имеют возможность создавать новые конструкции УНРС с учетом новых технологий разливки, а также их различные комбинации для получения новых конструкционных материалов. Например, на рис. 11.28 показаны варианты технологии получения биметаллов при одновременной разливке стали двух различных марок.

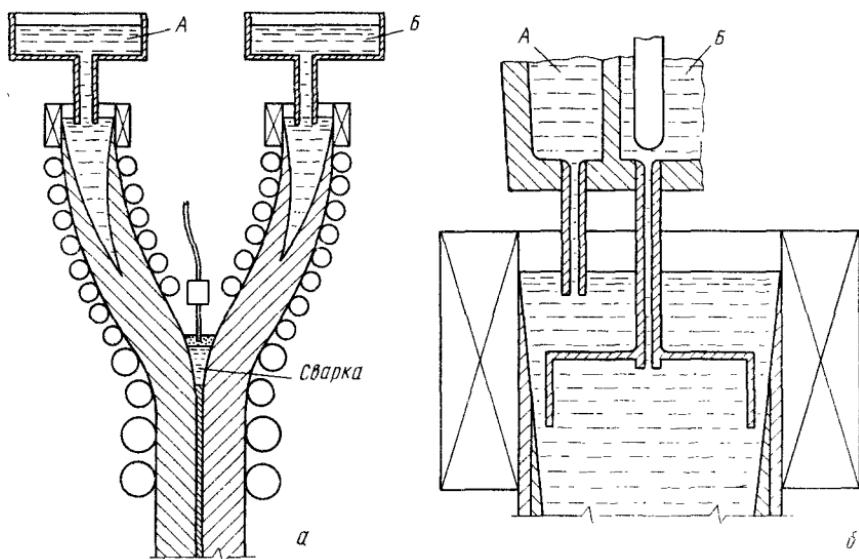


Рис. 11.28. Варианты получения биметаллов методами непрерывной разливки

Все большее распространение получают агрегаты, предназначенные для получения особых видов продукции, например трубной заготовки (рис. 11.29). Имеются и более сложные установки. В качестве примера приведем так называемую центробежную или роторную разливку. На установках такого типа питание вращающегося кристаллизатора цилиндрической формы жидким металлом осуществляется эксцентрично под углом к вертикали. Под действием центробежных сил, возникающих в расплаве при его вращении, получается затвердевшая поверхность корочка высокого качества; неметаллические включения (имеющие меньшую плотность) перемещаются при вращении к центру заготовки, откуда сравнительно легко удаляются. Вращение слитка обеспечивает ускоренное и равномерное охлаждение, улучшает смазку, облегчает процесс резки. Ускоренная кристаллизация дает возможность использовать кристаллизатор меньшей высоты. Современные установки центробежной разливки позволяют получать трубные заготовки диаметром до 240 мм.

Горизонтальные УНРС. Создание установок горизонтального типа позволяет решать целый ряд экономических и организационных проблем: 1) снижение капитальных затрат; 2) возможность размещения установок в действующих цехах, так как для их размещения не требуется строительства колодцев и башен; 3) уменьшение эксплуатационных затрат, благодаря удобству обслуживания, так как все оборудование расположено на уровне пола цеха; 4) возможность совмещения установки непрерывной разливки с прокатным станом.

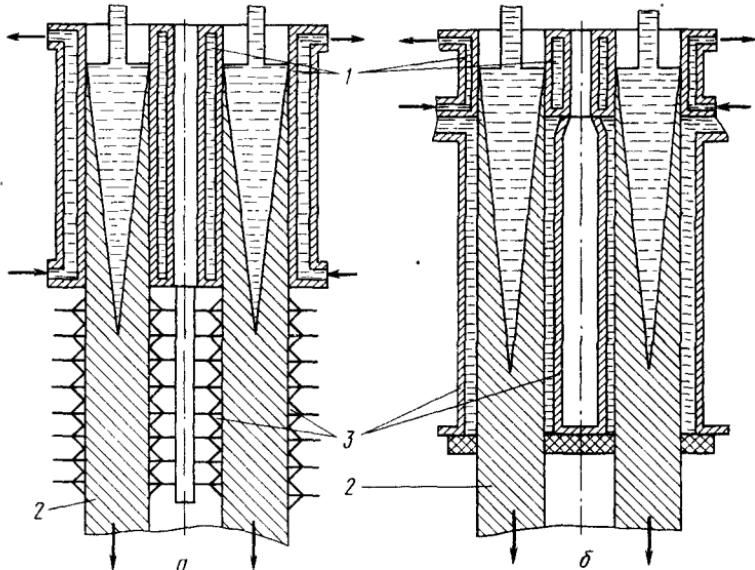


Рис. 11.29. Схема непрерывного литья полых цилиндрических слитков при различной (а, б) организации вторичного охлаждения:
1 — кристаллизатор; 2 — слиток; 3 — система вторичного охлаждения

В создание действующих конструкций горизонтальных УНРС внесли вклад металлурги многих стран; в числе первых были установки СССР. В 70-е годы в СССР начали работать УНРС горизонтального типа, разработанные УкрНИИМ (рис. 11.30). Практика работы УНРС такого типа показала, что горизонтальные УНРС лучше выполнять *наклонными*. Некоторый наклон улучшает условия удаления газов из кристаллизатора при заливке первой порции металла, а также улучшает процесс окончания разливки. При строго горизонтальном положении кристаллизатора и опускании в конце разливки уровня мениска в металлоприемнике до верхней образующей кристаллизатора необходимо прекратить разливку и ожидать полного затвердевания слитка. Наклонные УНРС обычно продолжают называть установками горизонтального типа.

В настоящее время в мире работают десятки горизонтальных УНРС различных конструкций. Наиболее распространены кон-

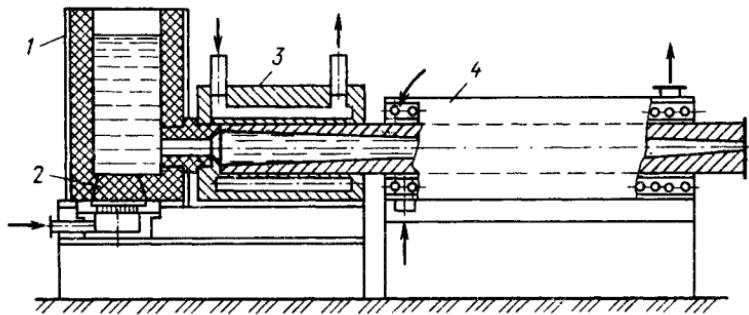


Рис. II.30. Схема горизонтальной УНРС конструкции УкрНИИМет:
1 — металлоприемник; 2 — пористая пробка для продувки металла инертным газом; 3 — кристаллизатор; 4 — индуктор

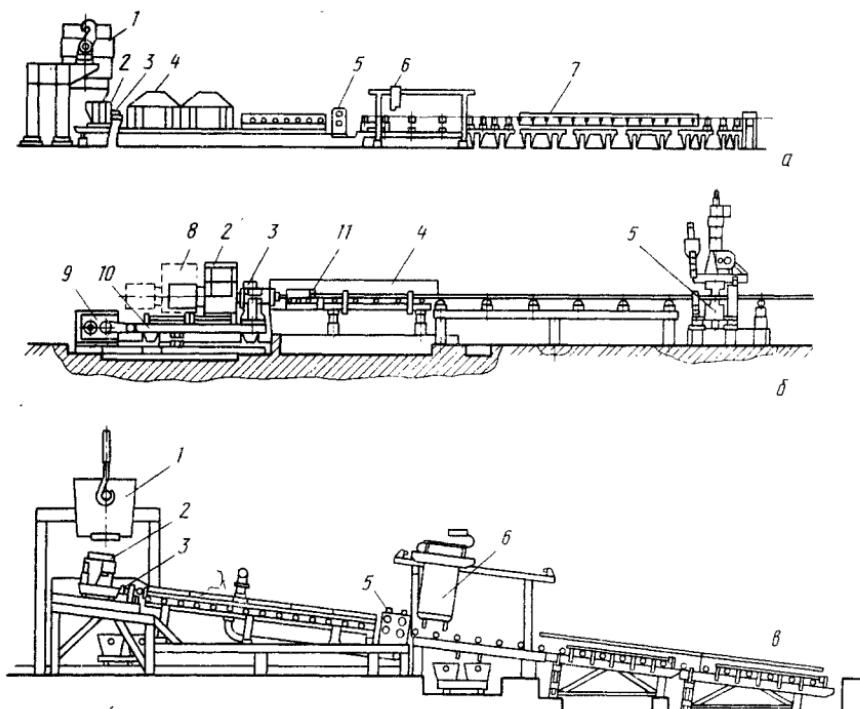


Рис. II.31. Схемы горизонтальных УНРС:
а — фирмы «Nippon Kokan»; б — фирмы «Krupp Stahl»; в — фирмы «Danieli»; 1 — сталеразливочный ковш; 2 — металлоприемник; 3 — кристаллизатор; 4 — зона вторичного охлаждения; 5 — механизм вытягивания; 6 — устройство резки заготовок; 7 — рольганг охлаждения заготовок; 8 — металлоприемник в подготовительном положении; 9 — привод качания кристаллизатора; 10 — качающийся стол; 11 — устройство электромагнитного перемешивания

структур, у которых процесс получения заготовки основан на принципе периодического ее вытягивания из неподвижного кристаллизатора, жестко соединенного через торцовую стенку с металлоприемником. Организация управления циклом вытягивания — обратный ход на различных установках различна. Частота цикла достигает 200 цикл/мин (иногда до 300 цикл/мин, что требует особого внимания к качеству изготовления оборудования).

На рис. 11.31 показаны схемы некоторых распространенных типов горизонтальной УНРС. Конструкция фирмы «Danieli» (см. рис. 11.31, в) создана фирмой на основании лицензии, купленной в СССР. Ответственным узлом горизонтальной УНРС (ГУНРС) являются металлоприемник, кристаллизатор и соединение металлоприемника с кристаллизатором. Вместимость и конструкция металлоприемника должны обеспечить: 1) стабильную подачу металла в кристаллизатор; 2) условия для всплытия неметаллических включений; 3) предотвращение вторичного окисления металла; 4) возможность прекращения подачи металла в кристаллизатор в любой момент разливки (прекращение разливки, аварийная ситуация и т. п.). В различных конструкциях ГУНРС используют различные методы, такие, например, как индукционный подогрев металла, подача сверху инертного газа (и для предотвращения окисления поверхности металла, и для повышения при необходимости ферростатического давления), перемешивание металла (продувкой аргоном или при помощи индукторов), применение затворов шиберного или иного типов и т. п., увеличение вместимости металлоприемника (до ≥ 10 т) и др.

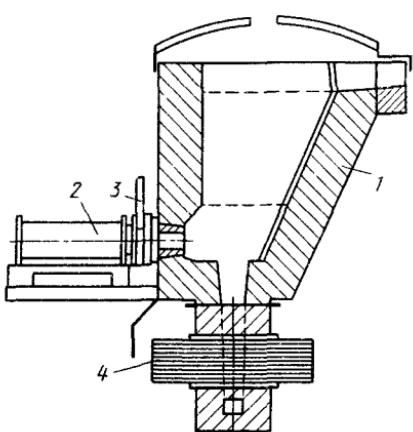


Рис. 11.32. Металлоприемник горизонтальной УНРС конструкции фирмы «ФЕСТ—Альпине»:
1 — корпус; 2 — кристаллизатор; 3 — шиберный затвор; 4 — индуктор для подогрева металла

На рис. 11.32 показана схема металлоприемника ГУНРС, снабженного шиберным затвором, индуктором и крышкой. Одной из наиболее ответственных деталей ГУНРС является так называемое разделительное кольцо, соединяющее металлоприемник с кристаллизатором. К материалу этой детали предъявляют особо высокие требования, поскольку кроме высокой точности размеров эта деталь должна обладать высокой термической стойкостью, стойкостью к разрушениям, налипанию металла и включений, низким коэффициентом линейного расширения и другими свойствами. Обычно для изготовления разделительных колец

используют такие дорогостоящие и дефицитные материалы, как порошки нитрида бора (BN), иногда — нитрида кремния (Si_3N_4); испытывают новые материалы типа SIALON ($Si_xAl_yON_z$). Затраты на изготовление и эксплуатацию разделительных колец существенно влияют на экономичность работы ГУНРС. Более дорогостоящим, чем для обычных УНРС, является и кристаллизатор ГУНРС. Типы и конструкции кристаллизаторов различны. На некоторых ГУНРС используют кристаллизаторы с несколькими (например, тремя) зонами теплоотвода. Первая зона — кольцо из нитрида бора, вторая (образование корочки заготовки) — из медно-бериллиевого сплава с высокой твердостью и износостойкостью, третья — графитовая вставка. Поскольку теплопроводность графита более низкая, чем меди, обеспечивается равномерное распределение температур по сечению заготовки. Графит уменьшает также силы трения между заготовкой и кристаллизатором.

Схема образования корочки при кристаллизации в горизонтальной УНРС отличается от схемы, характерной для вертикальных кристаллизаторов (рис. 11.33). Более высокое, чем в вертикальных кристаллизаторах, ферростатическое давление обеспечивает лучший контакт с металлом горизонтального кристаллизатора. В связи с этим интенсивность отвода тепла от металла в горизонтальном кристаллизаторе выше (примерно в 1,5 раза), чем на вертикальном, соответственно длина горизонтальных кристаллизаторов обычно меньше, чем вертикальных (коэффициент затвердевания стали в горизонтальных кристаллизаторах достигает 26—30 мм/мин^{0,5}). Работающие в настоящее время ГУНРС используют обычно для разливки сравнительно небольших (<50 т) масс металла и получения из углеродистых, низколегированных и легированных (включая коррозионностойкие) стали заготовок небольшого сечения (круглого, квадратного, блюмов со стороной до 200 мм). Получение заготовок с большим сечением затруднительно вследствие трудности организации стабильной работы разделительных колец, кристаллизаторов и других деталей оборудования. Число ручьев на ГУНРС не превышает двух.

Конструкции ГУНРС непрерывно совершенствуются. На рис. 11.34 показана новая схема ГУНРС, разработанная в СССР институтом ВНИИметмаш. Особенностью установки является то, что в ней фронт кристаллизации перемещается не в одном направлении, как у обычных установок, но в двух противоположных направлениях. Такой способ разливки исключает образование

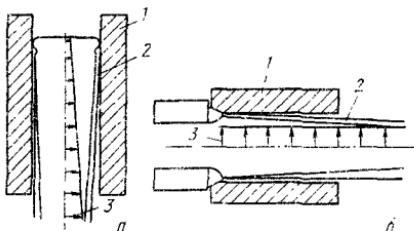


Рис. 11.33. Распределение ферростатического давления в вертикальном (а) и горизонтальном (б) кристаллизаторах:
1 — кристаллизатор; 2 — корочка слитка;
3 — ферростатическое давление

неравномерной структуры заготовки. Кристаллизатор медный водоохлаждаемый, он совершают возвратно-поступательные движения. Скорость вытягивания заготовки регулируют таким образом, чтобы фронт кристаллизации начинался на некотором

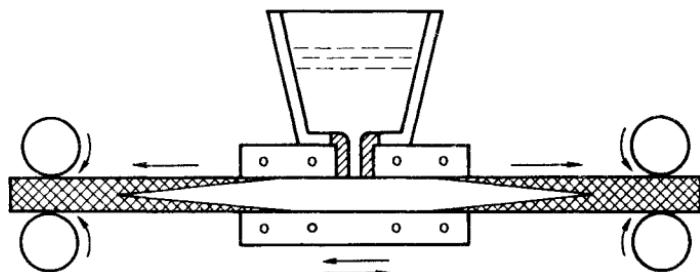


Рис. 11.34. Схема горизонтальной УНРС с двусторонним вытягиванием заготовки конструкции ВНИИиметмаш

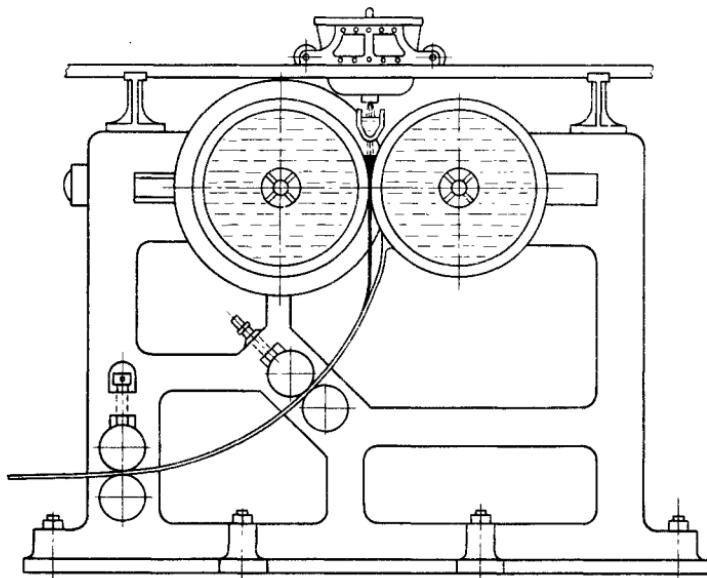


Рис. 11.35. Установка непрерывной разливки («бесслитковой прокатки») конструкции Г. Бессемера

расстояний от отверстия питателя. Общая длина кристаллизатора при отливке заготовок сечением 150×150 мм составляет 1200—1500 мм. После выхода из кристаллизатора заготовка попадает во вторичное охлаждение душирующего типа. Установка получила название «Горизонт».

Установки валкового, ленточного или конвейерного типов. На установках данного типа кристаллизующийся металл движется вместе с кристаллизатором и скольжение оболочки слитка (заготовки) относительно кристаллизатора отсутствует. Это позво-

ляет получать высокие скорости разливки. Начало инженерных изысканий в этом направлении положил еще Г. Бессемер, предложивший 130 лет назад установку (рис. 11.35) непосредственного получения стальной ленты (штрипса) толщиной 2,5 мм при разливке металла между двумя врачающимися водоохлаждаемыми цилиндрами диаметром 1220 мм каждый (так называемая *бесслитковая прокатка*). Практические трудности реализации процессов такого типа в то время оказались трудно преодолимыми. Однако в последнее время процесс непрерывной разливки тонких слябов получил широкое распространение и были разработаны различные варианты конструкций (рис. 11.36).

Одной из первых установок конвейерного типа была установка советского инженера М. Ф. Голдобина (рис. 11.37), спроектированная в 1946 г. и построенная в 1950 г. На установках ленточного типа металл из ковша через металлоприемник непрерывно поступает в пространство между бесконечной лентой и колесом. Внутренняя поверхность ленты и внешний обод колеса представляют собой кристаллизатор, в котором непрерывно заливающаяся

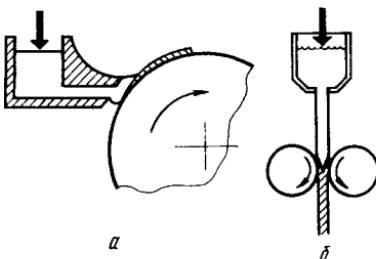


Рис. 11.36. Схема одно- (а) и двухвалковой (б) УНПС для получения тонкого листа

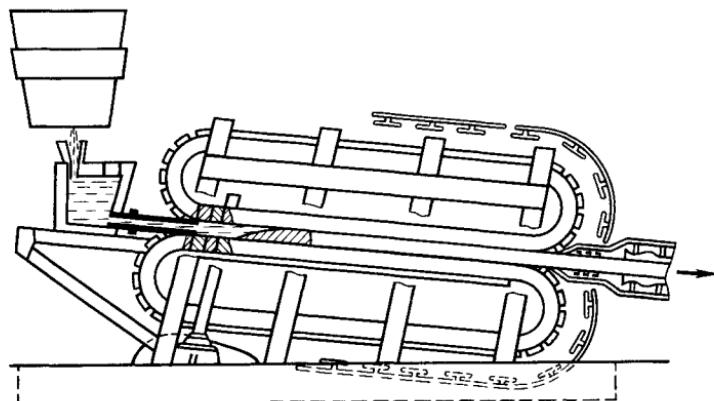


Рис. 11.37. Схема разливочной машины М. Ф. Голдобина

сталь должна успеть закристаллизоваться. Установки такого типа используют для получения профилей небольшого сечения (например, проволоки или тонкой ленты), установки такого типа широко распространены на предприятиях цветной металлургии. На рис. 11.38 показана схема установки для непосредственного получения тонких слябов толщиной от 20 до 80 мм, шириной 600 мм из углеродистых и коррозионностойких сталей в конвертерном цехе одного из заводов Японии.

Металл получают в 250-т конвертере, затем из 250-т ковша переливают в 50-т ковш, из которого последовательно заглубленной струей он попадает в большой (8-т) и малый (2-т) промежуточные ковши, затем поступает на двухленточную УНРС (струю металла защищают от окисления аргоном). Металл затвердевает в зазоре между двумя бесконечными водоохлаждаемыми лентами. Скорость выхода получаемого листа составляет 4—6 м/мин (максимальная 15 м/мин). По имени разработчика Р. В. Хазелетта схема известна как Hazelett-схема (или Hazelett/Krupp); установка действует с 1983 г. Первый опыт эксплуатации установок такого

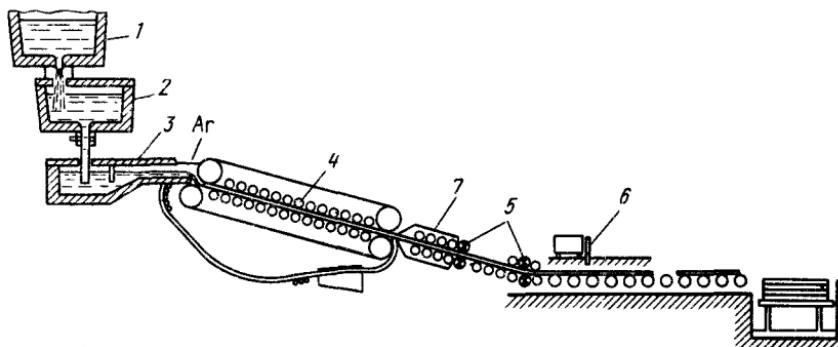


Рис. 11.38. УНРС ленточного типа системы «Hazelett» (завод «Kashima», Япония): 1 — сталеразливочный ковш; 2 — промежуточный ковш; 3 — металлоприемник; 4 — направляющие ролики; 5 — тянувшие ролики; 6 — кислородная резка; 7 — зона вторичного охлаждения

типа * показал, что для их успешной работы необходимо иметь металл стандартно высокого качества, высокий уровень организации контроля и автоматизации.

Совмещение непрерывной разливки с прокаткой. Совмещение непрерывной разливки с обработкой давлением достаточно сложно, однако эта проблема представляет несомненный интерес, так как обеспечивает экономию электроэнергии, необходимой для подогрева заготовок перед прокаткой и повышение производительности, благодаря снижению потерь. Число заводов, где такое совмещение в той или иной форме реализовано, увеличивается. При этом оказалось, что даже небольшая степень обжатия положительно влияет на качество металла: при деформации $>0,5$ мм/м заметно снижение ликваций в центре заготовки и улучшение ее качества.

Производительность современных прокатных станов существенно выше пропускной способности установок непрерывной разливки, поэтому главной проблемой, возникающей при совмещении непрерывной разливки с прокаткой, является изыскание такой системы охлаждения и такой конструкции кристаллизатора,

* За рубежом они получили название TSCC (Thin Slab Continuous Casting, англ.).

которые обеспечивают выход непрерывного слитка со скоростью, достаточной для нормальной загрузки современного непрерывного прокатного стана. Максимальная скорость непрерывной разливки (и соответственно скорость скольжения корочки слитка по стенкам медного кристаллизатора), достигнутая на современных установках, составляет 4—5 м/мин, что намного ниже скорости движения заготовки в прокатном стане. При совмещении непрерывной разливки с прокаткой достигается: 1) повышение производительности, экономия производственных площадей и расходов на транспортировку заготовок из разливочного отделения в прокатный цех; 2) снижение расхода топлива и энергии вследствие исключения (или уменьшения) энергетических затрат на нагрев заготовки перед прокаткой; 3) улучшение качества стали даже при небольшом обжатии непрерывного слитка.

Разработка совмещенного процесса непрерывная разливка — прокатка происходит в двух направлениях:

1. Установка системы прокатных валков непосредственно на пути движения заготовок (рис. 11.39).

2. Порезка заготовок на мерные длины, пропуск горячих заготовок через дополнительное нагревательное устройство (пламенный или индукционный нагрев) и дальнейшее движение непосредственно в прокатный стан.

Крупные комплексы такого типа действуют на ряде заводов мира, их производительность колеблется от сотен тысяч до двух миллионов тонн заготовки в год. Передача непрерывнолитых заготовок на прокатный стан без промежуточного нагрева получила название *прямой прокатки*. Для обеспечения надежной работы комплекса непрерывная разливка — прокатка необходимо обеспечить получение бездефектных заготовок, позволяющее исключить операции их охлаждения, осмотра, зачистки и нагрева перед прокаткой. Это требует использования металла высокого качества с минимальным содержанием вредных примесей и включений, прошедшего комплексную внепечную обработку, а также высокого уровня организации контроля за ходом процесса разливки и прокатки. При обжатии необходимо определенное соотношение сжимающих и растягивающих напряжений для обеспечения удовлетворительного качества заготовок. При организации прокатки непрерывнолитых заготовок на таких комплексах приходится учитывать, что в отличие от обычных условий в данном случае температура внутренней части заготовки выше, чем наружной, она настолько высока, что сопротивление деформации внутренних частей заметно ниже, чем наружных. Это различие особенно заметно в случае обжатия заготовки с еще жидкой сердцевиной. С одной стороны, это позволяет уменьшить мощность обжимных клетей при уменьшении числа проходов, с другой, — ставит ряд таких проблем обеспечения качества проката, многие из которых еще в стадии решения. Одной из них является, например, проблема компенсации снижения температуры поверхности (вслед-

ствие интенсивного ее охлаждения) угловых частей заготовки и предотвращение вследствие возникающих напряжений образования трещин, в том числе угловых, продольных, поперечных и т. п. Накопленный опыт свидетельствует о том, что для обеспе-

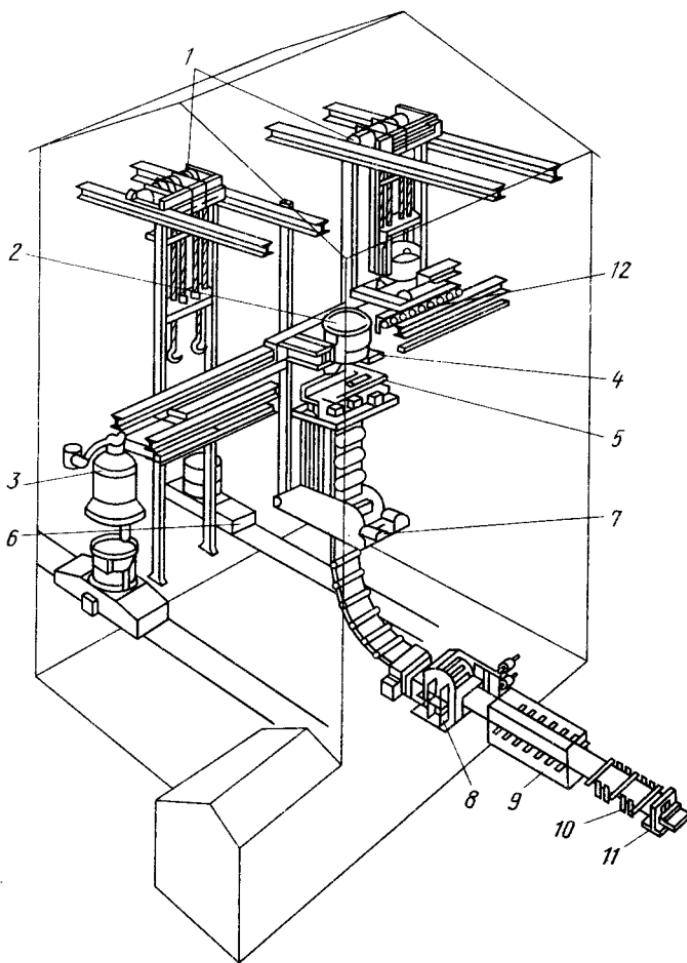


Рис. 11.39. Схема УНРС, совмещенной с прокаткой:
1 — подъемник сталеразливочного ковша; 2 — сталеразливочный ковш; 3 — одна из двух установок вакуумирования; 4 — промежуточный ковш на тележке; 5 — кристаллизатор; 6 — тележка для транспортирования сталеразливочного ковша; 7 — тянувшие валки; 8 — правильная машина; 9 — подогревательная печь; 10 — обжимной стан; 11 — газорезка; 12 — разливочная тележка

чения гарантированного высокого качества заготовки необходимы следующие мероприятия:

1. Совершенствование технологии выплавки стали и предотвращение попадания конечного шлака в ковш при выпуске.
2. Вакуумная обработка стали.
3. Продувка металла в ковше аргоном.

4. Защита струи металла между сталеразливочным и промежуточным ковшами от взаимодействия с воздухом.

5. Увеличение глубины промежуточного ковша для улучшения условий всплыивания включений.

6. Применение погружного стакана, обеспечивающего вымывание включений с внутренней поверхности кристаллизующейся корочки.

7. Обеспечение равномерной подачи флюса в кристаллизатор.

8. Продувка аргоном в стакане промежуточного ковша.

9. Контроль, автоматика и оборудование, обеспечивающие постоянный уровень (± 3 мм) металла в кристаллизаторе.

10. Обеспечение строгой соосности (в пределах $\leq 0,5$ мм) кристаллизатора и верхней секции направляющих роликов.

11. Высокая частота качаний кристаллизатора.

12. Обеспечение равномерного охлаждения по ширине и длине заготовки.

13. Применение электромагнитного перемешивания жидкой сердцевины заготовки.

14. Пропуск отлитых заготовок (например, слябов) по рольгангу через теплообменник, что обеспечивает стандартные условия охлаждения заготовки на пути к прокатному стану (одновременно утилизируется теряемое тепло, которое используют для получения низкотемпературного пара).

Перечисление этих мероприятий показывает, что работа методом прямой прокатки возможна лишь при комплексном использовании методов внепечной обработки металла, усовершенствования оборудования для непрерывной разливки, контроля процесса разливки и автоматизации управления всеми операциями.

Создание литейно-прокатных агрегатов. Поиски технических решений, позволяющих устранить (или существенно уменьшить) трение при скольжении корочки слитка о стенки кристаллизатора и обеспечивающих возможность повышения скорости разливки, привели к созданию так называемых *литейно-прокатных комплексов*. Одно из технических решений было предложено металлургами Японии, создавшими *колесно-ленточный агрегат*, названный ими *роторным*. Агрегат (рис. 11.40) включает вращающееся ленточное колесо диаметром 3,0 м с выемкой трапецидального сечения на ободе и прижимаемую к ободу на участке около 90° бесконечную стальную ленту, которые образуют таким образом кристаллизатор длиной 1,8 м. Благодаря большей (в 2,5 раза), чем обычно, длине кристаллизатора и относительной неподвижности заготовки и кристаллизатора производительность такой установки существенно выше, производительности установок традиционного типа. На выходе с колеса заготовку разгибают по плавной траектории при помощи водоохлаждаемого клина и ряда роликов. Затем заготовка проходит через правильное устройство, зону форсуночного охлаждения, устройство для выравнивания температуры по сечению и поступает в обжимную клеть, формирующую

щую из трапецидальной (площадь поперечного сечения 18 500 мм²) квадратную (сечением 120×120 мм) заготовку. В процессе обжатия скорость выхода заготовки повышается с 4,2 до 5,5 м/мин. Экономичность работы установки обеспечивается высокой ее производительностью, экономией (100 %) затрат на энергию и огнеупоры для нагрева заготовок, повышением сквозного выхода годного с 92—94 до 99 %.

В настоящее время в различных странах работает несколько установок такого типа.

Автоматизация процесса непрерывной разливки. К основным задачам автоматизации работы УНРС относятся: 1) контроль, регулирование и стабилизация уровня металла в промежуточном ковше; 2) организация охлаждения слитка в кристаллизаторе и в зоне вторичного охлаждения;



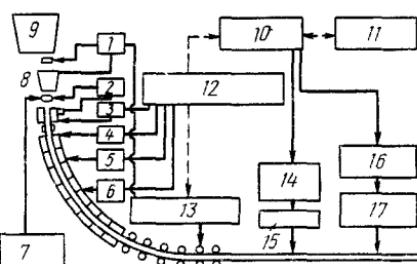
Рис. 11.40. Колесо-ленточная УНРС, совмещенная с прокатным стаиом конструкции «Hitachi» (Япония):

1 — сталеразливочный ковш; 2 — промежуточный; 3 — литейное колесо; 4 — тяущие ролики; 5 — зона выравнивания температуры; 6 — ножницы; 7 — горизонтальная клеть; 8 — вертикальная клеть; 9 — направляющие ролики; 10 — охлаждение ленты

ждения; 3) порезка заготовок на мерные длины и маркировка. Кроме того, в каждом цехе действует автоматизированная система управления (АСУ), связывающая технологические режимы работы агрегатов (например, конвертеров) с режимом работы УНРС. В СССР системы автоматического управления процессом непрерывной разливки разрабатывает институт ВНИИАЧерМет. Одна из схем автоматического управления процессом непрерывной разливки представлена на рис. 11.41. Для определения уровня металла в промежуточном ковше применяют тензометрические датчики (мессодзы). В качестве датчиков уровня металла в кристаллизаторе чаще всего используют радиоизотопный метод (в качестве радиоактивного источника обычно применяют изотоп ⁶⁰Со), термопары и другие методы. Существуют два основных метода регулирования уровня металла в кристаллизаторе: изменением расхода металла, поступающего в кристаллизатор при постоянной скорости вытягивания, и изменением скорости вытягивания при постоянном расходе металла, поступающего в кристаллизатор. Ограничено применение получил комбинированный метод, предусматривающий изменение как расхода металла, так и скорости вытягивания.

При разливке через промежуточный ковш со стопором или скользящим затвором стабилизация уровня, как правило, производится изменением расхода металла, но возможно применение и комбинированного метода. При бесстопорной разливке, когда

Рис. 11.41. Схема автоматического управления процессом непрерывной разливки:
1 — масса металла в промежуточном ковше; 2 — уровень металла в кристаллизаторе; 3 — расход воды в кристаллизаторе; 4 — распределение воды по зоне вторичного охлаждения (ЗВО); 5 — расход воды в ЗВО; 6 — отключение воды по ЗВО; 7 — подача шлакообразующей смеси; 8 — промежуточный ковш; 9 — сталеразливочный ковш; 10 — ЭВМ; 11 — управляющая ЭВМ; 12 — регулятор автоматической системы; 13 — скорость вытягивания; 14 — мерная длина; 15 — машина огневой резки; 16 — программа маркировки; 17 — маркировочная машина



металл подают в кристаллизатор через дозирующие стаканы, уровень регулируют изменением скорости вытягивания. Регулирование уровня металла в кристаллизаторе существенно влияет на работу установки и качество металла, однако именно этот процесс требует очень сложной системы автоматизации. Схема, приведен-

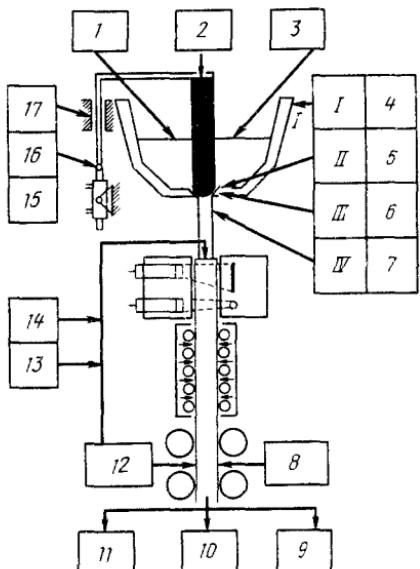


Рис. 11.42. Влияние различных факторов на уровень металла в кристаллизаторе:
1 — промежуточный ковш; 11 — стопор; 111 — отверстие; 1V — погружной стакан;
1 — колебания уровня металла в промежуточном ковше; 2 — изменения положения стопора; 3 — колебания температуры стали; 4 — недостаточная температура подогрева; 5 — включения (настыль) глинозема в раскисленной алюминием стали; 6 — включения (настыль) ферритов в высоколегированных стальях; 7 — разрушающее действие высокоагрессивных сплавов (например, при высоком содержании марганца); 8 — изменения уровня в кристаллизаторе при выпучивании заготовки; 9 — изменения условий скольжения; 10 — изменения скорости разливки; 11 — нестабильность процесса вытягивания; 12 — изменения уровня металла в кристаллизаторе при вытягивании заготовки; 13 — колебания уровня вследствие качания кристаллизатора; 14 — ошибки в измерении уровня металла вследствие влияния наведенного в кристаллизаторе шлака; 15 — изменения характеристик механизма подъема стопора; 16 — изменения условий работы цилиндров; 17 — повышение требований по условиям пылеобразования

ная на рис. 11.42, иллюстрирует влияние множества факторов на условия контроля и автоматизации процесса разливки и уровня металла. Как правило, УНРС снабжают регуляторами уровня и системами управления процессом разливки на каждом отдельном ручье, обеспечивающими изменение интенсивности охлаждения металла как в кристаллизаторах, так и в зонах вторичного охлаждения в зависимости от скорости разливки. В систему контроля

и управления помимо регуляторов уровня и скорости охлаждения входит управляющая ЭВМ, электрогидравлическая система сервоприводов с контролем местоположения механизмов и рабочих органов, включая степень открытия шиберных затворов сталеразливочных и стопоров промежуточных ковшей, а также устройства для изменения скорости разливки. Применение АСУ ТП позволяет разливать серию плавок через один промежуточный ковш и поддерживать постоянным уровень зеркала металла в кристаллизаторе с высокой точностью (± 3 мм).

§ 3. Кристаллизация стального слитка

При охлаждении металла, разлитого в изложницы, кристаллизатор или форму, наступает момент, когда температура жидкого металла снижается до температуры его плавления (температуры кристаллизации). При этом создаются условия, необходимые для кристаллизации металла. Температура плавления стали колеблется в достаточно широких пределах в зависимости от ее состава (табл. 11.1). Характер влияния изменения температуры на изменение свободной энергии жидкого и твердого металла различен (рис. 11.43). При снижении температуры наступает момент, которому соответствует пересечение линий, характеризующих это влияние. При дальнейшем понижении температуры свободная энергия упорядоченного твердого тела становится ниже, чем жидкости. Соответственно термодинамически более стабильной становится твердая фаза.

