

А.Г. ЗУВАРЕВ

ТЕОРИЯ
И ТЕХНОЛОГИЯ
ПРОИЗВОДСТВА
СТАЛИ
ДЛЯ
МНЛЗ

ТЕОРИЯ
И ТЕХНОЛОГИЯ
ПРОИЗВОДСТВА
СТАЛИ
ДЛЯ МНЛЗ



«МЕТАЛЛУРГИЯ»

6269468
3-2-1
А.Г. ЗУВАРЕВ

ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ ДЛЯ МНЛЗ

24469

КОНТРОЛЬНЫЙ
ЭКЗЕМПЛЯР

9333 КОНТРОЛЬНЫЙ

Научно-техническая
библиотека БМЗ

ЦНТБ
ТИМЕЛСГО
МНЛЗ
БМЗ



МОСКВА
“МЕТАЛЛУРГИЯ”
1986

271169

УДК 669.06.013.5

Рецензент: докт. техн. наук В.Н. Капин

УДК 669.06.013.5

ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ ДЛЯ МНПЗ. Зубарев А.Г.
И., "Металлургия", 1986. 232 с.

Изложены физико-химические основы производства углеродистых и легированных сталей, предназначенных для разливки на машинах непрерывного литья заготовок (МНПЗ). Показана взаимосвязь состава и содержания вредных примесей, газов, включений с качественными характеристиками металла, разлитого на МНПЗ. Рассмотрены теоретические и технологические особенности выплавки стали в большегрузных дуговых электропечах и кислородных конвертерах. Изложены новые процессы внепечной обработки.

Предназначена для научных, инженерно-технических работников, работников проектно-конструкторских организаций. Ил.59. Табл.62. Библиогр. список: 89 назв..

Алексей Григорьевич Зубарев

ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ ДЛЯ МНПЗ

Редактор издательства Э.М. Щербинина

Художественный редактор А.А. Якубенко

Технические редакторы Е.К. Астафьева, О.Б. Маркова

Корректор В.С. Колганова

Обложка художника В.Б. Гордона

ИБ № 2540

Подписано в печать 14.11.85. Т-22418 Формат бумаги 60x90 1/16
Бумага офсетная № 2 Печать офсетная
Усл.печ.л. 14,5 Усл.кр.-отт. 14,75 Уч.-изд.л. 15,80

Тираж 1020 экз. Заказ 204 Цена 2р.40к. Изд. № 0862

Ордена Трудового Красного Знамени

издательство "Металлургия", 119857, ГСП, Москва Г-34,

2-ой Октябрьский, д.14

Московская типография № 9 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР по делам
издательств, полиграфии и книжной торговли
109033, г. Москва, Волочаевская ул., д.40

2602000000-019 93-85
3 040(01)-86

© Издательство "Металлургия", 1986

Предисловие

В Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1981-1985 годы и на период до 1990 года отмечено, что основной задачей является коренное улучшение качества и увеличение выпуска эффективных видов металлоизделий.

В сталеплавильном производстве за последние десятилетия получили широкое развитие конвертерный и электросталеплавильный способы производства стали в сочетании с разливкой на машинах непрерывного литья заготовок (МНПЗ).

Новый высокоеффективный способ производства стали по технологической схеме сталеплавильный агрегат - машина непрерывного литья заготовок за последние 15-20 лет получил широкое распространение как в СССР, так и за рубежом. Это можно объяснить преимуществами нового прогрессивного процесса (увеличение выхода годного, снижение себестоимости металла, повышение производительности и механизации труда и др.).

В СССР на одном из заводов в цехе, оборудованном большегрузными дуговыми печами и МНПЗ, первые в мировой практике освоено производство всей стали по новой технологической схеме. В дальнейшем на этом заводе построены и успешно эксплуатируются конвертерные цехи с разливкой всего металла на МНПЗ. Положительный опыт работы этого завода по схеме сталеплавильный агрегат - МНПЗ был использован на других заводах, где построены и работают крупные сталеплавильные комплексы с разливкой металла только на МНПЗ.

Широкому внедрению в черную металлургию нового процесса непрерывной разливки стали предшествовали теоретические и экспериментальные исследования физико-химических и теплофизических характеристик этого процесса. Начало разработок основных закономерностей современного процесса непрерывной разливки стали можно отнести к середине 50-х годов, а широкое развитие эти работы получили в 60-х и 70-х годах.

Выполненными исследованиями установлено, что наряду с известными преимуществами нового процесса непрерывной разливки, определявшими широкое внедрение его в производство, этот процесс имеет свои технологические особенности, которые затрудняют получение требуемого качества непрерывнолитых заготовок.

Для снижения, а в ряде случаев устранения отрицательного влияния особенностей нового процесса на качество литьих заготовок проводили комплексные исследования по изучению этих особенностей и разработке оптимальных технологических параметров выплавки и непрерывной разливки сталей.

В результате таких исследований установлено, что одним из важных условий повышения эффективности нового процесса является

разработка технологических основ производства стали с пониженным содержанием вредных примесей, газов и неметаллических включений, обеспечивающих снижение отрицательных последствий особенностей непрерывной разливки.

Технологические особенности выплавки стали оказывают решающее влияние на содержание в металле вредных примесей, газов и неметаллических включений. Содержание фосфора в металле зависит в основном от технологических особенностей процессов расплавления и окисления металла. Десульфурация металла – более трудоемкий процесс; при этом наряду с печными способами применяют внепечные, обеспечивающие оптимальное содержание серы в готовом металле. Одним из основных источников образования эндогенных оксидных включений является содержание кислорода в жидким металле после окислительного периода в процессе раскисления и выпуска его в ковш. Большое значение в этих процессах играют внепечные источники поступления в металл включений и газов.

Следовательно, для выполнения важнейшего требования – получения жидкого металла для разливки на МНЛЗ – необходимы такие технологические особенности выплавки, внепечной обработки и разливки, которые обеспечивали бы минимальное содержание в этом металле фосфора, серы, кислорода, водорода и азота. Наряду с этим необходимо иметь достаточно высокую производительность и высокую экономическую эффективность агрегатов и процессов. Совокупность всего этого определяет комплекс требований, которые необходимо решать при разработке технологических основ производства стали для разливки на МНЛЗ.

В предоставленной работе сделана попытка обобщить результаты исследований, выполненных автором и другими исследователями относительно разработки теоретических и технологических основ выплавки и внепечной обработки углеродистых и легированных сталей, предназначенных для разливки на машинах непрерывного литья заготовок, с целью обоснования необходимости разработки технологии получения стали для разливки на МНЛЗ, обеспечивающей высокую эффективность нового процесса. В первом разделе изложены основные особенности процесса непрерывной разливки. Приведены качественные и количественные характеристики вторичного окисления при непрерывной разливке, источники загрязнения металла экзогенными включениями, механические и термические нагрузки на корочку формируемого слитка в кристаллизаторе. Изложены исследования о влиянии состава и содержания неметаллических включений на механические свойства металла при высоких температурах.

В других разделах приведен ряд закономерностей сталеплавильных процессов в больших дуговых печах: термодинамика и кинетика процессов обезуглероживания и окисления металла газообраз-

4

ным кислородом, теплофизические процессы в жидкой ванне при подаче газообразного кислорода, режимы весьма полного протекания реакций окисления примесей. Описана роль шлака в кинетике окисления углерода до низких концентраций, железа и других примесей. Приведены факторы, влияющие на состав и содержание неметаллических включений в металле, в том числе влияние продолжительности электромагнитного перемешивания жидкого металла (ЭМП). Извлено мало изученное явление – зарастание каналов стаканов сталеплавильных и промежуточных ковшей при непрерывной разливке, взаимосвязь этого явления с составом и содержанием неметаллических включений в металле. Описан механизм и кинетика процесса десульфурации в крупных дуговых печах во все периоды плавки, влияние технологии легирования на качество металла. Представлены материалы по внепечной обработке раскисленного и нераскисленного металла перед непрерывной разливкой, описаны физико-химические характеристики синтетических рафинировочных шлаков мало изученного состава типа высокоглиноземистых с повышенным содержанием примесей зиркония и молибдена. Приведены основные зависимости рафинирования углеродистого расплава в ковше такими шлаками совместно с жидкими лигатурами, приготовленными монопроцессом в дуговой сталеплавильной печи. Кратко изложены другие способы внепечной обработки металла перед непрерывной разливкой, обеспечивающие снижение содержания в нем газов и включений. В заключительном разделе приведены данные экономической эффективности нового процесса непрерывной разливки, полученной при производстве стали по новой технологической схеме сталеплавильный агрегат – МНЛЗ с учетом разработанных и внедренных в производство основ получения стали для разливки ее на машинах непрерывного литья заготовок.

Раздел первый. Физико-химические и теплофизические процессы в металле при разливке его на МНЛЗ

Глава I. ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НЕПРЕРЫВНОЙ РАЗЛИВКИ И ВЛИЯНИЕ ИХ НА КАЧЕСТВО МЕТАЛЛА

При разливке металла на первых промышленных МНЛЗ в основном использовали опыт и технологию разливки в изложнице. В этот период при разливке на МНЛЗ происходили значительные потери металла в виде аварийного скрата, отходов металла по различным дефектам поверхности и макроструктуры непрерывнолитых заготовок. Выполненные на этом этапе разработки показали, что условия формирования слитка в изложнице и кристаллизаторе существенно различаются. Разнообразные приемы подачи жидкого металла в изложницу и кристаллизатор, физико-химические и теплофизические процессы, протекающие при этом, определяют комплекс особенностей разливки металла на МНЛЗ, которые затрудняют получение заготовок требуемого качества.

К таким особенностям следует отнести: значительное вторичное окисление металла; дополнительное загрязнение металла шлаковыми и неметаллическими включениями; непрерывное перемещение формирующейся непрерывнолитой заготовки при разливке металла; интенсивный и неравномерный отвод тепла в процессе кристаллизации жидкого металла.

Перечисленные особенности в значительной степени осложняют условия разливки и кристаллизации металла, вызывают дополнительные механические и термические напряжения в корочке формируемого слитка. При определенных условиях это приводит к образованию дефектов на поверхности непрерывнолитой заготовки (заворотов корки, шлаковых включений, трещин, ужимов и др.).

Кроме этого, при определенных условиях наблюдается значительное развитие дефектов макроструктуры заготовок, отлитых на МНЛЗ.

Данные исследований [2,3] указывают на взаимозависимость развития дефектов поверхности и макроструктуры непрерывного слитка с качественными характеристиками металла (содержание вредных примесей, газов, неметаллических включений).

В настоящее время на отечественных заводах, где разливают сталь на МНЛЗ, введены в технологические инструкции ограничения по содержанию нежелательных примесей в жидким металле. В основном это касается содержания в металле серы и фосфора. В соответствии с новыми техническими условиями содержание серы и фосфора в металле, разливаемом на МНЛЗ, определено ниже пределов, предусмотренных действующими ГОСТами, на 20–50 %.

Вторичное окисление металла, неметаллические и шлаковые включения в нем при разливке на МНЛЗ

Оксидные неметаллические включения образуются в жидком металле в результате взаимодействия растворенного кислорода и элементов, присутствующих в этом металле и имеющих более высокое сродство к кислороду, чем железо.

Известен ряд других источников загрязнения жидкого металла неметаллическими включениями в различные технологические периоды выплавки и разливки стали. По условиям образования и поступления в металл включения можно разделить на следующие группы: 1) неметаллические включения, вносимые в металлы исходными продуктами плавки, металлом, чугуном, ферросплавами; 2) оксидные неметаллические включения, образующиеся в печи или ковше в период раскисления стали и не успевшие вс歃ь из металла. Эти включения называются первичными продуктами раскисления; 3) включения, образующиеся в металле в результате соприкосновения струи и верхала металла с кислородом атмосферы при выпуске и разливке. Эти включения называются продуктами вторичного окисления стали; 4) неметаллические включения, образующиеся преимущественно за счет окисления в первую очередь элементов – раскислителей и легирующих кислородом, выделяющимися из раствора при снижении температуры раскисленного металла до температуры солидуса; 5) экзогенные неметаллические включения, образующиеся в результате попадания в металл частиц огнеупорных материалов и шлака. Как правило, такие включения в значительной степени успевают вс歃ь из металла, однако при определенных условиях эти включения могут оставаться в металле.

В практике сталеплавильного производства применяют различные способы снижения содержания кислорода и неметаллических включений в металле. Это печные и вспеченные способы рефинирования металла (раскисление, обработка шлаками, вакуумирование, продувка инертными газами).

Однако кислород, поступающий в металл в процессе разливки, образует с элементами – раскислителями и легирующими при охлаждении и кристаллизации неметаллические включения, которые практически уже нельзя удалить из металла. Эти включения весьма отрицательно влияют на качество металла, так как располагаются по границам кристаллов или между осями второго и третьего порядка одного и того же кристалла. Из-за трудности гомогенного зарождения новой фазы, а также вследствие повышения химического потенциала в процессе охлаждения металла образование этих оксидных неметаллических включений при разливке металла протекает главным образом в двухфазной области в период кристаллизации стального слитка. При

в этом образуются оксидные неметаллические включения: вторичные, третичные (кристаллизационные) и четвертичные (послекристаллизационные) [4,5].

По данным работы [6] при наполнении изложницы или кристаллизатора свободно падающей струей и без защиты зеркала металла поглощение кислорода металлом составляет 0,007-0,016 % для углеродистых сталей и может доходить до 0,02 % для легированных. При разливке металла без специальных мер защиты струи от окисления кислородом атмосферы активности кислорода в металле [6], находящемся в изложнице, возрастает в два раза - с 0,001 в ковше до 0,002 в изложнице [4,5]. По другим данным количество кислорода, поглощаемого струей металла, может достигать при определенных условиях 0,05-0,1 %. В производственных условиях проведены исследования по изучению поведения кислорода и неметаллических включений в металле в процессе разливки на МНЛЗ сталей Ст3сп и 17ГС. Содержание кислорода в пробах металла, отобранных в процессе разливки из кристаллизатора, увеличивается для стали Ст3сп с 0,012 до 0,018 %, а для стали 17ГС - с 0,008 до 0,015 % [7].

При исследовании влияния вторичного окисления металла, легированного марганцем, кремнием и цирконием, во время разливки на его качество установлено, что объемный процент неметаллических включений в металле слитка, отлитого в атмосфере аргона, составил 0,098 %, в то время как в слитке, отлитом без защиты металла аргоном, он равен 0,181 % [8].

Таким образом, немаловажное значение имеет, наряду со снижением содержания кислорода в металле до разливки, защита его от вторичного окисления, сведение до минимума количества кислорода, поступающего в металл в период разливки. Особенно это необходимо для легированного металла, в котором содержится значительное количество легкоокисляющихся элементов. Так, сталь, легированная кремнием (55С2) и разлитая в изложнице с защитой струи аргоном, имеет ударную вязкость - увеличенную на 25-30 %, а углеродистая - на 7-10 % по сравнению с такой же сталью, разлитой без защиты струи [5]. Защита металла от вторичного окисления при разливке в слитки стали 08Г2СЦ позволила снизить почти в два раза неметаллические включения, что обеспечило снижение критической температуры хрупкости примерно на 10°С [6]. Сталь 17ГС, разлитая с надежной защитой от вторичного окисления струи из промежуточного ковша в кристаллизатор, имела ударную вязкость на 20-25% выше, чем эта же сталь, разлитая при контакте воздуха со струей [7].

Проведено исследование эффективности защиты струи аргоном при разливке стали 18ХГТ, из которой изготавливают колыша подшипников [8]. Основным видом брака этой стали оказалось расслоение на торцевой стороне колыша подшипника в результате скопления неметалли-

ческих включений. Установлено, что количество бракованных колец по расслоениям, изготовленных из металла, разлитого с защитой аргоном, снижается в три раза. Защита аргоном этого металла существенно повышала величину работы развития трещины, что подтверждено данными испытаний на статический изгиб.

В процессе непрерывной разливки жидкий металл непосредственно контактирует с окружающей атмосферой при поступлении из сталеразливочного ковша в промежуточный (струя), в промежуточном ковше (поверхность), при поступлении в кристаллизатор (струя) и в самом кристаллизаторе (поверхность).

В настоящее время на большинстве промышленных МНЛЗ при разливке металла применяют различные способы защиты струи из промежуточного ковша и поверхности металла в кристаллизаторе от вторичного окисления. Вопросы защиты струи из сталеразливочного ковша и поверхности металла в промежуточном ковше решаются недостаточно.

В работе [10] приведены данные о защите струи металла от окисления на участке между сталеразливочным и промежуточным ковшами с использованием удлиненных погруженных разливочных отаканов. В результате защиты струи металла на этом участке разливки на МНЛЗ содержание газов остается без изменения в сталеразливочном и в промежуточном ковшах. В то же время при открытой разливочной струе на этом участке содержание азота и кислорода в металле возрастает примерно на 0,0020-0,0025 %. Следовательно, при разливке на МНЛЗ, особенно легированных сталей, необходимо принимать меры по защите струи металла также на участке между сталеразливочным и промежуточным ковшами. Следует отметить, что до настоящего времени этот вопрос окончательно не решен, так как пока нет удовлетворительных решений, обеспечивающих безопасные условия труда, технологичность и надежность способов защиты струи металла из сталеразливочного ковша.

При прочих равных условиях количество поступающего в жидкий металлы из атмосферы кислорода пропорционально произведению поверхности металла на время ее контакта с атмосферой.

Общее количество кислорода, поступающего в металл за счет контакта струи или зеркала металла с окружающей атмосферой, может быть определено уравнением [6]

$$C_0 = \beta_{\text{киф}} (C_{\text{ат}} - C_{\text{от}}) S t, \quad (I)$$

где $\beta_{\text{киф}}$ - коэффициент массопереноса; $C_{\text{ат}}$ и $C_{\text{от}}$ - концентрация кислорода в атмосфере и на поверхности стали; S - поверхность металла; t - время контакта металла с окружающей атмосферой.

Приближенный расчет поверхности струи, контактирующей с атмосферой, можно получить, если представить струю как правильный цилиндр. В этом случае удельная поверхность (s_0) струи металла зависит от диаметра струи и изменяется по закону гиперболы [11]:

$$s_0 = s/\pi = \frac{4\pi d^2}{\pi d^2 1\rho} = 0,57/d, \quad (2)$$

где $s = \rho g t$; $\rho = \pi d^2 l \rho / 4$ — масса жидкого металла, т.