Кристаллизация стали. Сталь так же, как и все металлы, при затвердевании образует обычно кристаллы, т. е. твердые тела,

Таблица 11.1. Изменение характеристик сплава при введении в железо некоторых элементов

Элемент	Δt , °C	Коэффициент ликвации			Эле- мент	$\Delta t'$, °C	Коэффициент ликвации		
		K	1 - K				K	1 - K	
		δ_{Fe}	δ_{Fe}	γ_{Fe}			δ_{Fe}	δ_{Fe}	γ_{Fe}
S	30	0,02	0,98	0,98	Si	12	0,66	0,34	0,50
O	65	0,02	0,98	0,98	Mo	2	0,80	0,20	0,40
B	90	0,05	0,95	0,96	Ni	3,5	0,80	0,20	0,05
P	28	0,13	0,87	0,94	Mn	3	0,84	0,16	0,05
C	73	0,13	0,87	0,64	Co	1,8	0,90	0,10	0,05
Ti	18	0,14	0,86	0,93	V	2	0,90	0,10	—
N	—	0,28	0,72	0,46	Al	3	0,92	0,08	—
H	—	0,32	0,68	0,55	W	<1	0,95	0,05	0,50
Cu	7,0	0,56	0,44	0,12	Cr	1	0,95	0,05	0,15

П р и м е ч а н и е. Δt — снижение температуры плавления при введении 1 % элемента.

имеющие упорядоченное расположение атомов *. Образование зародыша кристалла связано с увеличением энергии Гиббса, что вызывается затратой энергии на создание новой поверхности раздела между зародышем кристалла и жидкостью. При образовании зародыша новой фазы, в данном случае кристаллов металла, атомы или молекулы кристаллизующегося металла объединяются в кристаллические агрегаты. Объединение частиц в агрегат (т. е. кристаллизация) уменьшает энергию Гиббса системы, а появление новой поверхности — увеличивает. Чем меньше размеры образовавшегося агрегата (кристалла), тем большая доля его частиц

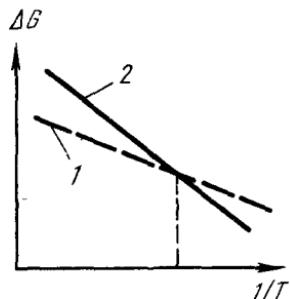


Рис. 11.43. Влияние температуры на изменение энергии Гиббса (ΔG), на единицу объема жидкого (1) и твердого (2) тела

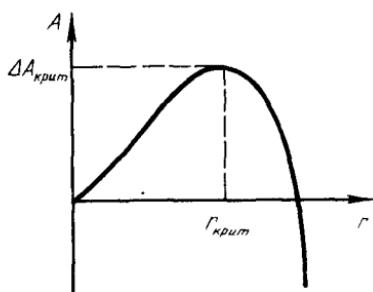


Рис. 11.44. Зависимость работы A , требуемой для образования кристаллического агрегата, от размеров r зародыша

лежит на поверхности, и тем большая роль поверхностной энергии, поэтому с увеличением размера зарождающегося кристалла работа (затраты энергии), требующаяся для его образования, вначале возрастает, а затем снижается (рис. 11.44). Размеры кристалла, для которого работа образования максимальна, называют *критическими*, а сам зародыш кристалла — *критическим зародышем*. Обычно для простоты принимают, что конфигурацию образующегося при этом зародыша можно принять близкой к форме шара и размер зародыша характеризуют условным радиусом этого шара, называя ее *критическим радиусом* или *радиусом критического зародыша*. Чем меньше энергия, которую необходимо затратить для образования зародыша (чем меньше работа образования зародыша), тем вероятнее его появление. Условия зарождения существенно улучшаются, если имеется готовая поверхность раздела фаз. Этим объясняется преимущественное зарождение частиц твердой фазы на посторонних частицах (например, твердых частицах тугоплавких неметаллических включений) или на поверхностях твердых тел (например, поверхности изложницы или кристаллизатора).

* В исключительных условиях, при сверхбыстром охлаждении, при затвердевании металлов может наблюдаться неупорядоченное расположение атомов (так называемые *аморфные металлы*). При низких температурах подвижность частиц жидкости столь мала, что расплав твердеет, оставаясь аморфным, как жидкость или стекло.

Для начала кристаллизации необходимо определенное переохлаждение жидкости. При отсутствии готовых поверхностей, улучшающих условия образования новой фазы, это переохлаждение должно быть значительным. Гомогенное зарождение в объеме чистой жидкости возможно лишь при очень глубоких переохлаждениях. В частности, для капель чистого железа при отсутствии их контакта с твердой фазой получили переохлаждение ~ 300 °C. Однако в реальных условиях получения и разливки больших масс металла имеют дело с так называемым *гетерогенным зарождением кристаллов*, т. е. со случаем, когда, во-первых, в металле имеется определенное число находящихся во взвешенном состоянии частиц неметаллических включений и, во-вторых, металл при кристаллизации находится в контакте с холодной шероховатой поверхностью изложницы или кристаллизатора. В реальных условиях разливки стали ее переохлаждение при кристаллизации экспериментально зафиксировать трудно. Практически в момент соприкосновения жидкого металла с твердыми стенками кристаллизатора (изложницы) в зонах этого соприкосновения (т. е. у стенок) имеет место спонтанное массовое появление зародышей и их рост.

Образование зоны столбчатых кристаллов. В момент зарождения кристаллов в тонком слое, непосредственно прилегающем к стенкам кристаллизатора (изложницы), зародыши на стенках ориентированы хаотично, однако в процессе роста «выживают» те из них, у которых направление максимальной скорости роста перпендикулярно холодной стенке (соответствует направлению отвода тепла или направлению охлаждения). В результате уже на небольшом расстоянии от поверхности возникает *зона столбчатых кристаллов*, состоящая из почти параллельных узких кристаллов, вытянутых перпендикулярно к поверхности. Протяженность и характер этой зоны зависят от многих факторов:

1. Интенсивности отвода тепла (чем выше интенсивность отвода тепла, тем мельче кристаллы).

2. Степени перегрева расплава (чем выше перегрев, тем крупнее кристаллы, для получения мелкозернистой структуры необходима малая степень перегрева).

3. Соотношения перегрева и интенсивности охлаждения (при интенсивном отводе тепла и одновременно сохранении середины слитка в жидком состоянии можно добиться получения слитка, целиком состоящего из столбчатых кристаллов).

4. Наличия конвекционных или искусственно вызываемых потоков в жидкости, которые могут обламывать ветви растущих кристаллов (дендритов).

5. Присутствия в жидкости твердых взвешенных частиц неметаллических включений, которые могут являться дополнительными центрами кристаллизации на некотором расстоянии от растущих столбчатых кристаллов (чем больше таких частиц, тем меньше зона столбчатых кристаллов и меньше их размеры).

6. Содержания в металле поверхностно-активных примесей, которые адсорбируются на поверхности раздела кристалл — жидкий металл и препятствуют росту кристаллов или искусственного введения в металл таких поверхностно-активных компонентов. Технологический прием, при котором в металл вводят поверхностно-активные примеси, называют *модифицированием*. Элементы, вызывающие измельчение кристаллической структуры сплава как поверхностно-активные примеси, адсорбирующиеся из расплава на границе кристалл—расплав, называют *модификаторами* первого рода.

7. Искусственного введения в металл зародышей в виде, например, частиц порошка железа или частиц тугоплавких оксидов. Частицы, вызывающие измельчение структуры в результате искусственного увеличения количества зародышей кристаллизации, называют *модификаторами* второго рода *.

Воздействие металлических порошков на структуру является и затравочным, и модифицирующим. При полном расплавлении порошка остаются активные примеси, которые были в нем, и снижается значительная часть перегрева стали, что, несомненно, способствует более глубокому переохлаждению стали на границе затвердевания. Если частица не расплавилась, то она является готовым центром кристаллизации. Данную технологию иногда называют *сuspензионной разливкой*.

8. Искусственного измельчения кристаллов путем механического или физического воздействия (встряхивания изложницы, вибрации, воздействия ультразвуком).

Растущие в направлении отвода тепла кристаллы имеют разветвленную форму (форму дендритов **), поэтому эту стадию кристаллизации часто называют *дендритной кристаллизацией*. Дендритное строение кристаллов в слитке было обнаружено известным русским металлургом Д. К. Черновым еще в 1868 г. В дендрите различают ветви (или оси) первого, второго и третьего порядков. Рост дендритов в длину (т. е. по оси, совпадающей с направлением отвода тепла) происходит со скоростью, во много раз (до 100) превышающей скорость роста дендритов в поперечном направлении.

Скорость кристаллизации слитка. Скорость кристаллизации слитка (т. е. увеличение во времени толщины закристаллизованного слоя) зависит от поперечного сечения слитка (т. е. от массы слитка), разности температур разливающей стали и изложницы, а также скорости отвода тепла изложницей или кристаллизатором.

* Вещества, вводимые в жидкий металл для получения мелкозернистой структуры, называют также ииокуляторами (от лат. inoculatio — прививка). Слово «модификатор» происходит от позднелат. modiflico — видоизменять, изменять форму. Классификация модификаторов на две группы была принята по предложению акад. П. А. Ребиндера.

** Дендрит (от греч. dendron — дерево) — кристаллическое образование типа скелетных кристаллов, взаимно ориентированных в соответствии с их симметрией.

ром. Между толщиной закристаллизованного слоя металла s и продолжительностью кристаллизации τ существует соотношение $s = k \sqrt{\tau}$, где k — эмпирический коэффициент, значение которого в зависимости от условий затвердевания слитка колеблется в пределах от 2,3 до 3,0 см/мин^{0,5}. Это соотношение часто называют формулой *квадратного корня*.

Явления, сопутствующие кристаллизации. Кристаллизующаяся сталь всегда содержит большее или меньшее количество примесей; примеси являются причиной образования ряда дефектов. Реальные кристаллы всегда имеют неоднородное распределение примесей. Примесь изменяет параметры решетки, и на границах областей различного состава возникают внутренние напряжения. Это приводит к образованию дислокаций и трещин. Дислокации при кристаллизации возникают и как результат упругих напряжений в неравномерно нагретом кристалле, а также при нарастании более горячих новых слоев на более холодную поверхность. В стали всегда содержатся газы (водород, азот), растворимость которых в твердом металле существенно ниже, чем в жидком: соответственно при кристаллизации растворимость газов резко снижается и сверхравновесные количества газов выделяются на фронте растущих кристаллов. При большой скорости кристаллизации пузыри этих газов могут захватываться растущим кристаллом. Также захватываются и посторонние твердые частицы из маточной среды; все они становятся затем источниками внутренних напряжений в кристалле.

Кристаллизация стали сопровождается явлением ликвации * содержащихся в ней примесей. Ликвация возникает в результате того, что сталь в отличие от чистого железа кристаллизуется не при определенной температуре, а в интервале температур. При этом состав кристаллов, образующихся в начале затвердевания, может существенно отличаться от состава последних порций кристаллизующегося маточного раствора. Чем шире температурный интервал кристаллизации сплава, тем большее развитие получает ликвация. Наибольшую склонность к ликвации (склонность ликвировать) проявляют те компоненты сплава, которые наиболее сильно влияют на ширину интервала кристаллизации. Явление ликвации примесей при кристаллизации стального слитка было впервые обнаружено в 1866 г. русскими металлургами Н. В. Каракуцким и А. С. Лавровым. В соответствии с диаграммой состояния данного сплава растворимость той или иной примеси (углерода, серы и т. д.) изменяется при изменении температуры. Обычно растворимость примесей при снижении температуры уменьшается, это прежде всего относится к таким элементам, которые в большем или меньшем количестве имеются в каждой стали (углерод, сера, фосфор). Все эти элементы имеют ограниченную растворимость в железе в твердом состоянии.

* Ликвация (от лат. *liquatio*) — разжижение, плавление.

Рассматривая характер диаграмм состояния Fe—C; Fe—S; Fe—P и др., можно для данных исходных концентраций углерода, серы, фосфора и других элементов проследить, как изменяется состав расплава при понижении температуры. По мере понижения температуры остающийся незатвердевший расплав становится все более загрязнен примесями (их часто называют *ликватами*). В то же время первые порции закристаллизовавшегося металла относительно чисты. Это явление (образование вначале чистых по составу кристаллов) обычно называют *избирательной кристаллизацией*. При очень высоких скоростях охлаждения металл затвердевает настолько быстро, что явление ликвации проявляется слабо и состав металла однороден. При уменьшении скорости затвердевания явление ликвации примесей становится заметным. Например, кристаллизующиеся в первую очередь оси дендритов чище, чем застывающий в последнюю очередь маточный раствор, заполняющий пространство между дендритами. Если разрезать закристаллизовавшийся слиток и протравить поверхность разреза в зоне столбчатых кристаллов, то можно увидеть относительно чистые оси дендритов и более загрязненные (и хорошо растворяющиеся при травлении) участки между осями. Это явление называют *дендритной ликвацией*. По мере роста зоны столбчатых кристаллов возникает различие в составе стали в относительно чистой зоне растущих кристаллов и в более загрязненной маточным раствором, оставшимся в центре слитка и кристаллизующимся в последнюю очередь. Ликваты легче чистого железа, они всплывают в верхнюю часть слитка. Явление различия в составе различных зон слитка получило название *зональной ликвации* или *сегрегации**. Растворимость газов при кристаллизации уменьшается, поэтому процесс ликвации примесей сопровождается процессом газовыделения. Поднимающиеся пузыри газа перемешивают металл и одновременно увлекают с собой слой металла с повышенным содержанием ликватов. В большинстве случаев межфазное натяжение на границе газ (газовый пузырь) — включение $\sigma_{\text{г-вкл}}$ меньше межфазного натяжения на границе металла — включение $\sigma_{\text{м-вкл}}$, т. е. $\sigma_{\text{г-вкл}} < \sigma_{\text{м-вкл}}$. Это означает, что включение лучше смачивается газом (прилипает к нему), чем металлом.

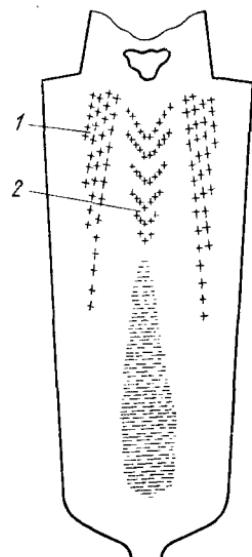


Рис. 11.45. Схема ликвации в слитке спокойной стали:

1 — А-образная ликвация;
2 — В-образная (плоская зона положительной ликвации; минус — зона отрицательной ликвации)

* Сегрегация от позднелат. *segregatio* — отделение.

Таким образом, столб поднимающихся газовых пузырьков увлекает скопления различных ликватов и загрязнений. Если разрезать затвердевший слиток и исследовать его внутреннюю часть, то можно обнаружить следы этого подъема в виде полос загрязненного ликватами металла различной формы (Л-образная ликвация или «усы»). Форма ликвационных полос (рис. 11.45) зависит от состояния процессов кристаллизации, газовыделения и движения металла в изложнице. Для характеристики тенденции данного элемента к ликвации (возможной степени ликвации) часто используют коэффициент ликвации K , который представляет собой отношение максимальной растворимости элемента в δ -Fe или γ -Fe к концентрации элемента в последней капле затвердевшего металла. Ликвация может быть тем больше, чем меньше значение коэффициента K , т. е. чем больше разность $1 - K$. Ликвация может происходить только в тех случаях, когда при температуре, соответствующей затвердеванию, содержание примесей больше, чем максимальная растворимость в твердом растворе.

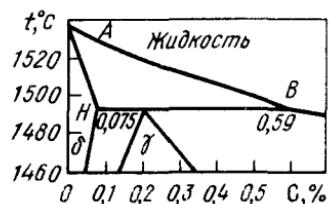


Рис. 11.46. Верхняя часть диаграммы Fe—C

грамммы Fe—C (рис. 11.46). В области δ -Fe для случая жидкой стали с содержанием 0,075 % С (точка H) концентрация углерода в затвердевающей последней капле жидкости в соответствии с диаграммой состояния равна 0,59 %, откуда коэффициент ликвации для углерода $K = 0,075 : 0,59 = 0,13$; $(1 - K) = 1 - 0,13 = 0,87$. Величина $(1 - K)$ характеризует тенденцию углерода к ликвации в железе. Значения $(1 - K)$ для некоторых элементов приведены в табл. 11.1. Из табл. 11.1 видно, что углерод, сера, фосфор имеют большую склонность к ликвации.

Степень ликвации примесей в слитке колебляется в широких пределах — в зависимости от продолжительности процесса затвердевания слитка, интенсивности его охлаждения и перемешивания жидкого металла в течение всего периода затвердевания. Чем выше интенсивность охлаждения, меньше продолжительность затвердевания и ниже интенсивность перемешивания, тем в меньшей мере успевают развиваться ликвационные явления.

Степень ликвации определяют различными способами, но чаще всего на основе анализа проб металла в различных зонах слитка и определения разности максимальной концентрации данного компонента (данной примеси) c_{\max} в какой-то зоне слитка и минимальной в другой зоне c_{\min} , т. е. $c_{\max} - c_{\min}$. Значение этой разности относят к c_{\min} или к $c_{\text{ковш}}$, т. е. концентрации данного компонента в ковшовой пробе: $[(c_{\max} - c_{\min})/c_{\min}] \cdot 100\%$ или $[(c_{\max} - c_{\min})/c_{\text{ковш}}] \cdot 100\%$.

В тех случаях, когда определяют степень ликвации в отдельной зоне слитка, степень ликвации рассчитывают по уравнению $[(c_z - c_{\text{ковш}})/c_{\text{ковш}}] \cdot 100\%$, где c_z — концентрация данного компонента в данной зоне. Рассчитанная по этой формуле степень ликвации может быть положительной и отрицательной. Обычно в средней и в верхней частях слитка ликвация положительная, т. е. наблюдается повышенное содержание ликвидирующих примесей. В нижней части слитка часто наблюдается отрицательная ликвация.

Большая чистота металла в нижней части слитка объясняется одновременным влиянием двух факторов.

1. Ускоренным охлаждением металла вследствие охлаждающего воздействия массивного металлического поддона и отсутствия малотеплопроводного воздушного зазора между поддоном и дном стоящего на поддоне слитка.

2. Опусканием более плотных (по сравнению с жидким металлом) твердых кристаллов. Плотность твердого металла выше, чем жидкого, и обломавшиеся под воздействием конвективных потоков жидкости концы дендритов медленно опускаются на дно слитка. В результате их падения в нижней части слитка образуется так называемый *конус осаждения*. Поскольку оси растущих кристаллов чище, чем маточный раствор, металл в зоне конуса осаждения обычно чище. Однако в тех случаях, когда для ускорения кристаллизации и измельчения структуры в металле вводят модификаторы, при взаимодействии которых с растворенным в металле кислородом образуются тугоплавкие оксиды, в донной части слитка могут наблюдаться скопления этих оксидов (они были центрами кристаллизации и опустились вместе с кристаллами в нижнюю часть слитка).

Явления усадки при кристаллизации. При затвердевании слитка наблюдается явление, связанное с различием плотностей жидкой и твердой стали. При охлаждении стали ее объем несколько уменьшается, однако наиболее заметное уменьшение объема происходит в момент перехода из жидкого в твердое состояние. Уменьшение линейных размеров и объема стали при переходе из жидкого в твердое состояние называют *усадкой*. Различают линейную и объемную усадку. Если обозначить соответствующий размер изложницы или кристаллизатора l_1 , объем V_1 , а размер слитка после затвердевания l_2 и объем V_2 , то величину $[(l_1 - l_2)/l_1] \cdot 100\%$ называют *линейной усадкой*; соответственно величину $[(V_1 - V_2)/V_1] \cdot 100\%$ называют *объемной усадкой*. Процесс усадки стали при ее кристаллизации существенно влияет на ход формирования структуры слитка и на его качество. Так, вскоре после наполнения изложницы, во время образования столбчатых кристаллов, доля затвердевшего металла (относительно всей массы слитка) становится уже заметной. Поскольку объем затвердевшего металла меньше объема, который занимал жидкий металл, общий объем кристаллизующегося слитка уменьшается. Практически

это выражается в том, что между изложницей и слитком образуется воздушный зазор. В свою очередь образование зазора приводит к резкому (в три—пять раз) снижению интенсивности теплоотвода, замедляет процесс кристаллизации слитка и т. п. С явлением усадки связаны температурные и усадочные напряжения, склонность к трещинообразованию и др. Усадка при затвердевании слитка зависит от состава стали, прежде всего от содержания углерода, и увеличивается с ростом интервала кристаллизации. В зависимости от содержания углерода, усадка изменяется в следующих пределах:

Содержание углерода, %	0,10	0,35	0,45	0,70
Уменьшение объема стали при затвердевании, % . . .	2,0	3,0	4,3	5,3

Объем затвердевшего и остывшего слитка $V_{\text{хол}}$ меньше объема залитого в изложницу или кристаллизатор жидкого металла $V_{\text{гор}}$ на величину, складывающуюся из уменьшения объема при охлаждении жидкого металла $V_{\text{ж}}^{\text{окл}}$, величины усадки при переходе из жидкого в твердое состояние $V_{\text{ус}}$ и уменьшения объема при охлаждении затвердевшего горячего слитка до нормальной температуры $V_{\text{тв}}^{\text{окл}}$: $V_{\text{гор}} - V_{\text{хол}} = V_{\text{ж}}^{\text{окл}} + V_{\text{ус}} + V_{\text{тв}}^{\text{окл}}$.

Решающее влияние на разность $V_{\text{гор}} - V_{\text{хол}}$ оказывает усадка $V_{\text{ус}}$. На линейные размеры слитка после усадки влияет процесс газовыделения при кристаллизации. Часть выделяющихся газов не успевает выделиться и остается в слитке, увеличивая его объем. Поэтому объемную усадку можно рассчитать, зная точно, какой объем застывшего слитка занимают газы. Для грубых подсчетов можно принять, что объемная усадка слитка составляет 3—3,5 %.

Таким образом, кристаллизация стали в слитки сопровождается рядом процессов, таких как ликвация, выделение газов, всплытие включений, усадка и т. д. Все эти процессы влияют на строение формирующегося слитка и качество металла. Кроме того, строение слитка зависит от состава стали (спокойная, кипящая, полуспокойная сталь) и от способа разливки (в изложницу сверху, сифоном, непрерывный).

§ 4. Особенности строения слитка спокойной стали

Обычная структура слитка спокойной стали (рис. 11.47) характеризуется следующими основными зонами:

1. Тонкий *поверхностный слой*, образовавшийся в момент соприкосновения жидкого металла со стенками изложницы или кристаллизатора. Этот слой (часто называемый корочкой слитка) состоит из мелких беспорядочно ориентированных кристаллов; по химическому составу он близок к составу жидкого металла в ковше.

2. Зона столбчатых кристаллов. Протяженность и характер этой зоны определяются составом стали, интенсивностью охлаждения и разностью температур жидкого маточного раствора и внешней охлаждаемой поверхности.

По мере увеличения ширины зоны столбчатых кристаллов интенсивность передачи тепла через этот утолщающийся слой снижается; одновременно уменьшается охлаждающая способность нагревающейся изложницы; начинающаяся усадка слитка приводит к образованию зазора между изложницей и корочкой слитка, что также резко ухудшает условия теплоотвода. Все эти факторы характеризуют переход от второй к третьей зоне.

3. Зона, характеризующаяся замедлением роста кристаллов, уменьшением их размеров и некоторым их отклонением вверх, в сторону теплового центра слитка. Медленно растущие кристаллы уже не успевают «захватывать» выделяющиеся при кристаллизации газы, цепочка этих газов увлекает с собой ликвации и в затвердевшем слитке остаются соответствующие следы (Л-образная ликвация или «усы»). Конец кристаллизации третьей зоны соответствует моменту образования по всему периметру слитка теплоизолирующего зазора между застывшим слитком и изложницей, температура изложницы к этому моменту достигает температуры красного каления, направленный теплоотвод в зоне оставшегося жидкого металла практически прекращается и начинается постепенное охлаждение всей жидкой массы металла, оставшейся в центре слитка.

4. Зона беспорядочно ориентированных кристаллов. Сопровождающие кристаллизацию ликвационные явления приводят к тому, что в оставшемся в центре слитка маточном растворе имеется большое число центров кристаллизации. В результате эта (осевая) зона слитка характеризуется наличием беспорядочно ориентированных равноосных

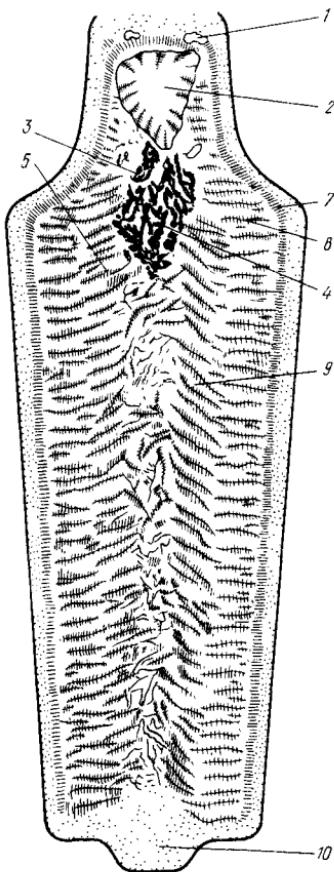


Рис. 11.47. Схема кристаллической структуры слитка спокойной стали:

1 — мост над раковиной; 2 — усадочная раковина; 3, 4 — пустоты и рыхłość; 5 — различно ориентированные кристаллиты; 6 — мелкие равновесные кристаллиты; 7, 8 — зоны столбчатых кристаллигов; 9 — столбчатые кристаллиты, направленные к тепловому центру; 10 — конус осаждения

кристаллов. Вследствие усадки слитка обычным дефектом этой зоны является осевая рыхлость и V-образная ликвация.

5. Зона конуса осаждения имеет конусообразную форму и расположена в нижней части слитка. Эта область представляет собой конгломерат сросшихся кристаллов, часть которых росла вверх под влиянием охлаждающего действия поддона, часть опускалась вниз в результате обламывания кристаллов второй и третьей зон, а также опускания кристаллов при кристаллизации осевой части слитка.

Пересечение кристаллов второй зоны, растущих в горизонтальном, и кристаллов пятой зоны, растущих в вертикальном направлении, дает на разрезе слитка рисунок конуса без четко обозначенной вершины. Донная часть слитка (пятая зона) в большинстве случаев характеризуется отрицательной сегрегацией таких примесей, как углерод, фосфор, сера, однако в случае введения в металл сильных раскислителей и десульфураторов, образующих тугоплавкие оксиды и сульфиды, способные служить центрами кристаллизации (например, алюминий или РЗМ), в зоне

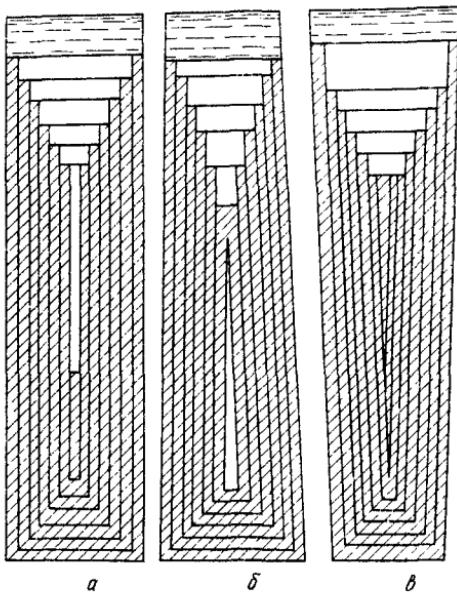


Рис. 11.48. Влияние формы изложницы на расположение усадочной раковины в слитке

конуса охлаждения обнаруживаются также тугоплавких включений, как Al_2O_3 , CeO , CeS и т. п.

6. Зона усадочной раковины.

Образование усадочной раковины. Усадка стального слитка сопровождается, помимо повышения плотности металла, протеканием процесса газовыделения при переходе из жидкого в твердое состояние. Одновременно в процессе усадки изменяются размеры и форма слитка. Процесс затвердевания жидкой стали, заполняющей изложницу, можно схематично, условно разделить на ряд небольших периодов (рис. 11.48). В течение каждого этого небольшого периода затвердевает определенный слой металла, а уровень, оставшийся в жидком виде части слитка, несколько снижается вследствие общей усадки. Интенсивность теплоотвода вниз (к поддону) и в стороны (к стенкам изложницы) существенно выше, чем вверх, в окружающий воздух. В результате, в момент полного затвердевания слитка его верхняя часть представляет собой углубление, лунку. Это углубление называют

усадочной раковиной. Форма и расположение усадочной раковины зависят от формы слитка и условий его затвердевания. Для удобства извлечения слитков изложницы выполняют не с вертикальными (см. рис. 11.48, а) стенками, а расширяющимися вверх или вниз. В изложницах первого типа усадочная раковина выведена вверх (рис. 11.48, б), в изложницах второго типа последние порции металла затвердевают не в верхней, а в осевой части слитка, и усадочная раковина распространена на значительную глубину (рис. 11.48, в).

Предложенная схема условна. На практике процесс усадки сопровождается некоторым охлаждением металла также и в верхней части слитка. В результате этого над усадочной раковиной образуется застывший слой металла, называемый *мостом*, а сама усадочная раковина состоит из большой полости в верхней части слитка и серии расположенных ниже небольших пустот, называемых *усадочной пористостью* или *усадочной рыхлостью*. Причиной образования усадочной рыхлости и пористости является отсутствие жидкого металла для заполнения пустот, образующихся при усадке слитка в последний момент его затвердевания. В тех случаях, когда металлический мост отделяет усадочную раковину от атмосферы, она заполнена газами, выделяющимися при кристаллизации. Главной составной частью этих газов является водород. В верхней и осевой частях слитка находятся повышенные концентрации ликватов, эти ликваты вследствие хорошей смачиваемости ими газовых пузырей концентрируются на поверхности усадочной раковины и пузырей, составляющих усадочную рыхлость. При последующей прокатке или ковке эти пузыри не завариваются или завариваются недостаточно полно. Особенно плохо завариваются газовые пузыри в стали с повышенным содержанием углерода, а при $>0,5\%$ С вообще не завариваются. Вследствие этого из части прокатанного слитка, которая соответствует расположению зоны усадочной раковины, приходится после прокатки отрезать и возвращать на переплав. Эта часть составляет 10—15 % от массы слитка.

Такие значительные колебания величины обрези (10—15 %) определяются составом стали, требованиями к ее качеству, технологией разливки и использованием различных приемов для уменьшения обрези. Эти приемы основаны на стремлении увеличить продолжительность пребывания металла в жидком состоянии в верхней части слитка — так, чтобы жидкий металл заполнял (питал) образующиеся при усадке пустоты. Поскольку в последнюю очередь затвердевает верхняя, головная часть слитка,

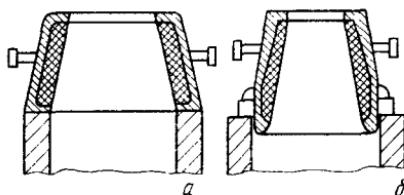


Рис. 11.49. Прибыльные надставки и способы их установки:
а — стационарная; б — плавающая

с этой целью используют различные приемы для «утепления» верхней части слитка. Чаще всего используют два способа.

1. Уменьшение потерь тепла в результате использования так называемой *прибыльной надставки*. Прибыльная надставка может представлять собой металлический корпус, футерованный изнутри малотеплопроводным огнеупорным материалом, она (рис. 11.49) может быть изготовлена из огнеупорного материала без металлического корпуса; может представлять собой просто керамический теплоизоляционный, выполненный по форме изложницы вкладыш * (рис. 11.50), который вкладывается сверху в изложницу и утепляет верхнюю часть слитка (этот способ утепления головной части слитка в настоящее время — наиболее распространенный).

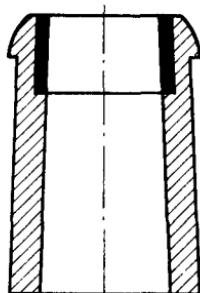


Рис. 11.50. Изложница с теплоизоляционным вкладышем

2. Подвод дополнительного тепла к головной части слитка. Этот способ осуществляют различными приемами: 1) доливкой порции горячего металла в момент, когда уровень находящейся в изложнице стали начал вследствие усадки снижаться; 2) обогревом верхней части слитка газом или электрической дугой (*способ Н. Г. Славянова*); 3) засыпкой верха слитка смесями, одновременно и изолирующими поверхность, и выделяющими тепло (например, древесным углем, асбестом, сажей или древесными опилками); 4) применением разогревающих порошков (термитных или люнкеритных смесей). В состав засыпаемых на поверхность слитка порошков входит горючая составляющая (алюминий, ферросилиций, древесный уголь), окислитель (окалина, марганцевая руда, иногда селитра) и инертные наполнители (шамот, боксит). Состав используемых смесей колеблется в очень широких пределах.

Определенную положительную роль в утеплении верха слитка и уменьшении глубины усадочной раковины играют шлакообразующие смеси, вводимые в изложницу для улучшения поверхности слитка. Образующийся в процессе наполнения изложницы жидкий шлак выполняет следующие функции: 1) значительно снижает потери тепла излучением с открытой поверхности металла; 2) защищает ее от окисления; 3) абсорбирует всплывающие включения; 4) образует между изложницей и поверхностью слитка пролайку (гарнисаж), снижающую температурный градиент и напряжения в корочке слитка; 5) затекая в неровности на стенах изложницы, играет роль смазки и улучшает поверхность слитка. В табл. 11.2 представлены варианты составов шлакообразующих смесей, используемых на различных заводах.

* Примерный состав шихты, из которой изготавливают теплоизоляционные вкладыши: 75 % кварцевого песка; 10 % бумажных отходов; 5 % огнеупорной глины; 10 % сульфитно-спиртовой барды. Такой состав применяют на ЧМК.

Таблица 11.2. Состав шлакообразующих смесей, %

Материал	Номер состава смеси												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	Высокотермичные смеси				Смеси пониженной термичности				Нетермичные смеси				
Алюминий . . .	17	—	13	10	8	—	5	4	—	—	—	—	—
Силикокальций . . .	—	15	—	—	—	8	2	3	—	—	—	—	—
Окалина . . .	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Марганцевая руда	20	17	—	16	14	12	11	12	—	—	—	—	—
Плавиковый шпат	15	—	—	20	—	—	—	18	—	—	15	—	—
Шамот	—	—	—	—	—	—	5	—	20	13	—	—	—
Силикатная глыба	25	—	12	30	12	10	20	10	20	20	20	25	25
Боксит	—	—	—	—	6	—	10	—	10	10	—	—	—
Ставролитовый концентрат	—	10	—	—	—	35	—	—	—	—	7	30	40
Известь	—	35	30	—	30	35	17	—	30	—	15	—	—
Известияк	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Датолит	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—	20	—	—
Цемент	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—
Доменный шлак	23	23	25	24	30	—	30	33	10	50	25	30	35

Критерий направленности затвердевания. Из сказанного выше следует, что для распространенных в настоящее время способов массового получения слитков характерно преимущественно такое затвердевание, при котором центральная часть слитка, кристаллизующаяся в последнюю очередь, неизбежно оказывается пористой, менее плотной, с увеличенной концентрацией газов и ликвидирующих примесей. Этот недостаток трудно (практически невозможно) устранить ни повышением интенсивности охлаждения, ни улучшением работы прибыли. Практически очень трудно обеспечить такую работу прибыли, при которой центральная часть и зона центральной пористости питались бы жидким металлом до момента полного затвердевания. Затвердевание от стенок изложницы называют *боковым* или *горизонтальным*, затвердевание от дна изложницы (или поддона) — *продольным* или *вертикальным*. На рис. 11.51 показаны схемы изложниц трех типов. Отношение количества тепла, отводимого от кристаллизующегося слитка в вертикальном направлении Q_v к количеству тепла, отводимого в горизонтальном направлении Q_r , называют критерием направленности затвердевания $k_{n.z} = Q_v/Q_r$. Для слитка цилиндрической формы $k_{n.z} = D/4H$, для слитка конической формы: $k_{n.z} = \operatorname{tg} \alpha + d/4H + H/d \operatorname{tg}^2 \alpha$, где α — угол конического слитка; d — диаметр нижнего основания слитка.

Чем больше угол α (выше конусность), тем выше качество слитка. Если коэффициенты теплообмена в вертикальном и горизонтальном направлениях обозначить a_v и a_r , то для слитка цилиндрической формы $k_{n.z} = (a_v/a_r)/(D/4H)$. При затвердевании слитка в изложнице $k_{n.z} \ll 1$, что определяет невозможность существенного повышения однородности строения слитка в обычных условиях. Для получения значения $k_{n.z} > 1$ необходимо производить отливку слитков в форму с тепловой изоляцией сбоку и сверху и применением кристаллизатора в донной его части

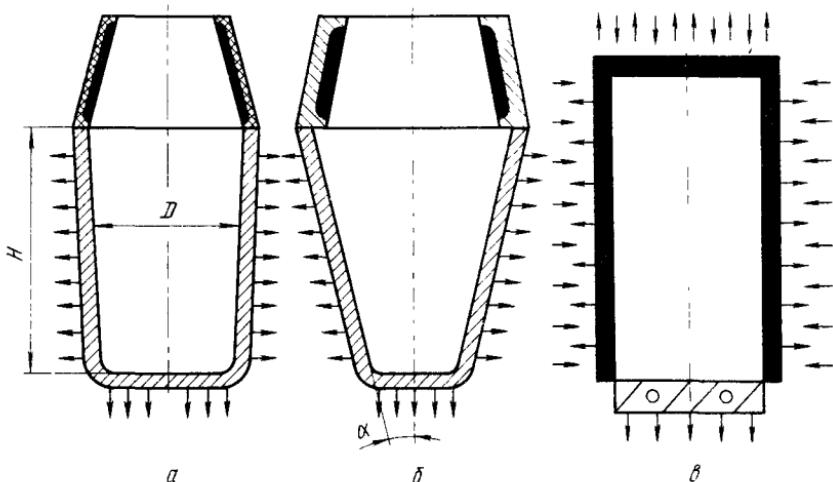


Рис. 11.51. Схема затвердевания слитков:
а — обычного; б — повышенной конусности; в — направленного затвердевания

(рис. 11.51, в). При отливке в такую форму слиток будет плотным по всей высоте с вытянутыми параллельно оси столбчатыми кристаллами, что определяет однородность его строения. Такой слиток можно назвать слитком однонаправленного затвердевания. Созданием установок для получения слитков однонаправленного затвердевания в СССР занимается ряд организаций (например, ЭЗТМ). Для слитков или заготовок малой толщины возможно и другое решение — отливка слитка малой высоты, например разливка металла тонким слоем на движущуюся водоохлаждаемую ленту. В этом случае $H/D \ll 1$ и имеет место однонаправленное затвердевание снизу вверх $k_{n.z} \rightarrow \infty$.

§ 5. Особенности строения слитка кипящей стали

В отличие от полностью раскисленной спокойной стали кипящая сталь при кристаллизации «кипит». Эффект кипения вызывается реакцией между растворенными в металле углеродом и кислородом $[C] + [O] = CO_f$. Даже в слитке полностью раскисленной спокойной стали в момент кристаллизации имеет место

выделение некоторого количества газов. В слитке кипящей стали обильное газовыделение не только накладывает определенный отпечаток на строение слитка, но и в значительной мере определяет его качество. Основные зоны (рис. 11.52) кристаллизующегося слитка кипящей стали следующие:

1. *Зона плотного наружного слоя («корочки»),* образующегося в момент соприкосновения жидкой стали с холодными стенками изложницы. Металл этой зоны состоит из мелких, беспорядочно ориентированных кристаллов; по химическому составу близок к составу жидкого металла в ковше. Толщина зоны (толщина корочки) зависит от ряда факторов и прежде всего от скорости разливки (скорости наполнения изложницы): при быстром наполнении изложницы толщина корочки меньше, при медленной разливке толщина корочки больше.