Выполненные исследования показывают, что струя металла имеет нецилиндрическую форму (рис. I). Видно, что струя из шамотного стакана более широкая и от поверхности ее отрываются капли металла. Наблюдается характерное нарушение сплошности струи, поверхность ее шероховатая, с большим количеством надрывов. Такая струя имеет относительно большую поверхность соприкосновения с кислородом воздуха, что приводит к активному поглощению его металлом. Струя металла из циркониевого стакана более плотная, компактная, но с ясно выраженной волнистой поверхностью. Такая поверхность струи кроме поглощения также эжектирует воздух внутрь жидкого металла, что увеличивает вторичное окисление его.

Аналогичные выводы приводятся и другими исследователями.

В.А. Ефимов [12], исследуя гидродинамические процессы при истечении струи металла из ковша, показывает, что еще в канале стакана в результате возникновения сил сцепления жидкости с твердой поверхностью образуется пограничный слой жидкости с меньшей склонностью к поглощению кислорода.



Рис. I. Струя металла, вытекающая из промежуточного ковша через графито-шамотовый (а) и циркониевый (б) стаканы

ростью движения, что вызывает вращение частичек жидкости в этом пограничном слое. При этом образуются вихри и струя на выходе из стакана имеет первичные возмущения на поверхности; движение поверхностных слоев металла происходит, в основном, в турбулентном режиме.

По другим данным струя металла, истекающего из канала стакана, вследствие сопротивления воздуха, действия сил тяжести и внутренних сил, вызываемых вихревым и волновым характером движущейся жидкости, может деформироваться и даже распадаться.

Наблюдение за состоянием струи в свободном падении подтверждает образование на ней трех участков: сплошного участка устойчивого состояния на выходе из стакана, выбирирующего участка и участка, в котором струя распадается на отдельные составляющие. Однако на участке сплошного устойчивого состояния струя в действительности волнообразна с завихрениями, способствующими захвату внешней среды [12].

На турбулентность струи металла, ее форму в свободном падении и соответственно площадь соприкосновения с атмосферой, на степень поглощения кислорода металлом и, наконец, на величину вторичного окисления металла в струе оказывают влияние многие факторы (форма канала стакана, шероховатость его поверхности, торможение струи, высота столба металла, вязкость и химический состав его и др.).

По данным работы [6] в струе жидкого металла под действием сил поверхностного натяжения нарушается равновесие свободной поверхности и образуются начальные возмущения поверхности струи. Начальные возмущения поверхности увеличиваются за счет относительного движения жидкого металла и газов, струя имеет осесимметричный или близкий к нему распал, поверхность ее, соприкасающаяся с окружающей атмосферой, увеличена и профиль струи напоминает собой синусоиду. С учетом принятых особенностей для расчета поверхности струи предлагается весьма сложное уравнение:

$$s = \int_0^H 2\pi (R_0 + e^{zH/W_{cp}}) \sin \frac{H}{\lambda} 2\pi \sqrt{1 + \frac{d}{dh} (R_0 + e^{zH/W_{cp}}) \sin \frac{H}{\lambda} 2\pi h}, \quad (3)$$

где H — высота падения (длина) струи; R_0 — средний радиус невозмущенной струи и радиус канала стакана ($d/2$); e — высота волны возмущения над невозмущенной цилиндрической поверхностью; W_{cp} — средняя скорость падения струи; λ — длина волны образующей профиля струи; z — инкремент колебаний в струе.

Величину z примерно можно определить по формуле

$$z^2 = \frac{\sigma}{\rho R_0} \cdot \frac{KR_0 \Phi_{1,0}(KR_0)}{\Phi_0(KR_0)} [1 - (KR_0)^2], \quad (4)$$

где σ - поверхностное натяжение жидкости; ρ - плотность металла; k - волновое число ($2\pi/\lambda$); $\Phi_{1,0}$ - Бесселева функция первого и нулевого порядка от минимума аргумента.

По тем же данным скорость участка струи жидкой стали можно определить по уравнению

$$V = \beta \sqrt{2g(H - \phi^2 H_0)}, \quad (5)$$

где β - коэффициент торможения струи о воздух; ϕ - коэффициент скорости; H_0 - гидродинамический напор в ковше; H - высота падения струи.

Торможение струи стопором увеличивает ее поверхность в 1,5-2 раза, что увеличивает вторичное окисление металла при разливке на МНЛЗ, где торможение струи металла из промежуточного ковша является зачастую необходимым условием соблюдения постоянной скорости разливки.

При рассмотрении кинетики процесса вторичного окисления металла во время разливки его в изложницу или кристаллизатор следуя иметь в виду, что определяющим звеном этого процесса является не химическая реакция окисления примесей, а доставка реагентов в зону реакции. Особенность разливки металла на МНЛЗ с учетом наличия промежуточного ковша, высокая турбулентность металла в струе, промежуточном ковше и кристаллизаторе определяют значительные возможности контакта жидкого металла с кислородом атмосферы.

В соответствии с существующими представлениями о процессах конвективного массо- и теплопереноса, используя данные работы [6], можно определить количество кислорода, поступающего в металл во время разливки для струи:

$$G_{O_{стру}} = \frac{0,036 R e^{0.6} S}{1} \quad (6)$$

и для поверхности металла в промежуточном ковше, кристаллизаторе, изложнице:

$$G_{O_{пов}} = \frac{0,1341^* F_d z}{\nu^2 \rho} \quad (7)$$

где $G_{O_{стру}}$ и $G_{O_{пов}}$ - количество кислорода, поступившего в металл струи и поверхности; R_e - критерий Рейнольдса; S - поверхность струи металла; z - характерный размер тела (струи, поверхности); ν - пломбарь поверхности металла; ρ - кинематическая вязкость; F_d - изменение плотности воздуха у поверхности металла; ρ - плотность воздуха у поверхности металла.

По данным работы [11] количество кислорода, поступающего из атмосферы в металл в процессе разливки, можно определить с учетом

влияния температуры металла, химического состава его и концентрации кислорода в атмосфере. Зависимость скорости увеличения толщины пленки окислов от температуры выражается уравнением

$$\frac{d\delta}{dt} = A e^{-B/t}, \quad (8)$$

где δ - толщина пленки окислов; t - время соприкосновения металла с атмосферой; R - газовая постоянная; T - температура (абсолютная) металла; q - теплота образования; A - предэкспоненциальный множитель.

Влияние химического состава стали и концентрации кислорода в атмосфере на скорость увеличения пленки окислов можно определить по уравнению

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{D_p K_p}{D_g + K_p} C_o, \quad (9)$$

где D_p - коэффициент диффузии кислорода; K_p - константа скорости химической реакции окисления; C_o - концентрация кислорода на границе с металлом.

Выполненные расчеты показывают, что удельная поверхность контакта струи жидкого металла с воздухом при разливке на МНЛЗ по сравнению с разливкой сифоном в изложнице больше в 1,9-2,2 раза. Суммарная поверхность зеркала металла в промежуточном ковше и кристаллизаторе больше, чем в изложнице, в зависимости от развеса слитка и непрерывнолитой заготовки в 3,3-5,0 раз. Для электросталеплавильного цеха завода А при разливке металла в изложнице 400хХ1080 мм и на МНЛЗ в заготовки 170x1040 мм через промежуточный ковш длиной 3000 мм и шириной 600 мм суммарная поверхность зеркала металла, соприкасающегося с атмосферой, на МНЛЗ больше примерно в 4,4 раза.

Проведенные в условиях завода А эксперименты позволили установить, что окисленная корка металла в кристаллизаторе образуется более интенсивно, чем в изложнице при подаче металла сверху открытой струей. Наблюдения выполнены при разливке кремнистой низкоуглеродистой стали в кристаллизатор сечением 170x1040 мм и изложницу 400xХ1080 мм. Металл из одного ковша разливали на МНЛЗ, затем в изложницу. Эксперимент проводили на двух плавках. Из каждой плавки отливали по одному слитку в изложницу. На МНЛЗ отливали непрерывнолитую заготовку длиной 2000 мм.

Технологические параметры разливки	Непрерывная разливка	Разливка сифоном в изложницу
------------------------------------	----------------------	------------------------------

Temperatura metalla v stala razlivochnom kovshe перед razlivkoy, °C	I595/I610*	I590/I600
---	------------	-----------

Скорость разливки по массе, кг/с	18,3	20,6
Применяемая смазка стенок кристаллизатора и изложниц	Жидкий парафин	Лаколь + смола
Характеристика поверхности жидкого металла	Плотная окисленная корка	Чистое зеркало металла

* Числителье - для первой плавки; в знаменателе - для второй.

Определенное влияние на характер поверхности металла может оказывать скорость разливки по массе, однако эти показатели различаются незначительно. В данном случае главную роль играет значительное вторичное окисление металла при разливке на МНЛЗ.

Для снижения вторичного окисления при разливке металла на МНЛЗ применяют различные защитные приспособления: удлиненные огнеупорные стаканы под промежуточным ковшом; защитные шлаковые смеси на поверхности металла в кристаллизаторе и промежуточном ковше; восстановительные или нейтральные атмосфера в кристаллизаторах.

В условиях завода А при разливке на МНЛЗ легированной кремнистой стали используют удлиненные греитотеменные высокоглиноземистые стаканы под промежуточным ковшом и смесь газов пропана и бутана ($C_3H_8 + C_4H_{10}$) для создания восстановительной атмосферы над уровнем металла в кристаллизаторе (рис.2). Хорошая видимость зеркала металла в кристаллизаторе при сгорании смеси газов пропана и бутана позволяет тщательно убирать с поверхности металла вспываю-

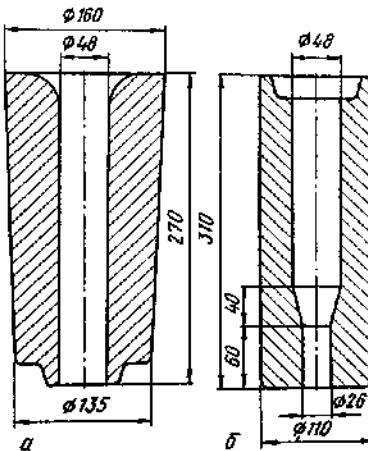


Рис.2. Удлиненный составной огнеупорный стакан промежуточного ковша МНЛЗ:
а - верхняя часть удлиненного стакана; б - нижняя часть

щие частицы шлака. Песочный затвор между плитой и кристаллизатором надежно защищает полость кристаллизатора от попадания в него воздуха. С целью снимения примывания металла к стенкам кристаллизатора использовали жидкий парафин, который специальным насосом через систему трубок подавали на поверхность рабочих стенок выше уровня металла. Расход газов и парафина при разливке составлял соответственно 0,8 и 0,5 кг/т металла. Восстановительная атмосфера над уровнем металла в кристаллизаторе имела состав: 1,8-4,0 % CO_2 ; 9,0-15,0 % CO ; 8-20 % N_2 ; 1,5-2,5 % O_2 ; остальное - N_2 . Перечисленные способы защиты металла от вторичного окисления, удаление вспывающего шлака с поверхности металла в кристаллизаторе и другие приемы разливки обеспечили значительное улучшение качества поверхности непрерывнолитых слабовых заготовок.

На рис.3 приведены сравнимые данные качества поверхности литьых слабов легированной стали, разлитой на МНЛЗ с защитой и без защиты жидкого металла от вторичного окисления. Как видно, металл, разлитый на МНЛЗ с защитой от вторичного окисления, содержит дефектов поверхности в 4-5 раз меньше, чем этот же металл, разлитый без защиты от вторичного окисления.

Широкое распространение в настоящее время получил способ защиты поверхности жидкого металла в кристаллизаторе от вторичного окисления с использованием специальных шлаковых смесей. Защитные шлаковые смеси на поверхности металла в кристаллизаторе надежно защищают металл от вторичного окисления. Вспывающие шлаковины,

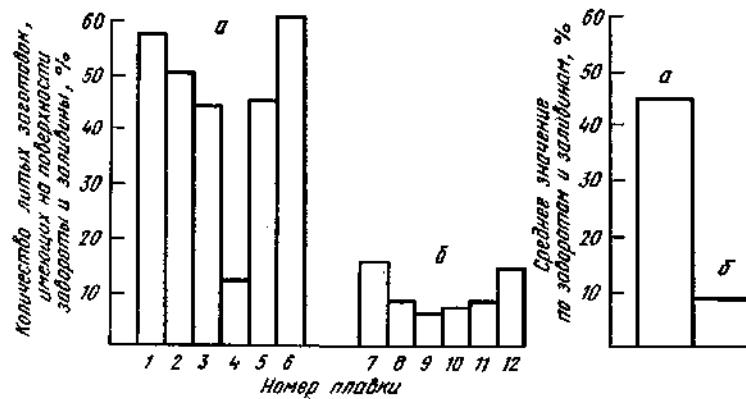


Рис.3. Влияние вторичного окисления на качество литьих заготовок легированной стали:

а - непрерывнолитые заготовки, полученные при разливке без защитной атмосферы; б - непрерывнолитые заготовки, полученные при разливке с защитной атмосферой из смеси газов пропана и бутана ($C_3H_8 + C_4H_{10}$)

поступающие в кристаллизатор совместно с жидким металлом, асимилируются шлаковым покровом, который образуется в результате расплавления защитной смеси на поверхности металла.

Однако выполненные исследования показали, что при непрерывной разливке легированной электротехнической стали с использованием защитных шлаковых смесей в кристаллизаторах резко ухудшается качество поверхности холоднокатаного листа. Установлено, что сплавный металл имел на поверхности холоднокатаного листа толщиной 0,35 мм в 4-6 раз больше мелкой пленки по сравнению с металлом, разлитым с использованием для защиты от вторичного окисления в кристаллизаторе смеси пропана и бутана. По этой причине при непрерывной разливке легированной электротехнической стали продолжают использовать для защиты поверхности металла в кристаллизаторах смесь пропана и бутана несмотря на то, что этот способ более дорогой и трудоемкий.

Проведена количественная оценка влияния защиты жидкого металла от соприкосновения с воздушной атмосферой на увеличение содержания в нем газов (кислорода и азота) и неметаллических включений. Опытные плавки проводили по двум вариантам: с защитой струи металла, поступающего из промежуточного ковша в кристаллизатор, удлиненным огнеупорным стеканом; без защиты струи металла, поступающего из промежуточного ковша.

В обоих вариантах поверхность металла в кристаллизаторах изолировали от атмосферы подачей в полость кристаллизатора восстановительной смеси пропана и бутана. Струя металла, поступающего из сталеразливочного ковша в промежуточный, не защищалась от вторичного окисления. Поверхность металла в промежуточном ковше была закрыта слоем шлака. Как видно из табл. I и 2, содержание кислорода,

Таблица 1. Изменение содержания кислорода и азота в кремнистой низкоуглеродистой стали (~3,0% Si) при разливке на МНЛЗ

Вариант разливки	Содержание кислорода, %			Содержание азота, %		
	в печи перед выпус- ком	в ковше перед разлив- ком	в литье металле	в печи перед выпус- ком	в ковше перед разлив- ком	в литье металле
Без защиты струи из промежуточно- го ковша	0,0066	0,0050	0,0027	0,0075	0,0082	0,0110
С защитой струи	0,0068	0,0064	0,0020	0,0081	0,0086	0,0092

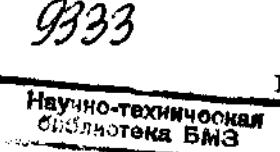
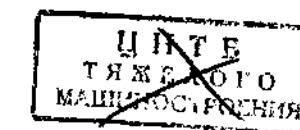
Примечание. Количество плавок II.

Таблица 2 Изменение содержания неметаллических включений
в кремнистой низкоуглеродистой стали (~3,0% Si) при разливке на МНЛЗ

Место отбора проб	Номер плавки	Содержание неметаллических включений, %			
		одара	простое стекло	натриево- титан	сложные слюдяные
Из сталеразливочного ковша перед разлив- кой	3737	0,006900	0,002520	0,000070	-
	5851	0,005302	0,00651	-	0,004000
	5772	0,004374	0,000665	-	0,003073
Из струи стали раз- ливочного ковша в середине разливки	3737	0,004310	0,000130	0,000120	0,003118
	5851	0,004697	0,000260	0,000180	0,002604
	5772	0,003099	0,000412	0,000310	-
Из литього металла 1	3737	0,005100	0,000520	0,000055	0,000112
	5851	0,004804	0,000130	0,000100	0,003202
	5772	0,006449	0,000553	0,000665	0,007219
Из литього металла 2	3737	0,004935	0,000740	0,000045	0,003120
	5851	0,003590	0,000423	0,000330	0,003630
	5772	0,004270	0,000465	0,000033	0,003229

I Без защиты струи из промежуточного ковша.

2 С защитой струи.



аэрозоли и неметаллических включений в металле в процессе разливки без защиты струи из промежуточного ковша увеличивается.

Приведенные эксперименты и выполненные расчеты подтверждают выводы о значительном вторичном окислении металла при разливке его на МНЗ без определенных мер защиты струи и поверхности, что отрицательно влияет на качество поверхности, макро- и микроструктуры непрерывнолитых заготовок, особенно легированных сталей.

Выполненные исследования и практика работы заводов с МНЗ подтверждают наличие дополнительных источников загрязнения металла экзогенными включениями в процессе непрерывной разливки. Значительное загрязнение непрерывнолитого металла наблюдается на ряде заводов, где не уделяется должного внимания предупреждению и устранению таких источников загрязнения. Основными дефектами металла, загрязненного крупными экзогенными включениями при прокатке, являются плены, рванины, расслой. Нами изучено влияние следующих факторов на загрязнение металла экзогенными включениями: печного шлака, шлака, образующегося в промежуточном ковше, температуры металла и скорости разливки, способа подвода металла в кристаллизатор, материала огнеупорного стакана, футеровки промежуточного ковша, уровня металла в нем и защитного слоя смеси на поверхности металла в полости кристаллизатора. Химический и петрографический анализ крупных экзогенных включений, отобранных с поверхности литых заготовок с участков плен и расслоя металла после прокатки, подтвердили наличие в их составе ZrO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , а также их соединений. В процессе исследований установлено, что скорость разливки, способ подвода металла в кристаллизатор, материал стакана, влияют в определенной мере на количество экзогенных включений в металле, но не являются главными источниками этих включений.