2. *Зона сотовых пузырей.* Так же, как и в случае кристаллизации слитка спокойной стали, при кристаллизации кипящей стали начинается рост столбчатых кристаллов. Оси растущих кристаллов совпадают с направлением отвода тепла. Поскольку кристаллизация происходит избирательно, оси кристаллов чище маточного раствора, между осями растущих кристаллов находится обогащенный лигватами маточный раствор. Лигваты содержат углерод и кислород, повышение их концентрации и благоприятные условия образования новой фазы (наличие твердых поверхностей) приводят к интенсивному протеканию реакции $[C] + [O] = CO_g$. Часть образующегося газа удаляется вверх, а часть «захватывается» растущими кристаллами и остается в виде удлиненных пузырей в пространстве между ними. По форме эти пузыри напоминают соты в пчелиных ульях, поэтому их обычно называют сотовыми, а вся зона — зоной сотовых пузырей. Вначале каждый такой пузырь заполнен в основном монооксидом углерода, в процессе кристаллизации и охлаждения слитка в него диффундируют другие газы и прежде всего водород. На размер и протяженность зоны сотовых пузырей влияет ряд факторов: состав и окисленность стали, способ и скорость разливки, масса слитка и др. Ферростатическое давление столба металла над образующимся пузырем препятствует его развитию, поэтому при очень быстрой разливке образовавшиеся в первый момент пузыри фиксируются на малом расстоянии от поверхности слитка и тол-

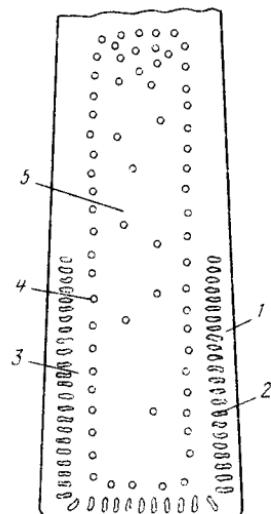


Рис. 11.52. Строение слитка кипящей стали:
1 — плотная наружная корочка; 2 — зона сотовых пузырей; 3 — промежуточная плотная зона; 4 — зона вторичных пузырей; 5 — срединная часть слитка

щина первой зоны (толщина корочки слитка) оказывается малой. Наоборот, при медленной разливке металл свободно «откипает» и пузыри захватываются и фиксируются затвердевающим металлом на большем расстоянии от поверхности слитка.

Таким образом, регулируя скорость разливки, можно регулировать толщину зоны плотного наружного слоя и начало образования зоны сотовых пузырей. Влияние давления столба металла оказывается и в том, что в самой верхней части слитка сотовых пузырей нет (они всплыли). На процесс образования сотовых пузырей влияет также уровень окисленности металла. При повышенных содержаниях кислорода условия образования пузырей CO более благоприятны, интенсивное газовыделение обеспечивает условия для удаления части образующихся газов, получается развитая зона удлиненных сотовых пузырей при достаточной толщине корочки. При чрезмерно высокой окисленности металла газовыделение происходит настолько интенсивно, что уровень вскипающего металла быстро достигает верха изложницы, разливку прекращают. После непродолжительного кипения уровень металла снижается и изложница оказывается заполненной не полностью (такой дефект называют часто голенищем). В случае разливки металла с малой окисленностью образующиеся в первый момент пузыри фиксируются растущими кристаллами и почти удаляются вверх (металл слабо кипит). Толщина корочки оказывается небольшой, а слиток — рыхлым и пузырьстым из-за наличия большого числа пузырей, не успевших удалиться из металла в процессе кипения. Часто уровень такого слитка после завершения разливки продолжает повышаться (*рослый* слиток), а иногда металл уже не уменьшается в изложнице и «вылезает» из нее, образуя дефект, называемый «капустой».

Таким образом, для получения нормального слитка кипящей стали необходимо иметь металл определенной окисленности. Окисленность стали определяется прежде всего содержанием в ней углерода (в качестве дополнительного регулятора окисленности металла обычно используют марганец). Чем выше содержание углерода, тем меньше окисленность металла. Как известно из практики, получение хорошего слитка кипящей стали из металла, содержащего $>0,25\text{ \% C}$, затруднительно.

При образовании сотовых пузырей ликвидирующие в пространство между растущими дендритами углерод и кислород расходуются на образование CO, сотовый пузырь заполнен в основном водородом и монооксидом углерода (оба газа — восстановители). В результате получаются пузыри с чистой неокисленностью внутренней поверхностью. Такие пузыри при последующей прокатке полностью завариваются, и если разрезать заготовку, прокатанную из слитка кипящей стали, то никаких следов зоны сотовых пузырей мы не обнаружим. Возможны случаи, когда при нагреве перед прокаткой слитков кипящей стали в нагревательных колодцах в результате воздействия окислительной атмосферы этих

колодцев корочка слитка (первая зона) окисляется («прогорит») и окислительные газы, зайдя в полость сотовых пузьрей, окислят их внутреннюю поверхность. Такие пузьри с окисленной внутренней поверхностью при прокатке не завариваются и слиток бракуется. Технология выплавки и разливки кипящей стали должна обеспечивать получение корочки необходимой толщины, а толщину (или ширину) первой зоны часто называют толщиной (или шириной) здоровой корочки.

3. *Зона относительно плотного и чистого металла*. При затвердевании металла в этой зоне ликвационные процессы продолжаются, однако концентрации ликватов еще недостаточны для газовыделения (значительная часть растворенных в металле газов, прежде всего водорода, уже выделилась при образовании сотовых пузьрей).

4. *Зона вторичных пузьрей*. В момент, когда концентрация ликватов становится достаточной для организации газовыделения, в кристаллизующемся слитке образуются пузьри, которые принято называть вторичными. Скорость роста кристаллов в этот момент уже невелика и пузьри имеют округлую форму. К моменту образования вторичных пузьрей наполнение изложницы закончено и на поверхности формирующегося слитка начинает образовываться корка застывшего металла, условия удаления пузьрей становятся неблагоприятными и большая часть вторичных пузьрей остается в слитке в виде столба округлых пузьрей, расположенных на некотором расстоянии от сотовых пузьрей. Вторичные пузьри также завариваются при прокатке.

5. *Осевая зона слитка*. Эта зона кристаллизуется в последнюю очередь и, подобно осевой зоне слитка спокойной стали, состоит из беспорядочно ориентированных кристаллов, затвердевающих в маточном растворе, обогащенном ликватами. В этой зоне также имеются пузьри, особенно в головной части слитка, затвердевающей в последнюю очередь, однако это — пузьри усадочного происхождения. Вокруг этих пузьрей концентрируются ликваты, эти пузьри плохо свариваются при прокатке, а крупные пузьри в головной части слитка со скоплениями ликватов (в частности, серы и фосфора) на внутренней поверхности вообще не свариваются. Головную часть слитка кипящей стали (5—10 % — примерно вдвое меньше, чем у слитка спокойной стали) также отрезают и отправляют в переплав.

Объем слитка кипящей стали в процессе его усадки при затвердевании не понижается вследствие образования в теле слитка многочисленных пузьрей (иногда, в случае получения так называемых рослых слитков, объем слитка даже увеличивается). Поскольку слиток кипящей стали не имеет четко выраженной области усадочной раковины, для разливки кипящей стали используют обычно сквозные изложницы, расширяющиеся книзу.

Помимо трудностей, связанных с необходимостью получения здоровой корочки необходимой толщины, слиток кипящей стали

имеет существенный недостаток: высокую степень неравномерности состава металла в различных зонах слитка. Как только начинается кристаллизация и сопровождающее ее газовыделение, образующиеся и поднимающиеся пузыри газа интенсивно перемешивают металл, улучшая условия перемещения ликваторов в глубь слитка. В результате оказывается, что верх осевой части слитка имеет гораздо более высокое (степень ликвации иногда достигает десятикратных значений) содержание таких сильно ликвидирующих примесей, как сера, фосфор, углерод, кислород. Использовать такой металл для изделий ответственного назначения нельзя. Вместе с тем производство кипящей стали имеет ряд достоинств: 1) уменьшается головная обрезь и соответственно увеличивается выход металла; 2) упрощается оборудование (не требуется использования прибыльных надставок); 3) отпадает необходимость раскисления металла (уменьшаются продолжительность плавки и расход раскислителей).

Легирующие примеси влияют на диаграмму состояния сплава и соответственно на зональную ликвацию углерода, серы, фосфора. Особенно отчетливо проявляется влияние никеля: при 3—4 % Ni полностью исключается появление зональной химической неоднородности слитка. Поскольку основной недостаток кипящей стали вызван перемешиванием металла в изложнице, а перемешивание связано с активным газовыделением, то искусственное прекращение или замедление газовыделения приводит к прекращению перемешивания и уменьшению степени неоднородности слитка кипящей стали. Для этой цели на практике используют два технологических приема.

1. Искусственное «замораживание» головной части слитка путем накрывания слитка массивными металлическими плитами (крышками). Обычно накрывание слитка крышками производится в момент окончания образования третьей зоны кристаллизации. Теплоотдача от верха слитка к массивной крышке приводит к быстрому затвердеванию верхней корки слитка, слиток как бы закупоривается, давление в слитке резко возрастает и реакция $[C] + [O] = CO_g$ прекращается, так как образующиеся при этой реакции пузыриmonoоксида углерода не в состоянии преодолеть внешнего давления в «закупоренном» слитке. Поскольку прекращается газовыделение, прекращается и интенсивное перемешивание жидкого металла и степень неоднородности в слитке уменьшается. Такой технологический прием называют *механическим закупориванием*.

2. Раскисление головной части слитка путем введения (обычно в момент окончания образования третьей зоны кристаллизации) сильных раскислителей, например алюминия. Введение сильного раскислителя сопровождается резким уменьшением окисленности металла, соответственно прекращается протекание реакции $[C] + [O] = CO_g$, прекращается интенсивное перемешивание жидкого металла и соответственно снижается степень неоднородности

слитка. Такой технологический прием называют *химическим закупориванием*.

Чем больше масса слитка, тем дольше он затвердевает, тем значительнее степень неоднородности химического состава металла по сечению и высоте слитка. Для повышения производительности обжимных прокатных станов желательно получать крупные слитки, однако получение крупных однородных слитков кипящей стали является сложной задачей. Вместе с тем решение этой проблемы является резервом экономии, так как кипящая сталь имеет более низкую стоимость, чем спокойная. В какой-то мере эта проблема решается при производстве группы марок сталей, объединяемых общим названием *полуспокойных сталей*.

§ 6. Особенности разливки полуспокойной стали

По степени раскисленности и характеру поведения при кристаллизации в изложнице полуспокойная сталь занимает промежуточное положение между спокойной и кипящей. При организации технологии производства полуспокойной стали основная задача заключается в том, чтобы, с одной стороны, использовать преимущества кипящей стали: отсутствие концентрированной усадочной раковины вследствие образования массы хорошо сваривающихся при прокатке пузырей и соответствующее уменьшение головной обрези, а с другой, — использовать достоинства спокойной стали: высокую степень однородности слитка вследствие незначительного перемешивания жидкого металла в процессе формирования слитка. Решается эта задача прежде всего путем уменьшения (по сравнению со спокойной сталью) расхода раскислителей (т. е. частичное раскисление) таким образом, чтобы металл при кристаллизации некоторое время кипел, расходуя избыточный кислород на образование зоны пузырей, а затем, израсходовав избыточный кислород на протекание реакции $[C] + [O] = CO_g$, затвердевал как слиток спокойной стали. Раскислители при этом в уменьшенном количестве вводятся в ковш. Получаемую при такой технологии сталь называют *полуспокойной*. Для получения качественной полуспокойной стали необходимо обеспечить высокую культуру производства и налаженный точный контроль состава и температуры металла: даже небольшая ошибка в расчете количества

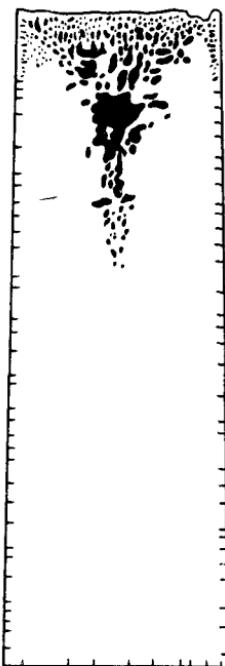


Рис. 11.53. Разрез по высоте качественного слитка полуспокойной стали

вводимых раскислителей или в определении рациональной скорости наполнения изложницы (скорости разливки) может привести к получению пере- или недораскисленного слитка, исправить такие ошибки в процессе разливки трудно.

В СССР выплавляют миллионы тонн полуспокойной стали. Наиболее распространенные ($>80\%$ общей выплавки) марки СтЗпс и СтБпс. В производственных условиях косвенной характеристикой степени раскисленности может служить такой показатель, как продолжительность искрения металла в изложнице после окончания ее заполнения. Если полуспокойная сталь застывает в изложнице без крупных наплыпов и продолжительность искрения составляет 10—40 с, то получается качественный слиток (рис. 11.53) с минимальной головной обрезью и максимальным приближением к спокойной стали по физико-механическим свойствам.

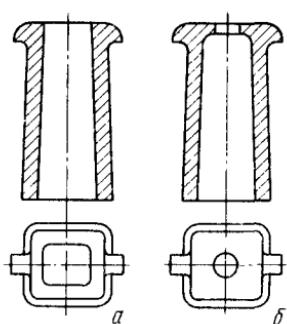


Рис. 11.54. Изложницы для разливки кипящей стали:
а — сквозная; б — бутылочная

Стандартная технология раскисления полуспокойных сталей предусматривает введение всех раскислителей (ферромарганца, силикомарганца, ферросилиция) в ковш. Использование для раскисления алюминия обычно исключается, так как опыт показал, что замена алюминия кремнийсодержащими сплавами приводит к более надежному обеспечению оптимальной раскисленности металла в связи с более стабильным усвоением кремния, чем алюминия. Обычное содержание кремния в полуспокойной стали типа СтЗпс и СтБпс 0,05—0,17 % (соответственно при 0,14—0,22 и 0,28—0,37 % С). В спокойной стали тех же марок содержание кремния существенно выше: 0,17—0,35 %, к тому же спокойную сталь дополнительно раскисляют еще алюминием. Замена спокойной стали полуспокойной экономически целесообразна, так как кроме экономии расхода раскислителей (алюминия и ферросилиция) снижается головная обрезь (выход годной заготовки из слитка увеличивается на 8—10 %). Кроме того, отпадает необходимость прибыльных надставок, огнеупоров для их футеровки, теплоизолирующих засыпок, соответственно снижается трудоемкость подготовки составов с изложницами. В некоторых случаях экономия при переходе на производство полуспокойной стали взамен спокойной может достигать 10 руб/т. Полуспокойную сталь обычно разливают в расширяющиеся книзу изложницы. Одним из приемов быстрого прекращения кипения металла в изложнице является использование изложниц так называемого бутылочного типа (рис. 11.54). В момент подъема металла на уровень узкой верхней части бутылочной изложницы головная часть слитка быстро затвердевает и кипение прекращается.

§ 7. Особенности разливки стали сверху и сифоном

В зависимости от сортамента, условий организации производства, мощности прокатных станов и т. п. сталь, разливаемая в изложницы, разливается или сверху или сифоном. Разливка стали сверху имеет ряд достоинств: простота организации разливки; последняя порция горячего металла поступает в зону образования усадочной раковины, что особенно важно при разливке спокойных сталей. К недостаткам этого способа разливки относятся:

1. При ударе струи металла о поддон или дно изложницы металл разбрызгивается, брызги, окисляясь во время полета, попадают на стенки изложницы, поднимающийся при наполнении изложницы металл взаимодействует с этими окислившимися каплями, образуя подкорковые пузыри и другие поверхностные дефекты. Поверхность слитка стали, разлитого сверху, хуже, чем слитка, разлитого сифоном. Получение слитка с плохой поверхностью влечет за собой дополнительные затраты труда по зачистке поверхности проката из такой стали.

2. Разлить сверху большую массу металла можно только в крупные изложницы; при разливке большой массы металла в слитки малой массы операция протекает так долго, что металл в ковше начинает затвердевать; кроме того, частые открытия и закрытия стопорного устройства при разливке плавки на большое число мелких слитков приводят к быстрому выходу устройства из строя.

Разливка стали сифоном имеет следующие достоинства:

1. Организация наполнения изложницы с малой скоростью (одновременно наполняется не один, а несколько слитков), что важно для стали некоторых марок.

2. Наблюдение сверху за характером поверхности поднимающегося в изложнице металла.

3. Малое число открытий и закрытий стопорного устройства.

4. Отливка в случае необходимости одновременно большого числа мелких слитков. Это особенно важно, когда на заводе нет мощного обжимного прокатного стана или когда разливают стали, склонные к значительной ликвации. Основным недостатком сифонного способа разливки является усложнение производства. При сифонной разливке необходимо, помимо изложниц, иметь поддоны с сифонной проводкой, сифонную проводку, центровые с воронками и соответствующим оgneупорным припасом, которые необходимо хранить, высушивать, собирать для каждой разливки, очищать от пыли и т. п. Перечисленные операции требуют дополнительных помещений, оборудования и, главное, затрат ручного труда. При небрежной работе сифонная проводка может быть источником попадания в сталь включений. На практике решение о выборе того или иного способа разливки принимают с учетом всех перечисленных факторов.

§ 8. Виды брака стали, разливаемой в изложницы

Всю разливаемую в слитки сталь подвергают после прокатки на обжимном стане тщательному контролю. В некоторых случаях контролю подвергают слитки и до отправления в прокатный цех. Существуют различные виды брака (табл. 11.3).

Одной из распространенных причин брака стали является вторичное окисление металла. Под вторичным окислением обычно понимают процессы передачи кислорода металлу, протекающие после проведения операции раскисления в результате взаимодействия металла с кислородом газовой фазы агрегата, кислородом окружающего воздуха, со шлаком и огнеупорной футеровкой. Развитие вторичного окисления определяется обычно одним (или несколькими) из следующих процессов взаимодействия:

1. Металла с окисленным печным шлаком после введения раскислителей в печь.

2. Струи металла с атмосферой при выпуске металла в сталеразливочный ковш.

3. Металла, выпущенного из конвертера или печи, с окисленным шлаком, попавшим вместе с металлом в ковш.

4. Струи металла с атмосферой при переливе металла из сталеразливочного ковша в промежуточное разливочное устройство (промежуточный ковш).

5. Поверхности металла в промежуточном ковше с атмосферой.

6. Струи металла с воздухом, захваченным (эжектированным) струей металла при разливке по изложницам или в кристаллизатор установки непрерывной разливки.

7. Поверхности металла в изложнице или кристаллизаторе с атмосферой.

8. Металла, раскисленного сильными раскислителями (кальцием, магнием, РЗМ), с оксидами футеровки ковша.

При контакте жидкого металла с атмосферой, помимо окисления, наблюдается также взаимодействие с атмосферной влагой и азотом воздуха.

Оксилительный потенциал воздуха (21 % O_2) $p_{O_2}^{\text{возд}} = 0,021 \text{ МПа}$; потенциал атмосферы, равновесной с чистым расплавленным железом, $p_{O_2}^{\text{чист. ж}} = 10^{-3} \text{ Па}$; потенциал атмосферы, равновесной с железом, раскисленным такими раскислителями, как кремний, алюминий и др., $p_{O_2}^{\text{раск. ж}} = 10^{-5} \div 10^{-7} \text{ Па}$. Огромное (почти десять порядков) различие окислительных потенциалов воздуха и раскисленного металла определяет трудности, с которыми приходится сталкиваться при желании предохранить металл от вторичного окисления.

Активность кислорода в металле после его выпуска в ковш повышается (см. рис. 10.47). Для предотвращения развития вторичного окисления существует много методов, из которых чаще всего используют следующие:

Таблица 11.3. Возможные причины образования дефектов стали

Дефект	Характеристика	Возможные причины образования
Отклонение химического состава от принятых норм	Несоответствие данных химического анализа нормам ГОСТ или ТУ для заданной марки стали	Нарушение технологии ведения плавки; применение некачественных или неизвестного химического состава ферросплавов и раскислителей; ошибка в расчетах; неточная дозировка шихты или ферросплавов
Неметаллические включения: эндогенные	Неметаллические вещества, образующиеся в результате химико-физических процессов при плавке, разливке и кристаллизации стали	Переокисление ванны; повышенное содержание серы; недостаточная температура металла при выпуске плавки; наличие вязкого шлака при выпуске плавки; продолжительный выпуск плавки в ковш и длительная разливка, увеличивающая контакт жидкой стали с воздухом и огнеупорами; вторичное окисление
	Частицы огнеупоров шлака, песка и других веществ, попавшие в сталь извне при выплавке и разливке	Недостаточная чистота жемчуга, сталеразливочного ковша, сифонных проводок и изложниц; «подкачка» слитков при разливке
Усадочная раковина	Полость, не заполненная металлом, располагается преимущественно в центре верхней (прибыльной) части слитка спокойной стали	Определенный состав стали, конусность слитка, температура разливки, состав заготовки, доливка и «подкачка» слитков
Усадочная рыхłość	Неплотное строение в виде мелких пор, располагающихся в центральной части (по сечению) слитка ниже усадочной раковины; обнаруживается на нетравленых и слаботравленых макротемплатах	Низкая температура стали, способствующая увеличению вязкости металла и обогащению неметаллическими включениями; неправильно выбранный способ разливки стали
Пористость	Неплотное строение в виде мелких пор, расположенных по всему сечению. Выявляются при макроконтrole на нетравленых и слаботравленых макротемплатах	Перегрев плавки, нераскисленность металла, газонасыщенность
Пузыри внутренние газовые	Полости, не заполненные металлом в слитке спокойной стали. Выявляются при макроконтrole по всему сечению темплата либо в изломе	Повышенная газонасыщенность плавки, густая жирная смазка изложниц, нераскисленность плавки, смазка изложниц недостаточно обезжиренной смолой или лаком, низкая температура разливки

Продолжение табл. 11.3

Дефект	Характеристика	Возможные причины образования
Сотовые пузыри *	Газовые пузыри, расположенные в виде сот на очень малом расстоянии от поверхности слитка кипящей или полуспокойной стали	Большая скорость наполнения изложниц при разливке, повышенная газонасыщенность, переокисленность плавки
Транскристаллизация	Сильное развитие длинико-осных дендритов, ориентированных перпендикулярно к грани слитка и сходящихся к его оси. Выявляется на поверхности излома в виде лучисто-кристаллической структуры за зоной мелкозернистых кристаллов, расположенных непосредственно у граней слитка	На характер транскристаллизации влияют химический состав стали, размеры и форма слитка
Пятнистая дендритная микроликвация	Химико-физическая неоднородность в отдельных зонах слитка как следствие разделения примесей в жидкой стали и при переходе ее в твердое состояние при наличии междендритных кристаллов	Высокая температура разливки, большая скорость разливки, замедленное застывание стали в центральных участках слитка
Трешиновидное разъединение и древовидный излом	Тонкие сильноразъедаемые при глубоком травлении нарушения сплошности, похожие на волосовины, выявляемые на микротемплатах; в продольном изломе древовидность представляется в виде светлых слаженных плоских участков, выделяющихся на общем фоне излома	Неметаллические и шлаковые включения, вторичное окисление металла, газонасыщенность
Рослость слитка	Увеличение высоты слитка против уровня стали в изложнице или прибыльной надставки после разливки; для спокойных сталей — брак, для кипящих — допустима при высоте ее не более 300—350 мм	Для спокойной стали: нераскисленный металл, перегрев плавки, газонасыщенность. Для кипящей стали: газонасыщенность, недораскисленность
Голенище	Полая верхняя часть слитка кипящей стали, имеющая тонкую наружную оболочку и открытая сверху	Перераскисленность кипящей стали, избыточная скорость разливки, высокая газонасыщенность (особенно азотом), бурное выделение газов перед началом кристаллизации слитков, высокая температура стали

Продолжение табл. 11.3

Дефект	Характеристика	Возможные причины образования
Пояс	Спай двух слоев металла слитка; на горячем слитке обнаруживается в виде более темной, чем основной металл, полоски	Перерыв струи при разливке стали
Трешины горячие, продольные, по-перечные	Разрыв металла, ориентированный вдоль или поперек оси слитка и проникающий в его глубину	Высокая скорость наполнения изложниц; высокая температура разливки; неудовлетворительная смазка изложниц (привар слитка); небрежная установка прибыльных надставок и в результате образование воротников и зависание слитков при остывании
Волосовины: внутренние	Вытянутые вдоль направления деформации нарушения сплошности металла (как следствие раскатанных газовых пузырей или чаще неметаллических включений). Выявление на травленых ступенчатых образцах, в готовых деталях — магнитным методом	Газонасыщенность стали, загрязнение стали неметаллическими включениями
наружные	Волосные трещины на поверхности металла	
Завороты корки наружные, внутренние	Приваренные к поверхности слитка куски окисленного металла, затвердевшего до окончания заполнения изложниц	Жирная смазка изложниц, недостаточно обезвоженная смола или лак для смазки изложниц Низкая температура при разливке; малая скорость наполнения изложниц; прерывистая разливка, плохо смазанные или несмазанные изложницы

* Сотовые пузыри, находящиеся на глубине, достаточной для того, чтобы они при прокатке заваривались и не обиажались, дефектом не являются.

1. Отсечку окислительного марганцовского или конвертерного шлака и наведение в ковше шлака, не содержащего оксидов железа.
2. Защита струи металла из ковша инертным газом или организация уплотнения между сталеразливочным и промежуточным ковшами.
3. Введение при помощи удлиненных стаканов струи металла вглубь (так называемая *разливка под уровень*).
4. Использование для изготовления футеровки ковшей огнеупоров из материалов (например, MgO), слабо взаимодействующих даже с сильными раскислителями.

5. Наведение на поверхности металла в промежуточном ковше, в кристаллизаторе, в изложнице шлака, слой которого препятствует контакту металла с атмосферой. Наведенный в кристаллизаторе или изложнице шлак препятствует также интенсивному охлаждению верхних слоев металла и привариванию образующейся корочки к холодной поверхности изложницы или кристаллизатора (так называемым *заворотам корочки*). При разливке в изложницы сверху удобно использовать порошкообразные смеси (обычно экзотермические), которые до начала разливки помещают на дно изложницы. При соприкосновении порошков с разливающимся металлом формируется жидкий шлак, изолирующий при дальнейшем подъеме уровня металла его от атмосферы и стеклок изложницы. Шлак должен соответствовать следующим требованиям: 1) быстро формироваться, быть однородным и жидкокипящим, способным в течение всего периода разливки изолировать металл; 2) с одной стороны, хорошо отделяться от металла, с другой, — легко ассимилировать всплывающие неметаллические включения; 3) не должен вступать со сталью во взаимодействие, которое может привести к нежелательному изменению состава металла или его загрязнению.

Составы шлакообразующих смесей на различных заводах различны (в зависимости от местных условий, соотношения цен на различные материалы и т. п.). На ряде заводов СССР используют, например, смеси, состоящие из следующих материалов: 3—20 % алюминиевого порошка; 15—20 % силикатной глыбы; 10—30 % плавикового шпата; 20—25 % вермикулита; 10—20 % марганцевой руды. В таких смесях алюминий выполняет роль источника тепла, а марганцевая руда — окислителя. Иногда в состав смеси вводят древесные опилки. На ряде заводов Японии для защиты зеркала металла широко используют такие материалы, как рисовая соломка, рисовая шелуха и т. п.

§ 9. Особенности технологии непрерывной разливки стали

Разливка стали непрерывным способом имеет ряд существенных особенностей, главные из которых следующие:

1. В отличие от разливки в изложницу разливка в кристаллизатор УНРС производится непрерывно, соответственно металл непрерывно перемешивается в кристаллизаторе, что влияет на условия всплыивания включений, развитие ликвации; непрерывно при ударе струи о поверхность металла в кристаллизаторе образуются брызги, на поверхности металла возникает волновое движение жидкости.

2. Наличие дополнительного участка, на котором большая поверхность металла контактирует с окружающим воздухом (поверхность струи, вытекающей из промежуточного ковша в кристаллизатор), может вызывать дополнительное вторичное окисление металла.

3. В отличие от случая разливки стали в изложницу боковые поверхности слитка, кристаллизующегося при непрерывной разливке, подвергают более интенсивному охлаждению, что должно улучшать структуру отливающей заготовки. Вместе с тем в самом кристаллизаторе успевает образоваться лишь сравнительно тонкая корочка слитка, основная масса металла кристаллизуется ниже кристаллизатора, в зоне вторичного охлаждения. В связи с этим даже небольшая трещина в образующейся закристаллизовавшейся корочке может вызвать аварийный прорыв металла или, во всяком случае, получение заготовки с неудовлетворительной поверхностью.

Обычно за время прохождения металла через кристаллизатор удается отвести менее $\frac{1}{5}$ общего количества тепла, выделившегося в процессе кристаллизации слитка, по мере повышения производительности установки это количество становится все меньше. В связи с этим прочность образующейся корочки, которая зависит от качества металла, имеет при непрерывной разливке особое значение. Например, содержание в металле серы, допустимое при разливке в изложницы, оказывается чрезмерным в случае непрерывной разливки; сера оказывает заметное отрицательное влияние на прочность металла при высоких температурах (рис. 11.55).

4. Сечение непрерывнолитой заготовки обычно существенно меньше сечения слитка, отлитого в изложницу; следовательно, для получения равных размеров готового проката суммарное обжатие при прокатке металла, отлитого непрерывным способом, меньше, чем металла, отлитого в изложницы. Известно, что в процессе обработки металла давлением уменьшаются в размерах или вообще исчезают многие внутренние дефекты слитка, изменяется и становится более однородной структура металла, уменьшается балл, характеризующий содержание неметаллических включений, повышаются показатели механических характеристик.

5. Разливка плавки через разливочные стаканы небольшого диаметра, обычно применяемые в промежуточных ковшах, продолжается в два-три раза дольше, чем разливка в крупные изложницы, поэтому требуется использование металла с более высокой температурой. Перегрев металла связан с насыщением металла газами и способствует развитию ликвационных процессов. Исследования показали, например, что при повышении перегрева над точкой ликвидуса с 5 до 20 °С степень ликвации серы увеличилась с 16 до 60 %, а степень ликвации марганца — с 0 до 8 %. Пло-

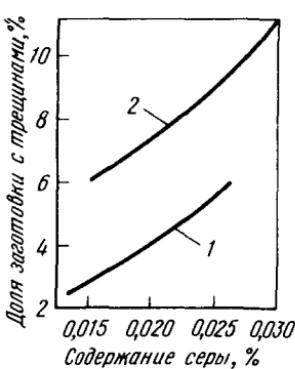


Рис. 11.55. Влияние содержания серы в металле на пораженность непрерывнолитых заготовок трещинами:
1 — сталь 17Г1С; 2 — Ст3

щадь зоны равноосных кристаллов при этом уменьшилась с 35 до 15 %, соответственно увеличились размеры дендритов.

Основные технологические приемы, обеспечивающие получение непрерывнолитой заготовки высокого качества, должны соответствовать следующим основным требованиям: 1) высокое качество разливаемого металла; 2) возможно более низкий перегрев (над температурой ликвидуса) металла, поступающего в кристаллизатор; 3) защита металла от вторичного окисления и попадания шлаковых частиц; 4) перемешивание кристаллизующегося металла; 5) обработка давлением кристаллизующейся заготовки. Заготовки, полученные при непрерывной разливке, имеют, как правило, более однородную кристаллическую структуру, чем обычные слитки.

Структура непрерывнолитой заготовки. Структура заготовки состоит обычно из следующих зон:

1. Зоны мелких беспорядочно ориентированных кристаллов (корка слитка). Толщина этой зоны в зависимости от условий разливки и интенсивности охлаждения колеблется в пределах 10—20 мм.

2. Зоны столбчатых кристаллов.

3. Осевой зоны равноосных беспорядочно ориентированных кристаллов с повышенной концентрацией ликватов и следами усадочных явлений. При малых размерах заготовки и интенсивном охлаждении третьей зоны может не быть.

Так же как и при разливке в изложницы, при охлаждении и кристаллизации линейные размеры (сечение) непрерывнолитого слитка уменьшаются, это учитывается формой кристаллизатора (небольшая конусность) и изменением расстояния между направляющими валками (роликами). Развитие ликвационных явлений в непрерывнолитом слитке ограничено малой продолжительностью кристаллизации, а зональная ликвация минимальна, однако химическая и кристаллическая неоднородность наблюдается и в непрерывном слитке и это учитывается при организации технологии.

Отличительными особенностями формирования непрерывного слитка, которые определяют его строение, являются высокие скорости кристаллизации и малая продолжительность его полного затвердевания, поэтому ликвация в непрерывном слитке значительно меньше, чем в обычном. Однако при высоких скоростях вытягивания глубина жидкой фазы, в которой образуется осевая зона, достигает значительных размеров. Осевая зона литьих заготовок является тепловым центром, затвердевающим в последнюю очередь. Этот тепловой центр постоянно присутствует в слитке и не может быть удален или выведен. При затвердевании непрерывного слитка в условиях глубокого сильно вытянутого расположения лунки кристаллизующегося металла и усадки слитка в связи с переходом из жидкого в твердое состояние образуются и развиваются значительные конвективные потоки. Эти

потоки усиливают осевую ликвацию в непрерывном слитке. Следовательно, наличие вытянутой острой лунки и значительных конвективных потоков обусловливают образование в осевой зоне пористости и ликвационных пятен. Осевая пористость и осевая ликвация являются основными внутренними дефектами непрерывного слитка.

Дефекты непрерывного слитка. В процессе избирательной кристаллизации маточный раствор, обогащенный примесями, оттесняется в осевую зону заготовки. Участок осевой пористости, отсеченный от верхних питающих жидких слоев затвердевшим металлом, представляет собой своеобразную полость по отношению к окружающим участкам. В эту полость стремятся ликваты, имеющие пониженную температуру плавления и находящиеся в жидком состоянии, вокруг ликвационного пятна образуется область металла, обедненного ликвирующими примесями (так называемая *область обратной ликвации*). По-видимому, осевая пористость обусловливает концентрацию ликватов, образовавшихся в результате избирательной кристаллизации. Особенно четко осевая пористость проявляется в слитках квадратного сечения.

Осевая ликвация обусловлена ликвационным обогащением зон примесями и усадкой осевой зоны при затвердевании в практически замкнутом по горизонтали объеме. Образование осевой ликвации в слитках малых и больших сечений, т. е. в слитках с неразвитой и имеющей существенное развитие зоной твердо-жидкого состояния, происходит по-разному. Например, на сортовых заготовках, особенно мелких сечений из высокоуглеродистой стали, в осевой зоне наряду с концентрированной пористостью наблюдается значительная неоднородность по содержанию углерода. Химический анализ показывает, что в центральной части содержание углерода может быть на 0,1—0,3 % выше, а в зоне светлого кольца на 0,5—0,1 % ниже, чем в ковшовой пробе; это явление называют *обратной ликвацией*. Можно предположить следующий механизм ее образования. По мере продвижения фронта затвердевания происходит монотонное обогащение ликватами внутренних зон. Развитые транскристаллиты могут служить проводниками для отвода теплоты кристаллизации от центральной части слитка, имеющей вид цилиндра с очень развитой поверхностью охлаждения и поэтому затвердевающей с высокой скоростью. Вследствие объемной недостаточности, наблюдающейся в момент окончательного затвердевания осевой зоны, возможно отсасывание маточного раствора из прилегающих слоев, чем объясняется меньшее содержание примесей в них. Таким образом, все примеси, расширяющие интервал кристаллизации (например, углерод), затрудняют получение слитка без таких дефектов, как осевая пористость и осевая ликвация.

Наиболее важным внешним параметром, влияющим на характер затвердевания и макроструктуру непрерывнолитых заготовок,

является температура металла. Общее снижение температуры в объеме расплава, а также в локальных макро- и микрообъемах до температуры ликвидуса (или более низкой) способствует интенсификации процесса кристаллизации расплава вследствие уменьшения критических размеров зародышей и увеличения линейной скорости их роста. Увеличение скорости кристаллизации и усиление ее объемного характера обусловливают уменьшение протяженности зоны столбчатых кристаллов с расширением зоны мелких равноосных кристаллов. При повышении скорости кристаллизации происходит частичное подавление диффузационных и фильтрационных процессов, уменьшается степень развития ликвации: примеси распределяются более равномерно. Исследования показали, что повышение температуры металла (в ковше) на 30—40 °C увеличивает ликвацию фосфора и углерода в два раза, а ликвацию серы в два с половиной раза.

Другим параметром внешнего воздействия на кристаллизующийся слиток является характер и интенсивность вторичного охлаждения: чем больше интенсивность вторичного охлаждения, тем меньше осевая ликвация. Интенсификация вторичного охлаждения приводит к понижению температуры поверхности заготовки, ускорению роста столбчатых кристаллов, при этом уменьшается глубина лунки жидкого металла и раздутие заготовок под влиянием ферростатического давления. Особенно заметно положительное влияние интенсификации охлаждения при отливке слябов. При отливке бломовых заготовок иногда полезно менее интенсивное охлаждение, так как при этом увеличивается зона равноосных кристаллов и в заготовках из сталей с ограниченным интервалом кристаллизации происходит заметное рассредоточение осевой пористости и осевой ликвации. Рациональная организация вторичного охлаждения определяется рядом факторов, в том числе формой и размерами заготовки. Очень важным параметром, влияющим на качество заготовки, является чистота стали от газов и нежелательных примесей, прежде всего серы и примесей цветных металлов. В ряде случаев качество непрерывнолитой заготовки ухудшается вследствие образования трещин. Различают три температурные зоны пониженной прочности и пластичности, где создаются благоприятные условия для образования трещин.

1. *Высокотемпературная зона* (вблизи точки плавления). Наличие в междендритных пространствах жидкой фазы, затвердевающей вследствие ликвации примесей при пониженной температуре, обусловливает низкие значения прочности и пластичности и является основной причиной образования трещин при непрерывной разливке.

2. *Промежуточная зона* (900—1200 °C). Низкая пластичность стали в этой зоне связана с появлением ликвационных легкоплавких прослоек (сульфиды железа, цветные металлы) по границам аустенитного зерна.

3. Низкотемпературная зона (700—900 °С). Хрупкость стали в этой зоне может возникнуть в результате фазовых превращений при резком перепаде температур, а также вследствие выделений дисперсных фаз (типа нитридов алюминия, ниобия, ванадия) при циклических чередованиях нагрева и охлаждения в зоне вторичного охлаждения.