С целью выявления основных источников поступления в металлы экзогенных включений при непрерывной разливке разработали методи-

Таблица 3. Содержание ZrO_2 в составе шлака в промежуточном ковше и кристаллизаторе, % (разливка без защитных шлаковых смесей)

Место ввода в футеровку	Содержание ZrO_2 в пробах шлака, отобранного при разливке		
	в начале	в конце	в середине
Из промежуточного ковша		Из кристаллизатора	
Кладка два промежуточного ковша	0,23	0,41	0,36
Стенки промежуточного ковша	0,20	0,36	0,35

ку с использованием тугоплавкого индикатора - порошка окиси циркония (ZrO_2) крупностью менее 1 мм. Индикатор вводили в печной шлак, в огнеупорную кладку основного или промежуточного ковша. В пробах шлака из промежуточного ковша и кристаллизатора по ходу разливки и в шлаковых включениях металла значительное количество циркония обнаружено на плавках, где использовались промежуточные ковши, футерованные с добавкой ZrO_2 (табл. 3).

Как показали исследования, разрушение огнеупорных материалов промежуточного ковша и, в частности, швов огнеупорной кладки - основной источник появления крупных шлаковых включений в металле и на поверхности литых заготовок. Индикатор металла в промежуточном ковше воздействует на футеровку в основном за счет механической эрозии ее циркуляционными потоками металла, возникающими вследствие падения струи из сталеразливочного ковша. Разрушение шва кладки зависит, с одной стороны, от его толщины и с другой - от интенсивности циркуляционных потоков металла.

На загрязненность стали существенно влияет степень всыпывания включений в зависимости от уровня металла в промежуточном ковше. Моделирование этого процесса заливкой масла на поверхность жидкости (воды) показало, что падающей сверху струей такой же жидкости масло разбивается и его частицы (глюбулы) увлекаются в глубинные зоны. Ниходящие потоки, идущие вдоль стенок емкости, затягивают часть глюбук масла вниз. Многие глубулы снова всыпаются на поверхность и потоком металла уносятся к месту падения струи. Чем выше уровень жидкости, тем меньше степень увеличения крупных глобул вниз к дну емкости, что объясняется снижением интенсивности циркуляционных потоков, возникших вследствие падения струи.

Экспериментальные изучения поведения металла в промежуточном ковше при истечении струи из сталеразливочного ковша подтверждают данные моделирования. С повышением уровня металла в промежуточном ковше интенсивность циркуляционных потоков у стен и дна значительно уменьшается. Над стаканом четко выраженные выраженные потоки, увлекающие металл в струю, вытекающую из промежуточного ковша в кристаллизатор. Следовательно, при повышении уровня металла в промежуточном ковше снижается интенсивность циркуляции его, уменьшается разрушение швов футеровки, улучшаются условия восприятия крупных экзогенных включений и сокращается их общее количество в металле. Установлено, что при высоте металла в промежуточном ковше на высоте 600 мм значительно снижается интенсивность турбулентных потоков и воспринимают не только крупные, но и сравнительно малые включения. Возможна приближенная расчетная оценка размера включений, которые могут всыпывать из металла при определенной высоте уровня его в промежуточном ковше.

Относительная скорость всapsulation включений \bar{v} при наличии вихревых потоков выражается уравнением

$$\bar{v} = \bar{v}_0 - \delta, \quad (10)$$

где \bar{v}_0 — вектор скорости всapsulation в спокойной среде; δ — вектор скорости движения среды.

Скорость всapsulation включений в спокойной среде

$$v_0 = \sqrt{\frac{\pi d(\rho_k - \rho_s)g}{6\mu\rho_k}}, \quad (II)$$

где d — диаметр частицы, м; ρ_k , ρ_s — соответственно плотности жидкой стали и включений, кг/м³; μ — коэффициент сопротивления среды, равный 0,25. Чтобы вакуумное включение не попало через стакан промежуточного ковша в кристаллизатор, скорость его всapsulation должна удовлетворять условию $v_0 > 0$ или $\bar{v}_0 > 0$. Экспериментальные исследования и выполненные расчеты всapsulation вакуумных включений при различной толщине слоя металла в промежуточном ковше позволили установить примерную зависимость между этими параметрами разливки (табл.4).

Таблица 4. Влияние высоты уровня металла в промежуточном ковше на удаление (всплытие) экзогенных включений

h_y , мм	t_m , мм	v_m , см/с	d_{min} , мм
350	4,00	117,0	36,5
500	6,5	49,5	21,0
650	9,0	10,0	0,8

П р и м е ч а н и е. h_y — высота уровня металла; t_m — продолжительность пребывания металла в промежуточном ковше; v_m — скорость движения циркуляционных потоков металла; d_{min} — минимальный диаметр всапливающих включений.

Изучение кинетических закономерностей взаимодействия всапливающих включений с циркуляционными потоками позволило установить оптимальную высоту уровня металла в промежуточном ковше, равную 650–750 мм, которая обеспечила предотвращение попадания в кристаллизатор крупных экзогенных включений. Однако в кристаллизатор попадают относительно малые включения, значительная часть их всапливает, асимилируется защитной смесью поверхности металла в кристаллизаторе и располагается на поверхности литьей заготовки. Часть таких включений, увлекаясь потоками металла в кристаллизаторе, запу-

20

тиается между растущими кристаллами в двухфазной зоне и дополнительно загрязняет металл.

2. Непрерывное движение литьей заготовки в процессе кристаллизации металла

Известно, что при непрерывной разливке стали формирование корочки слитка в кристаллизаторе происходит при движении металла в кристаллизаторе.

Проведенные эксперименты [11] показывают, что оболочка образующегося слитка удерживается в кристаллизаторе как усилиями трения, так и усилиями, вызванными прилипанием металла к стенкам кристаллизатора. Возвратно-поступательное движение кристаллизатора и смазка стеков его в процессе разливки обеспечивают снижение прилипания металла и уменьшения усилий, вызываемых трением металла о стеники кристаллизатора. Величина трения слитка F_t при скольжении корочки слитка о стеники кристаллизатора определяется из уравнения

$$F_t = \mu N s_t \cos \alpha, \quad (II)$$

где μ — коэффициент трения; N — удельное давление; s_t — поверхность трения; α — угол, образуемый оболочкой слитка и стенкой кристаллизатора.

Коэффициент трения μ для условий разливки без обрыва корочки должен удовлетворять уравнению

$$\mu < [(\sigma_b s_k)/(N s_t \cos \alpha)], \quad (III)$$

где σ_b — временное сопротивление оболочки; s_k — площадь сечения оболочки в месте разрыва.

Формирующаяся корочка слитка в кристаллизаторе и в зоне вторичного охлаждения испытывает механические нагрузки, которые образуются в результате трения ее о стеники кристаллизатора, ролики (брюсы) — в зоне вторичного охлаждения при возвратно-поступательном движении кристаллизатора и непрерывном движении заготовки. Механические нагрузки вызывают в корочке слитка механические напряжения. С учетом условий возвратно-поступательного движения механические напряжения можно определить по уравнению [13]

$$\sigma_k = \frac{2}{3} \mu \rho \frac{\sqrt{v}}{K} x^{1/3} (1 - u^2), \quad (IV)$$

где μ — коэффициент трения; ρ — плотность металла; v — скорость вытягивания слитка; x — расстояние от мениска металла до исследуемого участка; K — коэффициент роста толщины b корки металла из уравнения $b = K \sqrt{t}$; $u = y/v$.

Здесь u – толщина корки, образующейся в момент времени t_0 , равная $b(r_0)$.

Коэффициент трения при вытягивании слитка из кристаллизатора учитывает трение скольжения, коробление корки слитка, его перекосы в кристаллизаторе, адгезию стали к медным стенкам и др. [14]:

$$P_y = 2P_e/n, \quad (15)$$

где P_y – удельное усилие вытягивания слитка из кристаллизатора, н/м; n – высота кристаллизатора, м.

Нагрузки на корочку формирующегося слитка экспериментально можно определить путем замера усилий вытягивания слитка из кристаллизатора и из зоны вторичного охлаждения. Особенно важно знать усилия вытягивания из кристаллизатора, где корочка образующегося слитка имеет весьма ограниченные показатели прочности.

В результате проведенных исследований энергосиловых параметров МНЗ на заводе А определены усилия вытягивания формирующейся заготовки из кристаллизатора, а также из зоны вторичного охлаждения. Изучены конструктивные и технологические параметры, влияющие на величину усилия вытягивания.

Для определения усилий вытягивания под кристаллизатором и в зоне вторичного охлаждения установили месдозы балочного типа (рис.4). Месдозы соединили с аппаратурой экранированным трех- и четырехжильным кабелем. Приборы располагали на плоскости тяущих клетей. В качестве усиливательной аппаратуры применяли 12-канальную тензостанцию УТС-1-ВТ-12. В качестве регистрирующей аппаратуры применяли два восьмишлейфовых осциллографа Н-102. Для записи показаний месдоз, установленных в зоне вторичного охлаждения, была сконструирована и изготовлена специальная аппаратура.

Месдозы после установки на МНЗ проходили тарировку в рабочем положении путем нагружения кристаллизатора мерным грузом. В качестве тензочувствительного элемента в месдозах применяли проволочные датчики сопротивления, соединенные в полусост. Второй полустоцт находился в усиливательной аппаратуре и его применяли для настройки на нуль (рис.5).

На полученных осциллограммах (рис.6), снятых на черно-белой пленке, видно, что усилие вытягивания формирующегося слитка из кристаллизатора является периодическим. Период совпадает с циклом качания кристаллизатора вверх – вниз. За время одного качания усилие вытягивания колеблется от максимума до минимума. Механизм качания кристаллизатора обеспечивает скорость подъема кристаллизатора

¹ Месдозы смонтированы в бирю экспериментальных работ "Икурагам" (г. Орек).

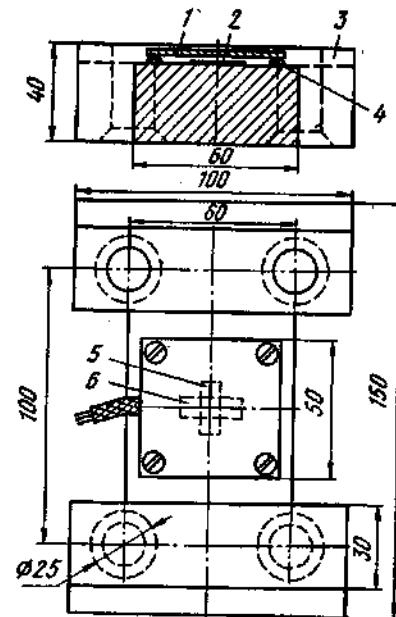


Рис.4. Месдоза для замера усилий вытягивания сляба из кристаллизатора:
1 – крышка; 2 – датчик; 3 – месдоза; 4 – уплотнение; 5,6 – рабочий и компенсационный датчики

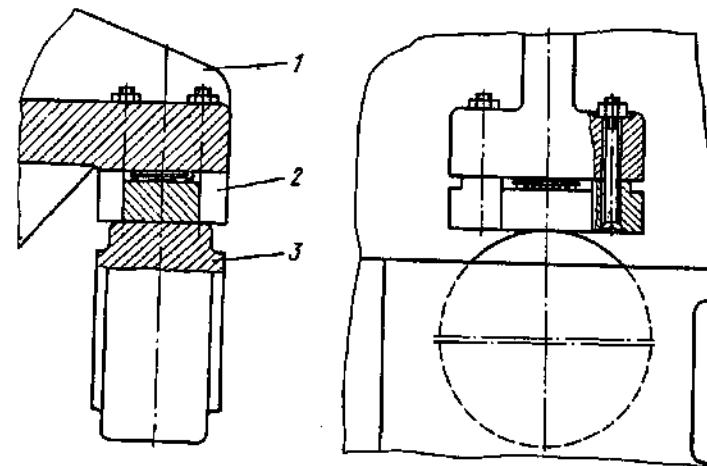


Рис.5. Схема установки месдозы для замера усилий вытягивания напрьенолитого сляба из кристаллизатора:
1 – лапа кристаллизатора; 2 – месдоза; 3 – ролик рычага механизма качания кристаллизатора



Рис.6. Осциллограмма изменения усилия вытягивания сляба из кристаллизатора

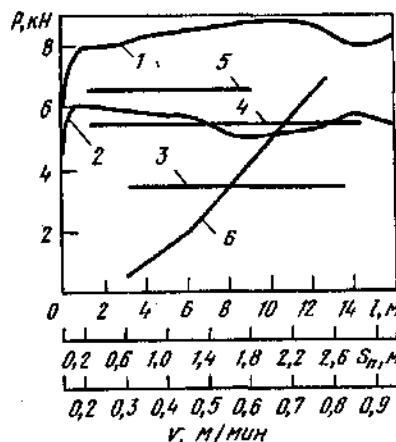


Рис.7 Влияние технологических параметров на величину усилия вытягивания слитка из кристаллизатора:

1 - кристаллизатор сечением 1060x х175 с новыми медными вставками; 2 - то же, после отливки 850 т металла; 3-5 - изменение скорости разливки для плоских заготовок сечением 640x150, 4820x150, 1060x175 мм соответственно; 6 - изменение параметра заготовки

тализатора в три раза большие скорости сляба, а движение кристаллизатора вниз происходит синхронно со слябом, т.е. скорость движения кристаллизатора по отношению к движению слябка равна нулю. Усилие вытягивания сляба из кристаллизатора максимально во время подъема кристаллизатора, минимально (в идеале равно нулю) - при опускании кристаллизатора.

Проведенные исследования позволили выявить влияние на величину усилия вытягивания P ряда технологических и технических факторов. Так, скорость разливки из кристаллизатора v в допустимых пределах не влияет на величину усилия вытягивания, а увеличение периметра листовой заготовки s_n вызывает увеличение усилия вытягивания (рис.7). При прочих равных условиях усилие вытягивания изменяется в значительных пределах в зависимости от количества разлив-

того металла через кристаллизатор. Как видно из рис.7, усилие вытягивания значительно меньше на кристаллизаторах, через которые предварительно разлито 850-1200 т металла. Проведенные замеры рабочей полости кристаллизаторов, через которые разлито 850-1200 т металла, показали, что такие кристаллизаторы имеют износ рабочих стенок в нижней части по широкой стороне на 1,5-2,0 мм. Изготовленные новые кристаллизаторы с расширением вниз (в нижней точке на 1,5-2,0 мм) обеспечили значительное снижение усилий вытягивания из кристаллизаторов с новыми рабочими стенками. На величину усилия вытягивания оказывает существенное влияние длина кристаллизатора. Проведенное исследование сборных кристаллизаторов сечением 2000x200 мм и длиной 1500 и 700 мм показало, что уменьшение длины кристаллизатора до 700 мм позволило снизить усилие трения (вытягивания) с 52,3 до 6,7 кН. При этом сократилось время и масса разлитого металла до получения минимальных усилий вытягивания. Изменение усилий вытягивания в процессе разливки металла через кристаллизаторы зависит, по-видимому, от геометрии кристаллизатора, а также от характеристики поверхности рабочих стенок кристаллизатора. Как уже отмечалось, изменение геометрии кристаллизатора улучшило условия разливки. Уплотнение поверхностного слоя меди дробеструйным методом или прокаткой способствует также снижению усилий вытягивания заготовки.

Зависимость величины усилия вытягивания от сечения листовой заготовки (периметра) приведено в табл.5. Средние значения усилия вытягивания замерены на кристаллизаторах, через которые предварительно разлито 850-1200 т металла.

Как видно из табл.5, усилие вытягивания непрерывного слитка достигает 65-70 кН при разливке в кристаллизатор сечением 1060x170x1500 мм.

Усилия вытягивания (кН) плоских заготовок из кристаллизатора примерно можно определить по эмпирической формуле

$$P = 40 s_n - 30 . \quad (16)$$

Линейная зависимость усилия вытягивания от периметра непрерывного слитка позволяет с достаточной точностью определить необходимую скорость разливки, при которой усилия вытягивания не будут превышать прочность корки формируемого непрерывного слитка:

$$v = \frac{P_1}{P} v = \frac{4 s_n' - 3}{4 s_n - 3} v , \quad (17)$$

где v - скорость разливки металла в слябах нового сечения; v - скорость разливки металла в слябах освоенного сечения; P_1 - уси-

Таблица 5. Среднее значение усилия вытягивания из кристаллизаторов литых заготовок различного сечения

Сечение заготовки, мм	Номер плавки	Марка стали	v_b , м/мин	P, кН
640x150	I0212	33A	0,73	34,3
640x150	I0214	33A	0,73	36,3
810x150	I0260	33A	0,73	46,1
810x150	I0262	33A	0,73	44,2
1060x170	I0235	33A	0,52	63,8
1060x170	I0238	31A	0,52	61,8
640x150	II046	Ст10	0,73	34,3
780x150	I03II	0бкп	0,73	46,1
780x150	I03I3	Ст20	0,73	42,2
780x150	I03I8	Ст10	0,73	44,2
1060x170	II010	0бкп	0,52	63,8
1060x170	II020	0бкп	0,52	64,8
1060x170	I0229	31A	0,52	68,7
820x150	II088	Ст20	0,73	46,1

П р и м е ч а н и е. v_b - скорость вытягивания.

лие вытягивания слаба нового сечения; s_n - периметр слаба нового сечения, м; s'_n - периметр слаба осевенного сечения, м.

И.Я.Бровзманом [13] предложена формула определения усилия вытягивания заготовок различного сечения:

$$P_x = 0,5\pi r^2 \varphi s_n, \quad (18)$$

где P_x - усилия вытягивания слитка на расстоянии x от машины; φ - гравитационная постоянная.

С целью определения влияния материала рабочих стенок кристаллизатора на усилия вытягивания заготовки из кристаллизатора поверхность рабочих стенок кристаллизатора сечением 200x200 мм подвергали термодиффузионному алмазированию [15]. Средняя толщина алмазированного слоя составила 0,9 мм. Поверхность алмазированного слоя представляла собой твердый раствор алミニнium и меди, имела структуру алミニнiumовой бронзы с микротвердостью 1000-1200. Усилия вытягивания слитка из кристаллизатора измеряли при помощи магнитоупругих медных трансформаторного типа. На первых двух реализках усилия вытягивания были соответственно 33,35 и 29,92 кН, затем они уменьшились и колебались в пределах 3,43-11,28 кН, что в среднем в 2,5 раза ниже, чем в обычном кристаллизаторе. По-видимому, в

этом случае в меньшей степени развиваются процессы, связанные с прилипанием корочки слитка к алмазированным стенкам.

На заводе А проведены исследования значений усилий вытягивания в зоне вторичного охлаждения, которые образуются из-за наличия горизонтально направленных сил со стороны литього слитка на ролики (брюсы) зоны вторичного охлаждения. Горизонтальные усилия на ролики (брюсы) образуются в результате температурных напряжений, вызывающих искривление слитка при неравномерном его охлаждении и ферростатического давления жидкой зоны слитка. Усилия вытягивания в зоне вторичного охлаждения вызывают значительные механические нагрузки на корочку слитка на этом участке:

Размер слайда, мм	1060x175	820x150	780x150	640x150
Усилия давления слайба на сторону вторичного охлаждения, кН:				
далеко ближко	828 823	610 618	- 578	512 545
Усилия вытягивания из вторичного охлаждения, кН	299	248	224	201
Скорость разливки, м/мин	0,60	0,75	0,73	0,85
Количество плавок	12	43	14	10

I Условное обозначение части вторичного охлаждения, расположенной по отношению к исследователю.

Большие усилия давления на ролики (брюсы) зоны вторичного охлаждения требуют создания конструкции зоны достаточно прочной и работоспособной, а столь же большие усилия вытягивания литього слитка из кристаллизатора и зоны вторичного охлаждения требуют наличия в металле литього слитка значительных прочностных и пластических свойств.

3. Интенсивный и неравномерный отвод тепла в кристаллизаторе и в зоне вторичного охлаждения

Экспериментальные и теоретические исследования процесса кристаллизации стали при разливке в чугунную изложницу и в водоохлаждаемый кристаллизатор подтверждают идентичность процессов распределения температур в слитке. Для этого процесса характерно несколько температурных зон, образующихся в течение определенного проме-

кутка времени по толщине заготовки: внутренняя зона жидкого металла, имеющая на своей наружной границе температуру $t_{\text{внеш}}$; переохлажденная жидкая зона - от границы $t_{\text{внеш}}$, в которой происходит образование центров кристаллизации; на наружной границе имеет температуру, при которой начинается рост кристаллов и выделение внутренней теплоты затвердевания; зона кристаллизации, в которой происходит рост кристаллов и выделение теплоты затвердевания; зона полностью затвердевшего металла, наружной поверхностью соприкасающейся непосредственно или через зазор со стенкой изложницы или кристаллизатора.

Границы указанных зон изменяются во времени, а их размеры зависят, в основном, от физических свойств стенки кристаллизатора, физико-химических свойств стали, теплоты кристаллизации и температуры разливающегося металла, формы и размера заготовки (слитка) и др.

Процесс перехода металла из жидкого состояния в твердое состоит из кристаллизации и затвердевания.

При поступлении жидкого металла в кристаллизатор в местах соприкосновения его с рабочими стенками в результате значительной теплоотдачи резко снижается температура металла до температуры кристаллизации и ниже ее. Наличие значительного переохлаждения металла обеспечивает быстрое образование зародышей кристаллизации. В этих условиях, по-видимому, наблюдается гетерогенное и гомогенное образование центров кристаллизации. Интенсивное снижение температуры приводит к образованию корочки формирующегося слитка.

Авторы работы [14], исследуя процесс усадки формирующегося слитка в кристаллизаторе, установили, что характер изменения температуры поверхности слитка $t_{\text{пов}}$ в кристаллизаторе описывается уравнением

$$t_{\text{пов}} = 500 e^{-0.04t} - 0.1t + 1000, \quad (19)$$

где t - время кристаллизации, с.

Резкое уменьшение температуры поверхности слитка в начальный период кристаллизации определяет интенсивную степень усадки и высокую скорость деформации корки от действия термических и усадочных напряжений. В первые 20-25 с кристаллизации слитка характеризуется резким падением температуры. В дальнейшем уменьшение температуры поверхности литьей заготовки происходит менее интенсивно.

Выполненные исследования позволили установить, что в верхней части кристаллизатора тепловой поток от жидкого металла к стенке кристаллизатора максимальный, а в нижней он значительно меньше. При этом следует иметь в виду, что уменьшение теплового потока происходит постепенно, без резких скачков и разделение кристаллизатора на верхнюю зону с максимальным тепловым потоком и нижнюю в какой-то степени условно. Неравномерность теплового потока по

длине кристаллизатора объясняется характером образования корочки в процессе затвердевания жидкого металла. В результате интенсивного охлаждения жидкого металла, поступающего в кристаллизатор по стеке последнего, образуется корка твердого металла, которая по мере перемещения вниз увеличивается в толщине. В процессе кристаллизации происходит усадка металла и корка уходит от стенки кристаллизатора с образованием газового зазора между слитком и малкой стенкой. Газовый зазор вызывает дополнительное сопротивление, в результате чего уменьшается тепловой поток.

Приведенная схема считается общепризнанной, однако о характере образования газового зазора и его протяженности единого мнения среди исследователей нет. Ряд исследователей считает, что плотного контакта между поверхностью слитка и стенкой кристаллизатора не существует даже в первые периоды кристаллизации [16]. Другие считают, что на небольшой длине кристаллизатора в верхней его части существует плотный контакт [17]. В первые периоды кристаллизации в верхней части кристаллизатора корочка имеет небольшую толщину и низкую прочность, ее усадка и отдаление от стенки кристаллизатора препятствует ферростатическое давление жидкого металла. Следовательно, плотный контакт между корочкой слитка и стенкой кристаллизатора наблюдается на участке, где ферростатическое давление больше усилий усадки корочки слитка. Появление газового зазора обусловлено положением, когда значение прогиба корочки широкой грани под действием ферростатического давления π_f меньше суммы значений прогиба корочки слитка широких граней под действием охлаждения внутренних слоев оболочки π_b и усадки узких граней Δt при снижении температуры оболочки:

$$\pi_f < \pi_b + \Delta t. \quad (20)$$

Неравномерность охлаждения внутренних слоев оболочки (корочки) слитка зависит от ряда факторов, в том числе от величины циркуляционных потоков металла, которые изменяют не только количество тепла в этих слоях, но и толщину двухфазной зоны. В некоторых случаях это приведет к снижению толщины затвердевшей корочки.

Снижение теплового потока вследствие возникновения газового зазора вызывает повышение температуры поверхности корочки слитка и снижение ее упругих свойств.

В зоне плотного контакта поверхность слитка имеет температуру в пределах 800-1000 °C. В зоне газового зазора температура поверхности слитка повышается до 1200 °C, что отрицательно влияет на ее прочностные характеристики.

Выполненные экспериментальные исследования, данные теории кристаллизации металла показывают, что большое влияние на процес-

сы образования дефектов металла в процессе кристаллизации оказывает величина удельного теплового потока от металла к охлаждающей среде. Для определения величины этого удельного теплового потока по высоте кристаллизатора ниже рассмотрены слагаемые этого процесса [2].

С учетом наличия плотного контакта между корочкой и стенкой кристаллизатора процесс теплоотдачи в верхней части кристаллизатора идет от жидкого металла к охлаждающей воде через медную стенку кристаллизатора и дополнительное термическое сопротивление (сопротивление слоя смазки или шлаковой корочки, окисленного слоя и др.). Общий коэффициент теплопередачи K_x в верхней части кристаллизатора определяется из выражения

$$K_x = 1 / [(1/\beta_x) + (a_m/\delta_m) + (1/\alpha_b)] , \quad (21)$$

где β_x - эффективный коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К); δ_m - толщина медной стенки кристаллизатора, м; a_m - коэффициент теплопроводности стенки кристаллизатора, Вт/(м·К); α_b - коэффициент теплоотдачи от стенки к охлаждающей воде, Вт/(м²·К). Здесь

$$\beta_x = 1 / [(1/\alpha_x) + \Sigma r] , \quad (22)$$

где α_x - коэффициент теплоотдачи от жидкого металла, Вт/(м²·К); Σr - сумма промежуточных термических сопротивлений, (м²·К)/Вт.

Тепловой поток в верхней части кристаллизатора определяется из выражений:

от жидкого металла к медной стенке кристаллизатора

$$q_u = (t_x - t_s) / [(1/\alpha_x) + \Sigma r] ; \quad (23)$$

от медной стенки кристаллизатора к охлаждающей воде

$$q_b' = \frac{(t_s - t_b)}{[(\delta_m/\lambda_m) + (1/\alpha_b)]} , \quad (24)$$

где t_x - температура жидкого металла; t_s - температура внутренней поверхности медной стенки кристаллизатора; t_b - температура охлаждающей воды.

Количество тепла, отданного металлом в верхней зоне кристаллизатора в единицу времени, определяется из формулы

$$Q_1 = F_1 K_x (t_x - t_b) , \quad (25)$$

где F_1 - площадь верхней зоны кристаллизатора, м²; t_b - температура охлаждающей воды на выходе из кристаллизатора.

Для получения F_1 высоту верхней зоны кристаллизатора с известной степенью приближения можно определить по формуле А.И.Бейнера:

$$H_1 = \frac{\Delta t_{\text{пер}}^3 \rho C_{\text{мет}} v}{(t_x - t_b) \lambda_x} , \quad (26)$$

здесь $\Delta t_{\text{пер}}$ - перегрев металла, °C; ρ - половина толщины слитка, м; ρ - плотность жидкой стали, кг/м³; $C_{\text{мет}}$ - теплоемкость жидкой стали, кДж/(кг·К); v - скорость вытягивания слитка, м/ч; $t_x - t_b$ - разность температур жидкого металла и охлаждающей воды в верхней части кристаллизатора.

В нижней части кристаллизатора, где образуется газовый зазор, процесс теплоотдачи от поверхности затвердевшей корочки к охлаждающей воде происходит через медную стенку кристаллизатора, дополнительное термическое сопротивление, а также через сопротивление газового зазора.

Проведенные нами исследования скорости кристаллизации с использованием известного способа выливания жидкой сердцевины непрерывного слитка указывают на наличие локальной неравномерности скорости роста корочки в зоне образования газового зазора. Циркуляционные потоки металла в кристаллизаторе, интенсивные поступающей в него массой металла, и связанные с ними изменения тепловых потоков, влияние ферростатического давления, а также перемещение слитка в результате вытягивания и другие причины вызывают колебание корочки, вследствие чего на отдельных участках изменяется величина газового зазора, корочка слитка прижимается к стенке кристаллизатора, что определяет изменение тепловых потоков и наличие локальных областей высокой скорости кристаллизации.

В исследованиях Д.П.Бутеева отмечается, что газовый зазор не постоянен и все время меняется, при этом авторы [18] для оценки степени контакта слитка со стенкой кристаллизатора ввели понятие $\pi_{\text{заз}}$ уровня, которое устанавливает соотношение между периметром зоны кристаллизатора, находящимся в контакте со слитком на данном уровне, и всем периметром:

$$\pi = F_2 / (F_1 + F_2) , \quad (27)$$

здесь F_2 - величина связи уровня; F_1 - площадь поверхности кристаллизатора, находящаяся в непосредственном контакте со слитком, м²; F_2 - площадь поверхности кристаллизатора, не контактирующая со слитком, м².

В этом случае при наличии газового зазора тепловой поток можно определить из выражения

$$Q_2 = C_{\text{мет}} (t_{\text{возд}}/100)^4 + \frac{F_2 \lambda' (t_{\text{возд}} - t_s)}{\delta (F_1 + F_2)} , \quad (28)$$

где ϵ_{pr} - приведенный коэффициент излучения для всей поверхности теплообмена, Вт/(м·К); $t_{\text{пов}}$ - температура поверхности слитка, К; λ' - коэффициент теплопроводности газовой смеси, Вт/(м·К); δ - величина микрозазора, м; t_1 - температура поверхности стенки кристаллизатора, К.

Количество тепла в единицу времени, отданного металлом в зоне газового зазора кристаллизатора, с учетом тепла, передаваемого излучением, теплопроводностью газовой прослойки и непосредственным контактом, можно определить из выражения

$$q = \epsilon_{pr} \cdot C_0 \left[\left(\frac{T_{\text{пов}}}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_1}{100} \right)^4 \right] F_2 + \frac{\lambda'}{\delta} (t_{\text{пов}} - t_1) F_2 + \frac{1}{R_T} (t_{\text{пов}} - t_1) F_1 + \\ + \epsilon_{pr} \cdot C_0 \left[\left(\frac{T_{\text{пов}}}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_1}{100} \right)^4 \right] F_1 + \frac{\lambda'}{\delta} (t_{\text{пов}} - t_1) F_1, \quad (29)$$

где ϵ_{pr} , ϵ_{pr} - приведенные степени черноты; C_0 - коэффициент излучения абсолютно чистого тела, Вт/(м²·К⁴); T_1 - температура поверхности стенки кристаллизатора, К; λ' - коэффициент теплопроводности газовой смеси, Вт/(м·К); δ - среднеэффективная величина зазора между слитком и стенкой кристаллизатора, м; R_T - контактное термическое сопротивление, (м²·К)/Вт.

Среднеэффективный показатель величины зазора определяется по формуле

$$\delta' = \frac{\lambda(t_{\text{пов}} - t_1)}{\frac{t_1 - t_0}{(\delta_M/\lambda_M) + (1/\alpha_M)} - \epsilon_{pr} C_0 \left(\frac{T_{\text{пов}}}{100} \right)^4} \quad (30)$$

$$R_T = (5\sigma_B \cdot 10^{-4}) / (2,1PA_T), \quad (31)$$

где σ_B - временное сопротивление пластичного материала, МПа; P - давление контакта, Н/м²; A_T - приведенный коэффициент теплопроводности для двух контактирующих тел, Вт/(м·К);

$$\lambda_T = (2\lambda_{T_1} \lambda_{T_2}) / (\lambda_{T_1} + \lambda_{T_2}), \quad (32)$$

где λ_{T_1} , λ_{T_2} - коэффициенты теплопроводности соответственно первого и второго тел, находящихся в контакте, Вт/(м·К).

Тепловой поток через стенку кристаллизатора и от стенки к охлаждающей воде определяется по формулам:

$$q'_T = \frac{\lambda_T}{\delta} (t_1 - t_b), \quad (33)$$

$$q''_T = \alpha_b (t_1 - t_b). \quad (34)$$

Как известно, процесс превращения жидкой фазы в твердую в кристаллизаторе не заканчивается и продолжается в зоне вторичного охлаждения. В зоне вторичного охлаждения основное количество тепла отдается от слитка охлаждающей водой и паром, получающимся при испарении воды при соприкосновении ее с нагретой поверхностью.

Средний коэффициент теплоотдачи в зоне вторичного охлаждения рассчитывается по формуле

$$\bar{h}_T = \frac{G_M (i_1 - i_2)}{F(t_{\text{пов}} - t_b)}, \quad (35)$$

где G_M - производительность агрегата, кг/с; i_1 - теплосодержание металла на выходе из кристаллизатора, Дж/кг; i_2 - теплосодержание металла на выходе из зоны вторичного охлаждения, Дж/кг; F - поверхность охлаждения, м²; $t_{\text{пов}}$ - средняя температура поверхности слитка, °С; t_b - средняя температура охлаждающей воды, °С.

Количество тепла, отдаваемого слитком в единицу времени в пределах зоны вторичного охлаждения, равно

$$q_{\text{вт}} = G_M (i_1 - i_2). \quad (36)$$

Нами выполнены расчеты тепловых потоков в кристаллизаторе №23 сталеплавильного цеха завода А. Размеры кристаллизатора 1,375×1,020×1,5 м, толщина ме зой стеки 0,02 м.

Для верхней зоны кристаллизатора общий коэффициент теплоотдачи принимаем $k_{\text{вт}} = 1500$ Вт/(м²·К).

Высота верхней зоны кристаллизатора согласно расчету равна $z = 0,1225$ м.

Количество тепла в единицу времени, отданного металлом, в верхней зоне кристаллизатора $q_1 = 668 \cdot 10^3$ Вт.

Тепловой поток через 1 м² площади верхней зоны кристаллизатора равен $q_{\text{вт}} = 2320 \cdot 10^3$ Вт/м².

Тепловой поток в нижней части кристаллизатора $q_2 = 672 \cdot 10^3$ Вт/м².

По литературным данным [13], тепловой поток в верхней и нижней зонах кристаллизатора находится в пределах расчетных величин: $q_1 = (2000 + 2500) \cdot 10^3$ Вт/м², $q_2 = (300 + 600) \cdot 10^3$ Вт/м².

Количество тепла в единицу времени, отданного металлом, в нижней части кристаллизатора $q_2 = 2056 \cdot 10^3$ Вт.

Суммарный теплоотъем в кристаллизаторе $q_1 + q_2 = 2724 \cdot 10^3$ Вт.

Количество тепла в единицу времени, отнимаемого от слитка, в зоне вторичного охлаждения для $G = 50000$ кг/ч составляет $q_{\text{вт}} = 3560 \cdot 10^3$ Вт.

Приведенные расчеты и литературные данные подтверждают наличие в кристаллизаторе двух зон с различной интенсивностью теплоотвода.

Первую зону теплоотдачи в верхней части кристаллизатора называют зоной повышенного теплоотъема. Вторую зону в нижней части кристаллизатора называют зоной нормального теплоотъема.

В зоне вторичного охлаждения интенсивность теплоотдачи при форсуночном вторичном охлаждении (основной способ вторичного охлаждения) также очень высокая.

Следовательно, при разливке металла на МНПЗ наблюдается высокая и неравномерная интенсивность теплоотвода.

Таким образом, при непрерывной разливке образуются весьма большие напряжения в корочке формирующегося слитка в результате механических нагрузок при вытягивании его из кристаллизатора, а также термических напряжений, образующихся в процессе затвердевания металла.

Рассмотрим, какие термические напряжения образуются в корочке непрерывного слитка в кристаллизаторе. В верхней части кристаллизатора, где слиток непосредственно контактирует с медной стенкой, происходит интенсивный теплоотвод, скорость кристаллизации весьма высокая, наблюдается резкое падение температуры металла от зоны затвердевания до поверхности корочки формирующегося слитка. Таким образом, имеются условия, способствующие образованию значительных напряжений в корочке формирующегося слитка в верхней части кристаллизатора.

В работе [19] авторы приходят к выводу, что для стали, затвердевающей со скоростью более 1 мм/с (фактическая скорость в верхней части кристаллизатора вблизи от мениска металла), работа разрушения (работа, затраченная на образование единицы новой поверхности) очень низкая и на порядок ниже, чем для стали, затвердевающей в нижней части кристаллизатора со скоростью 0,75 мм/с.

Следовательно, в верхней части кристаллизатора, где характерны высокие скорости кристаллизации, а прочностные характеристики корочки металла низкие, могут образоваться трещины на поверхности заготовки.