Возникновение внутренних трещин может быть связано с появлением растягивающих напряжений, превышающих допустимые. В процессе прокатки непрерывнолитых заготовок с внутренними трещинами несплошности металла могут быть устранены, химическая неоднородность, сопровождающая трещины, проявляется в виде участков повышенной травимости. Возникновение поверхностных трещин может быть связано с рядом причин. Трещины могут образовываться в кристаллизаторе в корочке слитка почти у мениска в момент превращения $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$, протекающего с уменьшением объема. Образованию трещин может способствовать неравномерность фронта кристаллизации вследствие размывающего действия струи металла, дефекты в стенах кристаллизатора, снижение прочности корочки вследствие высокого содержания таких элементов, как сера и фосфор и др. Наиболее чувствительны к образованию трещин стали с содержанием 0,17—0,24 % С. Трещины часто располагаются по складкам на поверхности, образовавшимся в результате качания кристаллизатора (следам качания). Складка обычно образуется в момент разрушения пленки, образовавшейся на выпуклом мениске, когда жидккая сталь переливается через верхний край корочки и в течение короткого промежутка времени соприкасается со стенкой кристаллизатора, после чего вновь образуется выпуклый мениск. Эксперименты показали, что продолжительность «залечивания» обрыва корочки составляет не менее 0,3 с.

Методы повышения качества непрерывнолитых заготовок. Высокое качество металла при непрерывной разливке обеспечивается как мероприятиями, связанными с работой УНРС, так и использованием различных способов рафинирования стали. К числу мероприятий по работе УНРС относятся:

1. Обеспечение заданного для данной марки температурного режима разливки.
2. Подвод металла в кристаллизатор, исключающий размыв корочки.
3. Подбор соответствующей смазки стенок кристаллизатора и защитных смесей.
4. Контроль состояния поверхности стенок кристаллизатора.
5. Соблюдение центровки и технологической оси УНРС.
6. Создание конструкции кристаллизатора, обеспечивающей наиболее продолжительный контакт оболочки слитка со стенками (оптимальная конусность и проч.).
7. Обеспечение оптимального режима вторичного охлаждения.

8. Контроль работы опорных и тянувших устройств, которая должна исключать деформацию оболочки не полностью затвердевшего слитка.

К числу мероприятий по рафинированию, подготовке к непрерывной разливке и последующей обработке стали относятся:

1. Удаление из стали вредных примесей, прежде всего серы, фосфора и примесей цветных металлов.

2. Внепечная обработка стали; обязательная продувка металла в разливочном ковше инертным газом и наведение на поверх-

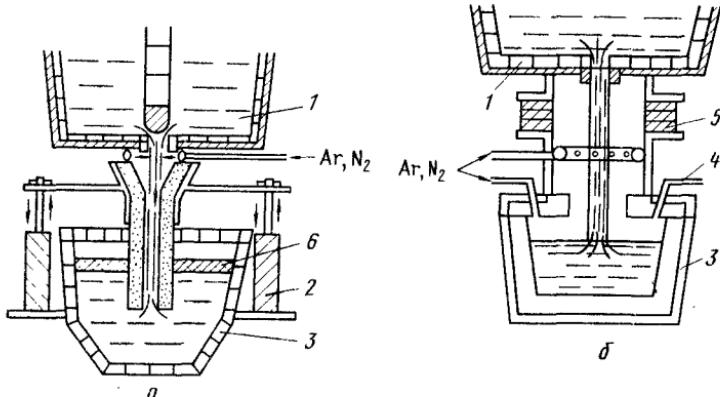


Рис. 11.56. Варианты конструктивного решения уплотнений между разливочным и промежуточным ковшами:
1 — разливочный ковш; 2 — пневмоцилиндры; 3 — промежуточный ковш; 4 — патрубок для присоединения измерителя содержания кислорода в защитной атмосфере; 5 — уплотнительные устройства; 6 — слой защитного шлака

ности металла шлака, предохраняющего металл от вторичного окисления.

3. Перелив металла из разливочного в промежуточный ковш. Эту операцию проводят таким образом, чтобы исключить влияние атмосферы на струю металла, вытекающего из разливочного ковша, и перемешивания металла со шлаком в промежуточном ковше на загрязнение металла неметаллическими включениями. Для решения первой задачи обычно используют различные способы защиты. На рис. 11.56, а показана конструкция промежуточного ковша с подъемной воронкой; газовое уплотнение создают между ней и разливочным ковшом, поверхность металла в промежуточном ковше покрыта защитным слоем. В конструкции, приведенной на рис. 11.56, б, подача металла осуществляется через пространство, заполненное аргоном или азотом (через «завесу»). Предусмотрен контроль содержания кислорода в газовой атмосфере. Защитный газ перед подачей в «завесу» должен быть очищен от пыли. Применение защитных устройств исключает визуальный контроль за струей металла, а это может приводить к загрязнению металла шлаком при подаче последних порций металла из разливочного ковша (вместе с металлом попадает

в шлак). Для предотвращения таких случаев применяют автоматические устройства для контроля выхода шлака из ковша.

Для решения второй задачи идут несколькими путями: увеличивают вместимость промежуточного ковша; устанавливают промежуточный ковш с разделительными стенками — перегородками, обеспечивающими хорошее разделение металла и попадающих в ковш шлаковых частиц; наводят в промежуточном ковше шлак, для чего вводят добавки соответствующего состава. Шлак должен обеспечивать термоизоляцию стали, защиту ее от окисления атмосферным воздухом и абсорбцию неметаллических включений. Составы вводимых добавок определяются рядом факторов: составом и степенью чистоты стали, характером образующихся при раскислении включений, составом и свойствами футеровки и т. п. Например, для практики работы заводов Японии, для которой характерна разливка металла, сравнительно чистого от включений, типичные составы флюсов, %: CaF_2 5—20; CaO 40—50; MgO 5—10; SiO_2 5—10; Al_2O_3 10—30. При разливке сталей с большим количеством образующихся в процессе раскисления включений глинозема флюсы должны содержать большие количества CaF_2 и SiO_2 . Поскольку шлаки, обладающие высокой абсорбционной способностью, являются агрессивными по отношению к футеровке, разрабатывают технологии и конструкции, позволяющие иметь шлаки различного состава в зоне заливки металла и в зоне, прилегающей к футеровке. Важной характеристикой является вязкость шлака: слишком большая вязкость ухудшает абсорбцию включений, слишком низкая — создает условия для попадания шлака в кристаллизатор.

4. Защита от окисления струи металла, вытекающей из промежуточного ковша, применение удлиненных затопленных разливочных стаканов, защита поверхности металла в кристаллизаторе слоем шлака, ассимилирующим всплывающие неметаллические включения и обеспечивающим в определенной мере смазку поверхности кристаллизатора, предохраняющую от зависания заготовки и образования поперечных трещин.

5. Особые методы воздействия на кристаллизующийся металл (электромагнитное перемешивание жидкого металла в кристаллизующейся заготовке, обработка ультразвуком и др.).

Электромагнитное перемешивание. Первые опыты по электромагнитному перемешиванию металла при непрерывной разливке были проведены еще в 50-е годы. В настоящее время этот метод получил широкое распространение. Электромагнитное перемешивание используется для решения двух задач.

1. Изменения внутреннего строения заготовки (измельчения структуры, снижения степени ликвации в средней и центральной частях, уменьшения центральной пористости).

2. Улучшения поверхности заготовки (снижения количества поверхностных дефектов, количества неметаллических включе-

ний в поверхностном слое, повышения толщины наружной плотной корочки).

Механизм воздействия на металл при решении первой задачи основан на снижении перегрева, обламывании ветвей дендритов и создании циркуляции металла в жидкой сердцевине. Решение второй задачи связано с созданием потоков на поверхности металла в кристаллизаторе и улучшением условий выделения включений. В первом методе электромагнитное перемешивание осущес-

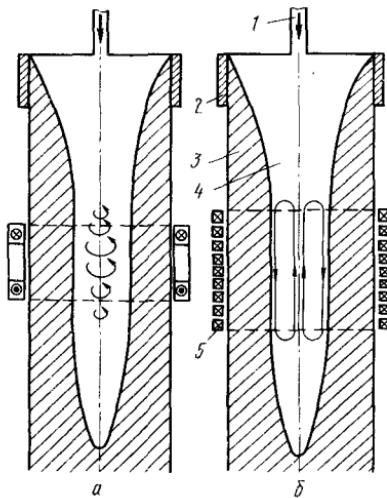


Рис. 11.57. Схема электромагнитного перемешивания металла в зоне вторичного охлаждения:
а — вращающееся поле; б — бегущее вертикальное поле; 1 — разливочный стакан; 2 — кристаллизатор; 3 — затвердевшая корочка; 4 — жидккая сердцевина; 5 — включения; б — индуктор электромагнитного перемешивания

а — вращающееся поле; б — бегущее вертикальное поле; 1 — разливочный стакан; 2 — кристаллизатор; 3 — затвердевшая корочка; 4 — жидккая сердцевина; 5 — включения; б — индуктор электромагнитного перемешивания

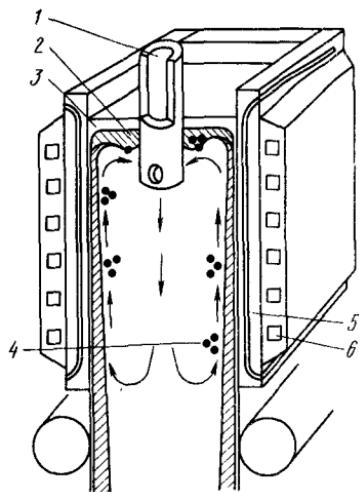


Рис. 11.58. Схема перемешивания металла электромагнитным полем в кристаллизаторе:
1 — погружааемый разливочный стакан; 2 — жидкий шлак; 3 — шлакообразующая смесь; 4 — включения; 5 — кристаллизатор; 6 — индуктор

ствляется в зоне вторичного охлаждения, при этом (рис. 11.57) можно создать либо вращающееся, либо бегущее магнитное поле. Во втором методе индуктор размещается в самом кристаллизаторе (рис. 11.58). Чаще применяют первый метод. На рис. 11.59, а показан один из вариантов размещения индуктора, на рис. 59, б — схема воздействия на жидкую сердцевину заготовки (электромагнитные силы действуют в направлении, перпендикулярном толщине сляба).

Широкое внедрение способов электромагнитного перемешивания начиная с 70-х годов было обусловлено следующими факторами: улучшением качества поверхности и внутренней структуры, уменьшением центральной усадочной раковины, снижением содержания включений и уменьшением ликвации. Однако возникло несколько проблем, одна из которых включала образование полос, как следствие отрицательной и положительной ликва-

ции, а вторая — выбор оптимальных параметров перемешивания для подавления роста столбчатой структуры. В основном применяют два вида перемешивания: вращательное и осевое. Вращательное применяют главным образом в кристаллизаторах сортовых УНРС, так как оно способствует удалению включений от поверхности заготовок, улучшению теплоотвода и уменьшению вероятности прорыва корочки, однако эффект центрифугирования вы-

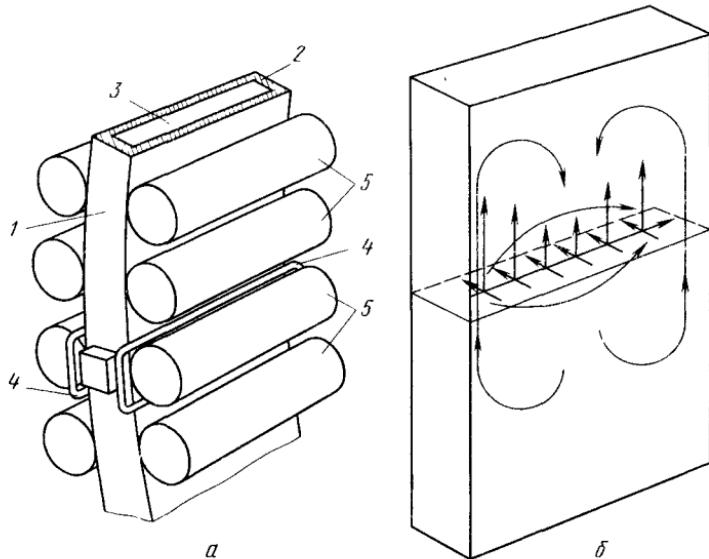


Рис. 11.59. Вариант размещения оборудования для электромагнитного перемешивания;
а — общий вид; б — схема воздействия поля на металл; 1 — кристаллизующаяся слябовая заготовка; 2 — застывшая корочка; 3 — жидкая сердцевина; 4 — индуктор; 5 — направляющие ролики

зывает центральную ликвацию легких элементов, а также скопление вблизи поверхности тяжелых, но легкоплавких (P, Se, Pb) элементов, что может привести к прорыву корочки. Применение вращательного электромагнитного перемешивания ниже кристаллизатора нарушает естественную конвекцию жидкого металла и может вызывать образование так называемых мостов, способствующих увеличению макроликвации. Наиболее благоприятно осевое перемешивание (вниз вдоль стенок, вверх по оси заготовки), так как предотвращает опасность прорыва, способствует уменьшению глубины жидкой лунки. Однако для размещения оборудования осевого перемешивания требуется большое расстояние вдоль заготовки без поддерживающих роликов (или использование роликов специальной конструкции). В настоящее время успешно применяют методы многоступенчатого перемешивания, когда в кристаллизаторе и вблизи конца жидкой лунки непрерывнолитой заготовки устанавливают оборудование для вращательного, а в средней части УНРС — для осевого перемешивания.

Находит практическое использование непрерывное электромагнитное перемешивание, при котором организуют движение жидкого металла ниже кристаллизатора у стенок заготовки — вниз, по оси — вверх, а в кристаллизаторе у стенок — вверх, по оси — вниз. Наилучшие результаты получены при перемешивании, обеспечивающем спиральное (с большим шагом витков) движение жидкого металла. Чаще всего устройство электромагнитного перемешивания включает статор асинхронного электродвигателя, ротором которого служит жидкий металл в слитке, разливаемом на УНРС. Используемая частота 1—20 Гц, число фаз 2—3, число полюсов 1 и более, сила тока 3000 А, напряжение ≤ 400 В, мощность 10—3000 кВа. Максимальный эффект в ряде случаев получают тогда, когда перемешивание осуществляют и в кристаллизаторе, и в зоне вторичного охлаждения, и перед обжимными роликами. Кроме того, создан новый способ электромагнитного воздействия на металл: способ так называемого **электромагнитного торможения***. Фирмы «Kawasaki Steel Corp.» (Япония) и ASEA

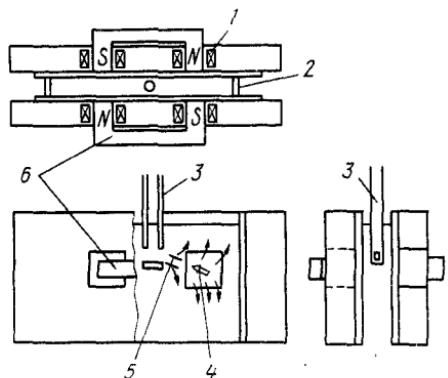


Рис. 11.60. Схема воздействия на металл (в кристаллизаторе) электромагнитного тормоза: 1 — катушка (обмотка); 2 — стенка (медная) кристаллизатора; 3 — погруженой стакан; 4 — силы торможения; 5 — струя металла из погруженого стакана; 6 — железный сердечник якоря

AB (Швеция) разработали процесс и оборудование для электромагнитного воздействия на металл в кристаллизаторе. Оборудование включает два комплекта расположенных вдоль каждой из широких стенок кристаллизатора намагничивающих катушек, при включении которых возникает постоянный ток большой силы, создающий магнитное поле. Поле уменьшает скорость поступающей в кристаллизаторы струи стали, благодаря чему неметаллические включения получают возможность быстро всплывать на поверхность мениска (рис. 11.60). Особенно благоприятно влияние электромагнитного торможения при разливке на радиальных УНРС, на которых при повышении скорости разливки увеличиваются отложения включений на внутреннем радиусе заготовки. Применение электромагнитного торможения позволило повысить скорость разливки на 30 % без увеличения загрязненности металла включениями.

Воздействие ультразвуком и электроразрядами. Энергия ультразвука, действующая на расплав, изменяет кинетику

* Разработчики дали способу название EMBR (Electromagnetic Brace — электромагнитный тормоз).

процесса; при воздействии ультразвука наблюдается усиление перемешивания жидкой фазы, обламывание растущих кристаллов. Испытан ряд способов организации воздействия ультразвуком: через зеркало расплава в кристаллизаторе, оболочку затвердевающего слитка в зоне вторичного охлаждения, направляющие ролики (рис. 11.61) или водоохлаждаемую ультразвуковую воронку и др. УкрНИИ и ПКБ электрогидравлики АН УССР на ряде металлургических заводов СССР успешно исследован способ воздействия на кристаллизующуюся середину заготовки при помощи электроразрядного генератора упругих колебаний (ЭРГУК), который представляет собой закрытую камеру с циркулирующей в ней водой низкого омического сопротивления и помещенным в ней электродом. В камерах ЭРГУК, расположенных на нескольких уровнях по высоте и ширине заготовки и плотно прижатых мембранами к поверхности заготовки, периодически производятся электрические разряды.

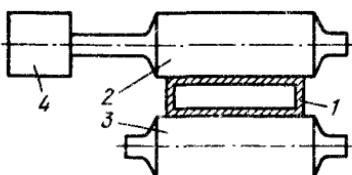


Рис. 11.61. Схема организации ультразвукового воздействия на кристаллизующийся непрерывный слиток:

1 — кристаллизующийся слиток; 2, 3 — направляющие ролики; 4 — вибратор

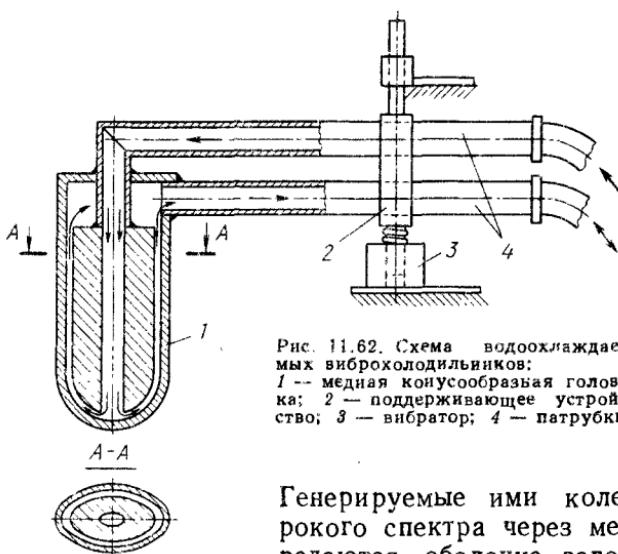


Рис. 11.62. Схема водоохлаждаемых виброХолодильников:
1 — медная конусообразная головка;
2 — поддерживающее устройство;
3 — вибратор;
4 — патрубки

повышается структурная, химическая и физическая однородность металла.

Искусственные холодильники и модификаторы. Влияние микрохолодильников и модификаторов на изменение макроструктуры слитков известно. При воздействии микрохолодильников и модификаторов создаются дополнительные центры кристаллизации

в жидкой фазе слитка, причем образование зародышей равносных кристаллов может произойти за зоной концентрационного переохлаждения, где металл чище и имеет более высокую температуру плавления. В качестве модификаторов успешно применяют РЗМ.

Одним из новых способов организации внешнего воздействия на кристаллизующийся металл является способ искусственного создания дополнительных центров кристаллизации путем использования так называемых *водоохлаждаемых виброхолодильников* (ВВХ). Схема ВВХ, разработанная проф. А. А. Скворцовым, показана на рис. 11.62.

При опускании головки ВВХ в кристаллизатор на ее рабочей поверхности происходит непрерывное намерзание корки, которая под действием вибрации непрерывно разрушается, что приводит помимо снижения перегрева расплава к появлению дополнительных центров кристаллизации. Ученые ИЭ им. Патона АН УССР совместно с ИПЛ АН УССР и рядом заводов разработали технологию получения новых металлических конструкционных материалов — армированные квазимонолитные (АКМ) и квазислоистые (КСМ) материалы. Основой технологии получения стали АКМ и КСМ является способ автовакуумной сварки давлением (АСД). При производстве стали АКМ предусматривается активное воздействие на процесс затвердевания путем использования

Рис. 11.63. Схема отливки слитка АКМ с внутренними кристаллизаторами:
1 — кристаллизатор (изложница); 2 — внутренний кристаллизатор (вкладыш); 3 — разливаемый металл

внутренних кристаллизаторов (рис. 11.63) и последующей сварки при горячей деформации слитков АКМ (прокатке, ковке, прессовании). При производстве стали КСМ создается слоистость в твердом состоянии в пакетах из отдельных листов или непрерывнолитых слябов, а также в цилиндрических кольцевых многослойстых заготовках, получаемых путем навивки рулонной ленты; при последующей горячей прокатке пакетов или раскатке кольцевых заготовок обеспечиваются необходимые условия для сварки и скрепления между слоями. Применительно к непрерывной разливке процесс АКМ позволяет управлять структурой непрерывнолитой заготовки путем ввода в жидкий расплав (в кристаллизатор) армирующего вкладыша в виде лент, сетки, прутков и др. Помимо подавления ликвационных явлений и повышения плотности металла при такой технологии увеличивается скорость разливки и соответственно повышается производительность УНРС.

Рациональная организация вторичного охлаждения. Роль вторичного охлаждения в возникновении дефектов стали огромна.

Опыт показал, что обычные методы вторичного охлаждения путем подачи воды в виде капель, которые сбивают паровую рубашку, малоэффективны, так как сложно добиться оптимального соотношения между тепловым потоком и расходом воды, от которого зависят параметры охлаждающей воды (диаметр капель, угол раскрытия струи, равномерность охлаждения). Капли имеют большие размеры, область охлаждения мала, причем в ней возможны значительные термические удары, вызывающие трещинобразование. Для оптимизации вторичного охлаждения используют метод охлаждения путем подачи водно-воздушной эмульсии, заключающейся в распылении охлаждающей воды потоком воздуха, в результате чего вода распыляется на частицы диаметром 20—100 мкм и переносится на охлаждаемую поверхность заготовки с большой скоростью в виде облака (тумана). Интенсивное распыление увеличивает зону охлаждения, повышает его равномерность и упорядоченность. При этом достигается уменьшение степени сегрегации и образования трещин, заметно уменьшается глубина жидкой лунки.

§ 10. Классификация способов внешних воздействий на кристаллизующийся металл

Современная технология получения стального слитка или отливки основана на традиционных методах работы, при которых формо- и структурообразование после заполнения изложницы или формы определяется естественными процессами теплособмена и массопереноса (конвективное и турбулентное движение металла в кристаллизаторе или изложнице, охлаждение, теплообмен, диффузия примесей, усадка и т. д.). Многие из этих процессов протекают медленно, следствием малых скоростей протекания этих процессов являются низкая производительность и многие дефекты слитка или отливки. Существует много методов активного вмешательства в процессы кристаллизации стали, вызывающих как их интенсификацию, так и улучшение строения слитка, подавление ликвационных явлений, ликвидацию макро- и микронеоднородности. Акад. В. А. Ефимов предложил следующую классификацию методов внешних воздействий. *Первая группа методов* связана с введением в расплав давлений и других колебаний: низко- и высокочастотная (ультразвуковая) вибрация. *Вторая группа методов* связана с механическим перемешиванием расплава под воздействием электромагнитного поля, газоимпульсной обработки, продувки инертными газами и специальными механическими мешалками. *Третья группа методов* связана с введением в расплав концентрированных источников энергии — электроимпульсная обработка и воздействие на расплав взрывом. Возможны и другие схемы классификации. На современном этапе развития металлургии ведется активный поиск новых путей организации внешнего воздействия на металл в процессе его кристаллизации.

Глава 12

УСТРОЙСТВО СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ЦЕХОВ И ОРГАНИЗАЦИЯ ИХ РАБОТЫ

Современный сталеплавильный цех представляет собой сложное инженерное сооружение с высокой единичной мощностью агрегатов (рис. 12.1). Устройство и организация работы сталеплавильного цеха определяются рядом условий.

1. *Составом завода.* Главным в данном случае является наличие или отсутствие в составе завода доменного цеха. Если в составе завода имеется доменный цех (завод с полным металлургическим циклом), то чугун в сталеплавильный цех подают в жидким виде, а баланс металла по заводу рассчитывают таким образом, чтобы практически весь чугун был израсходован в качестве шихты сталеплавильных цехов непосредственно в жидким виде на самом заводе и лишь небольшая часть выплавляемого чугуна разливалась на чушки. В зависимости от состава и расхода чугуна изменяются расходы необходимых для плавки железной руды, известняка, извести и т. п. Соответственно изменяется оборудование для хранения и транспортировки материалов, устройство необходимых пролетов и отделений цеха и т. п.

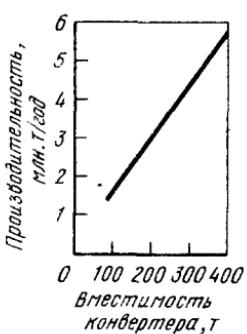


Рис. 12.1. Годовая производительность одиго конвертера (при непрерывной работе)

2. *Мощностями прокатных цехов.* Мощность сталеплавильных цехов должна соответствовать мощности прокатных цехов таким образом, чтобы вся выплавляемая сталь прокатывалась непосредственно на заводе и исключались нерациональные перевозки слитков с завода на завод. В прокатных цехах образуется определенное (иногда — значительное) количество отходов стали (в основном — обрезь проката, соответствующая головной, а также хвостовой частям слитка). При составлении баланса металла по заводу обычно принимают, что вся образующаяся в прокатных цехах обрезь должна поступать на переплав в сталеплавильные цехи завода; недостающее по расчету количество лома поступает с расположенных поблизости специализированных ломоперерабатывающих предприятий. В зависимости от количества и характера поступающего в сталеплавильный цех металлического лома изменяется оборудование для хранения и транспортировки этих материалов, изменяются размеры необходимых пролетов и отделений цеха и т. д.

3. *Масштабами производства.* Мощность современных сталеплавильных цехов составляет 6—10 млн. т стали в год. В числе

действующих в СССР сталеплавильных цехов имеется определенное число цехов, построенных 20—30 лет назад, имеются даже цехи, построенные до Великой Октябрьской революции. Эти цехи строились в условиях, резко отличающихся от современных, все они обычно реконструируются. Учитывая, что в старых цехах уже имеются подводы электроэнергии, топлива, воды, имеются вспомогательные отделения, здание с колоннами и перекрытиями, крановым оборудованием и т. п., затраты на реконструкцию таких цехов часто заметно ниже, чем затраты на строительство нового цеха аналогичной мощности.

4. *Сортаментом выплавляемых сталей и требованиями к качеству продукции цеха.* В зависимости от состава стали изменяются ассортимент и расход ферросплавов и легирующих, в зависимости от уровня требований к качеству продукции изменяется состав оборудования (и число соответствующих пролетов и отделений) для размола ферросплавов, подготовки шлакообразующих материалов, плавления синтетического шлака, расплавления ферросплавов и лигатуры, для обработки вакуумом, продувки инертным газом и т. п.

5. *Требованиями, предъявляемыми существующим законодательством к охране окружающей среды, охране труда и технике безопасности.* Этими требованиями обусловлено устройство соответствующего оборудования и отделений цеха для улавливания пыли и очистки отходящих газов, очистки и повторного использования воды, поступающей для охлаждения агрегатов, утилизации шлака, устройство и оборудование производственных и бытовых помещений для персонала цеха (душевые отделения, гардеробы, комнаты отдыха, столовые, медсанчасть, клуб и т. д.).

§ 1. Особенности организации работы

В современном цехе, в котором выплавляют в год ~ 8 млн. т стали, работает 1,5—2 тыс. человек. Цех ежегодно потребляет ~ 6 млн. т жидкого чугуна, ~ 2 млн. т металлического лома, ~ 100 тыс. т ферросплавов, 1 млн. т извести, 500 тыс. т шлакообразующих, 100—150 тыс. т оgneупоров, 3—5 млрд. м³ кислорода, >10 млн. м³ воды и т. п. Ежегодно из цеха вывозится 8 млн. т стальных слитков или непрерывнолитых заготовок и >1 млн. т шлака. Таким образом, грузопоток современного сталеплавильного цеха огромен. При решении вопросов, связанных с планировкой цеха и его отделений, а также места цеха на заводской площадке, прежде всего учитывается система грузопотоков на заводе в целом и внутри цеха в частности. Кроме того, учитывается направление господствующих ветров (по отношению к другим цехам и к городу), а также расстояние, необходимое для перевозки от заводских ворот персонала цеха и пр. При проектировании цеха учитывается также ряд местных особенностей (например, высокий или низкий уровень грунтовых вод, морозная и ветреная погода

зимой, жаркая и влажная погода летом и т. п.). При строительстве завода приходится занимать сельскохозяйственные угодья, вырубать леса и т. п., поэтому площадь, занимаемая заводом (соответственно цехом), должна быть невелика.

При определении планировки цеха и вместимости основных сталеплавильных агрегатов приходится учитывать также ряд других факторов (зачастую противоречивого характера).

Для достижения максимальной производительности основные технологические операции (хранение и транспортировка шихтовых материалов, собственно операция плавки металла, разливка стали и т. д.) должны быть разделены по отдельным участкам (пролетам, отделениям) с соответствующим специализированным оборудованием. Для транспортировки жидкого чугуна необходимы ковши и соответствующее ковшовое и крановое хозяйства, миксеры, оборудование для обработки чугуна в потоке и т. п. Для хранения, транспортировки и подачи к агрегатам металлического лома необходимы соответствующие бункера, магнитные краны и т. п. Для хранения и транспортировки сыпучих материалов (извести, железной руды, боксита и т. п.) необходимы грейферные краны, транспортеры, промежуточные и раздаточные бункера, течки и т. п., поэтому потоки транспорта (и отделения цеха) для жидкого чугуна, металлического лома, сыпучих материалов в современных цехах должны быть раздельными. Для получения высокой производительности агрегатов, снижения затрат на их эксплуатацию, обслуживание и ремонт целесообразно увеличивать вместимость агрегатов.

Небольшое число очень крупных агрегатов в цехе с высокой производительностью создает известные трудности для организации производства: 1) остановка одного из таких крупных агрегатов на ремонт (например, конвертер останавливается для ремонта футеровки через 20—30 сут работы), который обычно продолжается несколько дней, резко изменяет общую суточную производительность цеха, при этом существенно изменяется загрузка оборудования, часть оборудования бездействует, изменяются условия снабжения слитками прокатных станов и т. п.; 2) выпуск плавок из крупных агрегатов сопровождается резким увеличением загрузки оборудования, создает известные трудности при разливке больших масс металла (охлаждение металла, длительное воздействие на футеровку ковша и т. п.), затрудняются условия ритмичного снабжения слитками прокатных цехов (сразу поступает очень крупная партия слитков и т. д.). Все перечисленные обстоятельства принимают во внимание при решении вопросов о планировке сталеплавильного цеха и организации его работы.

§ 2. Основные отделения сталеплавильного цеха

Сталеплавильные цехи большой производительности строят на заводах с полным металлургическим циклом, они состоят обычно из нескольких основных отделений: 1) шихтового; 2) конвертер-

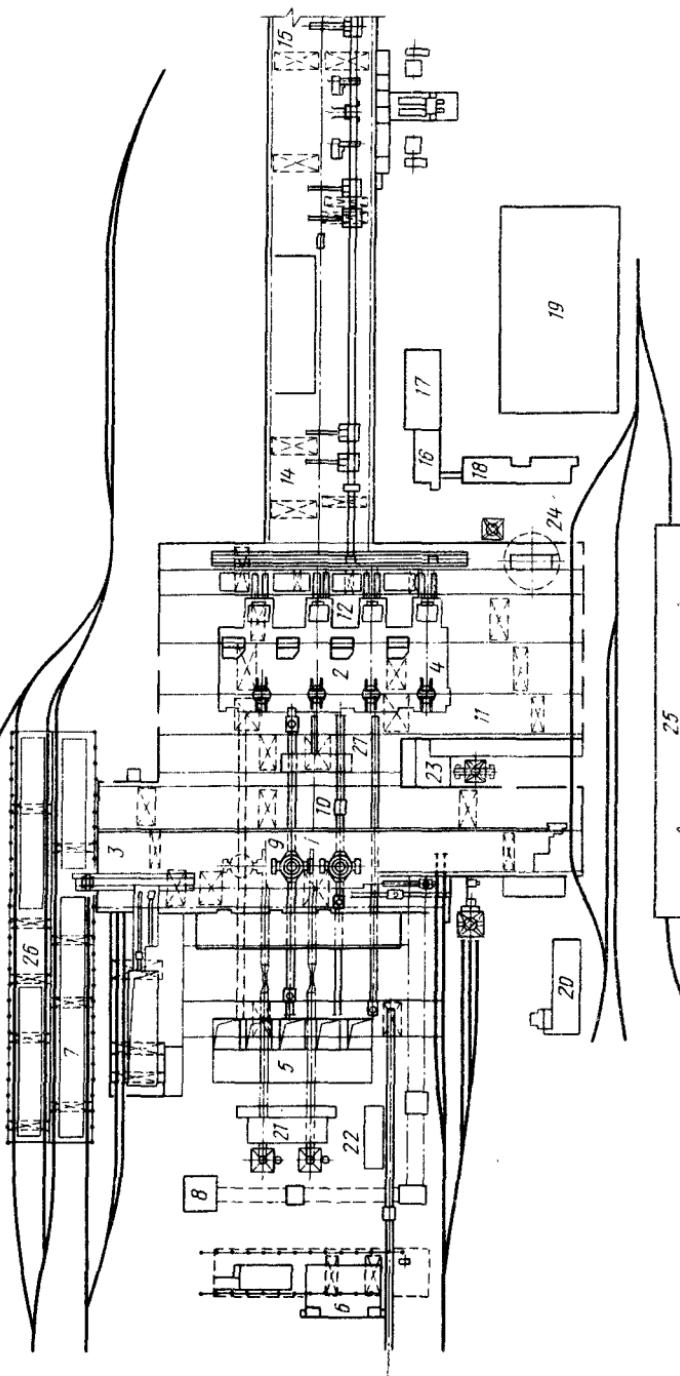
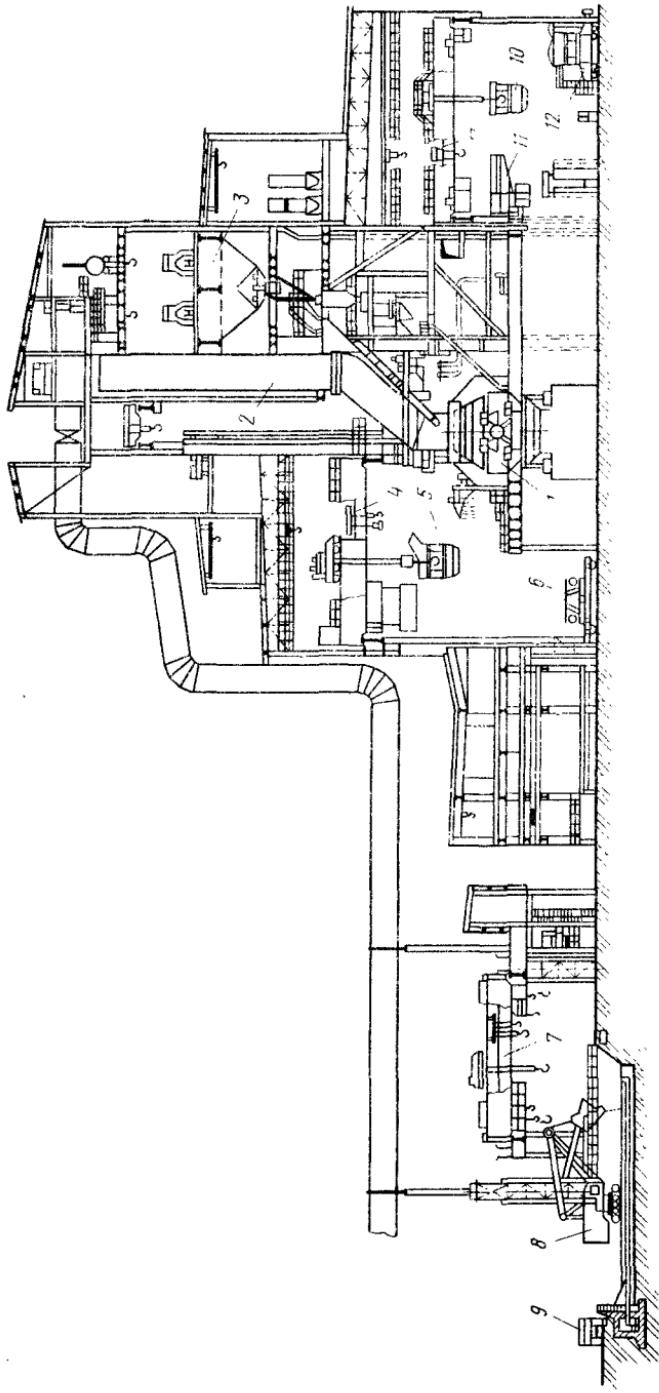
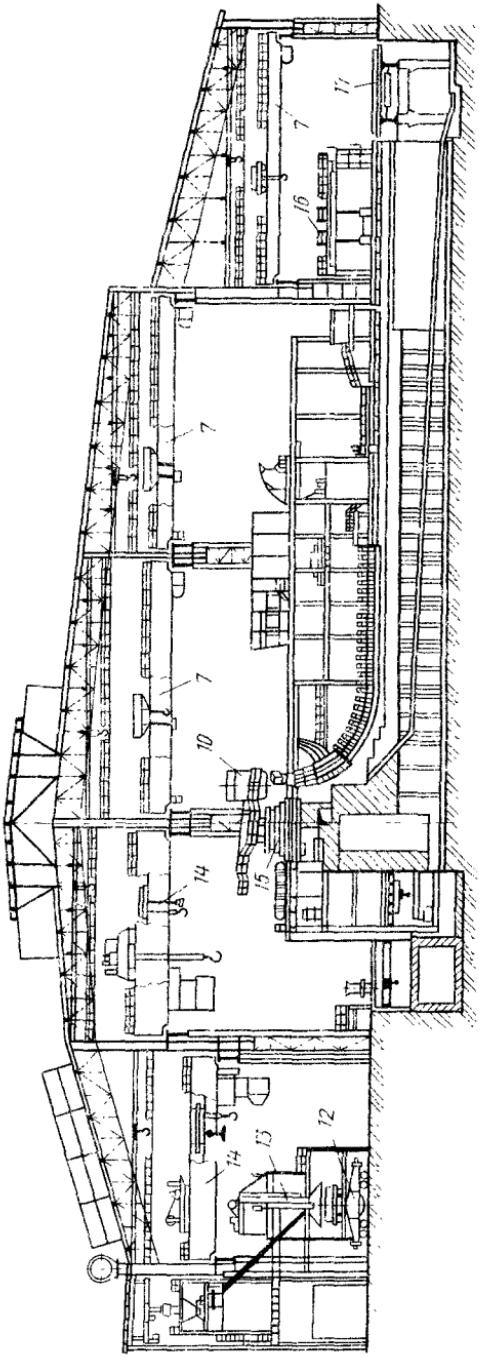


Рис. 12.2. План конвертерного цеха Череповецкого комбината:
 1 — ковшетер № 1 и 2; 2 — УНРС № 1—4; 3 — конвертерный пролет; 4 — пролет УНРС; 5, 6 — отделение переработки шлака № 1 и 2; 7 — скрапное отделение; 8 — отделение приема сыпучих материалов; 9 — загрузочный пролет; 10 — проезд ремонта стальизационных ковшей; 11 — передаточный пролет; 12 — пролет машин газовой резки слюбов; 13 — транспортный пролет; 14 — участок приема слюбов; 15 — склад слюбов; 16 — экспресс-лаборатория; 17 — температурная лаборатория; 18 — цылиндрический пролет; 19 — блок мастерской по ремонту кристаллизаторов и роликов; 20 — энергокорпус; 21 — корпус нагнетателя; 22 — вентиляционная камера; 23 — яма для оканьни; 24 — яма для оканьни; 25 — установка стабилизации и доводки металлов в ковше; 26 — отделение пакетирования скрапа.

Рис. 12.5. Разрез конвертерного цеха Череповецкого металлургического комбината: 1 — конвертер; 2 — охладитель отходящих газов; 3 — бункеры для сыпучих материалов; 4 — мостовой ячейочный кран; 5 — залежечный кран; 6 — самоходный шлаковоз; 7 — мостовой кран; 8 — экскаватор; 9 — автогамсвал; 10 — сталеразливочный ковш; 11 — консольный кран-оператор; 12 — самоходный стапелевоз; 13 — установка стабилизации и доводки металла; 14 — мостовой разливочный кран; 15 — УНРС; 16 — кран





ного или печного (это отделение часто называют главным зданием цеха); 3) разливочного. Кроме этих основных, в состав сталеплавильного цеха входят следующие отделения: 1) миксерное (если в цехе установлен стационарный миксер или миксеры); 2) стрипперное*, в котором производится «раздевание» слитков, т. е. извлечение слитков из изложниц; 3) подготовки составов с изложницами (стрипперное отделение и отделение подготовки составов имеются в цехах, в которых сталь разливают на слитки); 4) подготовки ковшей и др.

Устройство конвертерных и марганцевых цехов имеет некоторое различие.

Устройство и оборудование конвертерных цехов. Планировки современного конвертерного цеха показаны на рис. 12.2 и 12.3. Цех состоит из шихтового, конвертерного и разливочного отделений. Шихтовое отделение состоит в свою очередь из отделений магнитных материалов, немагнитных материалов и миксерного. Основные грузопотоки: 1) доставка и заливка жидкого чугуна; 2) подача и загрузка лома в конвертер; 3) подача и загрузка шлакообразующих материалов (сыпучих материалов при продувке кислородом сверху и порошкообразных при продувке снизу); 4) подача

* Stripping (англ.) — выталкивание, раздевание, извлечение (слитка).

кислорода (а также защитных составляющих при продувке снизу); 5) подача (в твердом виде или с предварительным расплавлением) ферросплавов в сталеразливочные ковши; 6) прием, транспортировка и разливка жидкой стали; 7) прием и транспортировка шлака; 8) вывоз из цеха стальных слитков или заготовок непрерывной разливки; 9) подача под разливку составов с изложницами (при разливке в слитки); 10) подача к месту ремонта конвертеров и ковшей огнеупорных материалов и вывоз огнеупоров, бывших в употреблении. Лом подают железнодорожным транспортом в отделение магнитных материалов и разгружают при помощи магнитных кранов в приемные бункера. Для бесперебойной работы цеха желательно иметь в приемных бункерах минимальный суточный запас лома. В зимнее время (в зависимости от месторасположения завода) этот запас должен быть большим. Размеры и вместимость бункеров для хранения лома рассчитывают исходя из данных о его насыпной плотности и необходимом для бесперебойной работы запасе. Из приемных бункеров лом на каждую плавку загружают при помощи магнитных кранов в совки, взвешивают, устанавливают на скраповоз и подают на рабочую площадку. При расходе лома 20—25 % для одной плавки в 350-т конвертер необходимо загрузить 70—90 т лома. Для уменьшения продолжительности завалки и снижения потерь тепла кладкой это количество желательно вместить в один совок, поэтому очень важно получать заранее подготовленный, качественный лом. Вместимость совков в современных цехах достигает 100 м³, их перемещают кранами грузоподъемностью до 200 т. Опыт показал, что размеры кусков лома не должны превышать 1500×500×500 мм.

Жидкий чугун поступает в главное здание цеха или из миксерного отделения, или из отделения перелива, куда его привозят передвижными миксерами из доменного цеха. По рабочей площадке конвертерного отделения ковши с жидким чугуном перемещаются при помощи самоходных чугуновозов. Состав с ковшами останавливается против соответствующего конвертера, конвертер наклоняют, ковш с чугуном при помощи мостового крана снимают с чугуновозной тележки и чугун выливают в конвертер. Грузоподъемность заливочного крана в цехах с 350-т конвертерами составляет 450/100/20 т. Сыпучие материалы доставляют в отделение немагнитных материалов в саморазгружающихся вагонах или автомобильным транспортом и разгружают в приемные бункера, затем на передвижные конвейеры, при помощи которых материалы поступают в приемные бункера. Современные системы подачи материалов в конвертеры достаточно сложны. В качестве примера приведем объединенную схему подачи и сыпучих материалов, и ферросплавов, спроектированную в СССР для конвертерного цеха металлургического комбината «Азовсталь» (рис. 12.4).

Транспортировку сыпучих материалов и твердых ферросплавов из соответствующего отделения в расходные бункера осуществляют по одному общему конвейерному тракту. Предусмотрены два параллельно расположенных конвейера 1 с автоматически сбрасывающими тележками 2. Конвейеры расположены над

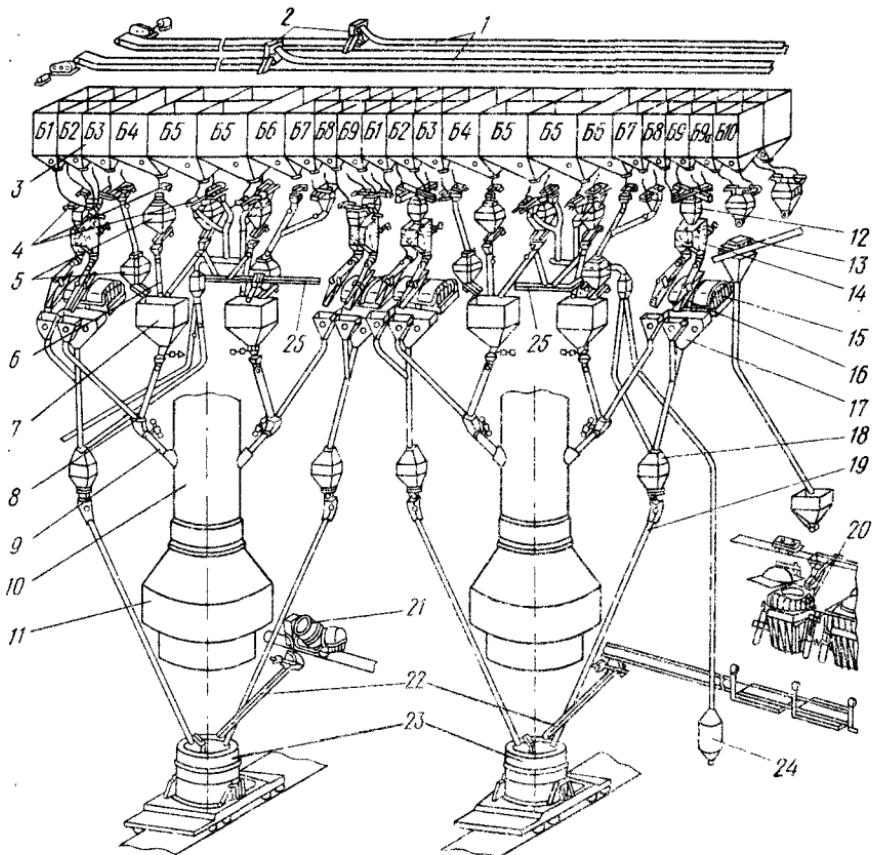


Рис. 12.4. Система механизации подачи сыпучих материалов и ферросплавов в конвейерном цехе

бункерами 3, в которые загружают все сыпучие материалы и в том числе ферросплавы (*Б1* — ферросилиций/ферромарганец, *Б2* — феррохром/силикомарганец, *Б3* — плавиковый шпат, *Б4* — известняк, *Б5* — известь, *Б6* — агломерат, *Б7* — руда/кокс, *Б8* — ферротитан/ферросилиций, *Б9* — ферромарганец/коксик; *Б9а* — ферротитан/феррохром, *Б10* — ферросилиций/силикомарганец).

Под бункерами установлены электровибропитатели 4 (грохоты), предназначенные для отсея мелкой фракции извести (10—0 мм) и загрузки весовых дозаторов 5. Электровибропитатели, установленные под бункерами ферросплавов и других компонентов, рас-

считаны на работу без отсева. Для увеличения точности дозирования весовые дозаторы выполнены с приемными воронками, в которые введены носки электровибропитателей. Места ввода носков защищены кожухами, а в кожухах воронок имеются воздухосборники с жалюзи и отсасывающими патрубками, которые соединены с системой очистки их бункерами-осадителями.

У оснований весовых дозаторов 5 установлены трубчатые приемники 6, под которыми расположен промежуточный бункер 7 с затвором. Под затвором находятся течки 8, опущенные в патрубки 9, которые в свою очередь соединены с газоотводящим трактом 10 конвертера 11. В системе тракта сыпучих расположены весовые дозаторы 12 для ферросплавов и предусмотрена тележка 13 для передачи ферросплавов также и к электропечам.

Под весовыми дозаторами установлены двухрукавные течки 14, а под ними печи 15 для прокаливания ферросплавов. Между двухрукавными течками и печами расположены качающиеся течки 16, обеспечивающие загрузку ферросплавов либо в печи для прокаливания, либо прямо в воронки 17, в весовые дозаторы 18 и далее по течке 19 в ковш. При выдаче из печей прокаленные ферросплавы поступают в воронки 17 и аналогичносыпаются в ковш. Жидкие ферросплавы получают в электропечах 20 и на специальной тележке 21 подают в ковше к желобу 22; по желобу ферросплавы сливают в сталеразливочный ковш 23. Тележкой 21 при помощи имеющейся на ней совка можно подавать в ковш различные добавки. Мелочь извести, отсеянная на электровибропитателях (грохотах), по трубчатым течкам поступает на виброконвейер и от него в специальный бункер 24 или при необходимости в сталеразливочный ковш. Установлен реверсивный конвейер 25 для транспортировки извести из-под бункерных весов системы одного конвертера в промежуточный бункер другого конвертера. Это позволяет сохранить и использовать известь в случае продолжительной остановки одного из конвертеров.

Для автоматического управления все механизмы для взвешивания, дозирования и загрузки сыпучих материалов в конвертер условно делят на три группы. К первой группе относятся механизмы, обеспечивающие транспортирование сыпучих материалов в бункера. Ко второй группе относятся механизмы, обеспечивающие взвешивание и транспортирование сыпучих материалов из расходных бункеров в промежуточные. К третьей группе относятся механизмы, обеспечивающие загрузку сыпучих материалов из промежуточных бункеров в конвертер. Система работает следующим образом. По сигналу датчиков уровня с конвейеров 1 тележки 2 загружают бункера 3. Затем включением электровибропитателей 4 (грохотов извести) загружают весовые дозаторы 5. Отсеянную мелкую известь подают в бункер 24. Из весовых дозаторов взвешенная порция поступает в промежуточный бункер 7 и от него по течке 8 и патрубкам 9 в конвертер. Тракт подачи ферросплавов работает аналогично. От двухрукавных

течек 14 ферросплавы по качающимся течкам 16 поступают либо в печи 15 для прокаливания, либо прямо в воронки 17, весовые дозаторы 18 и по течке 19 в ковш. По окончании плавки сталь из конвертера выпускают в сталеразливочный ковш, установленный на сталевозе (рис. 12.5). Сталевоз перевозит ковш со сталью в разливочное отделение, обычно примыкающее к конвертерному.

Поскольку современные конвертерные цехи имеют огромную производительность, организация работы в цехе представляет

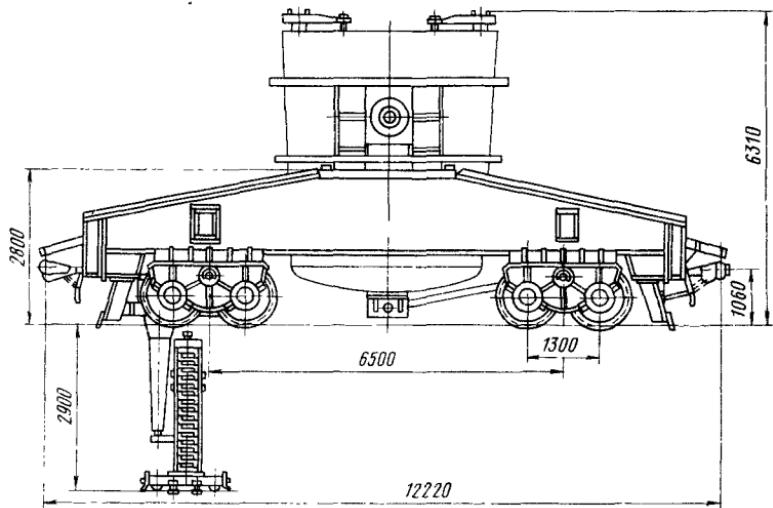


Рис. 12.5. Самоходный сталевоз для ковша вместимостью 350 т

сложную проблему. Для беспрерывного действия цеха необходимо обеспечить ритмичную работу каждого участка, при этом каждая операция обеспечивается надежной работой сложного оборудования. В качестве примера можно рассмотреть такую операцию, как подготовка сталеразливочного ковша к плавке (рис. 12.6). При нормальной работе двух конвертеров цех в сутки выдает около 60 плавок. К каждой плавке должен быть подготовлен ковш. Каждые 2 ч должно быть готово пять ковшей. Не менее сложна организация ремонтов ковшей, подготовки и подачи лома, доставки и заливки жидкого чугуна и т. д. Общее представление об этом дает схема на рис. 12.7.

Устройство и оборудование мартеновских цехов. В СССР в настоящее время строительство новых мартеновских цехов не планируется. Действующие мартеновские цехи построены в разное время и отличаются разнообразием планировочных решений. Группа мартеновских цехов большой производительности была построена после Великой Отечественной войны. Эти цехи принято называть современными мартеновскими цехами. Во многих таких цехах в настоящее время, кроме мартеновских, работают и двухванные печи. Обычная планировка современного мартенов-

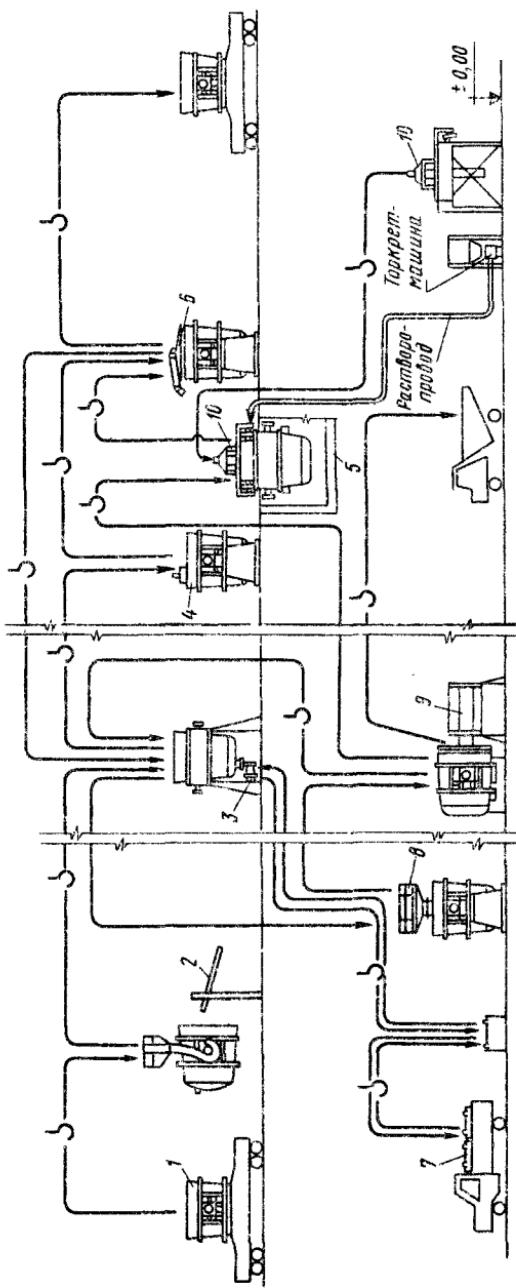
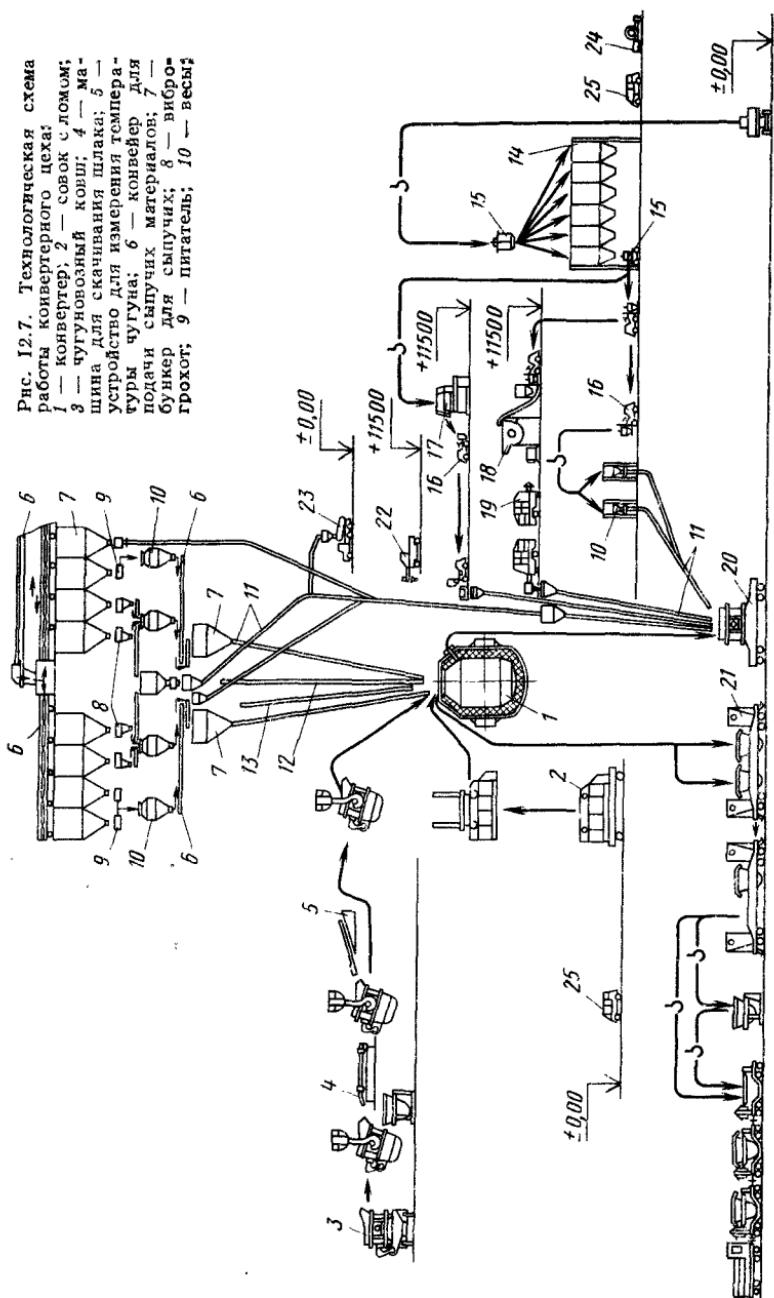


Рис. 12.6. Схема подготовки стальной разливочной ковши к плавке:
 1 — конв.; 2 — устройство для обработки ковша; 3 — манипулятор для установки шлаковых затворов; 4 — кессон для засыпки стакана в уплотнения гнезда; 5 — яма для ремонта ковша; 6 — устройство для сушки; 7 — машина для удаления застывшего металла; 8 — устройство для охлаждения; 9 — машина для охлаждения; 10 — устройство для торкретирования ковша

Рис. 12.7. Технологическая схема работы конвертерного цеха:
 1 — конвертер; 2 — сковок с ломом;
 3 — чугуноконный ковш; 4 — ма-
 шина для сканивания шлака; 5 — ма-
 турка для измерения темпера-
 туры чугуна; 6 — конвейер для
 подачи сыпучих материалов; 7 —
 бункер для сыпучих материалов; 8 — вибро-
 грохот; 9 — питатель; 10 — весы;



11 — устройство для подачи сыпучих материалов в конвертер; 12, 13 — кислородная и измерительная форварды; 14 — бункер для ферро-сплавов; 15 — контейнер для загрузки бункеров, предназначенных для ферросплавов; 16 — погрузчик; 17 — печь для нагрева ферро-сплавов; 18 — электролопата для расплавления алюминия; 19 — машина для транспортировки ферросплавов; 20 — машина для измельчения шлака; 21 — цементовоз; 22 — машина для отсева шлака; 23 — машина для измельчения пыли; 24 — промышленный пылевой уборочный пылесос; 25 — извесковая машина

ского цеха представлена на рис. 12.8. Цех состоит из следующих отделений и пролетов: 1) шихтового отделения; 2) миксерного отделения; 3) отделения раздевания изложниц (стрипперного); 4) отделения чистки и смазки изложниц и подготовки составов (так называемого двора изложниц); 5) главного здания цеха, в котором установлены мартеновские печи.

Главное здание цеха включает три пролета:

1. *Шихтовой открылок*. Здесь производится маневрирование составов с шихтой, подаваемой для загрузки в мартеновские печи, а также отстой этих составов перед непосредственной подачей к печам в момент начала завалки. Ширина шихтового открылка с тремя железнодорожными путями 18 м. Под шихтовым открылком обычно размещается железнодорожный путь для подачи огнеупоров, различные устройства для механизации ремонта печей, регенераторов, шлаковиков и другое вспомогательное оборудование. В открылке размещаются также посты управления печами.

2. *Печной пролет*. Длина печного пролета определяется размером и числом мартеновских (или двухванных) печей. Печи размещаются между колоннами. Шаг колонн главного здания цеха по линии печей определяется из расчета: длина печи плюс 1,5—2 м на сторону. Для цеха с 500-т печами шаг колонн 36 м, для печей большей вместимости 48 м.

3. *Разливочный пролет*. Для удобства обслуживания, а также для размещения вспомогательного оборудования после двух-трех печей, а также в торцах цеха предусмотрены «холостые» пролеты. Таким образом, если, например, в цехе восемь печей по 500 т, то общее число пролетов (с учетом двух холостых в торцах цеха и двух в середине между печами) составит $8 + 4 = 12$, а длина печного пролета $12 \times 36 = 342$ м.

В печном пролете размещаются железнодорожные пути для составов с шихтой, перемещения напольной завалочной машины и составов с жидким чугуном. Ширина печного пролета определяется габаритами составов шихты, завалочной машины и чугуновозов, а также требованиями техники безопасности. В соответствии с этими требованиями расстояние между арматурой мартеновской печи и мульдами с шихтой должно быть ≥ 500 мм, между мульдами с шихтой и завалочной машиной ≥ 500 мм, между завалочной машиной и чугуновозным составом ≥ 700 мм и между чугуновозным составом и колоннами здания ≥ 700 мм.

Высота печного пролета прежде всего определяется размерами мартеновской печи. Нижняя часть подкрановых балок должна быть выше верха обвязки печи на 1,5—2 м. Высота подкрановых балок обычно равна $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{10}$ высоты пролета. Высота от балок до затяжки стропильных ферм определяется габаритами мостовых кранов. Кроме того, по требованиям техники безопасности расстояние от наивысшей точки механизмов крана до нижнего пояса фермы должно быть не менее 0,5 м.

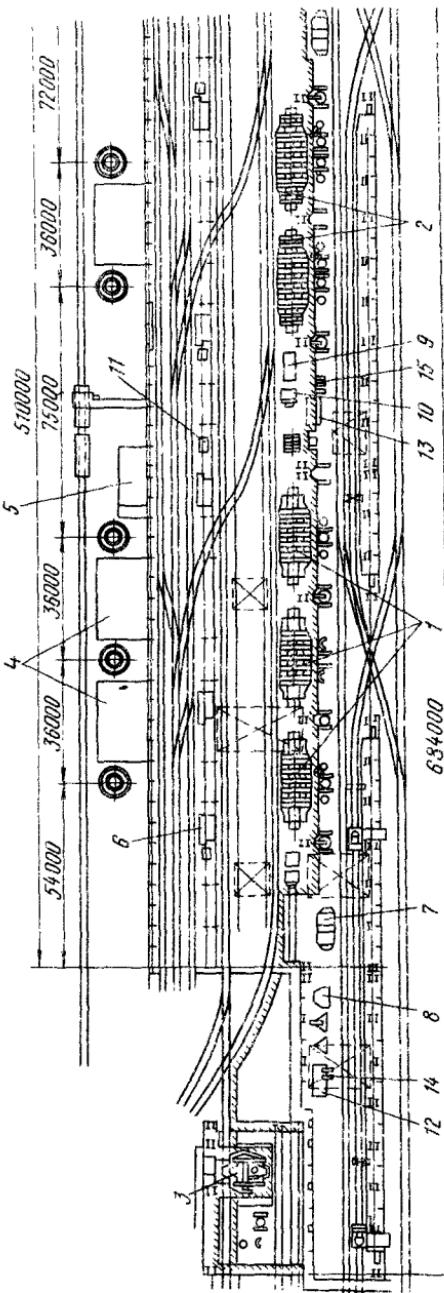


Рис. 12.8. План главного здания мартеновского цеха (половина цеха):
 1, 2 — маргансовые печи садкой соответственно 250 и 500 т; 3 — маневр вмещимостью 1300 т; 4 — помещение котлов-утилизаторов;
 5 — экспресс-лаборатория; 6 — ост. управления печью; 7, 8 — имя для ремонтов стальразливочных и промежуточных печей;
 9 — печь для подогрева ферросплавов; 10 — печь для подогрева ковшей; 11 — молот для ковки проб 12, 13 — соответственно
 плавленю для кабрия стальразливочных и промежуточных ковшей; 14, 15 — соответственно печи для сушки промежуточных
 и стальразливочных ковшей.

Высота рабочей площадки определяется: 1) уровнем грунтовых вод (соответственно возможным заглублением регенераторов); 2) возможностью проезда (габаритами) под рабочей площадкой железнодорожного состава; 3) нормальным расположением сталеразливочных ковшей по отношению к уровню пола цеха.

В разливочном пролете обычно располагают два железнодорожных пути: для стали вдоль разливочных площадок и для шлака (для составов с шлаковыми чашами). С учетом этого ширина разливочного пролета составляет 20—25 м. Разливочный пролет примыкает к печному, поэтому его высота, а также длина обычно такие же, как у печного пролета. В некоторых случаях для улучшения организации разливки длину разливочного пролета делают больше, чем печного. В мартеновские печи загружают (заливают) чугун, лом и добавочные материалы. Чугун поступает в чугуновозных ковшах из миксерного отделения и заливается через окна по подвесному желобу при помощи заливочного крана (грузоподъемностью 180/50 т).

Холодную шихту хранят в шихтовом отделении. Обычно шихтовое отделение состоит из двух зданий: в одном хранят магнитные материалы (лом), в другом — сыпучие (железную руду, боксит, известняк и т. д.). Все эти материалы загружают (соответственно магнитными или грейферными кранами) в мульды *, установленные на специальных железнодорожных тележках, и подают по эстакадам в шихтовый открылок цеха. Оттуда составы с мульдами по мере надобности подаются к печам. Вместимость мульды 2,0—3,3 м³. Чем выше насыпная плотность шихты (лома), тем меньшее число мульд необходимо на плавку, тем меньше продолжительность завалки шихты, и всей плавки.

Устройство и оборудование разливочного пролета. Обычно разливочные отделения бывают двух типов: 1) для разливки стали на слитки; 2) для непрерывной разливки. Разливочные отделения, предназначенные для разливки на слитки, оборудованы необходимым числом разливочных площадок, разливочных кранов и железнодорожными путями, по которым к разливочным площадкам подают составы с изложницами. Изложницы заполняют жидким металлом из ковша, перемещаемого разливочным краном над составом с изложницами. После разливки стали и затвердевания слитка составы с изложницами подают локомотивом в отделение раздевания слитков (стрипперное) для снятия прибыльных надставок и подрыва слитков с уширением кверху; затем состав подают в отделение нагревательных колодцев блюминга или слябинга, где слитки извлекают из изложниц и опускают в нагревательные колодцы, а состав с изложницами направляют для охлаждения на душирующую установку.

* Mulde (нем.) — желоб, лоток, корыто.

После охлаждения изложницы поступают в отделение чистки и смазки, а затем в отделение подготовки составов, где на тележки устанавливают поддоны, центровые, прибыльные надставки и т. д. Если используют изложницы с уширением книзу, то их снимают уже в стрипперном отделении, охлаждают и передают в отделение подготовки составов. Подготовленные составы подают в разливочное отделение. Таким образом, изложницы непрерывно совершают замкнутый цикл работы и подготовки. Шлак из конвертера сливают в ковш самоходных шлаковозов и передают в шлаковый пролет, в котором ковш со шлаком переставляют на убо-

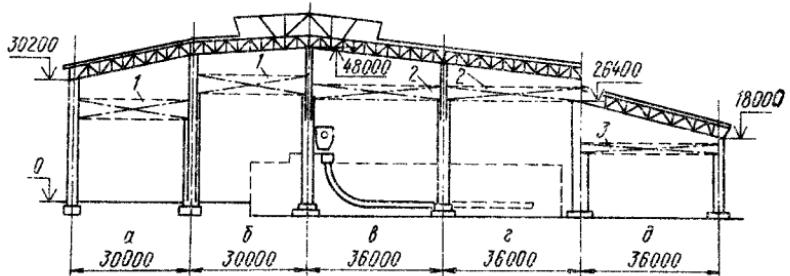


Рис. 12.9. Поперечный разрез здания отделения непрерывной разливки:
а — пролет вспечной обработки стали; б — передаточный пролет; в — разливочный пролет;
г — пролет машины газовой резки; д — транспортный пролет; 1 — разливочный кран ($Q = 500 + 100/20$ т); 2, 3 — мостовые кranы ($Q = 125/20$ т и $Q = 60/10$ т соответственно)

рочные шлаковозы, подаваемые локомотивом в шлаковое отделение для охлаждения и обработки (обычно для дробления). Затем шлак думпкарами отгружают потребителям (или в отвал).

В действующих в настоящее время в СССР цехах основные грузопотоки осуществляются с использованием железнодорожного транспорта. В проектах новых цехов для транспортировки сыпучих, шлака и некоторых материалов предусмотрено использование более гибкого автомобильного транспорта (безрельсового).

В тех сталеплавильных цехах, где предусмотрена разливка стали не в изложницах, а непрерывным способом, сталеразливочный ковш подают сталевозом в отделение непрерывной разливки и при помощи разливочного крана устанавливают на разливочный стенд. Отливаемую заготовку режут на мерные длины, осматривают и передают непосредственно в прокатный цех. Необходимость в изложницах, стрипперном отделении и отделении подготовки составов при этом отпадает. На разливочных заводах мира существует много вариантов планировки отделений непрерывной разливки стали (ОНРС), чаще встречаются два варианта: с блочным и линейным расположением. В первом случае УНРС размещают блоками, причем ось блока перпендикулярна оси конвертерного отделения. При линейном расположении ось, по которой размещены УНРС, параллельна оси расположения конвертеров. На рис. 12.9 показан поперечный разрез здания ОНРС. Здание

ОНРС состоит из пяти пролетов по 30 и 36 м, расположенных параллельно основным пролетам конвертерного отделения. Четыре УНРС размещены в разливочном пролете, оборудованном монтажными мостовыми кранами грузоподъемностью 125—20 т, которые между ремонтами машин используют для передачи промежуточных ковшей после разливки от УНРС на ремонтный участок, а также подготовленных ковшей на рабочую площадку УНРС.

Транспортный пролет служит для передачи слябов от всех УНРС на приемный участок при помощи рольганг-тележки. В этом же пролете на отдельной крановой эстакаде установлены машины-операторы грузоподъемностью 60 т для подачи слябов на стеллажи в случае совпадения разливки плавок на различных УНРС. К этому пролету примыкает двухпролетное здание участка приема слябов, пролеты которого располагаются перпендикулярно пролетам ОНРС. По мере развития техники и разработки новых УНРС и конструкций вспомогательного оборудования планировочные решения пересматриваются, каждый проект нового цеха существенно отличается от предыдущего.

§ 3. Расчет оборудования сталеплавильного цеха

В настоящее время с учетом накопленного многолетнего опыта проектные организации располагают проверенными данными о количестве того или иного оборудования (разливочных кранов, ковшей, завалочных машин, составов, изложниц и т. д.), необходимого для бесперебойной работы цеха. При расчете оборудования принимают во внимание возможность выхода из строя (ремонта) оборудования, необходимость профилактического осмотра и т. д. Существуют эмпирические формулы для расчета оборудования в расчете на 1 т стали. В тех случаях, когда такой проверенный опыт отсутствует, необходимо тщательно предусмотреть все возможные операции, совершаемые с участием этого оборудования. Как это делается? Приведем пример: необходимо рассчитать число составов с изложницами для цеха, дающего 30 плавок в сутки кипящей стали, разливаемой сифоном. Продолжительность задолженности состава на одну плавку, мин:

Ожидание выпуска стали из печи	30
Собственно разливка стали	60
Выдержка металла в изложницах после окончания разливки	30
Подача состава в стрипперное отделение	10
Разdevание слитков и установка изложниц на холостые составы	20
Подача состава со слитками к нагревательным колодцам	10
Посадка слитков в колодцы	30
Возвращение состава во двор изложниц	10
Уборка центровых и недоливков	5
Чистка поддонов	15
Футеровка поддонов, установка пробок, засыпка щелей	15
Первая продувка поддонов	2

Обмазка обнаруженных щелей	5
Вторая продувка поддонов	1
Установка центровых и их обмазка	5
Установка на поддоны изложниц	10
Подача готового состава в парк отстоя, ожидание подачи в цех и подача в цех	120

Общая продолжительность задолженности состава на одну плавку составляет, таким образом, 6,5 ч. Число плавок в сутки 30, соответственно суточная загруженность $6,5 \cdot 30 = 195$ ч. Учитывая, что в сутках 24 ч, необходимо иметь составов $195 : 24 = 8,12$. С учетом возможных совпадений разливок с двух и более печей принимаем 9 составов. При массе слитка 20 т на тележке устанавливают по два слитка. Для 600-т плавки требуется $600 : 20 = 30$ слитков или 15 тележек плюс одна резервная с одной изложницей. При стандартной длине тележки 5,8 м общая длина состава с изложницами составит $16 \cdot 5,8 = 92,8$ м. Соответственных размеров должна быть и длина разливочной площадки. Аналогичным образом можно рассчитать число необходимых для нормальной работы цеха изложниц, центровых, поддонов, разливочных и заливочных кранов, завалочных машин, ковшей и т. д.

Г л а в а 13

ЭКОЛОГИЯ. ОХРАНА ПРИРОДЫ

§ 1. Общие положения

Экологией * называют раздел биологии, изучающий взаимоотношения животных, растений, микроорганизмов между собой и с окружающей средой. В период современной научно-технической революции, когда воздействие человека на biosferu существенно возросло, экология приобрела огромное значение. Экология служит научной основой мероприятий по использованию и охране природных ресурсов, сохранению среды в благоприятном для обитания человека состоянии. Основной задачей экологии является изучение количественными методами основ структуры и функционирования природных и созданных человеком систем; при этом решаются проблемы организации управления и рационализации взаимоотношений человека и природы.

Развитие экологии стало движущей силой в сохранении обществом экологических систем (экосистем), отношений к Земле как к уникальной экосистеме, осмотрительном и бережном отношении к флоре и фауне. Поскольку практическое использование экологии связано с решением проблем рационального природоиспользования и охраны природы от нерациональных приемов хозяйствования, то чаще всего экологией называют науку об охране природы и окружающей среды.

Охрана природы представляет собой систему естественно-научных, технико-производственных, экономических и административно-правовых мероприятий, осуществляемых в пределах данного государства или его части, а также в международном масштабе, и направленных на сохранение и контролируемое изменение

* *Óikos* (греч.) — жилище, местопребывание.

природы в интересах человечества, на поддержание и увеличение ее продуктивности, обеспечение рационального использования (включая восстановление) природных ресурсов и окружающей среды. Решая те или иные технологические проблемы, организуя то или иное производство, учитывают расходы на освоение природы, на охрану и восстановление экосферы, а также показатели прибыльности и производительности, экологической обоснованности технических нововведений, экологического контроля над планированием промышленности и природопользования. В настоящее время промышленно развитые страны расходуют на экологию значительные средства, достигающие 2—2,5 % по отношению к валовому национальному продукту.

§ 2. Правовые аспекты проблем охраны природы

В СССР охрана природы рассматривается как важная государственная задача. По мере создания материальных условий на решение этой задачи направляется все больше средств. Созданы правительственные, научно-исследовательские и общественные организации, специально занимающиеся проблемами охраны природы. Издан ряд законодательных актов.

Основу организации наиболее правильного использования природных богатств, эффективной охраны природы в СССР составляют социалистическая государственность на землю, ее недра, воды, леса. На XXVII съезде КПСС указывалось, что научно-технический прогресс должен быть нацелен на радикальное улучшение использования природных ресурсов, сырья, материалов, топлива и энергии на всех стадиях — от добычи и комплексной переработки сырья до выпуска и использования конечной продукции. В «Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1986—1990 годы и на период до 2000 года» указано на необходимость повышения эффективности мер по охране природы, широкого внедрения мало- и безотходных технологических процессов, развитии комбинированных производств, обеспечивающих полное и комплексное использование природных ресурсов, сырья и материалов, исключающих или существенно снижающих вредное воздействие на окружающую среду. С целью последовательного улучшения охраны водных ресурсов и атмосферного воздуха необходимо совершенствование технологических процессов, оборудования и транспортных средств, улучшение качества сырья и топлива, внедрение высокоеффективных установок для очистки промышленных и других выбросов. Необходимо также улучшить охрану недр и комплексное использование минеральных ресурсов. Должен быть усилен контроль за состоянием природной среды и источниками загрязнения, улучшено техническое оснащение этой службы эффективными автоматическими приборами и оборудованием. Поскольку успешная борьба с загрязнением почвы, атмосферы и гидросфера, оказывающим отрицательное влияние на сохранность природных ресурсов, требует согласованных действий многих стран, проблемы защиты природных ресурсов носят глобальный характер. В декабре 1972 г. на сессии Генеральной Ассамблеи ООН была принята резолюция об организации и финансовых мероприятиях по международному сотрудничеству в вопросах охраны окружающей среды. Ассамблея учредила Совет управляющих специального органа — «Программы ООН по окружающей среде» (ЮНЕП). СССР активно содействует работам по охране природы в международном масштабе. В 1977 и 1987 г. в СССР (в г. Тбилиси и Москве) состоялись Международные конференции по образованию в области окружающей среды, организованные ЮНЕСКО и ЮНЕП. Согласованные действия по охране природы * СССР проводит вместе со странами, входящими в СЭВ в рамках специально созданных программ. СССР заключил по этим вопросам ряд двусторонних соглашений, в том числе со всеми государствами, имеющими с СССР общую границу.