В нижней части кристаллизатора, где общий тепловой поток от металла к медной стенке значительно меньше вследствие наличия дополнительного сопротивления газового зазора, в корочке слитка образуются значительные напряжения в местах локальных контактов поверхности слитка и стенки кристаллизатора.

Значительные напряжения в непрерывном слитке образуются при неравномерном охлаждении в зоне вторичного охлаждения после полного затвердевания металла. Напряжения при определенных условиях

составляют допустимые, что приводит к образованию внутренних трещин.

Следовательно, условия формирования слитка при непрерывной разливке менее благоприятны, чем при разливке в изложнице, и для получения литой заготовки без дефектов металла для разливки на МНПЗ должен иметь более высокие качественные характеристики.

Глава II. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СОДЕРЖАНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ НА СВОЙСТВА МЕТАЛЛА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В процессе формирования и перемещения (вытягивания) непрерывнолитой заготовки корочка ее испытывает значительные механические и термические напряжения и прочностные характеристики металла при этом имеют первостепенное значение. Для получения требуемого качества непрерывнолитых заготовок весьма важно знать, как влияет состав и содержание неметаллических включений на прочностные характеристики металла при его высоких температурах.

Целый ряд исследований однозначно определяют отрицательное влияние неметаллических включений на качество металла. Изучение в магнитном дефектоскопе участков металла, пораженных трещинами, показало, что в местах трещин обычно располагаются скопления лигатур и неметаллических включений. Металлографические исследования с увеличением в 600 раз микровидных трещин на непрерывном слите стали 40Х позволили установить, что эти трещины заполнены преимущественно сульфидными включениями, а также окислами (хрупкими включениями корунда и шпинели, содержащими марганец, хром) [20].

В.А. Ефимов указывает на значительное снижение механических свойств литьего металла под действием неметаллических включений [21]. При этом отрицательное влияние особенно проявляется под влиянием следующих параметров: различных коэффициентов термического расширения и усадки включений и матрицы; неоднаковых упругих свойств матрицы и включений; перехода от сферической и многогранной формы включений с острыми вершинами; худшими по форме с точек зрения напряженного состояния плоских включений пленочной цепочкообразной формы; уменьшения расстояния между включениями (т.е. увеличение содержания неметаллических включений в стали, увеличение линейных размеров включений, повышение прочности материала неметаллических включений; несоответствие кристаллических размеров включений и матрицы).

С целью определения влияния состава и содержания неметаллических включений на прочностные характеристики корочки формируемого слитка в кристаллизаторе нами выполнены испытания механических свойств непрерывнолитой стали ряда марок, а также литього металла

опытных плавок, полученного в лабораторной индукционной печи. Исследования проводили при температурах 700, 800, 900 и 1000 °С. Выплавку металла лабораторных плавок проводили по различной технологии с целью получения в них различного содержания неметаллических включений. Включения в металле опытных плавок определяли металлографическим и электролитическим методами.

I. Механические свойства сталей при высоких температурах

Для определения влияния высоких температур на механические свойства пробы отбирали от металла промышленных плавок, разлитых на МНЛЗ завода А. Сталь марок ЭЗА и Ст3Эп выплавляли в 100-т дуговых электропечах; 08Г2М0, 2Лс, 080 - в кислородных конвертерах; Ст3, 20Х, 080 - в лабораторных условиях в индукционной печи емкостью 50 кг. Отбор проб металла промышленных плавок проводили непосредственно из заготовок, соответствующих середине плавки при установленном режиме разливки. Разметку проб осуществляли из расчета вырезки образцов для производстве механических испытаний (круглого диаметром 5 мм и плоского сечением 3 мм) и определения неметаллических включений. Номера промышленных плавок, марки стали, размер заготовок, из которых были отобраны пробы, количество образцов на механические испытания и содержание неметаллических включений приведены в табл.6,7. От лабораторных плавок пробы отбирали следующим образом. Каждый слиток диаметром 80 мм и длиной примерно 300 мм разрезали по длине на три равные части по 100 мм каждая (рис.8,а). Затем головную (Г) и донную (Д) части разрезали

Таблица 6 Порядок отбора проб промышленных плавок металла для механических испытаний и определения включений

Номер плавки	Размер плоских заготовок, мм	Марка стали	Испытание на разрыв	Номер
			количество образцов, шт	пробы
909	240x1500	080	8/8	1+8 7; 8
907	240x1560	2Лс	8/8	9+16 5; 6
4065	240x1560	08Г2М0	8/8	17+24 1; 2
1184	150x820	ЭЗА	12/12	25+36 9;10
II69	150x820	Ст3	12/12	37+48 3; 4

П р и м е ч а н и я: 1. В числителе - количество образцов с круглым сечением; в знаменателе - количество образцов с плоским сечением. 2. Для определения содержания неметаллических включений от каждой плавки отбирали две пробы.

Таблица 7 Порядок отбора проб лабораторных плавок металла для механических испытаний и определения включений

Номер плавки	Марка стали	Испытание на разрыв		Номер пробы
		количество образцов, шт	маркировка	
64	Ст3	12	64-I+64-II	5; 7
5	20Х	12	65-I+65-II	5; 7
56	20Х	12	66-I+66-II	5; 7
57	20Х	12	67-I+67-II	5; 7
72	080	12	72-I+72-II	5; 7
73	080	12	73-I+73-II	5; 7
74	080	II	74-I+74-II	5; 7
75	Ст3	II	75-I+75-II	5; 7
76	Ст3	12	76-I+86-II	5; 7

П р и м е ч а н и я: 1. В качестве образца использовали круг диаметром 80 мм, длиной 300 мм.

2. Для определения неметаллических включений от каждой плавки отбирали две пробы.

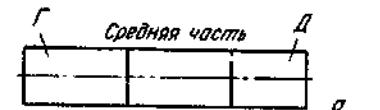
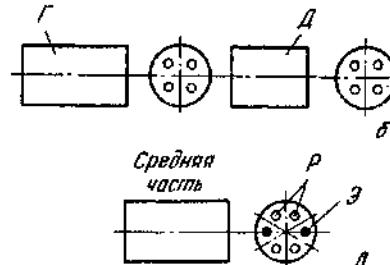


Рис. 8. Схема отбора образцов от металла для механических испытаний (Р) и определения неметаллических включений (Э)



шт.) на четыре заготовки (рис.8,б), из которых вытаскивали круглые образцы диаметром 5 мм пятикратной длины. Средняя часть слитка была разрезана на шесть заготовок (рис.8,в), из которых четыре использовались на изготовление разрывных образцов, а две - после проявки на изготовление круга 18 мм - на изготовление образцов для электролитического выделения осадка. Номера лабораторных плавок,

марки стали, количество образцов, используемых для испытания указаны в табл.6,7. Для изготовления металлографических шлифов с целью изучения загрязненности металла промышленных и лабораторных плавок были использованы остатки образцов после электролиза.

Испытание на растяжение сталей Ст3сп, Э3А, 20Х, 08Ю, 2пс и 08Г2СЮ проводили, как уже отмечалось, при температурах 700, 800, 900, 1000 °С в соответствии с ГОСТ 9651-73 на установке Р-5. Разрывная машина Р-5 имеет пределы измерений 0-1000 кг с ценой деления 2 кг. Образцы нагревали в трубчатой печи с никромовым нагревателем. Продолжительность нагрева образца до температуры испытания не превышала 60 мин, а время выдержки составляло 20-25 мин. Температуру рабочей части измеряли двумя хромель-алюминиевыми термопарами с записью на электронном потенциометре КСП-4.

Испытание образцов на растяжение осуществляли под действием плавно возрастающей нагрузки до разрушения в среде инертного газа. Диаграммы растяжения записывались с помощью самописущего электронного потенциометра на диаграммную ленту. Для каждой температуры проводили по три параллельных замера. Временное сопротивление σ_t^t определяли по формуле

$$\sigma_t^t = P_{\max} / F_0 . \quad (37)$$

где P_{\max} - наибольшая нагрузка, соответствующая моменту разрушения образца; F_0 - площадь поперечного сечения в рабочей части образца.

Предел текучести (σ_y^t) определяли по формуле

$$\sigma_y^t = P_t / F_0 . \quad (38)$$

где P_t - нагрузка, соответствующая площади текучести на диаграмме растяжения образца.

Относительное удлинение после разрыва (δ^t , %) определяли по формуле

$$\delta^t = [(l_x - l_0)/l_0]100 , \quad (39)$$

где l_0 , l_x начальная и конечная расчетные длины образца.

Относительное сужение при разрыве (ψ^t , %) определяли по формуле

$$\psi^t = [(F_0 - F_x)/F_0]100 , \quad (40)$$

где F_x - минимальная площадь поперечного сечения образца после разрыва.

Таблица 8 Механические свойства сталей при высоких температурах

Номер плавки	Марка стали	σ_b , MPa	σ_t , MPa				σ_y^t , MPa			
			700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
65	20Х	91,2	45,1	61,8	35,3	80,4	31,4	41,2	30,4	-
66	20Х	90,3	43,2	61,8	30,4	81,4	38,3	39,2	23,5	-
67	20Х	121,6	76,5	62,8	38,3	91,2	58,9	32,4	28,4	-
75	Ст3сп	55,9	28,9	21,6	17,7	48,1	21,1	28,4	-	-
76	Ст3сп	52,0	26,5	24,5	18,6	43,2	-	26,5	-	-
72	08Ю	50,0	25,5	18,6	15,7	42,2	23,5	26,5	-	-
64	Ст3сп	62,8	36,3	27,5	23,5	44,1	22,6	29,4	-	-
74	08Ю	54,0	28,0	25,5	20,1	48,1	25,6	20,6	-	-
73	08Ю	59,8	28,0	24,5	20,6	47,1	23,5	23,5	-	-
1169	Ст3сп	76,5	36,4	56,9	27,5	69,7	28,4	42,2	13,7	-
4065	08Г2СЮ	137,3	93,2	68,7	37,3	125,6	70,6	49,1	28,4	-
1184	33A	68,7	22,6	9,8I	-	63,8	16,7	-	-	-
907	2пс	57,9	-	-	-	50,0	-	-	-	-
909	08Ю	55,9	31,4	23,5	19,1	47,1	-	-	-	-

Продолжение табл. 8

Номер предмета	Марка стали	δ , %				ψ , %			
		700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
66	20Х	42,5	38,6	30,7	37,0	58,9	87,3	81,1	89,0
66	20Х	69,8	51,3	44,4	51,6	73,5	52,1	73,3	93,7
67	20Х	25,7	28,5	46,4	46,9	62,6	34,2	-	95,7
75	Cr3Cu	36,0	64,4	-	-	81,8	56,0	20,2	-
76	Cr3Cu	33,7	60,0	-	-	82,1	85,8	31,3	-
72	080	43,5	45,0	32,0	-	84,0	95,3	-	-
64	Cr3Cu	43,3	48,0	41,2	-	86,9	95,0	77,6	-
74	080	42,0	41,0	-	-	86,4	69,8	-	-
73	080	42,9	54,3	38,0	-	87,5	89,1	-	-
II69	Cr3Cu	53,1	57,8	52,0	51,4	86,2	65,6	89,9	91,3
4065	08R2Mn	54,0	49,6	59,9	62,8	74,6	46,9	58,8	96,9
II184	33A	24,0	-	48,0	-	-	-	72,3	-
907	210	35,6	-	-	-	75,5	-	-	-
909	080	38,2	-	-	-	83,7	-	-	-

Усредненные значения временного сопротивления, предела текучести, относительного удлинения и сужения образцов сталей приведены в табл.8. Графическое значение зависимости изменения механических свойств металла от температуры приведено на рис.9-II.

Для проверки полученных закономерностей были проведены механические испытания на временное сопротивление образцов стали 33А в ЭжЗ на установке ИМАШ-5С-65. Нагрев исследуемого образца осуществлялся пропусканием через него электрического тока промышленной частоты низкого напряжения. Для измерения температуры использовали платинородий-платиновые термопары диаметром 0,3 мм, спаян кото-рых прикрепляли точечной электросваркой к боковой поверхности образца в горячей зоне. Точность измерения и регулирования темпера-туры составляла $\pm 0,5\%$. Деформирование образцов осуществляли путем принудительного их растяжения со скоростью 9,54 мм/ч. Испытания осуществляли в вакууме порадка 0,66 Па. Тензометрическая схема для определения нагрузки обеспечивает измерение действующих на образец растягивающих усилий с точностью $\pm 1\%$. Для испытания использовали плоские образцы с сечением в рабочей части ЭжЗ 3x3 мм. Результаты исследований свидетельствуют о значительном снижении временного сопротивления сталей с повышением температуры от 700 до

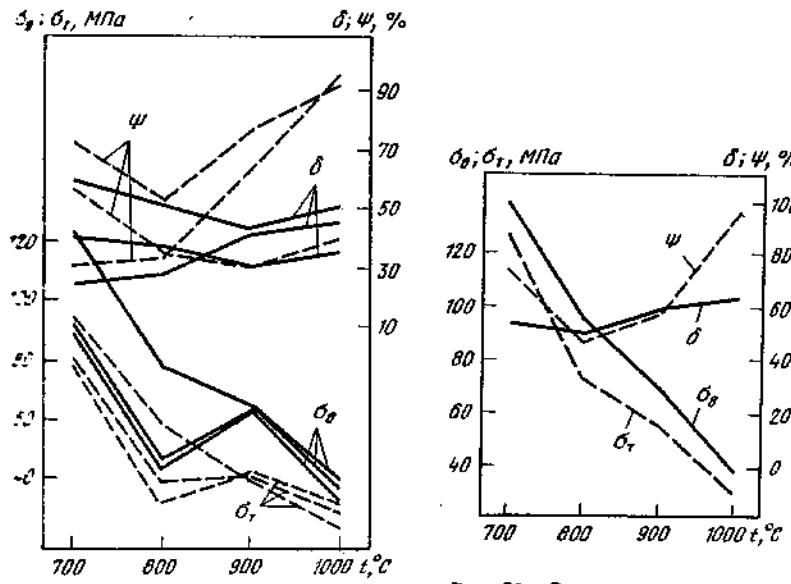


Рис. 3. Влияние температуры на механические свойства стали 20Х

Рис.10. Влияние температуры на механические свойства стали 08Г2ФО

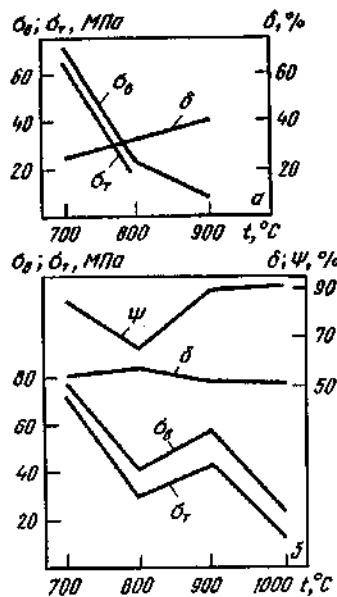


Рис. II. Влияние температуры на механические свойства сталей 33А (а) и 080 (б)

800 °С и сравнительно слабом снижении δ_s^t при дальнейшем повышении температуры до 900 °С.

Пластические характеристики сталей δ_s^t и δ_t^t при повышении температуры испытаний имеют тенденцию к увеличению. При этом наиболее отчетливо эта закономерность наблюдается на тех образцах, которые при 700 °С имеют сравнительно низкое значение относительного удлинения и относительного сужения.

Таким образом, экспериментально доказаны неблагоприятные условия разливки металла на МНЛЗ, когда корочка слитка при высокой температуре поверхности в кристаллизаторе испытывает значительные механические нагрузки, имея в это время низкие характеристики прочности.

2. Влияние содержания неметаллических включений на механические свойства металла при высоких температурах

Результаты анализа неметаллических включений¹ по маркам стали и номерам образцов приведены в табл. 9. Видно, что содержание неметаллических включений в металле колеблется в значительных пределах. Плавки 66, 72, 75, 76 имеют сильное загрязнение включениями.

¹ Анализ неметаллических включений выполнен в ЦНИИЧМ.

Таблица 9 Состав и содержание неметаллических включений (НВ) в образцах исследуемых сталей

Номер плавки	Номер плавки - номер со-разряда	Навеска раство-ренной стали, г	Общее коли-чество НВ, %	Состав НВ в металле, %				
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO
Ст3сп	75-5	77,78	0,0662	0,0252	0,0342	0,0012	0,0044	0,0013
Ст3сп	75-7	72,70	0,0531	0,0153	0,0334	0,0012	0,0026	0,0010
Ст3	72-5	57,00	0,0694	0,0461	0,0136	0,0011	0,0086	Н.о.
Ст3	72-7	73,83	0,0658	0,0437	0,0133	0,0007	0,0081	Н.о.
Ст3сп	76-5	54,39	0,1136	0,0439	0,0500	0,0114	0,0055	0,0028
Ст3сп	76-7	70,14	0,1059	0,0506	0,0408	0,0067	0,0061	0,0017
Ст3	73-5	69,74	0,0346	0,0113	0,0225	0,0004	0,0003	Н.о.
Ст3	73-7	65,58	0,0142	0,0041	0,0092	0,0002	0,0006	Н.о.
Ст3сп	64-5	40,17	0,0206	0,0087	0,0117	0,0001	0,0001	Нет
Ст3сп	64-7	73,99	0,0485	0,0245	0,0196	0,0005	0,0039	Нет
Ст3	65-5	46,43	0,0356	0,0019	0,0291	0,0006	0,0021	0,0011
Ст3	65-7	51,70	0,0258	0,0008	0,0241	0,0002	0,0006	Нет
Ст3	66-5	48,00	0,0312	0,0017	0,0294	0,0001	Нет	Нет
Ст3	66-7	44,71	0,0365	0,0042	0,0293	0,004	0,0022	0,0002
Ст3	67-5	49,61	0,0222	0,0008	0,0205	0,0002	0,0006	Нет
Ст3	67-7	49,13	0,0162	0,0012	0,0240	0,0002	0,0006	Нет

Примечание. Н.о. - не обнаружено.

По зависимости результатов от каждой плавки отбирали две пробы, в которых определяли состав и содержание неметаллических включений. При анализе зависимостей для каждой плавки брали среднее значение количества неметаллических включений, получаемое из двух проб. С целью определения природы, формы и размеров включений в опытном плавке нами изучались неметаллические включения металлографическим методом с подсчетом объемной доли процента. Подсчет включений производили по ГОСТ 1778-70 (метод П) с дифференциацией их на оксидные, сульфидные и нитридные типы включений. При оценке чистоты принимали во внимание включения, размер которых > 2 мкм. Ниже приведена качественная оценка включений по маркам стали, выполненная металлографическим методом.