* В международных соглашениях часто используют термин «окружающая среда», под которым понимается окружающая природная среда. Соответственно, вместо слов «охрана природы» используется выражение «охрана окружающей среды» или «охрана среды обитания».

В СССР, других социалистических странах, в ряде промышленных капиталистических стран законодательным порядком или распоряжением соответствующих ведомств установлены предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ. ПДК — это максимальное количество вредного вещества в единице объема (воздуха, воды) или массы, которые при ежедневном воздействии в течение неограниченного продолжительного времени не вызывает в организме каких-либо патологических отклонений, а также неблагоприятных наследственных изменений. Уровни ПДК включены в ГОСТ, санитарные нормы и другие нормативные документы, обязательные для использования на всей территории СССР; их учитывают при проектировании технологических процессов оборудования, очистных устройств и пр. Надзор за чистотой атмосферного воздуха и воды, за работой действующих очистных сооружений в СССР осуществляется санитарно-эпидемиологическая служба через сеть территориальных санитарно-эпидемиологических станций (СЭС).

§ 3. Охрана природы и металлургия

Человечеством потребляются миллиарды тонн минерального сырья, топлива, воды, биомассы, атмосферного кислорода, а в готовый продукт переходит малая часть (~1%) затраченных природных ресурсов.

Ежегодно промышленные предприятия и транспорт выбрасывают в атмосферу ~1 млрд. т аэрозолей и газов (в том числе угарный газ, сернистый ангидрид, оксиды азота), приблизительно столько же сажи; в водоемы поступает >500 млрд. т промышленных и бытовых стоков. Из природной среды ежегодно извлекается ~40 млрд. т различных материалов и продуктов. В результате сжигания топлива связывается ~20 млрд. т свободного кислорода атмосферного воздуха. Количество воды, забираемой ежегодно из источников, по различным данным составляет 550—600 млрд. т (масса атмосферы Земли ~5,15·10¹⁵ т, ресурсы пресной воды в речных руслах 1,2 тыс. км³, общегеологические запасы угля 10—12 трил. т, природного газа 130—140 трил. т, железных руд ~350 млрд. т). Отходы и выбросы не только истощают запасы невозобновляемых природных ресурсов планеты, но и оказывают вредное, а иногда и смертельное влияние на растительность, животный мир и на условия жизни человека.

Одна из отраслей промышленности, к деятельности которой в этом плане предъявляются серьезные претензии, является металлургия. Металлургический завод полного цикла, производящий 10 млн. т стали в год, до введения строгих мер контроля выбрасывал ежегодно в атмосферу >200 тыс. т пыли, 50 тыс. т соединений серы, 250 тыс. т оксидов углерода, азота и других элементов. Работа агрегатов сопровождается шумами и вибрациями.

Производство стали связано также с получением значительного количества шлака. При производстве в СССР 160 млн. т стали в год одновременно получается ~25 млн. т шлака. Эта масса шлака, если ее направить в шлаковые отвалы, занимает значительные площади, что сопровождается отторжением сельскохозяйственных угодий, загрязнением почвы, воздушного и водного бассейнов, требует организации сети железнодорожных путей и т. д. Расходы на защиту окружающей среды, включая расходы на защиту воздушного и водного бассейнов, борьбу с шумами и вибрациями, извлечение ценных отходов производства и т. д. непрерывно возрастают. Они повсеместно превысили 5%, а при строительстве некоторых заводов достигают 20% от общих капиталовложений.

Защита окружающей среды в черной металлургии по затратам сравнима с затратами в таких основных подотраслях, как производство чугуна, стали, и даже превосходит некоторые из них. Различные технологические процессы и конструктивные решения по затратам на охрану окружающей среды неравнозначны. Различие затрат на защиту окружающей среды может существенно влиять на выбор основного технологического процесса.

В условиях черной металлургии часто может оказаться более целесообразным применение процесса, менее загрязняющего окружающую среду, чем контроль (с большими затратами) уровня загрязненности и организация борьбы с этими загрязнениями при использовании традиционных процессов.

Инженеры-технологи, разрабатывающие тот или иной технологический процесс и конструкторы, создающие новое оборудование, стремятся прежде всего

исключить (или по возможности уменьшить) образование отходов и загрязняющих природу веществ. Если это не удается (в большинстве случаев пока это не удается) организуют: 1) улавливание всех загрязняющих веществ; 2) рациональное использование (утилизацию) образующихся отходов. При этом учитывают, что отходы часто содержат ряд пенных компонентов, а также значительное количество тепла. Современная металлургическая технология обеспечивает полную утилизацию тепла и производственных отходов и охрану от загрязнения ими окружающей среды. Технология, при которой полностью утилизируются все промышленные отходы, получила название *безотходной*. Инженерные разработки, связанные с созданием безотходных технологий, ведутся во всем мире. Возникла новая подотрасль, разрабатывающая, изготавливающая оборудование, обеспечивающее охрану природы и полное использование и утилизацию отходов. Подлежащие очистке потоки горячих отходящих газов от металлургических агрегатов несут большое количество энергии, и улавливание загрязняющих веществ из газовых выбросов сочется с использованием их химической энергии как топлива, их физического тепла, а в некоторых случаях и их механической энергии. Ценные составляющие имеются в отвальных шлаках, в илованильной пыли. Необходимость максимального использования всего ценного, что содержится в отходах металлургического производства, заставляет повышать требования к оборудованию по очистке газа, переработке шлаков и пыли, что связано с увеличением затрат, однако в целом это оказывается экономически выгодным и повышает рентабельность индустрии, связанной с охраной окружающей среды в металлургии.

В СССР имеется ряд металлургических заводов и комбинатов, где достигнут высокий уровень работ, связанных как с охраной природы от загрязняющих выбросов, так и практически полной утилизацией и рациональным использованием всех отходов производства: НЛМК, ЧерМК, МК им. Ильича, «Азовсталь» и др.

Задача воздушного бассейна. Значительная доля средств, расходуемых на защиту окружающей среды, связана с защитой воздушного бассейна.

Задача воздушного бассейна осуществляется по следующим основным направлениям: 1) защита от так называемых организованных видимых загрязнений и выбросов в виде отходящих (из агрегата) газов (и находящихся в их составе пыли, копоти, дыма) через трубу или газоотсасывающие устройства; 2) борьба с так называемыми неорганизованными загрязнениями, выделяемыми в атмосферу в процессе перевозки, перемещения, складирования сыпучих материалов и металлошлаков, а также в процессе транспортировки и перелива жидких чугуна, шлака, стали, ферросплавов и лигатуры; 3) борьба с невидимыми загрязнениями токсического характера, которые иногда оказываются более вредными, чем видимые. Величины выбросов вредных веществ из сталеплавильных агрегатов существенно колеблются в зависимости от принятой технологии ведения операции. Выбросы на вспомогательных участках колеблются в меньшей мере. Средние удельные (кг/т стали) величины представлены в табл. 13.1, составленной по материалам института «Черметинформация». Зная количество выплавляемой стали, нетрудно подсчитать, что, например, только количество пыли, образующейся в сталеплавильных цехах СССР, составляет 3—4 млн. т в год. Борьба с вредными выбросами в сталеплавильных агрегатах осложняется тем, что их интенсивность существенно изменяется в зависимости от периода плавки и приемов работы. Так, при средней запыленности конвертерных газов 200—250 г/м³, в различные моменты плавки запыленность может достигать 1500 г/м³. В марганцовских печах в некоторые моменты плавки запыленность может возрастать в два—три раза и достигать 50 г/м³. Выделяющаяся из агрегатов пыль в основном мелкодисперсная, причем до 10—20 % пыли составляет фракция <0,5 мкм. Частички пыли представляют собой преимущественно пустотелые сферы, они легко уносятся потоком газов.

Организованные выбросы, прежде чем попасть в газоочистные аппараты, проходят обычно через котел-утилизатор, где отдают тепло для получения пара и охлаждаются. На этом пути в результате подсоса воздуха через неплотности объем газов существенно (примерно вдвое) возрастает. Количество подсасываемого воздуха зависит от конструкции агрегата и применяемого оборудования. Про-

Таблица 13.1. Средние удельные количества образующихся вредных веществ, кг/т стали

Источники выбросов	Составляющие выбросов			
	пыль	SO ₂	CO	NO _x
Выбросы от сталеплавильных агрегатов				
конвертер:				
без дожигания CO	27,0	0,4	75,0	0,003
с дожиганием CO	27,0	0,4	0,75	0,03
мар滕овская печь:				
с продувкой кислородом	12,0	0,2	0,8	1,6
без продувки	3,5	0,2	0,8	1,6
Двухванная печь	18,0	0,3	0,8	0,4
Дуговая электропечь:				
с продувкой кислородом	20,0	—	15,0	0,4
без продувки	8,0	—	15,0	0,4
Выбросы на вспомогательных участках:				
шахтовое отделение	0,8	—	—	—
миксерное отделение	0,5	0,03	0,35	0,007
отделение непрерывной разливки	0,4	0,005	0,01	0,05
разливочный пролет	0,6	0,004	0,6	0,1

блечи, связанные с защитой от организованных видимых загрязнений, в настоящее время практически решены. Существует много надежных и освоенных устройств и систем очистки отходящих газов от пыли. В СССР те или иные устройства установлены за всеми конвертерами, мартеновскими и двухванными печами.

Современные сталеплавильные агрегаты работают, как правило, с использованием кислорода для продувки металла. При этом образуется большое количество плавильной пыли, которая ухудшает условия работы в цехе, загрязняет окружающую среду и является причиной потерь металла и уменьшения выхода годного. Обычно плавильная пыль, образующаяся при продувке ванны кислородом, состоит в основном из оксидов железа, однако в некоторых случаях в ее составе могут быть и цветные металлы. Например, при использовании в шихте металлолома, в составе которого много отходов оцинкованного железа, пыль содержит повышенное количество цинка; при выплавке стали, легированной свинцом (автоматные стали), в пыли обнаруживается свинец и т. д.

Наиболее часто используют пылеуловители следующих типов.

1. *Инерционные*. Уловители этого типа могут быть условно разделены на уловители с осадительными камерами, работа которых основана на гравитационном осаждении пылинок из газового потока при замедлении его движения (обычно при значительном увеличении сечения газопровода) и на уловители циклонного типа, в которых использованы центробежные ускорения.

2. *Ударного действия*. Уловители этого типа основаны на известном эффекте, когда насыщенный пылью газ ударяется о твердое (или жидкое, например, капельки воды) тело, газ это тело обтекает, а содержащиеся в нем твердые частицы по инерции сталкиваются с поверхностью и задерживаются на ней. На этом принципе работают скруббера и тканевые фильтры. Для очистки отходящих газов сталеплавильных агрегатов часто используют так называемые скруббера Вентури (их используют во всех конвертерных цехах СССР).

3. *Использующие метод электростатического осаждения*. Для очистки отходящих газов мартеновских печей применяют скруббера Вентури и электрофильтры; в опытом порядке испытывают тканевые фильтры.

Распространено также разделение способов очистки газов на *сухой* и *мокрый*. Сухие газоочистители (электрофильтры, рукавные фильтры) по принципу действия иногда разделяют на гравитационные, инерционные и пористые фильтры. В качестве *мокрых газоочистителей* в сталеплавильных цехах обычно используют аппараты типа скрубберов Вентури (их иначе называют еще турбулентными газопромывателями). Принцип действия этих аппаратов основан на том, что в узкой части трубы Вентури (в горловине) газ разгоняется до очень высоких скоростей (100—200 м/с) и вводимая в горловину вода дробится на мельчайшие капли, которые, интенсивно перемешиваясь в газовом потоке, контактируют с частичками пыли, при этом происходит смачивание и коагуляция (слипание)

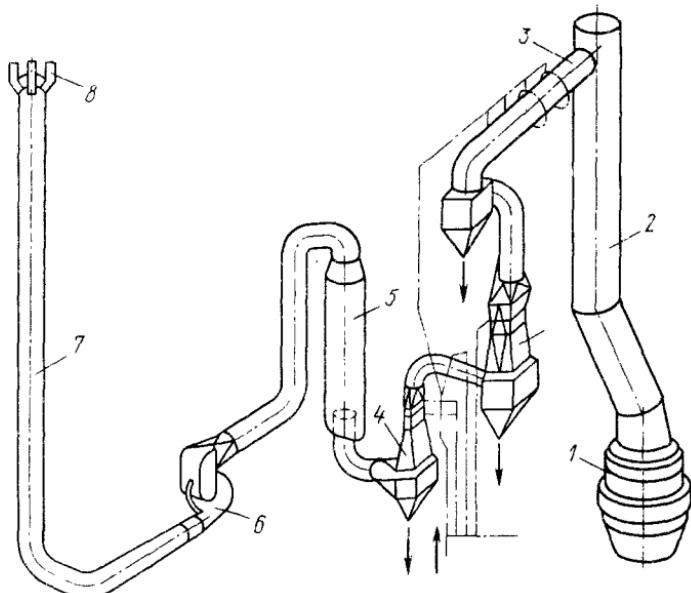


Рис. 13.1. Схема разоотводящего тракта конвертеров с отводом газа без дожигания CO:
1 — конвертер; 2 — радиационный котел-охладитель; 3 — орошающий разоход; 4 — газоочистка; 5 — пылеуловитель; 6 — нагнетатель; 7 — свеча; 8 — дожигающее устройство

частичек пыли. В расширяющейся части трубы скорость движения потока резко снижается и при ударе потока о поверхность пылеуловителя происходит выделение и осаждение капель воды и слипшихся конгломератов пыли.

В составе плавильной пыли всегда имеется какое-то количество мельчайших частиц железа. Железо относится к пирофорным металлам*. При мокрой газоочистке может идти реакция между пирофорным железом и водяными парами с образованием водорода: $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeO} + \text{H}_2$. При отсутствии водорода дымовые газы становятся взрывоопасными (нижний предел) при 12 % CO и >5 % O₂, а при повышении содержания водорода до 3 % (нижний предел взрывоопасности газов снижается до 7 % CO и 5,6 % O₂). Существует целый ряд правил организации работы, исключающих возможность взрывов. Очистке отходящих газов предшествует их охлаждение, для чего используют котлы-utiлизаторы. Чаще всего используют котлы-utiлизаторы с многократной принудительной циркуляцией паро-водяной эмульсии. Получаемый пар утилизируется. Отходящие газы конвертерного производства состоят в основном из монооксида

* Пирофорные металлы (rōt — огонь, phōrōs — несущий, греч.) — металлы, способные в тонкораздробленном виде воспламеняться на воздухе.

углерода. Перед очисткой пыли такой газ можно дожигать до CO_2 (система с дожиганием). Эта система проще, но более громоздка, так как объем газов при дожигании воздухом $2\text{CO} + \text{O}_2 + 3,76\text{N}_2 = 2\text{CO}_2 + 3,76\text{N}_2$ в несколько раз возрастает. Система без дожигания позволяет использовать CO как топливо для нужд завода, но требует высокой культуры производства.

В качестве примера современных установок на рис. 13.1 представлена схема газоотводящего тракта с отводом газа без дожигания моноксида углерода, разработанная ВНИПИЧерМетэнергоочистка». Схема включает котел-утилизатор, систему очистки газов, каплеотделитель с завихрителем, нагнетатель, свечу с дожигающим устройством. Радиационный котел-охладитель служит для охлаждения конвертерных газов и состоит из стационарного газохода и кессона, откатаываемого при ремонтах конвертера. Отходящие газы проходят котел-охладитель, в котором их температура снижается до 850°C , а затем после предварительного охлаждения и очистки в орошающем (водой) газоходе поступают в систему очистки, состоящую из двух ступеней труб Вентури: 1) две параллельно включенные прямогольные трубы Вентури; 2) высоконапорные трубы Вентури и каплеуловитель с завихрителем. Основные технические характеристики газоотводящего тракта данной конструкции приведены ниже:

Максимальное количество конвертерных газов, тыс. $\cdot \text{м}^3/\text{ч}$	170
Температура газов, $^{\circ}\text{C}$:	
на выходе из конвертера	1700
после охладителя	850
после второй ступени труб Вентури	50
Расход воды на очистку газов, $\text{м}^3/\text{ч}$	1900
Конечная концентрация пыли в газах, $\text{мг}/\text{м}^3$	100
Максимальная производительность котла, т/ч	182

Проблема улавливания так называемых неорганизованных загрязнений и очистки от них воздушного бассейна пока еще далека от решения. В конвертерных цехах значительны выбросы через аэрационный фонарь газов, пыли и других вредностей, выделяющихся при сливе стали и шлака в ковш, заналке шихты, заливке чугуна, ремонтах конвертера, прокаливании ферросплавов (пыль, оксиды углерода и азота, графитовая спесь, сернистый газ, фториды).

В марганцовских цехах значительны выбросы через аэрационный фонарь главного здания вредностей, выделяющихся при заливке чугуна, при скачивании шлака и выпуске стали из печей, при ремонтах печей (пыль, оксиды углерода, азота, серы, графитовая спесь). Из ковшового, разливочного пролетов, пролетов смазки изложниц через аэрационные фонари уходит значительное количество пыли и вредностей (оксиды азота, углерода, серы, токсичные продукты сгорания и возгонка, смазки изложниц).

Выбросы дымовых газов через трубы также вредят природе. В качестве одной из мер рассеяния выбросов увеличивают высоту труб. Однако на практике метод рассеяния не гарантирует защиты окружающей среды и необходим систематический контроль за ее состоянием.

В проектах новых сталеплавильных цехов, строящихся в СССР, предусмотрены ряд конструкций, обеспечивающих существенное снижение неорганизованных выбросов. Так, при проектировании конвертерного цеха ММК предусмотрена центральная газоочистительная станция неорганизованных выбросов для очистки газовыделений, образующихся при повалках конвертера, скачивании шлака и переливе чугуна из чугуновозных ковшей миксерного типа. На рис. 13.2—13.4 показаны схемы укрытий кислородных конвертеров установки скачивания шлака и установок перелива чугуна, спроектированные для этого цеха объединением «Энергосталь».

Проблемы борьбы с неорганизованными выбросами должны быть решены еще на стадии выбора технологии и проектирования цеха. Необходимо учитывать, что капитальныеложения и эксплуатационные расходы на улавливание и очистку значительно выше вследствие большого (в восемь—десять раз) подсоса воздуха, свойственного системам улавливания неорганизованных выбросов.

Обычно неорганизованные выбросы улавливают при помощи тканевых фильтров (если их объем велик) и электрофильтров или высоконапорных скрубберов (при малом объеме или высокой температуре). В каждом случае нужно тщательно

взвесить, что экономичнее: установка для улавливания вредностей или укрытие. При проектировании складов необходимо учитывать преобладающее направление ветров, укладывая штабели вдоль него. Кроме того, с наветренной стороны не должно быть по возможности зданий и сооружений, обусловливающих турбулизацию потоков воздуха и усиление уноса пыли; целесообразно также предусмотреть посадку деревьев выше штабелей. На складах, шахтовых отделениях и т. п. высота падения разгружаемого материала должна быть минимальной. Для увлажнения поверхностного слоя рекомендуется

Рис. 13.2. Укрытие конвертера:
1 — корпус; 2—4 — ворота; 5 — котел-охладитель; 6 — конвертер; 7 — сталеразливочный ковш; 8 — сталевоз; 9 — шлаковая чаша

его опрыскивание из системы распылителей. При длительном хранении возможно применение химических добавок на основе битума или органических полимеров, упрочняющих поверхностный слой. Опрыскивание водой осуществляется в местах перегрузки. Непосредственно на рабочей площадке цеха наиболее эффективно применение отсасывающих зонтов или укрытый вокруг источников пыле-

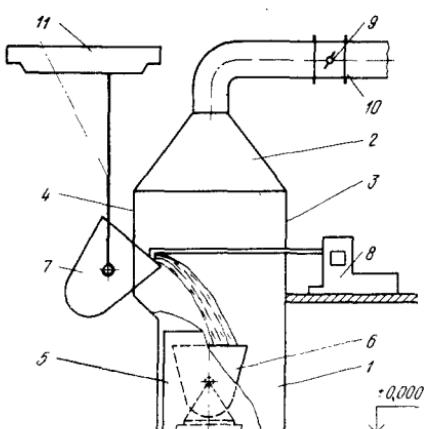


Рис. 13.3. Укрытие установки скачивания шлака:

1 — корпус; 2 — зонт; 3, 4 — проемы для машины скачивания шлака; 5 — ворота; 6 — шлаковая чаша; 7 — ковш с чугуном; 8 — машина для скачивания шлака; 9 — клапан; 10 — газоход; 11 — кран

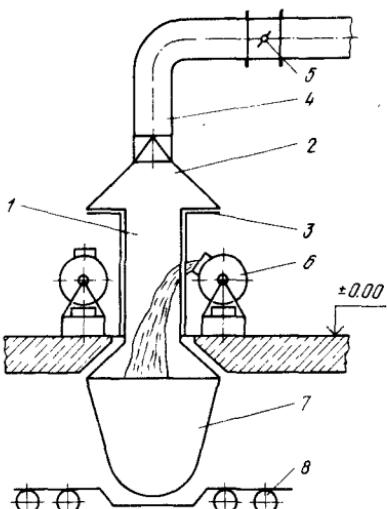


Рис. 13.4. Укрытие установки перелива чугуна:

1 — корпус; 2 — газоотводящее устройство; 3 — раздвижные ворота с теплозащитным экраном; 4 — газоход; 5 — кларапан; 6 — ковш миксерного типа; 7 — заливочный ковш; 8 — самоходная тележка

образования. Организуется отсос газов, выбываемых через завалочные окна, при этом в каждом случае принимают те или иные конкретные решения.

Таблица 13.2. Сравнение удельных выбросов двуххвальной сталеплавильной печи и крупной мартеновской печи, работающей на газо-мазутном топливе с умеренной продувкой ванны кислородом

Выбросы из рабочего пространства	Количество технологических газов, м ³ /т	Удельные выбросы вредных веществ, кг/т			
		NO _x	SO ₂	CO	пыль
<i>Деухеанская печь</i>					
Организованные	440	0,15	0,02	8,8	12,3
Неорганизованные	240	0,03	0,01	9,0	7,2
Общие	680	0,18	0,03	17,8	19,5
<i>Мартеновская печь</i>					
Организованные	1300	1,56	0,26	16,2	11,7
Неорганизованные	200	0,2	0,04	5,0	2,0
Общие	1500	1,76	0,3	21,2	13,7

В СССР эксплуатируются двуххванные печи, имеющие высокую производительность, однако являющиеся одновременно источником значительного загрязнения воздушного бассейна цеха и прилегающей территории технологическими пылегазовыми выбросами, которые содержат плавильную пыль и оксиды углерода, серы и азота. Характеристика выбросов из рабочего пространства двуххванных и мартеновских печей, составленная институтом «ВНИПИЧерМетэнергоКонструкция», представлена в табл. 13.2, из которой видно, что при работе двуххванных печей >35 % составляют неорганизованные выбросы (в основном через завалочные окна и неплотности кладки) в атмосферу цеха. Основной причиной является увеличение (почти вдвое по сравнению с расчетным) количества образующихся в процессе плавки технологических газов вследствие подсоса атмосферного воздуха через туниковую головку. Уменьшить выбросы можно различными способами, например экранированием стен вертикальных каналов и верхней части шлакоников трубчатыми элементами. На туниковой стороне печи при этом снижается температура подсасываемого воздуха и уменьшается гидравлический напор, что вместе с уплотнением кладки практически устраняет попадание подсасываемого воздуха в головку. На отводящей стороне печи трубчатые экраны охлаждают технологические газы и позволяют отказаться от впрыска воды для охлаждения газов и разбавления газов атмосферным воздухом. Это ведет к уменьшению количества отводных газов примерно в два раза при одновременном увеличении выхода пара в результате утилизации тепла газов.

Другим вариантом решения является установка отсечной заслонки в вертикальном канале и перекрытие ею канала на туниковой стороне (рис. 13.5). Проверка этого варианта, проведенная на двуххвальной печи ЧерМК, показала, что при максимальном перекрытии канала подсосы воздуха через него в печь сократились с 15—25 до 5 тыс. м³/ч. Изменение газового режима двуххвальной печи при установке отсечной заслонки в туниковом вертикальном канале существенно повлияло на характер неорганизованных выбросов через неплотности верхнего строения. Количество пылегазовых выбросов из завалочных окон во время их открытия уменьшилось более чем в два раза. В СССР специалисты МК им. Серова совместно с учеными УПИ им. С. М. Кирова (Н. И. Кокаревым и др.) в течение ряда лет разрабатывают новый способ уменьшения пылевыделения из мартеновской печи путем использования акустических излучателей (сирен). Одна из испытанных схем размещения излучателей в фурме мартеновской печи показана на рис. 13.6. Акустические волны, проходя через поток отходящих газов, увеличивали турбулентность газового потока, облегчая процессы выпаде-

ния пыли, а также увеличивая степень контакта газовой фазы с печным шлаком. При этом интенсифицируются массообменные процессы и обеспечивается большая полнота сгорания топлива. Концентрация пыли в отходящих газах уменьшается на 35—45 %, одновременно отмечено заметное снижение в уходящих газах концентрации азотных соединений NO_x . Поскольку выпадающая пыль, состоящая в значительной мере из оксидов железа и нагретая до температуры факела, падает в шлак, это интенсифицирует процессы кипения ванны и положительно влияет на выход жидкой стали. Известны опыты организации акустического воздействия на отходящие газы и в конвертерных цехах (на НЛМК).

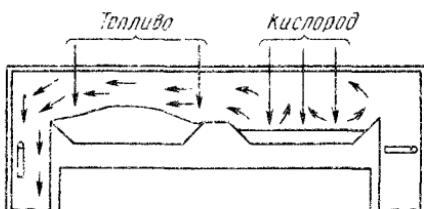
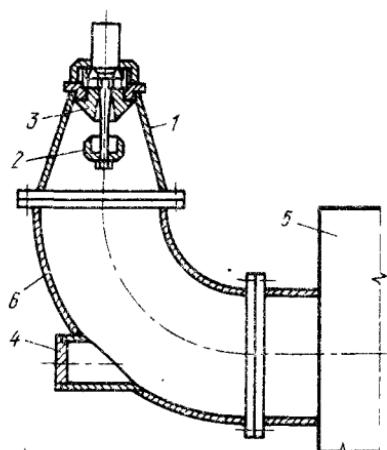


Рис. 13.5. Схема установки отсечных заслонок на двухвальной печи

Рис. 13.6. Установка акустического излучения в форме горелочного устройства марганцовской печи № 6 металлургического комбината им. А. К. Серова:

1 — корпус излучателя; 2 — резонатор; 3 — сопло Лаваля; 4 — патрубок для очистки канала от пыли; 5 — форма горелочного устройства; 6 — поворотный патрубок



В СССР на КомМК впервые в мировой практике был опробован в промышленных масштабах способ интенсификации марганцовской плавки при помощи жидкого, а не газообразного кислорода. Работа проводилась по идеи учених ИПЛ АН УССР В. А. Переломы, В. Л. Найдека и др., которая заключалась в следующем: при подаче в расплавленную металлическую ванну жидкого кислорода на него нагрев и испарение расходуется тепла на 1 кг кислорода на 376,8 кДж больше, чем при продувке металла газообразным кислородом. Поскольку отвод такого количества тепла происходит непосредственно в месте контакта кислорода с металлом, температура реакционной зоны снижается, соответственно снижается и интенсивность испарения в зоне реакции железа и его оксидов. Было установлено заметное (в полтора—три раза) уменьшение количества образовавшейся пыли и повышение выхода годного металла.

На количество плавильной пыли, образующейся при подаче на поверхность ванны газообразного кислорода, заметное влияние оказывает конструкция форм, прежде всего выбор оптимального наклона сопл. Заметно снижает пылеобразование использование двухъярусных форм. В стадии исследования находится метод снижения пылеобразования под действием электростатического поля. В процессе разбавления (на пути до газоочистного устройства) отходящих газов содержание в них таких нежелательных примесей, как оксиды азота, снижается до уровня ниже ПДК. Несмотря на это, для полного решения проблемы охраны атмосферы в сталеплавильном производстве меры по борьбе с выбросами оксидов азота необходимы. Исследования показывают, что содержание оксидов азота в отходящих газах можно снизить на 60—65 % в результате таких мероприятий, как уменьшение подсосов воздуха, снижение температуры факела, снижение температур в локальных зонах в самом агрегате. Разрабатывают методы обработки отходящих газов путем организации аммиачно-кatalитической очистки, однако эти методы пока не внедрены в промышленность. Основным направлением очистки газов от моноксида углерода являются приемы работы, обеспечивающие полное дожигание CO до CO_2 .

Основными источниками неорганизованных выбросов в конвертерных цехах являются процессы завалки скрата, заливки чугуна, выпуска стали и ввода в ковш легирующих присадок, скачивание шлака, перелив чугуна, добавок флюсов. Объем неорганизованных выбросов в период загрузки конвертера достигает максимума, когда чугун заливается после завалки скрата. Эти неорганизованные выбросы содержат ~35 % FeO и ~30 % графитовой спели в виде частиц размером <100 мкм, и их количество обуславливается, в первую очередь, состоянием скрата и скоростью заливки. При использовании чистого скрата объем неорганизованных выбросов уменьшается. Для улавливания неорганизованных выбросов в конвертерных цехах успешно применяют зонты, хотя они заасывают много воздуха. Но зонты почти не нуждаются в уходе и не мешают обслуживающему персоналу. Оптимальным решением является изоляция конвертера при помощи газонепроницаемого укрытия с отверстиями для тележек, перевозящих ковши. Устройства для изоляции конвертеров пока не получили развития; возможно, однако, в будущем конвертеры будут размещены в специальных огромных боксах, как это уже начали делать с дуговыми электросталеплавильными печами. Это позволяет предохранять людей от воздействия шума.

Современные конвертерные цехи оборудованы системами: 1) отвода конвертерных газов с улавливанием пыли и утилизацией тепла; 2) отсоса пыли и дыма, образующихся при ремонте сталеразливочных ковшей и скачивании шлака из чугуновозных ковшей; 3) отсоса пыли, обслуживающими бункеры сыпучих материалов и устройства их транспортировки; 4) отсоса пыли, образующейся на участке выгрузки прибывающих сыпучих материалов; 5) сбора паров свинца и теллура в разливочном пролете. На каждом конвертере установлена также вентиляционная система для улавливания дыма выносов при наклонном положении конвертера. Для улавливания неорганизованных выбросов при переливе чугуна применяют отасывающие зонты в комбинации с мультициклонами или (предпочтительно) тканевыми фильтрами, а при разгрузке конвертеров — зонты, соединенные с тканевыми фильтрами или скрубберами.

Охрана водного бассейна. Металлургия, наряду с химней, является одной из наиболее водопотребляющих отраслей промышленности. Черная металлургия потребляет ~15 % общего количества воды, расходуемого всеми отраслями промышленности. По данным института «Черметинформация» удельный расход воды составляет ~275 т на 1 т выплавляемой в стране стали (в том числе 45 т свежей воды). Из общего количества воды на охлаждение металлургических агрегатов расходуется 50 %, на очистку технологических газов и воздуха 25 %, обработку и отделку металла 15 %, технические потери 3 % и на прочие нужды 7 %. Основная часть потребляемой воды используется в так называемых чистых циклах, остальная в процессе использования загрязняется. Количество загрязненных стоков в сталеплавильном производстве достигает 25 %.

В сталеплавильном производстве воду используют для охлаждения элементов печей (подплитовых балок марганцевых и двухванных печей, крышек завалочных окон, форсунок и горелок и др.), охлаждения фирм, применяемых для продувки металла в конвертерах и печах кислородом, охлаждения изложниц, охлаждения заготовок в процессе непрерывной разливки, гравитации шлаков и т. д. Например, только для охлаждения элементов рабочего пространства современной марганцевской печи требуется воды >400 м³/ч. Использованная для охлаждения вода попадает в общую систему сточных вод завода. Сточные воды металлургических заводов могут содержать взвешенные вещества, нефтепродукты, кислоты, щелочи, соли, фенолы, цианиды и др., поэтому вода, используемая на металлургических заводах, должна подвергаться очистке. Очистка сточных вод осуществляется при помощи механических, химических, физико-химических и биологических методов. В СССР (а также в ряде других стран) правовыми актами установлено, что при проектировании и строительстве предприятий должны быть приняты все меры к тому, чтобы исключить сброс в водоемы загрязненных сточных вод и других отходов. Государственным приемочным комиссиям запрещено принимать в эксплуатацию предприятия, цехи и агрегаты, деятельность которых не удовлетворяет требованиям охраны водоемов от загрязнения. Однако не все известные способы очистки сточных вод достаточно эффективны, поэтому принимают все меры к использованию бессточных систем водоснаб-

жения, предусматривающих предохранение воды от попадания в нее пыли и вредных веществ и включающих эффективную очистку воды непосредственно на заводе. Одновременно ведется разработка инженерных решений, направленных на уменьшение расходов воды и совершенствование технологических процессов с целью уменьшения водопотребления. Одним из таких решений является замена обычного водяного охлаждения на пароиспарительное. Если применять не техническую, а химически очищенную воду, то можно, не боясь выпадения осадка (накипи), нагревать ее до 100 °C и выше. При этом от охлаждаемого элемента отводится не только тепло, затрачиваемое на нагревание воды до кипения, но и скрытая теплота парообразования. Это позволяет уменьшить расход воды в тридцать раз. Существенное снижение расхода воды имеет место при переходе от мокрой газоочистки к сухой.

Расход воды уменьшается на установках непрерывной разливки при переходе от чисто водяного охлаждения заготовок к водо-воздушному. Имеется ряд других решений, связанных с экономией воды. На современных металлургических предприятиях предусмотрен комплекс мер, обеспечивающий уменьшение забора воды из природных источников. К ним относятся такие меры, как сбор и использование дождевых вод на территории предприятия, использование после соотвествующей очистки городских сточных вод.

Уменьшение расхода воды обеспечивается при разделении потоков чистой воды от сравнительно грязной (например, сточные воды от установок непрерывной разливки, содержащие окалину и масло). При этом учитывают, что загрязнения в различных отделениях цеха существенно различаются, различаются и способы очистки (например, загрязнения в сточных водах газоочисток конвертеров и установок непрерывной разливки и т. п.). При этом требования к воде, которая направляется на полян терригории, на уборку помещений, в бытовые помещения для персонала, для охлаждения печей, в котлы-утилизаторы и т. д., существенно различны. Каждый из перечисленных потоков воды подвергают предварительной обработке (декарбонизация, умягчению, обессоливанию, хлорированию, химической очистке и т. п.). Решением этой проблемы является создание на каждом предприятии серии бессточных систем водоснабжения и локальных оборотных циклов. При очистке сточных вод улавливается большое количество отходов, которые затем утилизируются.

Удаление шлаков. Черная металлургия потребляет огромное количество материалов, масса которых значительно превышает массу готового продукта. В числе отходов металлургического производства особое место занимают шлаки. Количество образующихся шлаков очень велико. Так, в черной металлургии СССР ежегодно образуется ~80 млн. т шлаков, в том числе ~25 млн. т шлаков образуется при производстве стали (сталеплавильных шлакон). На определенном этапе развития металлургии основная масса образующихся шлаков шла в отвал, что вызывало отрицательное воздействие на окружающую среду, так как было снязано с отторжением сельскохозяйственных угодий, значительные площади занимали шлаковые отвалы, имело место загрязнение почвы, воздушного и водного бассейнов. Для работы на шлаковых отвалах создавалась сеть железнодорожных путей с соответствующей зоной отчуждения, для их обслуживания использовалось большое число локомотивов и т. д.

Металлургические шлаки (так же как и пыль, уловленная при очистке отходящих из металлургических агрегатов газов) содержат ряд компонентов, которые могут быть эффективно использованы. Переработка и утилизация металлургических шлаков получила широкое распространение в мировой практике; на металлургических заводах не только утилизируют все образующиеся шлаки, но и постепенно разрабатывают старые шлаковые отвалы. В шлаковых отвалах на заводах СССР еще хранятся сотни миллионов тонн шлака, отвалы занимают значительные площади. Переработка и использование шлаков (и уловленной пылевой пыли) в настоящее время представляет собой самостоятельную подотрасль металлургического производства.

Г л а в а 14

УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА. БЕЗОТХОДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Организация сталеплавильного производства связана с потреблением больших масс металлошлаков, добавочных материалов, электроэнергии, воды, воздуха, пара и др. В процессе производства образуются годная сталь, брак и отходы, шлак, отходящие газы, содержащие значительное количество пыли, и т. п. Безотходная технология предполагает полную утилизацию и полезное использование всех продуктов производства. Получаемая в процессе сталеплавильного производства годная сталь (в виде слитков, непрерывнолитых заготовок и стального литья) направляется на другие переделы (в прокатные, кузнецкие или прессовые цехи) или непосредственно на машиностроительные предприятия (стальное литье); брак и отходы (недоливки, скрапины и т. п.) поступают в переплав; отходящие газы улавливаются, их тепло утилизируется, содержащиеся в них ценные компоненты используются; плавильная пыль (содержащаяся в газах) улавливается и утилизируется; шлаки полностью используются для различных народнохозяйственных нужд. Требование шире внедрять мало- и безотходные технологические процессы записано в принятых XXVII съездом КПСС «Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1986—1990 годы и на период до 2000 года».

§ 1. Утилизация отходящих газов

Количество и состав отходящих от сталеплавильных агрегатов газов определяется рядом факторов.

1. Использованием топлива. Мартеновский процесс связан со значительным расходом топлива. Состав топлива определяет состав отходящих газов (различное содержание серы при сжигании сернистого и малосернистого мазута, меньшее содержание водорода в мазуте и большее — в природном газе и соответственно различие в содержании H_2O в продуктах сгорания и т. п.).

2. Использованием кислорода. В случае продувки чугуна в конвертере воздухом в составе продуктов горения преобладает азот; в случае замены воздуха кислородом в отходящих газах почти не содержится азот; аналогично изменится состав продуктов сгорания в мартеновском процессе.

3. Подсосом воздуха через исплотности кладки и конструкции.

4. Специфическими особенностями процесса (например, при продувке металла в ковше аргоном в отходящих газах присутствует в основном аргон, при продувке металла паром или при подаче в агрегат пара в отходящих газах увеличится доля H_2O и т. п.).

5. Наличием или отсутствием оборудования и условий для дожигания CO до CO_2 ; при работе без дожигания в газах содержится большое количество CO, при работе с дожиганием практически отсутствует CO.

В большинстве случаев отходящие газы сталеплавильных агрегатов состоят из CO, CO_2 , H_2O и N_2 . При плохом смешении топлива с воздухом, при значительных процессах воздуха и т. п. в газах содержится также O_2 . Кроме того, в отходящих газах содержится небольшое количество примесей (NO_x , SO_2 , Ar и др.), а также некоторое (часто — значительное) количество пыли. Пыль, выделяющаяся из сталеплавильных агрегатов, обычно называют плавильной, а газы вместе с пылью — выбросами (иногда, пылегазовыми потоками). Отходящие газы имеют температуру 1500—1700 °C, входящий в состав газов монооксид углерода CO может быть использован в качестве топлива и как химический реагент (восстановитель). Поскольку практически всегда в газах содержится большее или меньшее количество пыли, вопросы утилизации отходящих газов рассматриваются одновременно с вопросами очистки газов от пыли, улавливания пыли и ее утилизации.