Оценка включений для стали Ст3сп (пл. 75-7; 76-7; 64-5)

Основными типами включений являются двойные оксиды RO_2 - RO_3 , в виде шинелей. Это светлые или темно-серые включения, имеющие

Оценка включений для стали 08Ю (72-7; 73-7; 74-5)

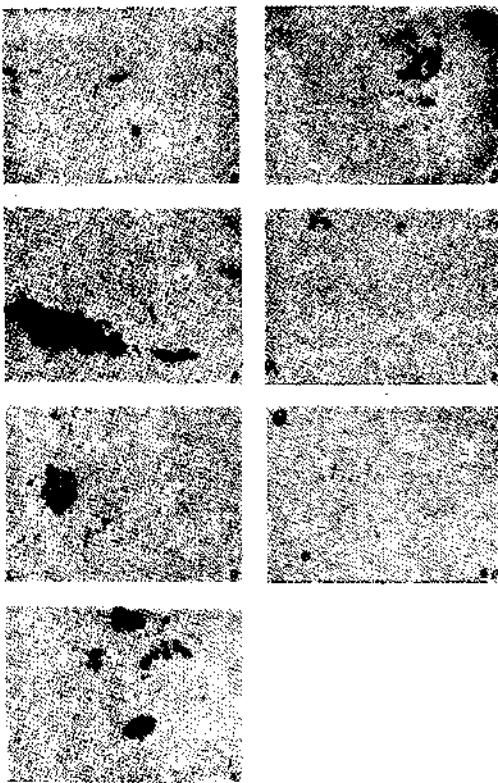


Рис.12. Неметаллические включения опытных плавок Ст3х500 :
а - в - 76-7; г, д - 75-7; е, к - 64-5

правильную геометрическую форму или приближающиеся к этой форме и расположенные чаще всего группами (рис.12, а, г). Размер включений колеблется от 2 до 12 мкм. На образцах плавок, имеющих повышенное количество включений, отмечены сложные многофазные включения (рис.12 б, д), иногда в виде грубых скоплений (рис.12, в) по металлографическим признакам близкие к магнезиальным шпинелям ($MgO-Al_2O_3$). Эти включения также бывают в виде единичных октаэдрических кристаллов и сростков их, скементированных стекловидной массой (рис.12, к). Отмечены и алимосиликатные глобулы с различной степенью прозрачности (рис.12, е). Наблюдаются весьма редкие включения сульфидов, возникающие как тугоплавкие зародыши оксидных включений, так и имеющие гомогенное происхождение.

На образцах металла плавок с относительно низким содержанием включений (73-7, 74-5) отмечено значительное количество силикатных и кремевых стекол (рис.13, а) различных размеров (до 15 мкм) и различной степени гомогенности. Наряду с глобуллярными включениями встречаются бесформенные стекловидные включения, которые, по нашим

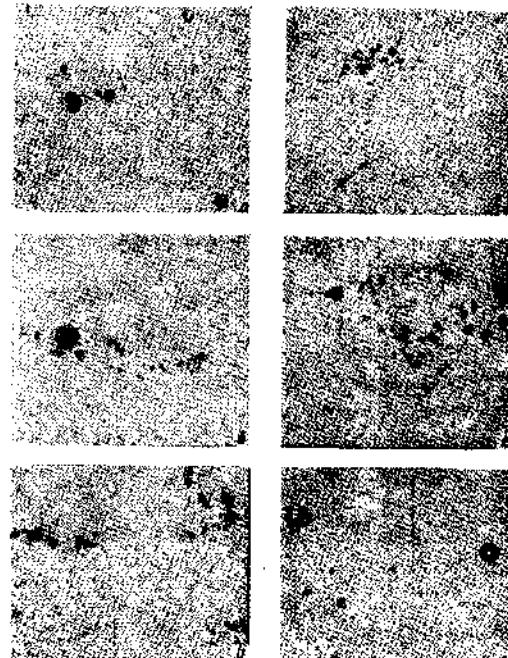


Рис.13. Неметаллические включения опытных плавок стали 08Ю. х500:
1 - 72-7; б - г - 73-7; д, а - 73-5

представлениям, могли образоваться в результате частичного разрушения глобуллярных включений. Отмечены единичные включения нитридов, главенно AlN . Для металла с высоким содержанием включений (72-7) в основном типичны включения шпинельного типа в виде изометрических зерен и их агрегатов (рис.13, б-д). В значительном количестве отмечены силикатные глобулы (рис.13, е).

Оценка включений для стали 20Х (66-7; 67-5)

Неметаллическая фаза представлена мелкими (4-5 мкм) оксидными включениями шпинельного типа и окислов, содержащих Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , Cr_2O_3 .

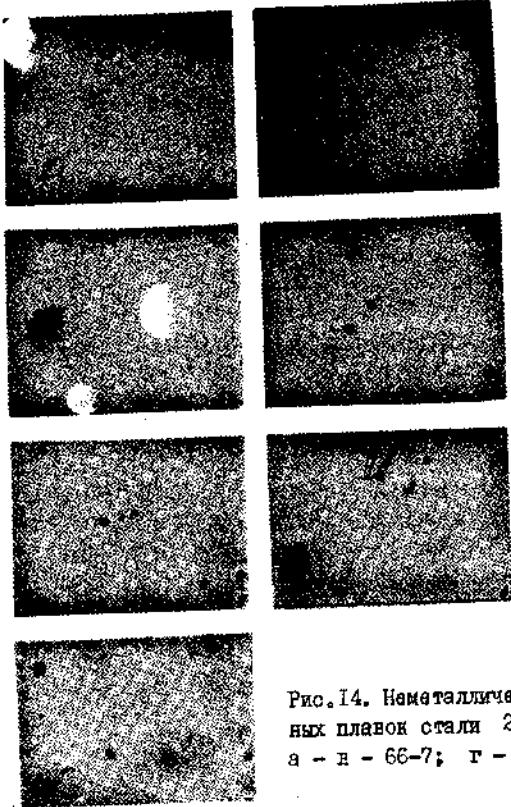


Рис.14. Неметаллические включения опытных плавок стали 20Х. $\times 500$:
а - я - 66-7; г - к - 67-5

(рис.14, а, г, д, е). Весьма редки включения гомогенных сульфидных включений, возникших на оксидных подложках (рис.14 б, в). Наблюдаются редкие единичные включения нитридов (рис.14, з).

Анализируя данные табл.7-9, нами графические (рис.15) представлены значения прочностных характеристик металла в зависимости от содержания неметаллических включений. Наблюдаемая тенденция снижения влияния количества неметаллических включений на прочностные характеристики металла при температуре 1000 °С связана, по-видимому, с тем, что при такой высокой температуре стали 20Х, Ст3сп, 08Ю имеют весьма небольшие показатели σ_b , что может влиять на точность испытаний.

Примерно такая же зависимость в выполненных нами исследованиях сохраняется и для σ_t^t .

Следует отметить, что в верхней части кристаллизатора, где существует плотный контакт образовавшейся корочки с поверхностью

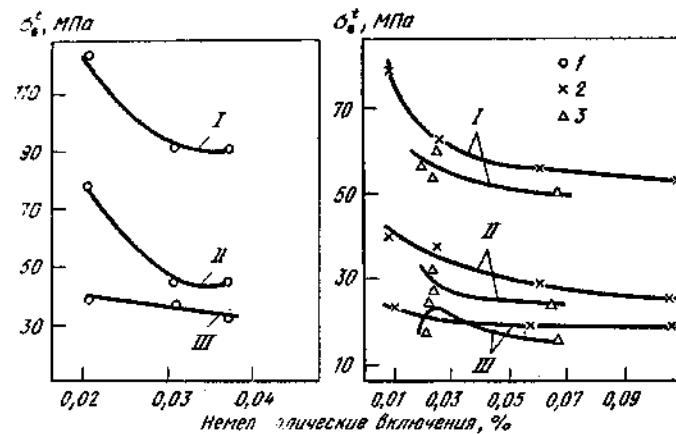


Рис.15. Влияние содержания неметаллических включений на прочностные свойства (σ_b^t) металла при температурах 700(І), 800(ІІ) и 1000°С
— :
1 - сталь 20Х; 2 - Ст3; 3 - сталь 08Ю

рабочей стенки кристаллизатора, поверхность корочки по данным исследований имеет температуру 700-900 °С. Поэтому данные о механических свойствах металла при указанных температурах и влияние различных факторов на эти свойства имеют первостепенное значение для изучения особенностей формирования литьей заготовки в кристаллизаторе. Выполненные исследования убедительно свидетельствуют о наличии связи между содержанием неметаллических включений в металле и его прочностными характеристиками при высоких температурах.

О значительном влиянии сульфидных включений второго типа (цепочечных и пленочных) на механические свойства литьего металла как при комнатной температуре, так и при высоких температурах сообщалось в других работах [21].

Таким образом, наличие значительных механических нагрузок на корочку непрерывнолитого слитка в кристаллизаторе и в зоне вторичного охлаждения предопределяет меры, которые необходимо принимать для получения качественных литьих заготовок при разливке металла на МНЛЗ. Одной из таких весьма важных мер является получение металла при разливки на МНЛЗ с низким содержанием неметаллических включений.

В настоящее время вопросам получения необходимого качества металла в сталеплавильных агрегатах для разливки на МНЛЗ уделяется еще недостаточно внимания. Только в последние годы в зарубежной печати начали появляться работы по этой проблеме. В работе [22] отмечается, что только при тщательной подготовке металла в сталеплавильном цехе представляется возможным получение непрерывнолитых заготовок с хорошей внутренней структурой. Для получения требуемого качества металла следует стремиться к минимальному содержанию в нем кислорода и серы. Прогнозируя пути улучшения стали в будущем, автор работы [23] подтверждает, что прогресс в улучшении качества стали предполагает достижение минимальных содержаний нежелательных примесей, максимальной степени чистоты по включениям и точности соблюдения химического состава стали.

В СССР работы о подготовке жидкого металла к непрерывной разливке появились несколько раньше. Убедительные примеры влияния качества жидкого металла на образование дефектов непрерывнолитых заготовок приведены в работе [24]. По данным этой работы стали 20Х и 40Х выплавляли так называемым совмещенным процессом. Углеродистый расплав получали в мартеновской печи, лигатуру и синтетический шлак - в электропечи. Их смешивали в ковше во время слива из печи. Такой металл имел низкое содержание серы и кислорода. Балл по сульфидным включениям снизился примерно в 1,5 раза, сократилось количество внутренних трещин. Резко сократилась ликвация - темпелет с баллом "единица" было 96 %, тогда как темпелетов обычного металла - 71 %.

Установлено, что выбор оптимальных вариантов раскисления жидкого металла обеспечивает получение необходимой жидкотекучести его и исключает брак непрерывнолитых слябов по поясам [25].

Выполненный в условиях завода А значительный объем исследований, а также данные других исследователей подтверждают необходимость разработки теоретических и технологических основ получения стали для разливки на МНЛЗ. При этом новые технологические приемы производства стали должны обеспечивать снижение в металле вредных примесей, газов и неметаллических включений.

Широкое и эффективное внедрение нового процесса непрерывной разливки в практику безусловно определяет новый, более высокий уровень технологических основ производства стали. Характерной особенностью последних десятилетий в сталеплавильном производстве является строительство крупных дуговых электропечей. Успешно эксплуатируются дуговые электропечи емкостью 100, 200 т. Разработка технологических основ получения стали для разливки на МНЛЗ на больших

рудных печах является весьма актуальной задачей, так как новые мощные электропечи сооружаются, как правило, в цехах с непрерывной разливкой.

Г л а в а I. Окисление жидкого металла с газообразным кислородом в большегрузных дуговых печах

Новые электрические и конструктивные параметры дуговых печей с большой емкостью и удельной активной мощностью, специфика производства стали, обусловленная требованиями, предъявляемыми к металлу при разливке его на МНЛЗ, необходимость получения металлоизделий с повышенными механическими и другими свойствами определяют круг вопросов, которые необходимо учитывать при разработке современных технологических процессов плавки.

Поиски новой технологии производства легированных сталей в большегрузных дуговых печах с разливкой на МНЛЗ потребовали от исследователей решения ряда новых сложных вопросов.

Прежде всего следовало определить характерные особенности процессов в большегрузных дуговых печах и найти наиболее оптимальные варианты технологии с учетом этих особенностей.

Необходимость производства низкоуглеродистых легированных сталей ($C < 0,05\%$) определяла задачи изучения теоретических и технологических вопросов взаимосвязи параметров процесса в этих условиях.

Рассмотренные в гл. I особенности разливки металла на МНЛЗ определяли задачи исследователей в этом направлении.

Зависимость содержания кислорода в металле от содержания углерода в мартеновских печах и кислородных конвертерах достаточно полно изучена рядом исследователей. В последнее время обстоятельно изучены эти зависимости и в дуговых печах [26].

Однако до настоящего времени, особенно для большегрузных дуговых печей, недостаточно изучены зависимости содержания кислорода в металле от других параметров процесса при содержании в металле углерода менее 0,10 %.

В процессе исследования нами изучены влияние состава и содержание шлака, температуры металла и других параметров на содержание кислорода в металле при концентрации углерода $> 0,10\%$. Полученные закономерности использованы для управления процессом плавки с целью получения в металле в конце окислительного периода легко воспроизводимого заданного содержания углерода и минимально возможного кислорода, стабильного от плавки к плавке.

I. Особенности сталеплавильных процессов в большегрузных дуговых печах

В СССР первые большегрузные дуговые печи фактической емкостью 100-110 т начали эксплуатироваться в 1959 г. на заводе А, несколько позже - на заводе Ч и других.

Проведенные нами исследования [27], практика работы, а также данные других исследований подтверждают, что огнеупорная футеровка крупных дуговых печей имеет более низкую стойкость по сравнению с печами малой и средней емкости. С целью определения условий, влияющих на службу футеровки, а следовательно и получение основных параметров новой технологии, рассмотрим особенности гидродинамических процессов плавки в большегрузных дуговых печах.

Известно, что с увеличением размеров печи изменяются глубина, поверхностные размеры ванны и соответственно масса металла. В период кипения ванны при окислении углерода ее скорость, которая обычно наблюдается в практических условиях, движение металла несет турбулентный характер; интенсивность движения металла зависит от скорости окисления углерода и может быть оценена коэффициентом турбулентной диффузии ν . С увеличением скорости окисления углерода и глубины ванны в условиях донного кипения возрастает ν . В зависимости от скорости окисления углерода величина ν может быть вычислена по эмпирической формуле [27]:

$$\nu = 8330 \frac{\Delta C / \Delta t}{1.7 \cdot 10^{-2} + 4.25 (\Delta C / \Delta t)} \quad (41)$$

где $\Delta C / \Delta t$ - скорость окисления углерода, $(\% [C])/\text{мин}$.

Определение ν по указанной формуле для плавки стали в электропечи при окислении углерода кислородом руды ($\Delta C / \Delta t \approx 0.01 \%/\text{мин}$), а также газообразным кислородом ($\Delta C / \Delta t \approx 0.025 \%/\text{мин}$) дает соответствующие значения 96 и $178 \text{ см}^2/\text{с}$.

Механическая мощность процесса кипения может быть определена уравнением, из которого следует, что при увеличении массы садки и глубины ванны соответственно возрастает значение мощности:

$$W = R \frac{\Delta C}{\Delta t} \pi T \ln \left(1 + 0.1 \frac{H_{yc}}{P_0} \right), \quad (42)$$

где W - механическая мощность процесса, кВт; R - постоянный коэффициент, зависящий от размерности; π - масса садки, т; T - температура металла, К; H_{yc} - усредненная глубина ванны, м; ρ - плотность жидкого металла; P_0 - атмосферное давление, Па; $\Delta C / \Delta t$ - скорость окисления углерода, $\% [C]/\text{мин}$.

Из уравнения следует, что с увеличением глубины ванны при постоянной скорости окисления углерода возрастает интенсивность перемешивания металла.

Проведенные расчеты для условий кипения металла в электросталеплавильной печи показали, что увеличение интенсивности перемешивания ванны, выраженное через коэффициент турбулентной диффузии, в первом приближении пропорционально изменению глубины ванны. При увеличении глубины ванны от 0,6 м (40-т печь) до 1,0 м (100-т печь) и 1,5 м (200 и 300-т печи) интенсивность перемешивания возрастает примерно в 1,7 и 2,5 раза соответственно.

Увеличение интенсивности перемешивания металла отрицательно влияет на состояние огнеупорной футеровки подины печи. Разрушающее воздействие металла на подину печи определяется также температурой металла, продолжительностью процесса и силой давления столба металла.

Следовательно, суммарное воздействие металла на подину печи является функцией интенсивности движения, продолжительности процесса, температуры и давления столба металла:

$$I = f(\nu, T, t, P), \quad (43)$$

где I - суммарное механическое воздействие на подину; ν - коэффициент турбулентной диффузии; T - температура металла; t - продолжительность процесса; P - давление столба металла.

Выполненные расчеты и исследования позволяют сделать весьма важные выводы для определения оптимальных условий новой технологии окисления металла в большегрузных дуговых электропечах. Основные положения этих выводов сводятся к следующему.

Для поддержания в удовлетворительном состоянии подин крупных печей, а также получения высокого качества металла (низкого содержания фосфора, неметаллических включений, газов) следует определить условия проведения окислительного периода. Снижать скорость окисления углерода, по-видимому, нелогично. Правильнее сократить длительность окислительного периода. Максимальное сокращение окислительного периода можно получить при окислении значительного количества примесей еще в период расплавления, а окислительный период проводить с достаточной интенсивностью газообразным кислородом.

Изучение кинетики шлакового режима на 100-т печах показало, что увеличение восстановительного периода с 40 до 60 мин вызывает рост содержания MgO в шлаке на 25-35 % за счет разрушения футеровки откосов и подины печи.

Следовательно, в восстановительный период необходимо стремиться также к сокращению продолжительности нахождения жидкого металла в печи, применения такие элементы технологии, которые способствовали бы получению необходимого качества металла при минимальных затратах времени.

Важным условием для сокращения продолжительности восстановительного периода и улучшения качества металла для крупных печей является применение электромагнитного перемешивания металла (ЭМП). С увеличением размеров печи скорость массообмена v ($\text{г}/\text{с} \cdot \text{см}^3$) между шлаковой и металлической фазой при прочих равных условиях (для геометрически подобных ванн), уменьшается пропорционально глубине ванны H (см):

$$v = \frac{k}{H} \frac{D}{\delta} (c_0 - c_s) , \quad (44)$$

где k – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; δ – толщина диффузионного пограничного слоя, см; c_0 , c_s – объемная и равновесная концентрация, $\text{г}/\text{см}^3$; k – коэффициент, равный для поверхностей раздела шлак – металла – подина соответственно 1,3 и 3,9.

Электромагнитное перемешивание способствует уменьшению величины δ в металле и шлаке.

Экспериментально было показано, что отношение v/δ пропорционально скорости основного потока v :

$$\frac{v}{\delta} = 0,4 u^{1,14} . \quad (45)$$

Применение ЭМП металла в восстановительный период ускоряет массообмен между шлаком и металлом, так как скорость подачи частиц в реакционную зону (граница металл – шлак) определяется не диффузионными процессами, а гидродинамическими условиями движения металла. При этом значительно ускоряется процесс удаления кислорода из металла в шлак.

Таким образом, изучение гидродинамических процессов плавки в большегрузных дуговых печах позволило определить основные особенности новой технологии – удаление примесей в процессе расплавления, непродолжительный окислительный период с применением газообразного кислорода (10–20 мин) и восстановительный период в течение 30–50 мин с использованием электромагнитного перемешивания металла.

2. Технологические особенности периода расплавления шихты

Присадка в печь совместно с металлической шихтой железной руды и извести (известника) в период расплавления практикуется в электросталеплавильном производстве продолжительное время. При этом в период расплавления удаляется из металла часть примесей (кремний, фосфор, марганец). Использование в окислительный период в большегрузной дуговой печи только газообразного кислорода как окислителя определило необходимость выполнения работы по выявлению влияния ранней* присадки шлакообразующих на технологические параметры

периодов расплавления и окисления. Шлакообразующие (известняк и железную руду) присаживали со второй порцией металлома после проплавления первой. Основной целью этой работы было определение возможности сокращения окислительного периода и более полного удаления нежелательных примесей из металла. Проведенная работа позволила установить наиболее целесообразный состав металлической части шихты, необходимое количество окислителей и шлакообразующих, технологический режим периода расплавления. На опытных плавках проводили подробный хронометраж и по ходу выплавки изучали изменение температуры ванны, химического состава металла и шлака, содержания газов. На ряде плавок контролировали состав атмосферы печи. Температуру жидкого металла определяли вольфрам-молибденовыми и платина-платинородиевыми термопарами погружения.

Для выплавки углеродистой стали в печь загружали до 10 % передельного чугуна, остальное – железный лом класса A_{2-1} , A_{2-2} , A_{3-2} . Кроме того, в завалку присаживали 2,0–2,5 % окислителей (железную руду или агломерат) и до 2,5 % (от массы металлошахты) извести. Расход газообразного кислорода в период расплавления составлял около $4 \text{ м}^3/\text{т}$.

Металлическая шихта для низкоуглеродистых легированных сталей состояла из 10–15 % чушкового передельного чугуна, остальное – стальной лом (отходы прокатных цехов, покупной лом). Расход окислителей составлял 2,5–3,0 %, извести до 3,0 %, кислорода $4-6 \text{ м}^3/\text{т}$ завалки.

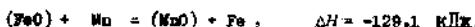
Для высокоуглеродистой легированной стали металлошахта состояла из 30 % чушкового чугуна, остальное – отходы прокатных цехов (обрезь листа низкоуглеродистых сталей) и металлома.

В процессе расплавления металлической части шихты происходит раннее шлакообразование, окисление кремния, марганца, фосфора, хрома и углерода.

С учетом расплавления шлакообразующих основность шлака $(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ в конце периода расплавления больше 2. Суммарная реакция окисления кремния имеет вид



В период расплавления кремний практически полностью окисляется. Окисление марганца происходит по нижеприведенной схеме:



Реличину константы равновесия для принятых условий (основной процесс) можно рассчитать по уравнению

$$K_{\text{Mn}} = \frac{a_{(\text{MnO})}}{a_{(\text{FeO})}^2 [Mn]} . \quad (46)$$

Равновесная концентрация марганца в металле может быть рассчитана по уравнению

$$[\text{Mn}] = \frac{z[\text{Mn}]}{1 + \frac{55}{71} \frac{u}{100} n_{\text{Mn}}} = \frac{z[\text{Mn}] K_{\text{Mn}}}{K_{\text{Mn}} + \frac{55}{71} \frac{u}{100} (\text{FeO})}, \quad (47)$$

где $[\text{Mn}]$ - равновесная концентрация марганца в металле, %; $z[\text{Mn}]$ - начальное содержание марганца в ванне; u - количество шлака, % от массы металла; $n_{\text{Mn}} = \% \text{ Mn} / \% (\text{FeO}) = K_{\text{Mn}} / \% (\text{FeO})$ - коэффициент распределения марганца между металлом и шлаком.

Содержание фосфора в металле зависит от его исходного содержания в шихте $P_{\text{шах}}$, количестве шлака W , его вязкости $\mu_{\text{ш}}$, основности CaO/SiO_2 и содержания окиси железа:

$$\{P\} = f \left\{ \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}, (\text{FeO}), W, P_{\text{шах}} \right\}. \quad (48)$$

При низких значениях углерода (< 0,2 % - высокое содержание окиси железа в шлаке) температурный фактор существенного значения не имеет, дефосфорация происходит и при высокой температуре металла. Наиболее прочным химическим соединением является трифосфат кальция, а наименее прочным - трифосфат железа.

Исходя из представлений о наличии в шлаке ионных и ковалентных связей суммарная реакция окисления фосфора имеет следующий вид:



Для рассматриваемых условий (повышенная основность шлака в период расплавления) константа равновесия реакции окисления фосфора будет иметь значения

$$K_p = \frac{a_{\text{P}}^2 a_{\text{FeO}}^5 a_{\text{CaO}}^8}{a_{\text{FeO}}^{13}}. \quad (49)$$

где a_{P} ; a_{FeO} ; a_{CaO} ; a_{FeO} - активные концентрации фосфора в металле и компонентов шлака (FeO , CaO , FeO).

С учетом условий электроплавки, где содержание фосфора в металле не превышает 0,10 %, активную концентрацию его можно определить по формуле

$$a_{\text{P}} = 0,0181\% [\text{P}]. \quad (50)$$

Активные концентрации компонентов шлака FeO , CaO , FeO определяются с учетом мольных долей свободных и связанных окислов. Методы расчета активных концентраций компонентов шлака достаточно подробно изложены в литературе [28].

В период расплавления металла в дуговой электропечи количество шлака, образующегося за счет присадки в печь извести и железной руды, находилось в пределах 9-12 % от массы металла, что обеспечивало достаточно полное удаление фосфора.

В конце расплавления происходит энергичное окисление углерода. Отобранные пробы металла из "горячих" участков ванны (области горения электрических дуг) показали, что углерод окисляется со скоростью 0,6-0,7 %/ч. Выделение окиси углерода в виде пузырьков при окислении углерода резко увеличивает коэффициент массо- и теплопереноса. Шлак в тот период становится пенистым и самотеком идет через дюрок рабочего окна.

Реакции окисления углерода можно представить в следующем виде:

$$[\text{C}] + [\text{O}] = \left\{ \text{CO} \right\}, K_1 = (a_{\text{C}} a_{\text{O}})/P_{\text{CO}}, \quad (51)$$

$$[\text{O}] + \left\{ \text{CO} \right\} = \left\{ \text{CO}_2 \right\}, K_2 = (a_{\text{O}} P_{\text{CO}})/P_{\text{CO}_2}, \quad (52)$$

где P_{CO} и P_{CO_2} - парциальные давления окиси и двуокиси углерода над металлом; a_{C} и a_{O} - активные концентрации углерода и кислорода в стали.

В рассматриваемых условиях (содержание углерода до 1,0 %) можно вместо a_{C} и a_{O} поставить концентрации $[C]$ и $[O]$ (%) по массе). При этом зависимость константы равновесия реакции окисления углерода от температуры имеет вид

$$\lg K_p = \lg \frac{[C][O]}{P_{\text{CO}}} = \frac{A}{T} + B. \quad (53)$$

Значение коэффициентов А и В рассчитаны рядом исследователей. Как видно из табл. I.0, в процессе расплавления происходит значительное окисление углерода, а также марганца и фосфора. Химический состав шлака в конце расплавления приведен в табл. II.

В условиях завода А выполнены исследования, изучающие поведение водорода и азота в период расплавления не опытных плавок. Вопросы поведения водорода и азота в жидким металле подробно изложены в работе [29]. При обычных условиях в период расплавления металла наблюдается поглощение водорода и азота жидким металлом.

В общем виде растворимость водорода и азота в жидким железе при атмосферном давлении может быть выражена уравнениями [29]:

$$\lg [\text{H}, \%] = - \frac{1750}{T} - 1,677, \quad (54)$$

$$\lg [\text{N}, \%] = - \frac{375}{T} - 1,134. \quad (55)$$

По данным В.И. Явойского, позднее подтвержденным другими исследователями, кремний в жидким металле снижает растворимость водо-

Таблица IО

Химический состав шихты, %

Стали	C	Mn	S1	P
Углеродистые конструкционные	0,63-0,92 0,22-0,66	0,56-0,98 0,13-0,32	0,26-0,65 следы	0,042-0,075 0,010-0,025
Легированные низкоуглеродистые	0,67-0,94 0,12-0,28	0,51-0,83 0,09-0,21	0,21-0,55 следы	0,45-0,065 0,004-0,011
Легированные высокогородистые	1,40-1,55 1,0-1,32	0,80-0,96 0,22-0,27	0,50-0,62 следы	0,060-0,067 0,009-0,017
П р и м е ч а н и е.	Числитель - химический состав шихты (с учётом чугуна и металлом) до расплавления; знаменатель - химический состав шихты после расплавления.			

Таблица II Химический состав шлака в конце периода расплавления, %

Плавки	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	Al ₂ O ₃	S	P ₂ O ₅
1	17,00	36,04	4,60	24,87	22,85	10,02	7,40	2,60	0,03	0,66
2	15,72	45,22	4,96	19,16	17,14	8,25	3,95	4,00	0,07	1,07
3	11,44	31,76	10,42	26,02	27,89	-	3,07	5,31	-	-
4	16,20	35,78	14,77	18,80	18,15	-	5,50	4,26	-	-
10 ^x	16,62	35,93	8,60	21,89	21,19	9,13	5,79	4,17	0,05	0,86

^xСреднее по десяти плавкам.

рода, а увеличение марганца приводит к росту абсорбционной способности такого расплава. А.И.Морозов, анализируя собственные исследования и данные других авторов, приходит к выводу, что влияние углерода на растворимость водорода в расплаве железа аналогично кремнию.

Азот с железом образуют химические соединения Fe₃N, Fe₂N₃. Углерод понижает растворимость азота в железе и в области аустенитного состояния влияние углерода возрастает с повышением температуры. В железоуглеродистых расплавах типа Fe₃C (6,7 % C) азот практически не растворяется.

Скорость абсорбции азота жидким железом в зависимости от содержания кислорода в этом расплаве можно оценить формулой

$$\lg \frac{a[N, g]}{a^0} = -5,22[0] + 18 P_{N_2}^{0,5} - 2,42. \quad (56)$$

Шлаковый покров в стальеплавильном агрегате не обеспечивает полной изоляции расплава от газовой атмосферы печи. Водородопроницаемость основных железистых шлаков подтверждена рядом исследований.

Установлена зависимость растворимости водорода в основных и кислых шлаках:

$$(H) = K_H \sqrt{P_{H_2O}} \quad (57)$$

Азотопроницаемость шлаков на несколько порядков ниже, чем водородопроницаемость, и общее количество азота, поглощаемого металлом через шлак, невелико.

В исследованных нами условиях при расплавлении шихты с частичным окислением примесей окисление углерода в конце расплавления протекает в несколько иных условиях, чем после полного расплавления шихты, однако поглощение газов происходит менее интенсивно, а в ряде случаев наблюдается снижение содержания водорода и азота в этот период.

Ниже приведены сравнительные данные содержания водорода на опытных плавках с присадкой в завалку окислителей и шлакообразующих в условиях завода А и на плавках, проведенных без окисления примесей в период расплавления на заводе Ч.

Завод	A	Ч
Емкость печи, т	100	40
Период плавки, в который происходит окисление углерода	Расплавление	Оксидение
Число плавок	3	14
[н], см ³ /100 г	3,55	4,67

Приведем обобщенные данные о содержании азота по двенадцати опытным плавкам.

Изменение содержания азота (%) в металле характеризуется следующими данными:

В исходной металлошихте	0,0032-0,0046
После проплавления первой завалки ..	0,0060-0,120
В период за 30-40 мин до конца	
плавления	0,0030-0,0065
В конце проплавления всей шихты	0,0036-0,0056

Завалку шихты в печь проводили в два приема, шлакообразующие и окислители присаживали со второй частью завалки.

Значительный рост содержания азота в металле после проплавления первой части завалки происходит из-за отсутствия шлакового покрова в этот период и непосредственного контакта жидкого металла с печными газами.

Расчетами установлено, что при выбранном составе металлической шихты в период расплавления из железной руды за счет окисления углерода, марганца, фосфора и др. примесей восстановляется 0,9-1,5 %

железа от массы металлической садки. Таким образом, расплавление металлом в большегрузной дуговой электропечи, совмещенное с окислением Si, Mn, P, Cr, S, обеспечивает получение металла в конце расплавления с низким содержанием нежелательных примесей. Роль окислительного периода ограничивается получением жидкого металла требуемых параметров по содержанию углерода, кислорода и температуры.

3. Влияние некоторых параметров процессов окисления на концентрацию кислорода в металле

Данные ранее выполненных работ [28] подтвердили зависимость содержания кислорода в металле от содержания углерода в окислительный период в конвертере, мартеновской и электродуговой печах. Концентрация кислорода в металле при окислении его твердыми и газообразными окислителями зависит от содержания углерода. Эта закономерность сохраняется во всем интервале концентраций углерода.

Ряд исследователей подтверждает, что при низких концентрациях углерода (< 0,20 %) содержание кислорода в металле зависит от других параметров процесса.

Согласно данным работы [29], в конвертерной плавке в процессе продувки металла наблюдается зависимость содержания кислорода в металле от окисленности шлака. В этой работе представлены исследования о влиянии технологических параметров на окисленность мартеновского металла с определением парных и множественных корреляционных зависимостей, в том числе и для низких содержаний углерода в металле. Так, при содержании углерода в пределах 0,05–0,10 % уравнение множественной регрессии имеет вид:

$$c_{\text{O}} = [c] = -0,143[c] + 0,0036(r_{\text{шл}}) - 0,23[\text{Mn}] + 0,0427, \quad (58)$$

$$r_{\text{шл}} = 0,91 \quad n = 14,0$$

$r_{\text{шл}}$ – коэффициент корреляции; n – критерий достоверности.

Относительное влияние параметров оценивается: 69 % – концентрация углерода в металле, 20 % – окисленность шлака ($r_{\text{шл}}$), 11 % – содержание марганца в металле.

Д.Н.Поводецкий [30], анализируя исследования свои и других авторов, приходит к выводу, что при очень низком содержании углерода в стали раскипливающее действие его весьма значительно уменьшается и концентрация кислорода в металле определяется составом шлака и равновесным распределением кислорода между металлом и шлаком.

Таким образом, по данным ряда исследователей при низких содержаниях углерода заметно влияние железа в шлаке на окисленность металла.

Суммарная реакция окисления углерода $[c] + [o] = co$, а ее количественная характеристика

$$k = P_{CO} / (a_C - a_0). \quad (59)$$

Из этого выражения следует

$$[c][o] = P_{CO} / (k r_0 \cdot r_C). \quad (60)$$

При низких концентрациях в металле углерода и кислорода (разбавленный раствор) коэффициенты активности r_0 и r_C – практически постоянные величины.

В температурных пределах 1450–1650 °C сталеплавильного процесса с учетом небольших значений теплового эффекта реакции окисления углерода значение константы равновесия при внешнем атмосферном давлении можно принимать постоянным. Произведение равновесных концентраций растворенных в металле углерода и кислорода для принятых условий можно считать величиной постоянной:

$$[c][o] = z. \quad (61)$$

Экспериментальные исследования С.И.Филиппова о равновесии реакции окисления углерода при низких его концентрациях в металле показали наличие отклонений от равновесной гиперболы при содержании углерода около 0,2 %. Равновесная кривая, построенная по опытным данным, слагается из двух самостоятельных участков. Автор предполагает существование двух самостоятельных растворов углерода и кислорода в жидком железе, различающихся по структуре. Один из них относится к изученной области составов 0,5–1,2 % С и отражает преимущественное действие частной реакции $[c] + co_2 \rightleftharpoons co$.

Произведение концентрации углерода и кислорода в металле для этих условий при 1550 °C составляет

$$[c][o] = 0,0032. \quad (62)$$

Второй раствор относится к расплавам с углеродом < 0,2 % и отражает преимущественное действие частной реакции $[c] + co \rightleftharpoons co_2$.

Среднее значение величины произведения концентрации реагентов при 1550 °C составит

$$[c][o] = 0,0023. \quad (63)$$

При этом значительному изменению равновесного содержания кислорода соответствует очень малое изменение концентрации углерода.

С уменьшением содержания углерода и повышением температуры возрастает роль реакции, протекающей до двуокиси углерода. Так, если при $[c] = 0,10\%$ $r_{CO_2} \approx 2,5\%$, то при $[c] = 0,03\%$ $r_{CO_2} \approx 10,0\%$.

Для определения равновесных концентраций при низком содержании углерода (< 0,1 %) с учетом возможности образования co_2 мож-

но использовать уравнение

$$[c][o] = 0,00202/1 + 0,85 [o]. \quad (64)$$

Нижней границей содержания кислорода при $P_{CO} = 0,1$ МПа и температуре 1600 °С можно принять кривую

$$[c][o] = 0,0022. \quad (65)$$

С учетом присутствия в ванне азота и водорода парциальное давление оксида углерода в пузырьке ниже 0,9, поэтому принимаем произведение концентраций углерода и кислорода в металле при равновесной концентрации кислорода

$$[c][o] = 0,0022 \cdot 0,9 = 0,0020. \quad (66)$$

В большегрузной дуговой печи содержание кислорода на рядовых плавках не наблюдается ниже значений, отвечающих произведению (66).