§ 2. Системы газоотвода и газоочистки

Системы отвода газов от сталеплавильных агрегатов включают:

- Газоотводящие тракты (вертикальные каналы, шлаковики, регенераторы, борова, перекидные клапаны и т. д. мартеновских печей, включая дымовую трубу; газоходы конвертеров; вертикальные каналы, шлаковики, борова и т. д. двухканных печей; масштабы подсосов воздуха и соответствующего разбавления отходящих газов определяются в основном газоплотностью газоотводящего тракта).

- Котлы-utiлизаторы, использующие физическое тепло нагретых газов для получения пара. Эту операцию принято называть использованием тепловых вторичных энергетических ресурсов (ВЭР). В процессе прохождения через котлы-utiлизаторы газы охлаждаются, что облегчает проведение последующей операции — улавливание пыли. При охлаждении объем газов уменьшается. В отечественной технической литературе часто используют обозначение ОКГ от слов охладитель конвертерных газов. В СССР наибольшее распространение получили котлы-utiлизаторы с многократной принудительной циркуляцией. Основные расчетные параметры котлов стандартизованы. Производительность котлов достигает 50 т пара/ч, давление газа — до 4,5 МПа, температура — до 440 °C. Котлы-utiлизаторы в конвертерных цехах работают в тяжелых и специфических условиях: 1) в отходящих газах высокая концентрация пыли, способная образовывать на теплопринимающих поверхностях настыли, поэтому необходима организация непрерывной или периодической очистки тепло-

воспринимающих поверхностей (импульсная, дробевая, вибрационная и др. очистки); 2) в период интенсивной продувки ванны кислородом через котел проходит огромное количество нагретых до высоких температур газов, после окончания продувки про-

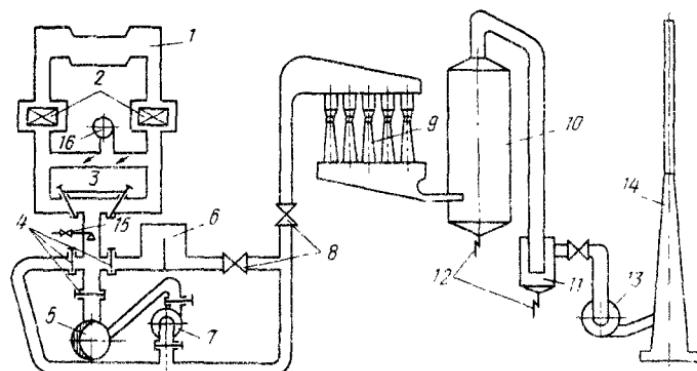


Рис. 14.1. Схема отвода продуктов сгорания от мартеновских печей Криворожского металлургического комбината:

1 — мартеновская печь; 2 — регенераторы; 3 и 4 — шиберы; 5 — кирпичная дымовая труба; 6 — котел-utiлизатор; 7 — дымоход; 8 — секторные задвижки; 9 — блок труб Вентури; 10 — циклон-каплеуловитель; 11 — каплеуловитель; 12 — гидрозатворы; 13 — нагнетатель; 14 — дымовая труба; 15 — горелка дожигания CO; 16 — вентилятор подачи воздуха в печь

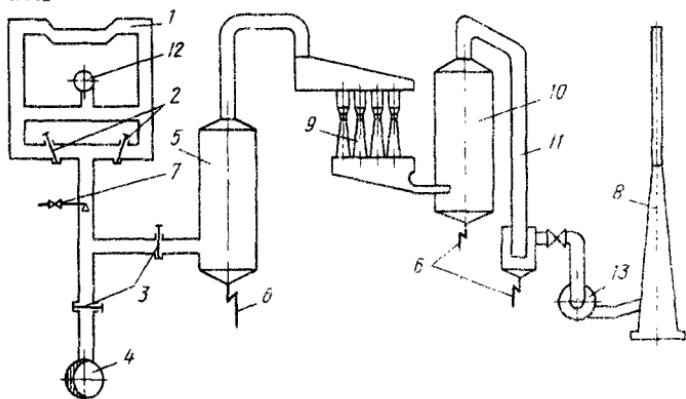


Рис. 14.2. Схема отвода продуктов сгорания от двухваний печи Криворожского металлургического комбината:

1 — двухваний стальеплавильная печь; 2 — шибера переключения печи по сторонам; 3 — шибера переключения схем отвода газов; 4 — дымовая кирпичная труба; 5 — скруббер-охладитель; 6 — гидрозатворы; 7 — горелка дожигания CO; 8 — дымовая труба; 9 — блок труб Вентури; 10 — циклон-каплеуловитель; 11 — каплеуловитель; 12 — вентилятор подачи воздуха в печь; 13 — нагнетатель

хождение газов прекращается и тепловоспринимающие поверхности котла не поглощают, а начинают отдавать тепло; 3) в межпродувочный период вследствие охлаждающего действия циркулирующей в котле воды на поверхности котла может происходить конденсация паров воды, 4) переменный режим работы котла затрудняет герметизацию конструкций, что приводит к под-

сосам воздуха и т. д. Все перечисленное показывает, в каких сложных условиях работают котлы-утилизаторы конвертерных цехов и в настоящее время предпринимаются попытки создания наиболее рациональных конструкций котлов-охладителей.

3. Пылеулавливающие устройства (газоочистки).

4. Устройства для эвакуации газов. Гидравлическое сопротивление газоотводящих трактов высоко, поэтому для протягивания через газоочистные аппараты и для выброса охлажденных и очищенных от пыли газов необходимы дополнительные устройства. В качестве тяговых устройств для эвакуации дымовых газов применяют дымовые трубы и дымососы (экспгаустеры *).

Принципиальные схемы газоотводящих трактов конвертеров приведены на рис. 13.1, мартеновских печей — на рис. 14.1, двухванных печей — на рис. 14.2.

§ 3. Утилизация технологических выбросов

Современное сталеплавильное производство характеризуется значительным объемом технологических выбросов. Выбросы только от собственных агрегатов составляют, кг/т стали: в конвертерах до 27,0; в мартеновских печах, в зависимости от принятой технологии использования кислорода, от 3,5 до 12,0; в двухванных печах до 18,0; в дуговых электропечах 8,0—20,0. Таким образом, без учета выбросов на вспомогательных участках в сталеплавильных цехах СССР образуется >2 млн. т выбросов в год.

Утилизация этих отходов (как элемент безотходной технологии) необходима по многим причинам и, прежде всего, потому, что вывоз их в отвалы вредит природе (занимаются земельные площади, происходит выветривание пыли, загрязняется атмосфера и водоемы и пр.).

В СССР используют преимущественно мокрые способы газоочистки, при этом образуются осадки, называемые шламом **. В табл. 14.1 приведен состав пыли и шламов сталеплавильного производства (по данным института «Черметинформация»). Видно, что составы в зависимости от технологии и местных условий могут существенно различаться. Общий, однако, является высокое содержание железа, что делает утилизацию этих выбросов не только необходимой, но и рентабельной.

Наиболее распространенным способом утилизации продуктов очистки газов сталеплавильного производства является добавление их в шихту агломерационных установок. При наличии соответствующего оборудования пыль и шлам (после их сушки) могут быть использованы также в качестве шихты для получения окатышей и брикетов с последующим использованием как составляющей шихты сталеплавильных агрегатов. В СССР утилизация технологических выбросов осуществляется использованием их главным образом в агломерационном производстве.

* Exhaust (англ.) — высасывать, вытягивать.

** Schlam (нем.) — грязь.

Таблица 14.1. Химический состав шламов и пыли сталеплавильных процессов производства, %

Компонент	Содержание компонентов в шламах, %, различных процессов		
	конвертерного	марганцовского	электросталеплавильного
Feобщ	45,0—60,0	52,0—67,0	30,0—55,0
SiO ₂	1,0—7,0	0,3—5,5	2,0—12,0
Al ₂ O ₃	0,05—5,0	0,3—1,5	0,3—10,0
CaO	5,0—25,0	0,5—4,0	1,5—17,0
MgO	0,3—3,0	0,3—7,5	6,0—27,0
MnO	1,0—9,5	0,2—1,5	1,5—5,5
P ₂ O ₅	0,1—0,5	0,01—0,05	0,02—0,25
S	0,03—0,5	0,03—4,5	0,02—0,5

В настоящее время изучают возможность использования этих отходов в строительстве, для получения железококса, при создании технологий извлечения из этих отходов цинка, при переработке в химической промышленности и т. п.

§ 4. Утилизация шлаков сталеплавильного производства

Общее количество шлаков черной металлургии СССР составляет ~80 млн. т/год, сталеплавильных шлаков ~25 млн. т/год. Составы сталеплавильных шлаков колеблются в широких пределах в зависимости от способа передела, технологии плавки, состава шихты. Переработка и утилизация всей массы образующихся в сталеплавильном производстве шлаков является обязательным элементом безотходной технологии по следующим причинам: 1) многочисленные шлаковые отвалы и связанное с этим отчуждение сельскохозяйственных угодий, образование пыли, отрицательное воздействие на воздушный и водной бассейн нежелательны; 2) утилизация отходов экономически выгодна [в шлаках содержится >3,5 млн. т (за 1 год) чистого металла].

Основные пути утилизации шлаков сталеплавильного производства следующие: 1) извлечение металла; 2) получение железофлюса для вагранок и аглодоменного производства; 3) получение щебня для дорожного и промышленного строительства; 4) использование основных шлаков в качестве известковых удобрений (шлаковой муки) для сельского хозяйства; 5) использование фосфорсодержащих шлаков для получения удобрений для сельского хозяйства; 6) вторичное использование конечных сталеплавильных шлаков.

Сталеплавильные шлаки условно (имея в виду их дальнейшее использование) можно разделить на несколько подгрупп:

1. Образующиеся в начальный период плавки (этот период часто называют окислительным). Эти шлаки содержат большое количество оксидов железа (иногда до 40 % от общего количества

шлака). Железо в шлаке может быть в виде оксидов FeO и Fe_2O_3 и в виде запутавшихся в шлаке корольков железа. Основность этих шлаков невелика. Обычно эти шлаки скачивают из агрегата после завершения начального периода плавки и могут храниться и перерабатываться отдельно.

2. Сформировавшиеся к концу плавки (конечные) шлаки. Обычно эти шлаки содержат несколько меньшее количество железа, чем первые, и имеют более высокую основность ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2,5 \div 3,5$). В тех случаях, когда выплавляют низкоуглеродистую сталь, содержание оксидов железа и в этих шлаках может быть достаточно высоким (15—20 %), однако корольков железа в них значительно меньше. Конечные шлаки можно оставлять в агрегате для использования на следующей плавке или после выпуска вновь загружать в печь.

3. Попадающие в сталеразливочный ковш с выпускаемой сталью. Эти шлаки в жидком состоянии содержат еще меньшие оксидов железа и незначительное количество корольков железа; на практике часто определенное количество металла, остающегося на днище и стенках ковша после окончания разливки стали, попадает вместе со шлаком в шлаковые чаши (куски металла, остающиеся на стенках и днище ковша, называются *скрапинами*). Получаемый таким образом конгломерат конечного шлака и скрапин металла тщательно разделяют для максимального извлечения железа. Иногда на дне ковша остается сравнительно большая масса металла. Обычно это случается при разливке холодной плавки. Поскольку эта масса извлекается из ковша с большим трудом (т. е. сопротивляется извлечению), ее называют «козлом». Застывшие на две ковша «козлы» такжепускают в переплав.

В среднем можно принять, что в сталеплавильных шлаках содержится 20—25 % железа (в пересчете на чистое), в том числе 10—15 % металлического железа. Находящееся в шлаке металлическое железо затрудняет его переработку, поэтому для помола такого шлака требуется мощное дробильное оборудование. Однако при измельчении шлака до размеров 25—75 мм из него извлекается металла почти 15 % от массы шлака, что экономически оправдывает все затраты на помол шлака и извлечение металла. В некоторых случаях использование шлаков сталеплавильного производства еще более эффективно.

1. При достаточно высоком содержании оксидов железа и марганца шлаки используют в качестве флюсов для ваграночного и аглодеменного производства.

2. Высокофосфористые шлаки успешно заменяют суперфосфат и широко используются в сельском хозяйстве. Такие шлаки настолько ценные, что сама технология передела высокофосфористых чугунов построена так, чтобы одновременно получить и чистую по фосфору сталь, и возможно более богатый фосфором шлак. Например, при переработке фосфористых чугунов с вдуванием в струе кислорода порошкообразной извести через 15—16 мин

продувки производится скачивание и смена шлака. Момент остановки операции для скачивания шлака выбирают таким образом, чтобы шлак содержал как можно больше фосфора. Для того чтобы повысить содержание фосфора в шлаке, в ванну подают при продувке лишь такое количество извести, какое необходимо для получения основного шлака, не разъедающего футеровку, и достаточное для максимального извлечения из металла фосфора.

3. Высокоосновные шлаки используют в сельском хозяйстве для известкования почвы.

4. При переделе руд, содержащих ванадий, одним из элементов технологии является кратковременная продувка чугуна в конвертере. Ванадий обладает высоким химическим сродством к кислороду и окисляется вместе с кремнием, титаном, марганцем в самом начале продувки. Такие чугуны перерабатывают, например, в конвертерных цехах ЧусМЗ и НТМК. Для того чтобы в образующемся шлаке содержалось больше ванадия, известь в начале операции не загружают. Таким образом удается в начальный период продувки получить шлак, содержащий 16—18 % V_2O_5 . Этот шлак скачивают и направляют на ферросплавные заводы для производства феррованадия или используют в чистом виде для легирования стали (поскольку известь в конвертеры не загружалась, ванадиевый шлак содержит очень мало фосфора и серы).

5. Высокомарганцовистые шлаки, образующиеся при переделе чугуна с повышенным содержанием марганца, могут быть использованы как добавки, повышающие содержание марганца в стали.

6. Высокоосновные конечные шлаки используют повторно. Например, конечные шлаки конвертерного производства содержат 50—60 % CaO; 13—15 % SiO_2 ; 8—6 % FeO; 4—10 % MgO. Эти шлаки содержат определенное количество извести, не успевшей за время плавки ошлаковаться. При вторичном использовании такого шлака в количестве 25 кг/т стали расход извести снижается с 60 до 50 кг/т стали, улучшается шлакообразование, повышается степень десфосфорации металла.

7. Шлаки могут быть использованы для получения различных изделий (так называемое каменное литье).

8. В больших масштабах сталеплавильные шлаки используют в дорожном строительстве. Требования к щебню, используемому в дорожном строительстве и получаемому из шлаков, определены в СССР соответствующим ГОСТом. Однако при этом возможны случаи, когда оставшаяся в шлаке неощлакованная известь CaO взаимодействует с влагой воздуха. Свойства и плотность материала при этом изменяются и на дорожном покрытии образуются трещины. Кроме того, распад основных шлаков обусловлен переходом во время охлаждения при 675 °C силикатов $(CaO)_2 \cdot SiO_2$ из β - в γ -модификацию с увеличением объема. Распад

протекает во времени*. Существуют стандарты по предварительной оценке устойчивости структуры шлакового щебня против распада, а также ряд способов для исключения этого явления. Например, для предотвращения разложения свободного оксида CaO шлака предлагаются такие меры, как продувка жидкого шлака кислородсодержащим газом. При подаче кислорода двухвалентное железо Fe^{2+} , содержащееся в шлаке, окисляется до трехвалентного Fe^{3+} и взаимодействует с CaO с образованием феррита кальция, который не разлагается на воздухе. Используется также такой прием, как обработка шлака паром в закрытых емкостях в течение 2—3 ч. Обработанный таким образом шлак может быть использован в строительстве. В большинстве случаев использованию шлака в качестве строительного материала предшествует его выдержка в отвалах, а затем измельчение и магнитная сепарация для извлечения металла.

9. Исследования, проведенные в СССР и за рубежом, показали, что щебень из сталеплавильных шлаков является полноценным заменителем гранитного щебня в бетонах и железобетонах.

В СССР на целом ряде металлургических предприятий (НЛМК, ЧерМК, «Азовсталь», МК им. Ильича и др.) создано и действует оборудование для практически 100 %-ной переработки шлаков. При этом получают значительное количество щебня, шлаковой муки, фосфатшлака, извлекают значительное (в 1987 г. ~2 млн. т) металла. Однако пока еще в целом по стране проблема утилизации шлаков решена не полностью (многие конструктивные разработки — в стадии решения). Разрабатывают технологии получения из шлаков абразивных материалов, методы сухой и мокрой грануляции жидких сталеплавильных шлаков. Особенно перспективна организация сухой грануляции, при которой одновременно решаются две задачи: облегчается охрана водного бассейна и получается нагретый воздух. Кроме того, расширяется использование конвертерных шлаков при выплавке чугуна и производстве агломерата. Применение шлаков позволяет заменить в шихте часть агломерата, сырого известняка и марганцевой руды, при этом удешевляется аглошахта, увеличивается производительность агломашин и повышается прочность агломерата.

Исследуются возможности использования тепла расплавленного шлака и его составляющих (прежде всего, окислов железа и CaO) для технологических целей непосредственно в сталеплавильных агрегатах.

Повторное использование марганцовского шлака. На заводах СССР исследуется несколько вариантов повторного использова-

* Чистый ортосиликат кальция $(CaO)_2 \cdot SiO_2$ теоретически состоит из 65 % CaO и 35 % SiO_2 . Однако состав реальных шлаков отличается от состава двухкальциевого силиката и действительная температура распада реальных шлаков значительно ниже 675 °C.

ния конечного мартеновского шлака. ИПЛ АН УССР опробовал на КомМК технологию выплавки стали в 300- и 600-т мартеновских печах с повторным использованием мартеновского шлака. Жидкий мартеновский шлак заливали слоями на известняк, расположенный в специальной траншее на шлаковом дворе. Под воздействием тепла жидкого шлака происходил частичный обжиг известняка и обволакивание его кусков шлаком. Получался материал, названный авторами *железофлюсом* состава: 55—65 % CaO; 10—15 % SiO₂; 2—5 % MnO; 5—15 % Fe_{общ}; 0,015—0,050 % S; 3—7 % Fe_{мет}. Железофлюс вводили в печь в завалку вместо известняка. В результате уменьшилась продолжительность плавки, увеличился выход годной стали (за счет использования железа шлака), снизился расход известняка. Кроме того, известна технология плавки в качающихся мартеновских печах с оставлением части металла со шлаком (иногда — только шлака) предыдущей плавки в печи. Оставление шлака в стационарной печи затруднительно. Однако на ДонМЗ организовали проведение плавок по технологии с оставлением конечного шлака в 165-т стационарной печи, при этом было достигнуто уменьшение продолжительности периода плавления и снижение расхода топлива и кислорода.

Использование в конвертерах конечного шлака предыдущей плавки. Такая технология была успешно опробована на НТМК в двух вариантах. В первом варианте на оставленный в конвертере после выпуска плавки высокососновный шлак присаживали известь для его загущения и приведения в неактивное состояние. При этом общий расход извести на плавку уменьшался в зависимости от количества оставленного шлака. Уменьшался также (в два раза) расход плавикового шпата. Во втором варианте на оставленный в конвертере шлак присаживалась порция необожженного доломита и поворотом конвертера вначале на заливочную, затем на сливную сторону производилось намораживание шлакового гарнисажа на футеровке, что способствовало уменьшению износа футеровки. Затраты времени на проведение этой операции компенсировались ускорением процесса шлакообразования, так что в целом цикл плавки не увеличивался. В обоих вариантах оставление шлака улучшало тепловой баланс операции.

На ряде зарубежных заводов также успешно используют технологию с использованием высокососновых конвертерных шлаков в завалку как в конвертеры, так и в электродуговые печи. Так, на Катовицком металлургическом комбинате (ПНР) опытным путем установили, что введение в завалку (после завалки лома, перед заливкой чугуна) конечного конвертерного шлака (20 кг/т стали) улучшает условия шлакообразования, снижает расход извести и доломита. Введение конвертерного шлака в шихту электропечей (17,5—18,5 кг/т стали) обеспечивает экономию ~15 кг извести и ~5,5 кг плавикового шпата на 1 т стали.

Использование ванадийсодержащих шлаков. В СССР накоплен значительный опыт использования ванадийсодержащих шлаков для прямого легирования стали. Так, УИЧМ испытал на ЧерМК технологию утилизации конвертерного шлака, содержащего, %: 20,4 V₂O₅; 1,44 CaO; 15,87 SiO₂; 9,03 MnO; 9,0 TiO₂; 2,6 Cr₂O₃; 2—3 MgO; 2—3 Al₂O₃; 0,1 P₂O₅; 0,03 S; остальное — оксиды железа. Шлак прогревали в печи для прокаливания ферросплавов и затем присаживали в 100-т дуговую электропечь. Вместе со шлаком вводили восстановители и легирующие (алюминий, силикомарганец, ферросилиций, феррохром, а также коксик). Ванну перемешивали аргоном и ванадий восстанавливался. Степень усвоения ванадия оказалась достаточно высокой (в среднем 80,8 %). Одновременно снизился расход ферромарганца. Поскольку ванадий в шлаке значительно дешевле ванадия, входящего в состав феррованадия, такой метод легирования оказался рентабельным.

ЦНИИтяжмаш совместно с Новокраматорским машиностроительным заводом опробовали несколько видов ванадийсодержащих материалов, в том числе: 1) конвертерный шлак (13—16 % V₂O₅); 2) металлопродукт, образующийся в результате измельчения и магнитной сепарации ванадиевого конвертерного шлака (2 % V); 3) отвальный шлак, получаемый в котлах тепловых электростанций (8—55 % V₂O₅). Перечисленные материалы использовали как добавки при выплавке сложнолегированных, содержащих ванадий, сталей в дуговой электропечи и кислой мартеновской печи. Во всех случаях степень усвоения ванадия оказывалась высокой (85—90 %).

Использование конвертерных шлаков, содержащих ниобий. В СССР имеются (в Средней Азии) запасы комплексных руд, содержащих ряд ценных элементов и подвергаемых достаточно сложной обработке, в том числе и на стадии передела в конвертерах. На одной из стадий передела получается шлак, содержащий, %: 20—27 Nb₂O₅; 23—25 SiO₂; 18—25 MnO; 6—9 TiO₂; 5—7 Fe_{общ}. Ученые ИМиО АН КазССР провели исследование, которое показало, что такой шлак может быть успешно использован для прямого легирования при введении его в восстановительный период электроплавки.

При выплавке сложнолегированных хромоникелькремнистых сталей с ниобием степень усвоения ниobia, восстанавливаемого из шлака, колебалась от 80,5 до 96,0 %, что свидетельствует о рентабельности процесса.

Использование высокомарганцовистого шлака. Ряд железорудных месторождений СССР (например, Атасуйское) содержат значительные количества оксидов марганца. Отличительной особенностью очень богатых месторождений железных руд НРБ также является высокое содержание марганца; соответственно повышенное содержание марганца получается в выплавляемом из этих руд чугуне. При работе конвертерного цеха Кремиковского комбината (НРБ) образуются шлаки состава, %: 21,5—22,5 MnO;

34—36 CaO; 16—18 SiO₂; 18—20 Fe_{общ}. Использование такого шлака в мартеновских печах позволило повысить содержание марганца по ходу доводки плавки с 0,12 до 0,24 % при добавке марганцовистого шлака в завалку и до 0,38 % при добавке в доводку. При этом снижен расход ферромарганца, а также извести и плавикового шпата. Степень использования ферромарганца, расходуемого для раскисления, возросла до 90 %. На рис. 14.3 показано, как изменяется содержание марганца в металле по ходу обычной плавки и в случае подсадки высокомарганцовистого конвертерного шлака.

Использование шлаков в качестве удобрений для сельского хозяйства. Эффективность использования шлаков в сельскохозяйственном производстве известна давно, особенно шлаков, содержащих соединения фосфора, в качестве заменителей такого распространенного удобрения, как суперфосфат, а также основных шлаков — для известкования и нейтрализации кислых почв. Кроме того, многие компоненты, содержащиеся в шлаках в небольших количествах (NiO, V₂O₅, CaO, BaO, Na₂O, K₂O), также полезны для развития растений.

Использование фосфорсодержащих шлаков. Практика использования шлаков, образующихся в конвертерном и мартеновском производстве при переделе фосфористых чугунов, широко известна, особенно в Западной Европе (Франция, ФРГ, Бельгия, Люксембург), где металлургия традиционно ориентирована на использование фосфористых железных руд. Все разновидности конвертерных процессов при переработке фосфористых чугунов отличает одна общая особенность: наличие операции скачивания высокофосфористого (ценного как удобрение) шлака, причем момент скачивания шлака должен соответствовать моменту, когда шлак содержит максимальное количество P₂O₅ и минимальное — оксидов железа. Для получения шлака с большим содержанием P₂O₅ и для максимального извлечения и использования фосфора широко распространен прием оставления в конвертере конечного шлака предыдущей плавки. В результате оказывается возможным получение шлаков с содержанием $\geq 20\% P_2O_5$ *. В СССР значительное количество фосфорсодержащих шлаков (фосфатшлаков) образуется в качающихся мартеновских печах

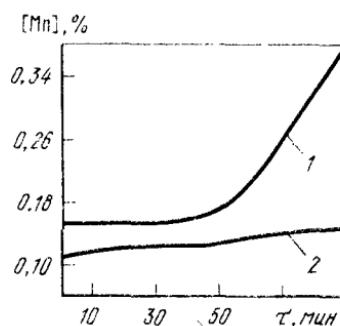


Рис. 14.3. Изменение содержания марганца в металле по ходу плавки в мартеновской печи металлургического комбината «Ленин» (НРБ):

1 — использование высокомарганцовистых шлаков (21,5—22,5 % MnO) конвертерного цеха Кремиковского металлургического комбината;
2 — обычная технология

* В простом гранулированном суперфосфате содержится 14—19 % P₂O₅.

МК «Азовсталь» при использовании железных руд Керченского месторождения, а также на КарМК при использовании руд Лисаковского и Аятского месторождений. В СССР МК «Азовсталь» является крупнейшим поставщиком фосфатшлаков.

При переработке в мартеновском цехе «Азовстали» высокофосфористых чугунов опытным путем установлено, что шлак рационально сливать из печи через 30—40 мин после заливки последнего ковша чугуна и заканчивать до начала всплытия извести. Более раннее и более позднее удаление шлака уменьшает содержание P_2O_5 . В процессе наполнения шлаковых чащ отбирают пробу шлака на содержание P_2O_5 и при $\geqslant 9\%$ P_2O_5 шлак направляют в шлакопомольное отделение. Общее количество образующегося шлака составляет 250 кг/т стали, из этого количества около половины — фосфористые шлаки, используемые на удобрения. Для проверки эффективности использования фосфатшлаков в качестве удобрений производится проверка их на растворимость в 2 %-ном растворе лимонной кислоты. Повышение содержания в шлаке SiO_2 , P_2O_5 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 способствует повышению растворимости P_2O_5 . Повышение содержания CaO , MgO , MnO понижает растворимость P_2O_5 , что нежелательно. Многолетняя проверка показала высокую эффективность использования фосфатшлаков, получаемых на МК «Азовсталь»; повышение урожая зерновых и овощных культур при внесении в почву этих шлаков составляет 25—30 %. В качестве удобрений используют и конвертерные шлаки. Перевод конвертеров КарМК на работу с оставлением в конвертере конечного шлака предыдущей плавки позволил повысить содержание P_2O_5 в скачиваемых потом шлаках до 10—15,4 %, что делает возможным использование их в качестве удобрений. Проведенные исследования показали высокую эффективность использования этих шлаков для повышения урожайности. За рубежом фосфористые конвертерные шлаки используют очень широко: в ФРГ и Франции более 9/10 всех потребляемых в сельском хозяйстве фосфористых удобрений составляют конвертерные шлаки, образующиеся при переделе высокофосфористых чугунов.

Использование основных шлаков для известкования почв. В СССР имеются достаточно большие площади почв, которые относят к кислым. Вследствие выноса извести с урожаем, вымывания и подкисляющего действия возрастающих доз минеральных удобрений площадь кислых почв возрастает. По имеющимся ориентировочным данным в целом по стране для ежегодного известкования требуется до 60 млн. т известковых удобрений. Для этой цели могут быть использованы основные сталеплавильные шлаки. Шлаки, кроме извести, содержат еще магний, серу, марганец и другие элементы, что благоприятно влияет на урожай, качество сельскохозяйственной продукции, сопротивляемость растений ряду болезней. Ряд отечественных заводов имеют определенный опыт в использовании шлаков. Ценный опыт использования конвертерных шлаков для известкования кислых почв накоплен НЛМК, заводом «Амур-

сталь» и др. Конвертерные шлаки НЛМК имеют следующий химический состав, %: 50—56 CaO; 1—2 MgO; ~1,5 Al₂O₃; 15—20 SiO₂; 1,0—1,5 P₂O₅; 5—7 MnO; 10—15 FeO. Ценным является то, что в шлаке содержится до 1,5 % P₂O₅. Использование конвертерных шлаков НЛМК на полях сахарной свеклы показало, что сбор сахара с 1 га возрос на 5,6—6,0 кг.

Проблема улучшения кислых почв имеется во многих странах, в частности в ЧССР. В этой связи в новом цехе по переработке сталеплавильных шлаков на Тржинецком металлургическом комбинате пущена специальная линия по изготовлению шлакомагнезиальной муки для сельского хозяйства. Муку отправляют потребителям в цистернах-вагонах, автоцистернах, мешках. Состав шлака для получения муки следующий, %: 31—33 CaO; 7—9 MgO; 18—23 SiO₂; 4—5 Al₂O₃; 0,1—0,3 TiO₂; 7—8 MnO; 1,4—2,8 P₂O₅; 0,4—0,7 Cr₂O₃; 0,1—0,22 S; 21—23 Fe_{общ}.

Стоймость 1 т такой муки по условиям ЧССР в два с половиной раза выше стоимости щебня, вследствие чего производство шлаковой муки непрерывно растет.

§ 5. Использование отходов смежных производств

В сталеплавильных цехах СССР изыскивают новые пути и методы использования отходов различных производств для снижения себестоимости стали. На крупных (600—900-т) мартеновских печах, работающих с интенсивной подачей через сводовые фурмы кислорода для продувки ванны, высокая окисленность ванны в конце периода доводки вызывает повышенный угар раскисителей. При этом угар колеблется в широких пределах, что затрудняет попадание в анализ. Это вызывает необходимость проведения раскисления в две стадии, при этом предварительное раскисление в печи (ферросилицием или силикомарганцем) имеет целью главным образом стабилизировать окисленность ванны. Металлургия изыскивает возможность замены ферросилиция и силикомарганца другими, менее дефицитными и более дешевыми материалами, прежде всего отходами различных производств. Так, например, на МК им. Ильича для стабилизации окисленности ванны успешно используют отвальные карбидсодержащие шлаки абразивного завода, содержащие 25—45 % SiC₂ и 10—25 % C_{гр}. Введение на шлак 600-т печи 2—4 т отходов абразивного производства за 10—15 мин снижало содержание (FeO) с 7,5—11,5 до 3,5—8 %. Снижение окисленности ванны имеет место в результате протекания реакций: SiC₂ + 4 (FeO) = SiO₂ + 2CO + 4Fe; C_{гр} + (FeO) = CO + Fe.

Образующиеся пузыри CO перемешивают ванну и обеспечивают более эффективное усвоение стабилизирующих добавок.

В мартеновском цехе МК им. Ильича успешно испытана технология использования отходов цветной металлургии — шлака производства вторичного алюминия. Шлак содержит, %:

50—70 Al₂O₃; <8 SiO₂; 4—6 CaO; 6—8 FeO; 2—4 (K₂O + Na₂O). Кроме того, в шлаке содержится 8—15 % корольков и кусков металлического алюминия. В случае присадки такого шлака происходят следующие процессы: 1) кратковременное снижение скорости обезуглероживания вследствие раскисления шлака алюминием $3(\text{FeO}) + 2\text{Al} = (\text{Al}_2\text{O}_3) + 3\text{Fe}$; 2) нагрев шлака, так как окисление алюминия сопровождается выделением тепла; 3) снижение температуры плавления шлака и повышение его жидкотекучести вследствие влияния Al₂O₃; 4) ускорение усвоения шлаком извести вследствие повышения температуры шлака и снижения его вязкости, что сопровождается улучшением условий десульфурации. Поскольку повышение температуры шлака и снижение его вязкости способствуют росту его кислородопроницаемости, скорость окисления углерода в целом за плавку не только не снижается, а возрастает. Условия удаления серы улучшаются, поэтому длительность плавки в целом уменьшается. Учитывая, что при этом снижается расход других шлакообразующих добавок (например, боксита), использование отходов производства вторичного алюминия оказывается рентабельным. Аналогичные результаты получены в мартеновском цехе КомМК. Помимо некоторого (на 15 мин) уменьшения продолжительности плавки снижение уровня окисленности ванны при введении металлического алюминия и вследствие раскисления ванны приводит к увеличению на 2—5 % степени усвоения кремния и на 2,5—3,0 % марганца, вводимых с ферросплавами. Все сказанное свидетельствует о перспективности поисков путей утилизации отходов различных производств, что позволяет решать как экологические, так и чисто экономические проблемы, связанные со снижением себестоимости стали.

Глава 15 АВТОМАТИЗАЦИЯ И РОБОТИЗАЦИЯ

Современное сталеплавильное производство основано на использовании последних достижений в области технологии и применения автоматических и автоматизированных систем для возможно полной и экономной реализации этих достижений. Использование результатов моделирования процессов массо- и теплопереноса, т. е. процессов подвода реагентов, отвода продуктов реакций, подвода и передачи тепла и т. п. одновременно с широким использованием ЭВМ позволяет создавать автоматизированные системы управления (АСУ) технологическими процессами (АСУТП), а также автоматизированные системы управления производством (АСУП). В СССР создана сеть проектных и исследовательских институтов, которые обеспечивают создание, проектирование и

организацию изготовления как отдельных элементов, так и систем автоматического регулирования и управления в целом. Эти вопросы рассматриваются в специальных курсах по теории и практике автоматизации металлургического производства. АСУ, АСУП и АСУТП являются обязательными элементами проекта при проектировании каждого современного сталеплавильного цеха.

§ 1. Кибернетика и сталеплавильное производство

Для настоящего периода характерны активные поиски практического использования методов кибернетики в металлургии. Распространение электронно-вычислительной техники позволяет решать ряд практических задач. Так, методы кибернетики используются для изучения комплекса сталеплавильного процесса, характеризующегося большим числом подсистем и взаимосвязей между ними. Основным методом изучения при этом является метод математического моделирования при помощи ЭВМ. Использование математических моделей позволяет проводить эксперименты, которые трудно (или невозможно) выполнить на реальном объекте, уменьшает продолжительность и трудоемкость исследований, позволяет рационально и экономично решать ряд практических задач управления и организации технологических процессов, таких, например, как расчет шихты с учетом наиболее экономичного использования имеющихся в наличии шихтовых материалов, расчет (прогноз) продолжительности плавки, расчет (прогноз) необходимого расхода реагентов, раскислителей, добавочных материалов, установление плана-графика работы оборудования и выполнения заказов. Математическому моделированию предшествует (или осуществляется параллельно) физическое моделирование, при котором изучается само явление (в различных масштабах и условиях). Применительно к сталеплавильному производству физическое моделирование широко используется при исследовании и прогнозировании процессов тепло- и массопереноса.

В тех случаях, когда процессы сложны и описываются системой уравнений, более пригоден метод математического моделирования, при котором процесс изучается не на физическом объекте (модели), а при помощи ЭВМ. При рассмотрении результатов математического моделирования следует учитывать, что при построении математической модели реальные процессы упрощаются и схематизируются, в ней не учитываются некоторые факторы, которые построителем модели были признаны второстепенными. В связи с этим, рассматривая и используя результаты математического моделирования, необходимо прежде всего убедиться в адекватности модели реальному явлению, реальному процессу. Квалифицированно это может сделать только специалист, хорошо знающий сам процесс.

Металлурги располагают достаточно большим набором разработанных математических моделей ряда процессов, позволяю-

щих проводить расчеты взаимодействия фаз, равновесий в системах (металл—газ, шлак—газ, металл—шлак и т. п.), газовыделения и др.

Используя результаты математического моделирования и современную электронно-вычислительную технику, советские металлурги создали ряд систем автоматического управления технологическими процессами плавки («Сталевар», «Технолог» и др.), создан ряд систем решения оперативно-организационного управления сталеплавильными цехами разных типов. Примеры этих решений подробно рассмотрены в соответствующих специальных курсах.

Приходится учитывать, что модель управления сталеплавильным цехом достаточно сложна. Так, например, модель конвертерного цеха должна включать следующие основные частные модели: подачи чугуна, металлолома (скрапа), известня, других шлакообразующих (например, плавикового шпата); введения кислорода, аргона при комбинированной продувке в конвертере, азота (в случае его использования); проведение собственно конвертерной плавки; подачи ферросплавов и раскислителей в ковш, раскислителей в промежуточный ковш или кристаллизатор УНРС; обработка сталеразливочных ковшей, шлаковых чащ; работы установок непрерывной разливки, включая модели обработки промежуточных ковшей и пр.; суточного планирования выполнения заказов по маркам стали; синхронизации работы конвертеров и оборудования внепечной обработки (вакуумирование, продувка аргоном или азотом, вдувание порошков и т. п.); синхронизации работы конвертеров и установок непрерывной разливки и т. п.

В масштабе завода разрабатывают математические модели сталеплавильный цех — прокатный цех. Каждая из перечисленных выше частных моделей достаточно сложна. Например, в динамических системах управления собственно конвертерной плавкой при подаче кислорода только сверху через вертикальную форму, в качестве прогнозатора используют обычно математические модели процесса с применением следующих критериев оптимальности: минимальная продолжительность продувки; обеспечение заданных параметров шлака; минимальные потери металла с выбросами; обеспечение заданного химического состава стали (обычно, содержания углерода); обеспечение заданной температуры стали; минимизация расхода вдуваемого кислорода; обеспечение максимального выхода годного стали. Задача создания такой системы управления оказалась очень сложной. Приходится учитывать, что на практике на результаты может влиять (часто непредсказуемо) ряд случайных факторов, таких как колебания состава известня и шлакообразующих, состава и качества металлолома, стойкости и местных разрушениях футеровки, заметалливания сопл и изменения показателей работы кислородных форм, погрешности измерения температуры, состава и количества чугуна и т. д. В связи с этим металлурги широко используют метод стохастической

аппроксимации *, т. е. метод решения задач статистического оценивания, при котором каждое следующее значение оценки получают в виде основанной лишь на новом наблюдении поправки к уже построенной оценке.

Некоторые частные проблемы более просты, они позволяют более надежно решать чисто производственные задачи. Известны например, модели, позволяющие прогнозировать температуру металла и рассчитывать необходимую долю металлолома в шихте в зависимости от состава чугуна и его температуры. Однако и эти модели не гарантируют 100 %-ного попадания в пределы погрешности $\pm 10-15$ °С, что требуется при организации непрерывной разливки стали. Существенное значение имеет такой фактор, как состав и физические характеристики металлолома (насыпная плотность, степень окисленности поверхности и др.), трудно поддающиеся контролю и прогнозу. По мере повышения степени стандартности проведения операций (стандартность материалов, отсутствие задержек в подаче шихты, выпуске плавки, стандартно высокое качество огнеупоров, высокое качество измерительной техники и т. п.) возрастают реальные возможности использования результатов математического моделирования для управления плавкой и организации работы в цехе. В настоящее время использование ЭВМ позволяет принимать обоснованные и близкие к оптимальным решения, поскольку в памяти ЭВМ, которыми оборудованы сталеплавильные цехи, хранится информация о плане производства на текущие сутки, смениный график работы цеха, сведения о состоянии производства: ресурсы материалов, наличие и состояние оборудования, нормативы на выполнение различных операций и т. п.

§ 2. Автоматические манипуляторы и роботы в металлургии

Автоматические манипуляторы и промышленные роботы ** находят достаточно широкое применение в машиностроении. Они позволяют решать ряд задач, к числу которых относятся: облегчение труда рабочего с целью освобождения его от неквалифицированного, монотонного и тяжелого труда; обеспечение условий безопасности труда; повышение производительности труда и эффективности использования оборудования (двухсменная и трехсменная работа); повышение качества продукции в результате перехода на строго стандартное выполнение отдельных операций; обеспечение стабильности энергетических затрат благодаря круглогодичной работе оборудования и т. п. В машиностроении реализу-

* Stochastikos (греч.) — умеющий угадывать, проницательный, архагито (лат.) — приближаюсь.

** Это слово введено в обиход в 1920 г. чешским писателем К. Чапеком, назвавшим роботами механических людей (по-чешски *rob* — раб, *robot* — подневольный труд).

ется ряд уровней автоматизации: 1) автоматизация цикла обработки (например, работа на станках с числовым программным управлением — ЧПУ); 2) автоматизация загрузки и выгрузки (например, постановка и снятие деталей); 3) автоматизация контроля за оборудованием, инструментом, качеством работы (например, обработка деталей); 4) автоматическая переналадка оборудования; 5) гибкие производственные системы (ГПС). В соответствии с ГОСТ 26228—85 под ГПС следует понимать совокупность в разных сочетаниях оборудования с ЧПУ, роботизированных технологических комплексов, гибких производственных модулей, отдельных единиц технологического оборудования и систем обеспечения их функционирования в автоматическом режиме в течение заданного интервала времени, обладающая свойствами автоматизированной переналадки при производстве изделий произвольной номенклатуры в установленных пределах значений их характеристик. В общем случае ГПС должна обеспечивать комплексную автоматизацию всех звеньев производственного процесса, включая процессы обработки и управления, подготовку производства, разработку конструкторской и технологической документации и планирование. Уровень разработки в области робототехники в сталеплавильном производстве пока далек от создания ГПС. Однако работы в этом направлении ведутся, достигнуты первые результаты, особенно при разливке стали и производстве стального литья. Так, создан и действует комплекс промышленных роботов (ПР) для обслуживания установок литья под давлением. Работы и манипуляторы используют для выполнения таких операций, как заливка жидкого металла в камеру прессования, удаления отливки, переноса отливки, укладки и т. п. Созданы ПР для выполнения отдельных операций при получении литья по выплавляемым моделям.

Элементы робототехники используют для автоматизации транспортных операций. Существуют ПР для обработки поверхности отливок, выемки стержней из формовочной машины, обдувки и напыления покрытий на стержни. Практика применения ПР в сталеплавильных цехах большой производительности пока невелика. Однако работы в этом направлении также ведутся очень активно, особенно по созданию робототехники для установок непрерывной разливки (подъем, установка и смена ковшей, порезка непрерывнолитых заготовок на мерные длины, зачистка поверхности заготовок и др.). Работа по созданию ПР ведется практически во всех странах с развитой металлургией. В ЧССР роботизация в металлургии нашла применение при отборе проб жидкой стали из конвертера, замере температуры, уровня металла в конвертере, задержке шлака при выпуске плавки. Работы манипуляторы широко применяют для маркировки непрерывнолитых заготовок, начинают применять при выпуске металла из печи, при скачивании шлака. В Швеции разработана система торкретирования футеровки промежуточных ковшей. Движения опе-

ратора переносятся в память робота, объем памяти позволяет учитывать несколько программ для различных форм и размеров промежуточных ковшей. (рис. 15.1, 15.2).

В Италии разработан комплекс, названный плавильным роботом, где не только ликвидирован ручной труд, но и снижен общий расход электроэнергии. В состав комплекса входят дуговая сталеплавильная печь с эксцентричным выпуском стали в ковш, установка ковш-печь для внепечного рафинирования, вакуумной

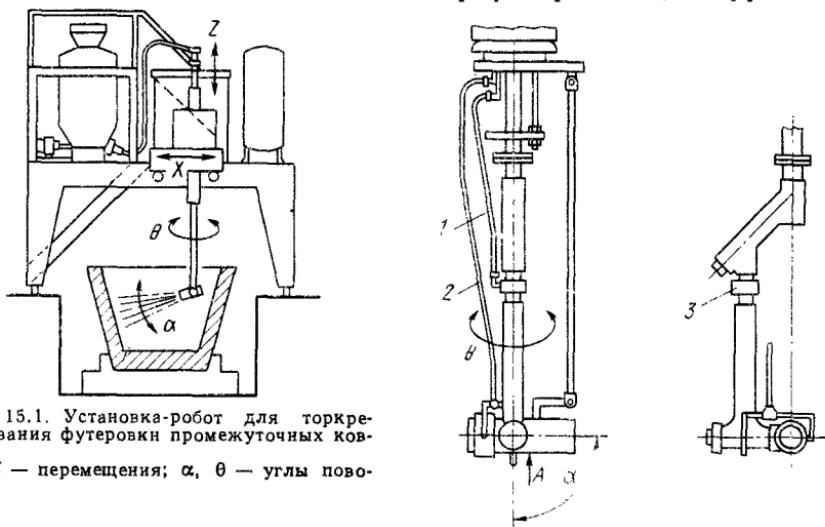


Рис. 15.1. Установка-робот для торкетирования футеровки промежуточных ковшей;
Х, Z — перемещения; α , θ — углы поворота

Рис. 15.2. Сопло торкет-пушки:
1 — подающая торкет-массу трубка; α и θ — углы поворота; 2 — шланг для подачи воды; 3 — водяной эжектор

обработки и ввода ферросплавов, устройство для электромагнитного воздействия на кристаллизующуюся заготовку, а также устройства для наклона и очистки ковша, подогрева ковша, подготовки шиберных затворов и пористых вставок для продувки аргоном. Центральная часть робота представляет собой поворотную турель из двух независимо двигающихся цилиндров, манипуляторы которых выполняют по программе все операции. Так, например, поворотная турель для разливки, оборудованная двумя независимо работающими захватами, ставит ковш под подогрев, под печь для выпуска, на стенд для скачивания шлака, переливает металл в установку ковш-печь и т. д. (рис. 15.3.)

На рис. 15.1 показана конструкция установки-робота для ремонта футеровки промежуточных ковшей УНРС, разработанная в Японии. Исполнительный механизм, управляемый компьютером, приводит в действие подвижной носок торкет-пушки (рис. 15.2), направляя струю огнеупорной массы ($83-84\% \text{MgO} + 6\% \text{SiO}_2 + \text{вода}$) на изношенный участок футеровки. Перемещение носка торкет-пушки имеет пять степеней свободы: две по горизонтали (Х и Y), по вертикали (Z), вращение вокруг

вертикальной оси (θ) и поворот подающего сопла на 90° (α). В памяти компьютера заложено ~ 1000 возможных положений сопла относительно поверхности футеровки и требуемый рельеф внутренней поверхности ковша, все это обеспечивает заправку ковша практически любой конфигурации. Промежуточный ковш после торкретирования роботом позволил разлить 18 плавок одну за другой непрерывно в течение 900 мин. Затраты труда на торкретирование роботом снизились по сравнению с механизированной заправкой на 80 %, расход огнеупорной массы снизился примерно на 20 %.

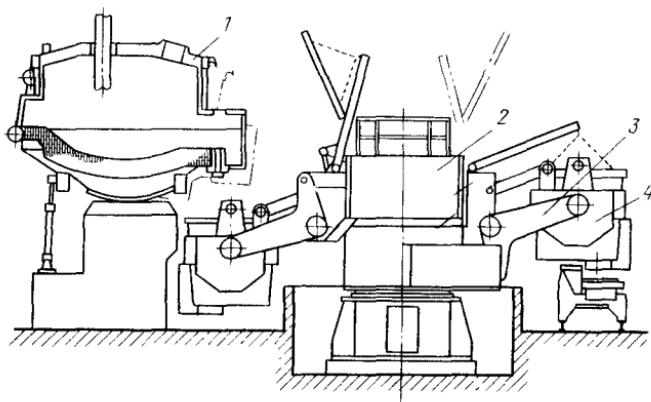


Рис. 15.3 Схема плавильного робота (Melting Robot), разработанного фирмой «Danielli» (Италия):
1 — дуговая электропечь с эксцентричным донным выпуском; 2 — поворотная турель; 3 — захват; 4 — ковш

Первые опыты создания ПР в сталеплавильных цехах показывают, что по мере совершенствования и создания технологий, обеспечивающих получение стали стандартно высокого качества, по мере создания надежно работающих установок внепечной обработки и непрерывной разливки, по мере получения высококачественных огнеупоров, позволяющих эксплуатировать агрегаты длительное время при высоких температурах, распространение промышленных роботов станет все более реальным. ПР позволяет полностью ликвидировать в сталеплавильных цехах тяжелый труд, повысить производительность труда и оборудования.

Глава 16

ОХРАНА ТРУДА. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Охрана труда включает систему технических, санитарно-гигиенических и правовых мероприятий, непосредственно направленных на обеспечение безопасных для жизни и здоровья человека условий труда. В СССР и других социалистических странах охрана здоровья трудящихся, ликвидация профессиональных заболеваний и производственного травматизма является одной из главных забот государства. В решениях XXVII съезда КПСС отмечается необходимость значительного уменьшения ручного труда, существенного снижения, а в дальнейшем — ликвидации монотонного, тяжелого физического труда, обеспечения здоровых санитарно-гигиенических условий и внедрения совершенной техники безопасности, устраниющих производственный травматизм и профессиональные заболевания.

§ 1. Правовые основы и контроль

В СССР основные положения в области охраны труда закреплены Основами законодательства о труде Союза ССР и союзных республик и КЗОТ. На каждом предприятии действуют согласованные с профсоюзовыми организациями «Правила внутреннего трудового распорядка», в которых содержатся нормы по охране труда. Действующая в стране система состоит из наличия общих, межотраслевых правил и отраслевых правил по охране труда. Общие правила определяют главные требования по охране труда к устройству и эксплуатации любого промышленного предприятия (например, «Санитарные нормы проектирования промышленных предприятий», утвержденные Госстроем СССР). Общие правила согласовываются с ВЦСПС. Отраслевые правила и нормы по охране труда утверждаются совместно (по согласованию) с ЦК профсоюзов (например, МинМет СССР и ЦК профсоюза работников металлургической промышленности). Надзор и контроль за соблюдением норм охраны труда осуществляют такой орган, как техническая и правовая инспекции труда, находящиеся в ведении профсоюзов.

Помимо профсоюзов (и параллельно с ними) надзор за охраной труда осуществляют государственные органы: Госгортехнадзор СССР (Государственный надзор за безопасным ведением работ в промышленности), Энергетический надзор, Санитарный надзор. Общий надзор за соблюдением законности в области охраны труда возложен на Прокуратуру СССР. Издаваемые различными органами документы составляют в целом действующую в СССР систему стандартов безопасности труда.

Помимо государственных стандартов (ГОСТов) действуют межотраслевые правила и нормы, утвержденные ВЦСПС, Госгортех-

надзором СССР, Министерством здравоохранения и другими центральными органами. Отраслевые стандарты безопасности труда, правила безопасности по отдельным производствам, положения и инструкции, носящие отраслевой характер, утверждаются министерствами и ведомствами. Если порядок безопасного проведения работ не определен вышестоящей организацией, нормами и правилами, соответствующую инструкцию по технике безопасности разрабатывают и вводят в действие сами предприятия. Все отступления от правил, норм и стандартов по безопасности труда согласовываются с соответствующими органами надзора, однако при этом должна быть обеспечена безопасность труда работающих.

§ 2. Техника безопасности

Техника безопасности является одним из разделов охраны труда, представляющий собой систему организационных и технических мероприятий и средств, предотвращающих воздействие на работающих опасных производственных факторов. В процессе организации безопасных условий труда осуществляются как организационные, так и технические мероприятия. В СССР ответственность за их выполнение лежит на инженерно-технических работниках, контроль осуществляется профсоюзами.

К организационным мероприятиям относятся: инструктаж и обучение поступающих на работу и работающих безопасным и безвредным приемам работы; обучение пользованием защитными средствами; разработка и внедрение регламента труда и отдыха. К техническим мероприятиям относятся: расчет, проектирование, изготовление и размещение оборудования, обеспечивающие благоприятные и безопасные условия труда; организация защиты, предохранительных устройств и ограждений; создание системы сигнализации, систем предупредительных знаков; создание индивидуальных средств защиты. К организации и выполнению организационных и технических мероприятий по технике безопасности привлекаются широкие слои инженерно-технической общественности. Эта работа опирается на подготовку, получаемую ИТР в учебных заведениях.

Дисциплина (курс) «Охрана труда» включена в учебные планы всех специальностей, по которым ведется подготовка специалистов для работы в промышленности, эта дисциплина обязательна для изучения и соответствующего контроля за усвоением знаний.

Курс «Охрана труда» для студентов металлургических специальностей включает изучение проблем охраны труда в системе производства, технических средств безопасности и производственной санитарии, организацию профилактических мероприятий, инструктажа и обучения персонала, исследования и анализа травматизма, а также такие технические вопросы, как взрыво- и электробезопасность, радиационная безопасность, безопасность эксплуатации грузоподъемных механизмов, пожарная профилактика,

защита воздушного и водного бассейнов, организация проектирования условий труда в металлургических цехах. Раздел охраны труда и техники безопасности является обязательной составной частью дипломного проекта (работы).

Такая система подготовки не только облегчает условия привлечения ИТР к решению конкретных задач в области охраны труда на производстве, но и обеспечивает возможность предъявления к специалистам соответствующих требований в будущем.

§ 3. Эргономика

Значительные усложнения технических средств современного производства, изменения трудовой деятельности человека в условиях современной научно-технической революции привели к возникновению на стыке таких наук, как гигиена и охрана труда, психология, физиология, анатомия, социальная психология и др., эргономики * — дисциплины, комплексно изучающей человека в конкретных условиях его деятельности в современном производстве. Основной объект исследования эргономики — система человек и машина (СЧМ). В условиях современной научно-технической революции неизмеримо возросла производительность труда, стоимость оборудования, управляемого одним человеком — оператором, и соответственно возросли возможные последствия возможных ошибочных или непродуманных решений. Если до Октябрьской революции в России выплавка ~4 млн. т стали обеспечивалась трудом десятков тысяч рабочих, то в настоящее время производство 5—6 млн. т стали в современном конвертерном цехе обеспечивается трудом менее тысячи человек, причем только несколько десятков из них непосредственно управляют работой агрегатов и оборудования.

Составной частью эргономики является художественное конструирование, техническая эстетика, дизайн **. Опыт показал, что на работающего человека, на его психофизиологическое состояние большое влияние оказывает внешний вид, оформление, размещение оборудования, окружающая цветовая гамма и т. п.

Успехи эргономики в такой области, как сталеплавильное производство, пока достаточно скромны; однако ряд рекомендаций специалистов в области технической эстетики уже учитываются. Так, при выборе окраски оборудования учитывают, что наиболее благоприятно действуют на нервную систему цвета средневолновых участков спектра: зеленый, голубовато-зеленый, зеленовато-желтый. Оборудование, окрашенное в темные цвета, подавляет психику человека. Нагревательные установки окрашивают теплоустойчивыми светлыми красками холодных тонов с небольшим (0,3—0,5) коэффициентом отражения. В специальной

* Érgon (греч.) — работа, поброс — закон.

** Design (англ.) — проектировать, чертить, задумать.

литературе имеется целый ряд рекомендаций по окраске помещений, приборов, оборудования, транспортных средств, по их размещению и пр. Внедрение в практику работы сталеплавильных цехов достижений эргономики является одной из актуальных задач.

Глава 17

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА В СССР

Одной из важных задач отечественной промышленности является улучшение структуры и качества конструкционных материалов, исходя из задач создания новой прогрессивной техники и реализации ресурсосберегающего направления в развитии экономики. В решениях XXVII съезда КПСС отмечена необходимость ускорения развития производства экономичных видов металлопродукции, синтетических и других прогрессивных материалов; расширения номенклатуры, улучшения технико-экономических и повышения прочностных и антикоррозионных характеристик конструкционных материалов.

Стол задача довести к 1990 г. выпуск готового проката до 116—119 млн. т без роста производства чугуна и при существенном снижении расхода кокса; улучшить структуру металлопродукции; обеспечить производство до $\geqslant 50$ млн. т листового проката, 20—21 млн. т проката из низколегированной стали и 15—16 млн. т — с упрочняющей обработкой. Намечено ускорение технического перевооружения производства, увеличение выплавки конвертерной стали в 1,3—1,4 раза, разливки стали непрерывным способом не менее чем в два раза и выпуска металлических порошков более чем в три раза, расширения работы по промышленному освоению технологий прямого получения железа и принципиально новых металлических материалов. Намечено повышение производительности труда на 13—15 %, снижение себестоимости продукции на 2—3 %.

Перед металлургами страны стоят огромные задачи. В области сталеплавильного производства намечены следующие основные направления: 1) повышение эффективности использования сталеплавильных агрегатов и выхода годного металла; 2) автоматизация процесса плавки; 3) развитие методов внепечной обработки металла.

В начале XIII пятилетки ~ 60 % всей стали будет выплавляться в конвертерах и электропечах.

Пути повышения выхода годного металла. Наиболее эффективными путями повышения выхода годного являются следующие:

1. Использование непрерывной разливки вместо обычных способов. Непрерывная разливка обеспечивает повышение на 10—15 % выхода годного вследствие уменьшения обрези головной и хвостовой частей слитка (заготовки). В недалекой перспективе непрерывным способом будет разливаться уже каждая третья тонна выплавленной стали.

2. Замена ряда марок спокойной стали полуспокойной. Такая замена обеспечивает уменьшение головной обрези и соответственно возрастает выход годного (на 8—10 %).

3. Дальнейшее увеличение разливки спокойной стали с применением теплоизоляционных вкладышей и экзотермических смесей, что обеспечивает повышение выхода годного на 3—5 %.

Автоматизация производства и технологических процессов. Во многих крупных сталеплавильных цехах создаются комплексные автоматизированные системы управления технологическими процессами и производством, обеспечивающие слежение за технологией, положением и состоянием оборудования, централизованный контроль и учет технологических параметров, выдачу информации оператору, печатание паспортов плавки, составление контактных графиков работы сталеплавильных агрегатов и установок непрерывной разливки, расчеты планового баланса времени работы агрегатов, потребности в сырье, материалах и энергии, сбор и переработку статистической информации.

Повсеместное распространение получат разработанные системы автоматического дозирования ферросплавов при введении их в ковш, автоматического взвешивания металла в ковше по ходу разливки, контроля положения продувочных фирм, непрерывного контроля по ходу плавки содержания в нем углерода, температуры металла и его окисленности. Автоматизация процесса и контроля за ходом плавки не только обеспечивает экономию материальных и трудовых ресурсов и повышение эффективности использования агрегатов, но и влияет на качество стали.

Высоконадежный уровень контроля температуры металла обеспечивает возможность непрерывной разливки стали с очень малым (<20 °С) перегревом над линией ликвидуса, что, в свою очередь, обеспечивает повышенное качество слитка, возможность организации разливки с более высокими скоростями и т. д.

На очереди и создание более совершенных конструкций УНРС, создание высокопроизводительных литейно-прокатных агрегатов.

Внепечная обработка стали. Основным направлением развития сталеплавильного производства на ближайшие годы явится широкое использование различных методов внепечной обработки металла. Внепечная обработка обеспечивает:

1. Получение металла высокой степени однородности, с низким содержанием вредных примесей.

2. Производство стали таких марок, которые трудно получить традиционными методами (например, стали с особо низким содер-

жанием углерода, с регламентированным содержанием азота и т. п.).

3. Возможность использования более дешевых и менее дефицитных ферросплавов и добавочных материалов и уменьшения их расхода (например, использования для производства низкоуглеродистой коррозионностойкой стали дешевого высокоуглеродистого феррохрома, вместо чистого никеля и его сплавов — никельсодержащего агломерата и других материалов и т. п.).

4. Повышение производительности действующих сталеплавильных агрегатов, так как ряд технологических операций при этом выносится в ковш.

5. Уменьшение объема термической обработки готового проката, снижение брака металла по химическому составу и дефектам поверхности проката, стабилизацию свойств стали от плавки к плавке и соответственно уменьшения объема обязательного контроля состава и качества металла.

Наблюдается тенденция к увеличению масштабов использования внепечной обработки стали на заводах СССР.

Сочетание методов внепечной обработки чугуна и внепечной обработки стали позволит создать новые технологии получения металла высокого качества при одновременной экономии материальных ресурсов. Широкое распространение получит безотходная технология.

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Агрикола Г. О горном деле в металлургии в двенадцати книгах. М.: Недра, 1986. — 294 с.
- Арсентьев П. П., Квятко М. П. Конвертерный процесс с донным дутьем. — М.: Металлургия, 1983. — 128 с.
- Баптизманский В. И., Меджибожский М. Я., Охотский В. Б. Конвертерные процессы производства стали. — Киев: Вища школа, 1984. — 343 с.
- Бигеев А. М. Металлургия стали. М.: Металлургия, 1988. — 480 с.
- Бигеев А. М. Непрерывные сталеплавильные процессы. — М.: Металлургия, 1986. — 136 с.
- Васковойников В. Г., Кудрин В. А., Якушев А. М. Общая металлургия, Учебник для вузов. 4-е изд. — М.: Металлургия, 1985. — 480 с.
- Григорян В. А., Белянчиков Л. Н., Стомахин А. Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. — М.: Металлургия, 1987. — 272 с.
- Еланский Г. Н., Кудрин В. А. Строение и свойства жидкого металла — технологии — качество стали. — М.: Металлургия, 1984. — 239 с.
- Ефименко С. П., Пилищенко В. Л., Смирнов А. Н. Пульсационное перемешивание металлургических расплавов. — М.: Металлургия, 1989. — 168 с.
- Ефимов В. А. Разливка и кристаллизация стали. — М.: Металлургия, 1976. — 551 с.
- Кислородные зонды в сталеплавильном производстве/Лузгин В. П. Зиниковский И. В., Покидышев В. В., Иванов А. А. М.: Металлургия, 1989 г. — 144 с.
- Клюппель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. — М.: Металлургия, 1984. — 414 с.
- Кудрин В. А., Парма В. М. Технология получения качественной стали. — М.: Металлургия, 1984. — 320 с.
- Кукса А. В. Чугунные сталеплавильные изложницы. — М.: Металлургия, 1989. 136 с.
- Лузгин В. П., Явойский В. И. Газы в стали и качество металла. — М.: Металлургия, 1983. — 232 с.
- Машины и агрегаты металлургических заводов. Т. 2. Машины и агрегаты сталеплавильных цехов. — М.: Металлургия, 1988. — 432 с.
- Меджибожский М. Я. Основы термодинамики и кинетики сталеплавильных процессов. — Киев, Донецк: Вища школа, 1986. — 280 с. Металлургия стали: Учебник для вузов. Под ред. В. И. Явойского и Ю. А. Кряковского/Явойский В. И., Кряковский Ю. В., Григорьев В. И. и др. — М.: Металлургия, 1983. — 584 с.
- Попель С. И., Сотников А. И., Бороненков В. Н. Теория металлургических процессов. — М.: Металлургия, 1986. — 463 с.
- Смирнов Н. А., Кудрин В. А. Рафинирование стали продувкой порошками. — М.: Металлургия, 1986. — 186 с.
- Явойский В. И., Явойский А. В. Научные основы современных процессов производства стали. — М.: Металлургия, 1987. — 184 с.
- Явойский В. И., Явойский А. В., Сизов А. М. Применение пульсирующего дутья при производстве стали. — М.: Металлургия, 1985. — 176 с.
- Якушев А. М. Проектирование сталеплавильных и доменных цехов. — М.: Металлургия, 1984. — 216 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Агрегат литейно-прокатный 457
— проточного для непрерывного вакуумирования стали 343
— прямого восстановления 197
— роторный 266, 457
— сталеплавильный непрерывного действия 25
Адгезия 58, 148
— работа 58
Адсорбция 56
Активированный комплекс 49, 51
— концентрация 51
Активность компонентов 42, 44
— коэффициент 45
Алюминий 162
Анизотропия свойств 338
Автоизова правило 55
Аррениуса уравнение 49, 51
Байерс—Астои-процесс 16, 29
Бачинского зависимость 88
Бессемерование русское 215
Блоки утапливаемые 404
Бой шамотный 203
Боксит 201, 202
Больцмана уравнения 52
Брикетирование 203
Вагранка 356
Вакуумирование ковшовое 371
— порционное 371, 372
— струйное 371
— циркуляционное 372, 373, 417
Вентури скруббера 522
Взаимодействие межатомное 55
— межмолекулярие 55
Виброхолодильники водоохлаждаемые 497, 498
Вискозиметр 65, 87
Вискозиметрия 87
Включения неметаллические 135
— скорость удаления 151
— шлаковые 146
— феррофильные 150
— феррофобные 150
— экзогенные 147
— эндогенные 147
Волосовины 151, 153
Вюстит 140
Вязкость 54
— динамическая 87
— кинематическая 87
Газоочистители 522
Газ инертный 380
Газообразование 77
Гарнисаж 472
Генри закон 44, 45
Герти вискозиметр 65
Гиббса—Мереигони эффект 78
Гиббса уравнение адсорбции 56
— энергия 38, 40
— изменение 45
Гидриды 135
Гистерезис вязкости 88, 89
Голдобина разливочная машина 453
Головка мартеинской печи 292
Давление диссоциации 47, 48
Движение броуновское 149
Дегазация металла 142—144
Декупрация 133
Десульфурация 120, 121, 181, 182
— в ковше синтетическим сплаком 123
— в сталеплавильном агрегате 122
— чугуна 181, 182
Дефосфорация 111
— в восстановительных условиях 117
— чугуна 184
Диффузия 54
— интенсивность 54
Дуплекс-процесс 334, 335
Дутье пульсирующее 274
Железо губчатое 13, 23, 24
— кристальное 13
— метеоритное 10
— сварочное 12
Желоб сталевыпусканой 419, 420
— двухручьевой универсальный 420
— съемный 420
Заворот корочки 486
Заготовка непрерыволитая 488
— шихтовая 126, 334
Закон действующих масс 49
— квадратного корня 135
Закупоривание механическое 478
— химическое 479
Запыленность 131
Зародыш критический 53, 461
— размер 53
— радиус 461
— новой фазы 52, 53
— условия образования 52
Зарождение кристаллов гетерогенное 462
— гомогенное 462
Затвор врачающийся 443
— скользящий 425
Затравка 434
Зона беспорядочно ориентированных кристаллов 469, 470
— вторичных пузырей 477
— замедленного роста кристаллов 469
— осевая 477
— плотного наружного слоя 475
— чистого металла 477
— усадочной раковины 470
Избирательное вымораживание 15, 16

- Известняк 200, 201
 Известь 201
 Изделия магнезитохромитовые 209
 — периклазошпинелидные 208
 Изложницы 428
 — глуходонные 430
 — поперечное сечение 430
 — сквозные 430
 Интерметаллиды 145
 Калдо-процесс 261
 Карбиды 145
 Карбонизаторы 205
 Карбюризаторы 205
 Кинетическая энергия факела 305
 Кипение металла 98
 — пенистое 78
 — подовое 318
 Кислород технический 204
 — техногический 204
 Кластеры 85
 KMS-процесс 270, 271
 Коагуляция 149
 Коалесценция 149
 Ковш промежуточный 428, 439
 — сталеразливочный 420
 Когезия 55
 Комплекс литейно-прокатный 457
 Конвертер бессемеровский 212
 — кислородный 221, 222
 — футеровка 222, 223
 Константа скорости реакции 49
 KORF-процесс 327
 Котел-утилизатор 522, 530
 Коэффициент активности 45
 — динамической вязкости 87
 — диффузии 54
 — использования топлива 310
 — массопереноса 102
 — распределения серы 122
 — форсирования 305
 Красноломкость стали 119, 153
 Кремний 161, 162
 Кристаллизаторы 443—446
 Кристаллизация стали 460
 — дендритная 463
 Критерий направленности затвердевания 473
 Крица 12, 13, 15, 16
 Ликвация 464
 — дендритная 465
 — коэффициент 466
 — пятнистая 151
 — степени 466
 Литье стальное 419
 Лом 193—195
 — легированный 195
 — разделка 194
 Магнетит 140
 Марганец 160, 161
 Материалы кальцийсодержащие 394, 395
 — магнийсодержащие 394, 395
 — оgneупорные 206
 — порошкообразные 393—406
 Манипуляторы автоматические 545
 Меренгони эффект 78, 79
 Металлоприемник 450
 Металлургия вторичная 21
 — инжекционная 397
 — ковшовая 21
 Металлы аморфные 461
 — лирофорные 522
 Метод «выстреливания» 401, 402
 — задержки шлака в специальной емкости 409
 — перелива металла из ковша в ковш 408, 409
 — смешения 389
 — стохастической аппроксимации 544, 545
 — торкретирования 224
 Мидрекс-процесс 24, 196
 Миксеры 188, 189
 — активные 189
 — неактивные 189
 — передвижные 192
 — стойкость футеровки 191
 Модель жидкости дырочная 84, 85
 — твердых сфер 83
 Модификаторы 463, 497
 Модификация 463
 Надставка прибыльная 471, 472
 Наследственность радиационная 91
 Натяжение межфазное 55
 — поверхностное 55, 57
 Науглероживание 394
 Нернста уравнение 140
 Нитриды 135, 145
 Обезуглероживание 241, 376
 — аргоно-кислородное 385
 — вакуум-кислородное 377
 Область обратной ликвации 489
 Обработка вакуум-кислородная 379
 — термовременная 91
 — электровакуумная 375
 Оgneупорность 206
 Окатыши металлизированные 24, 195—197
 Оксиды 135, 145
 Оксисульфиды 119, 145
 OLP-процесс 259—261
 Охлаждение струйное 446
 Параметр взаимодействия 46, 47
 — процесса 37, 38
 — состояния 37
 Парный потенциал взаимодействия 83

- Перекидка клапаинов 285
 Перемешивание пульсирующее 374, 377
 — электромагнитное 493
 Переплав вакуумный дуговой 20
 — индукционный 20
 — плазменный 20
 — электронно-лучевой 20
 — электрошлаковый 20
 Период кипения 322
 Печь двухкаменная сталеплавильная 358—360
 — марганцевская 286—302
 — качающаяся 315
 — пудлинговая 14, 15
 — регенеративная 16
 — рафинировочная 357
 — шахтная 23
 — электродуговая 19, 20
 Печь-копильник 357
 Плавка марганцевская 302, 303, 314
 — основные реакции 315—320
 — периоды 303
 Поверхностно-активные вещества 56
 Подина марганцевской печи 288
 Помпель-процесс 258
 Пористость осевая 151
 — усадочная 471
 Порядок реакции 49
 Пробка пневматическая 409
 Продувка комбинированная 255
 — порошкообразными материалами 393
 — пульсирующая 232, 274
 Продукт металлизированный 23, 196, 198
 — прямого восстановления 23, 195
 — получения 23, 195
 Прокатка беслитковая 453
 — прямая 455
 Процесс бессермеровский 19
 — карбюраторный 321
 — кислородно-конвертерный 219
 — с верхней продувкой 220
 — с донной продувкой 246
 — с комбинированной продувкой 253
 — кричный 13, 14
 — конвертерный 19
 — марганцевский 286
 — металлизации 23
 — на жидкой шихтовой заготовке 334
 — непрерывный сталеплавильный 25
 — переплавный 20, 21
 — прямого восстановления 12, 23
 — пудлинговый 15
 — растворения газов в металле 134
 — роторный 265
 — сименс-марганцевский 19
 — тигельный 18
 — томасовский 19
- Прямое получение железа 12, 25
 Пудлингование 15
 Пузыри подкорковые 151, 152
 Пылеобразование 131
 Пылеуловители инерционные 521
 — на основе электростатического осаждения 521
 — ударного действия 521
 Пылеунос 131
 Разливка бесстопорная 459
 — непрерывная 432
 — роторная 447
 — сифоном 420, 481
 — сверху 420, 481
 — супензионная 463
 — центробежная 447
- Раскипление 156
 — вакуум-углеродное 169
 — глубинное 157
 — диффузионное 169
 — окончательное 167
 — осаждающее 157
 — предварительное 167
 — углеродное 366
 — электрохимическое 170
 Раскипители комплексные 164, 165
 Растворимость азота 137
 — водорода 136
 — газов 134
 — кислорода 139, 141
 Растворитель 42
 Растворы 41—43
 — идеальные 43, 45
 — разбавленные 44, 45
 — реальные 43, 45
 — регулярные 45
 Рауля закон 43, 44
 Рафинирование аргоно-кислородное 385
 — внепечное 21
 — струйное 344
 Реактор проточный для рафинирования жидкого чугуна 347
 Реофосфорация 116, 117
 Рыбчинского—Адомара формула 150
 Рыхлость усадочная 471
 Самораскипление ванны 318
 Свободный объем жидкости 88
 Сегрегация 465
 Сиботаксисы 85
 Сиверса закон 135
 Система гетерогенная 36, 37
 — гомогенная 36
 — однородная 37
 — очистки с дожиганием 522, 523
 — без дожигания 523
 Скорость процесса 49
 Скреп-процесс 307, 320, 321
 Славянова способ 472

- Слиток непрерывный 489
 Смачивание 59, 60
 Смеси шлакообразующие 473
 Сплав, определение 30
 Способ вакуумирования с обработкой в столбе шлака 392
 — кричный 13, 14
 — обработки металла синтетическими шлаками 388—391
 — прямого получения железа 12
 — раскисление совмещенный 389, 390
 — сыродутный 12
 — тигельный 18
 — электромагнитного торможения 496
 Стаканы конфузорные 426
 — погружные 441
 Стальевоз самоходный 509
 Стальелавильные агрегаты непрерывного действия 310, 341
 Сталь 8:
 булатная 18, 25
 дамасская 18
 кипящая 156, 474
 классификация 27—29
 легированная 170
 полуспокойная 156, 479
 раскисленная 156
 спокойная 156, 468
 стандартизация 29—34
 Степень десульфурации 181
 — металлизации 23
 — растекания 60
 Стокса закон 149
 — формула 150
 Сульфиды 119, 120, 145
 Сырье металлизованное 195
 Таидем-печь 359
 Таидем-процесс 359
 Текучесть 67
 Теория шлаков ионная 67
 — молекулярная 67
 Тепловой эффект 37, 38
 Торкретирование факельное 293
 Торкрет-пушка 293
 Торкрет-форма 293
 Угол смачивания краевой 59, 60
 Усадка линейная 467
 — объемная 467
 Установка для ввода алюминиевых блоков 405
 — десульфурация чугуна 182
 — непрерывной разливки стали 432, 433
 — вертикальная 435, 436
 — горизонтальная 448, 449
 — криволинейная 44
 — многоручьевая 439
 — наклонная 448
 — одноручьевые 437
 — радиальные 436
 — иепрерывного рафинирования чугуна 343
 — печь-ковш 416
 — поточного вакуумирования 375
 — прямого восстановления железа 25
 Установка-робот для торкретирования 547
 Устройства для выведения аргона в металл 382
 — измерения температуры ванны 278, 279
 — отбора проб 278, 279
 — отсечки шлака 244
 — подачи в жидкую сталь алюминиевой проволоки 404
 — перекидные 287
 — разливочные промежуточные 428
 Фаза 37
 Фарадея число 141
 Ф—ИЧМ-процесс 271
 Ферросплавы 158, 174, 199, 200
 Флокены 151, 152
 Флуктуации 53
 Флюсы 61
 Формула квадратного корня 464
 Фосфиды 145
 Френкеля формула 88
 Фурма 228
 — донная 247, 254
 — четырехсплавовая 233, 234
 Фурье закон 320
 Хладнолемкость 111, 154
 Химическое сродство 47
 Холодильники искусственные 497
 Чугун:
 внедоменная обработка 178, 187, 188
 десульфурация 178
 дефосфорация 184
 зеркальный 161
 литейный 177
 обескремнивание 185, 186
 обычный 8
 определение 8
 передельный 177
 природно-легированный 171, 356
 сталистый 8
 Шлак 61—82:
 активность компонентов 72
 вязкость 63, 64, 80, 81
 жидкотекучесть 64, 65
 источники 61, 62
 кислотность 71
 кислый 69
 изводка 114
 окисленность 71
 основность 69
 основный 69
 первичный сбегающий 324

- роль 62
 свойства 62, 63, 80
 синтетический 114, 170, 388
 скачивание 124
 степень подвижности 63
 строение 65, 66
 электрическая проводимость 81
 Шлакообразование 74, 75, 114—116, 239
 Шпат плавиковый 203
 Шрединг-установки 195
 Эквивалентная степень metallизации 198
 Экология 517
- Электрод сравнения 140
 Электролит твердый оксидный 170
 Элементы-десульфураторы 121, 122
 Элементы легирующие 171
 Элементы-раскислители 157
 — — раскислительная способность 159
 Эмульсия газа в жидкости 76
 Энергия активации 49—51
 — — вязкого течения 87
 — — кажущаяся 51
 — — внутренняя 38
 — — поверхностная 54, 55
 — — свободная 38
 Энталпия 37, 38
 Энтропия 38, 39

У Ч Е Б Н И К

Виктор Александрович Кудрин

МЕТАЛЛУРГИЯ СТАЛИ

Редактор издательства Е. К. Полторацкая
 Художественный редактор А. А. Якубенко
 Технический редактор Г. Б. Жарова
 Корректоры: Г. Ф. Лобанова, И. М. Мартынова

ИЕ № 35

Сдано в набор 15.04.89. Подписано в печать 31.07.89. Т-14118. Формат бумаги 60×90^{1/16}.
 Бумага книжно-журнальная. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 119.0.
 Усл. кр.-отт. 35.0. Уч.-изд. л. 40,89. Тираж 7450 экз. Заказ 746. Цена 1 р. 70 к.
 Изд. № 1651
 Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Металлургия»
 119857, ГСП, Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., д. 14

Типография № 6 ордена Трудового Красного Знамени издательства «Машиностроение»
 при Государственном комитете СССР по печати.
 193144, г. Ленинград, ул. Монсейко, 10.