Фактическое содержание кислорода в металле всегда выше равновесного. Такое сверхравновесное содержание кислорода $\Delta [o]$ определяет степень "перекисленности" металла:

$$\Delta [o] = [o]_{\text{факт}} - [o]_{\text{рав}} \quad (67)$$

Фактическая концентрация кислорода в процессе продувки находится в области

$$[o]_{\text{факт}} < [o]_{\text{рав}} < [o]_{\text{р.н.}}, \quad (68)$$

$$[o]_{\text{р.н.}} = \gamma_{(FeO)} [o]_{\text{шлак}}, \quad (69)$$

где $[o]_{\text{нac}}$ определяется из уравнения Тейлора и Чипмана:

$$16 [o]_{\text{шлак}} = (6820/T) + 2,734. \quad (70)$$

Активность зеокси железа в шлаке вычисляют по выражению

$$\gamma_{(FeO)} = \frac{a(a+b)}{(a+b-c)^2} \text{ для } c < b/2, \quad (71)$$

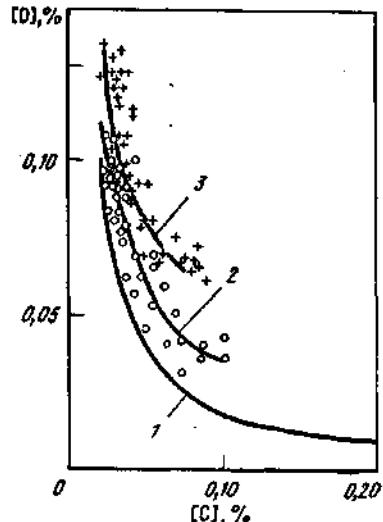
где a , b и c – число молей CaO , SiO_2 , MgO соответственно. При этом под CaO подразумеваем сумму CaO , MgO и MnO .

Для исследуемых условий изменение концентрации кислорода в металле, равновесной со шлаком $[o]_{\text{р.н.}}$ с изменением углерода в металле при интенсивности продувки $0,45 \text{ м}^3/(\text{мин}\cdot\text{т})$ и количестве шлака $0,12 \text{ т/т}$ металла можно определить из уравнения (рис.16)

$$[o]_{\text{р.н.}} = 0,043 + \frac{0,00202}{[c]}, \quad \eta_g = 0,99. \quad (72)$$

Рис.16. Зависимость окисленности металла от содержания углерода в металле по ходу продувки:

1 – равновесная кривая (74); 2 – кривая (73) фактического содержания кислорода в металле; 3 – содержание кислорода, равновесного со шлаком данного состава при данной температуре [уравнение (72)]



Фактическое содержание кислорода для условий продувки с интенсивностью подачи кислорода $0,45 \text{ м}^3/(\text{мин}\cdot\text{т})$ и количество шлака $0,12 \text{ т/т}$ металла подчиняется соотношению (рис.16)

$$[o]_{\text{факт}} = 0,0175 + \frac{0,0019}{[c]}, \quad \eta_g = 0,742. \quad (73)$$

Как видно из рис.16, фактическая концентрация кислорода и равновесная со шлаком в металле по ходу продувки в зависимости от концентрации углерода при определенном количестве шлака и интенсивности продувки все более и более приближаются к равновесной:

$$[o]_p = 0,00202/[c]. \quad (74)$$

С целью экспериментальной проверки зависимости $[o]$ от концентрации углерода в металле и зеокси железа в шлаке мы отбирали пробы металла и шлака по ходу продувки ванны кислородом. Опытные плавки проводили в промышленных печах емкостью 100 т в условиях завода А. Продувку металла газообразным кислородом проводили через водоохлаждаемую форму, установленную на площадке свода печи. Форма с помощью электромеханического привода перемещалась через отверстие в своде и перед продувкой устанавливалась на расстоянии 100–150 мм над уровнем шлака (расстояние определяли визуально). Исследование проводили в общей сложности на 320 плавках при выплавке низкоуглеродистых легированных и низколегированных качественных сталей. Весь металл реализовался на МНЛЗ, кроме отдельных опытных разливок в изложнице.

Таблица I2. Содержание углерода и кислорода в металле, а также окислов железа в шлаке в процессе продувки металла кислородом, %

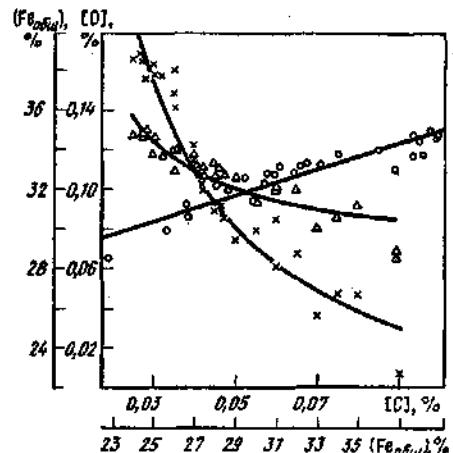
Номер плавки - пробы	Содержание углерода и кислорода в металле				Состав шлака		
	[c]	[o] ₁	[o] ₂	[o] ₃	[o] ₄	(Fe _{окс})	(CaO)
I-1	0,080	0,0938	0,0908	0,0938	0,0928	32,35	33,0
I-2	0,050	0,1053	0,1046	0,1053	0,1051	36,65	32,0
I-3	0,035	0,1154	0,1117	0,1115	0,1195	38,20	32,2
I-4	0,030	0,1303	0,1108	0,1106	0,1172	36,30	31,8
2-I	0,610	0,0371	0,0402	0,0369	0,0381	19,30	30,0
2-2	0,100	0,0478	0,0445	0,0481	0,0468	21,50	35,0
2-3	0,060	0,1004	0,1012	0,1034	0,1017	34,10	31,0
2-4	0,035	0,1141	0,1179	0,1146	0,1158	30,00	37,2
3-I	0,090	0,0681	0,0626	0,0654	0,0652	23,70	38,2
3-2	0,060	0,1107	0,1001	0,1219	0,1109	26,60	33,0
3-3	0,045	0,1108	0,1117	0,1139	0,1121	32,45	32,2
3-4	0,035	0,1123	0,1058	0,1089	0,1090	30,20	31,0
4-I	0,180	0,0561	0,0509	0,0579	0,0549	26,10	32,6
4-2	0,070	0,0991	0,1003	0,987	0,0994	32,60	30,5
4-3	0,045	0,1112	0,1201	0,1116	0,1142	37,30	32,1
4-4	0,025	0,1202	0,1218	0,1208	0,1209	33,20	30,8

Пробы металла и шлака отбирали в начале продувки металла кислородом (2 мин от начала продувки), в середине продувки и сразу после окончания продувки. Четвертую пробу металла и шлака отбирали через 10-12 мин после окончания продувки (в конце удаления шлака окислительного периода из печи). В табл.I2 представлены результаты анализа проб металла и шлака, отобранных из четырех промышленных плавок электротехнической стали в окислительный период.

Как видно из табл.I2, между содержанием углерода и кислорода в металле, а также содержанием окислов железа в шлаке имеется определенная связь.

Для изучения количественных характеристик зависимости [c], [o] и Fe_{окс} при низких значениях углерода (< 0,1 %) нами выполнено исследование с использованием ЭММ ESI022 при обработке данных 42 плавок (содержание углерода в металле от 0,025 до 0,09 %). Пробы отбирали при выплавке углеродистых (стали 10, 20, Ст1, Ст3)

Рис. I7. Парные корреляционные зависимости



и легированных (33А, Э1А) в конце окислительного периода (использованы также данные табл.I2).

Для определения уравнения множественной регрессии, связывающей величины [c], [o] и Fe_{окс}, изучили парные корреляционные зависимости этих величин.

Исходя из графического исследования (рис.I7) и общих теоретических соображений, было принято, что связь между переменными описывается уравнением

$$[o] = a_0 + a_1 \cdot 1/[c] + b_0 \cdot (Fe_{окс}). \quad (75)$$

Парные зависимости между исследуемыми переменными имеют вид:

$$[o] = b_0 + b_1 \cdot (1/[c]); \quad (76)$$

$$[o] = c_0 + c_1 \cdot (Fe_{окс}); \quad (77)$$

$$(Fe_{окс}) = d_0 + d_1 \cdot (1/[c]). \quad (78)$$

Исследование парных корреляционных зависимостей говорит о наличии связей между переменными. Парные коэффициенты корреляции имеют значения: $r[c],[o] = -0,96$; $r[Fe_{окс}][o] = 0,94$; $r[c][Fe_{окс}] = -0,96$.

Оценки параметров уравнений (76 - 78) рассчитывались методом наименьших квадратов, в результате чего были получены уравнения:

$$[o] = 0,0635 + 0,0018/(c), \quad (79)$$

$$S^2_{оут} = 0,000053; \quad F = 118,17;$$

$$[o] = 0,0047 + 0,0031(Fe_{окс}); \quad (80)$$

$$\begin{aligned} S_{\text{ост}}^2 &= 0,0055; \quad F = 180,58; \\ (P_{\text{ок}}) &= 18,7136 + 0,5884/[c]; \\ S_{\text{ост}}^2 &= 2,378475; \quad F = 282,65. \end{aligned} \quad (81)$$

Так как значения F -отношений для уравнений (79-81) превосходят каскадное значение $F_{\text{кр}} = 4,23$ при $\alpha = 0,05$ и числах степеней свободы $f_1 = 1$, $f_2 = 25$, связи между переменными считаются значимыми.

Уравнение множественной регрессии, связывающее $[c]$ и $(P_{\text{ок}})$ с $[c]$, имеет вид

$$[c] = -0,0583 - (0,0018/[c]) + 0,0084 (P_{\text{ок}}). \quad (82)$$

Множественный коэффициент корреляции $r = 0,947$ свидетельствует о неслучайности связи.

Как видно из уравнения множественной регрессии, при низких содержаниях углерода в металле ($< 0,1\%$) в процессе продувки его газообразным кислородом наряду с углеродом значительное влияние на концентрацию кислорода в металле оказывает содержание $(P_{\text{ок}})$.

Экспериментальные данные показали, что между содержанием кислорода в металле и количеством шлака в печи существует зависимость. Так, при содержании углерода в конце продувки 0,026–0,035 %, температуре металла 1620–1650 °C и интенсивности продувки 0,45 м³/(мин·т) при изменении количества шлака в печи от 0,04 до 0,14 т/т металла содержание кислорода в металле изменяется от 0,086 до 0,135 %.

Для описания характера зависимости концентрации кислорода от количества шлака в печи нами были опробованы различные уравнения (прямые и обратные полиномы 1-й, 2-й, 3-й степеней, экспоненциаль-

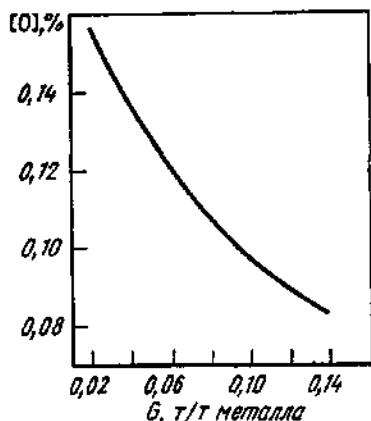


Рис. 18. Содержание кислорода в металле в конце окислительного периода ($[c] = 0,030 + 0,035 \%$) в зависимости от количества шлака в печи ($\text{CaO/SiO}_2 = 1,9 + 2,5$)

ная и логарифмическая функции). По минимуму остаточной дисперсии ($\sigma = 0,0028$) оптимальным является уравнение 2-го порядка:

$$y = ax^2 + bx + c$$

с коэффициентами $a = 3,63$; $b = -1,163$; $c = 0,178$.

Выполненные расчеты подтверждают правильность выбранного нами уравнения, достаточно точно характеризуют полученные экспериментальные данные. Зависимость концентрации кислорода в металле от количества основного железистого шлака в печи при постоянных значениях углерода ($[c] = 0,026 \div 0,035 \%$) и температуры металла (1620–1650 °C) выражается уравнением

$$[c] = 3,63G^2 - 1,163G + 0,178. \quad (83)$$

Графическое выражение этой зависимости представлено на рис. 18.

Проведенные экспериментальные плавки с нормальным количеством шлака в печи (0,11–0,12 т/т металла) основностью 1,9–2,5 позволили получить в металле весьма стабильное и относительно невысокое содержание кислорода в конце продувки.

Условный номер плавки ..	1	2	3	4	5	6	7
Количество шлака, т/т							
металла	0,116	0,123	0,108	0,112	0,115	0,121	0,124
Содержание углерода, % ..	0,031	0,030	0,029	0,027	0,033	0,030	0,031
Температура металла °C ..	1625	1630	1640	1635	1620	1640	1625
Содержание кислорода в металле, % ..	0,091	0,093	0,096	0,090	0,090	0,095	0,095

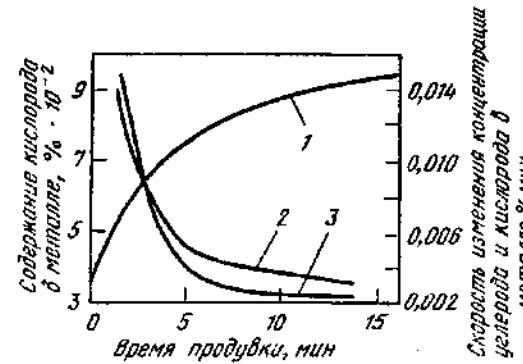


Рис. 19. Изменение содержания кислорода в металле в процессе продувки (1) и скорости изменения концентрации кислорода (2) и углерода (3)

Фактическое изменение концентрации кислорода в металле по ходу продувки приведено на рис. I9 (кривая I). Кривая построена на основании данных девяти плавок с близкими исходными данными (содержание углерода, количество шлака, интенсивность продувки, температура). Кривая скорости изменения концентрации кислорода находится в соответствии с изменением скорости обезуглероживания (рис. I9, кривые 2, 3).

При производстве низкоуглеродистой стали (0,03–0,05 % [C]), когда в конце продувки скорости окисления углерода невелики, влияние электромагнитного перемешивания на скорость обезуглероживания не установлено.

Из вышеприведенных расчетов и экспериментальных данных можно сделать весьма важный вывод.

Масса шлака существенно влияет на содержание кислорода в металле. С увеличением массы шлака снижается "переокисленность" металла, что позволяет предполагать, что в данном случае мы имеем неравновесную систему металл – шлак по содержанию залиси железа. Следовательно, в процессе продувки металла кислородом имеет место переход кислорода из металла в шлак. С увеличением массы шлака увеличивается продолжительность неравновесного состояния системы металл – шлак.

Установлено, что для получения оптимальной скорости окисления углерода и сравнительно невысокого содержания кислорода в металле в конце продувки следует иметь определенную массу шлака. Для исследуемых условий (конечное содержание углерода 0,03 %, расход кислорода 0,45 м³/мин на 1 т металла, температура металла в начале продувки кислородом 1570–1590 °С) оптимальна масса шлака 0,10–0,12 т/т металла. Таким образом, выполненные исследования позволили определить взаимосвязь $\{\alpha\}$ и (\dot{v}_{ox}) с учетом массы шлака в процессе продувки металла газообразным кислородом при низких концентрациях углерода в жидкой ванне большегрузной дуговой печи.

4. Окисление углерода газообразным кислородом до низких концентраций в жидким металле

С целью регулирования в узких пределах содержания углерода в металле при продувке его кислородом до низких концентраций исследовали влияние различных технологических факторов (температуры металла в начале и конце продувки, продолжительности продувки, содержания углерода перед продувкой, количества шлака в печи) на содержание углерода в конце продувки.

Процесс окисления углерода в сталеплавильной ванне является одним из важнейших, так как оказывает существенное влияние на развитие других физических и химических процессов сталеварения. Изу-

чению кинетики окисления углерода посвящено много работ, однако и до настоящего времени этот процесс до конца не изучен из-за трудностей, связанных с выполнением экспериментальных исследований.

Во всех сталеплавильных агрегатах процесс окисления углерода является многостадийным. Только при продувке жидкого металла газообразным кислородом частично в зоне падения струи может идти процесс непосредственного окисления углерода кислородом струи по реакции $[C] + \frac{1}{2} O_{gas} = CO + 121,3 \text{ кДж}$.

Кинетические закономерности окисления углерода следуют рассматривать в заданных конкретных условиях. Экспериментальные данные о кинетике окисления углерода в зависимости от его концентрации достаточно хорошо объясняет теория критических концентраций, разработанная С.И.Филипповым. При высоких концентрациях углерода, когда $[x_{c_{opt}}] > [x_{c_{cr}}]$, процесс окисления углерода лимитируется массопереносом кислорода. С уменьшением концентрации растворенного углерода до значений меньших, чем $[x_{c_{cr}}]$, закономерности окисления существенно изменяются. В этих условиях макроскопическая скорость окисления определяется концентрацией углерода. Этот период характеризуется меньшими скоростями окисления углерода, повышением концентрации кислорода в металле, существенным развитием процесса окисления железа. В некоторых работах [31, 32] приведены данные, свидетельствующие о том, что в определенных условиях стадия химического взаимодействия является контролирующей. Показано, что роль стадии химического взаимодействия возрастает с уменьшением концентрации углерода, увеличением скорости подвода окислителя, снижением температуры металла и с добавкой поверхностно-активных веществ.

Различный характер доставки кислорода в реакционную зону в плавильных печах и кислородных конвертерах определяет условия окисления углерода в этих агрегатах.

Кинетика окисления углерода в большегрузной дуговой электропечи с продувкой ванны кислородом через водоохлаждаемую форму имеет свои особенности. Для 100-т печи площадь соприкосновения металла со шлаком равна почти 154 м². Подача кислорода осуществляется через односопловую форму с отверстием диаметром 0,03 м. Струя кислорода проходит путь 0,3–0,4 м от сопла формы до поверхности металла. Расход кислорода 45–50 м³/мин.

В начале продувки (1–2 мин) и в конце продувки (содержание углерода в металле < 0,1%) скорость окисления углерода невысокая, уровень шлакометаллического расплава в печи оптимальный и струя кислорода до встречи с металлом проходит через газовую среду 0,15–0,20 м и примерно такой же высоты слой шлака. В основное время продувки, когда скорость окисления углерода достаточно высокая, струя кислорода заглублена полностью во вспенившийся шлак.

Большая площадь соприкосновения металла со шлаком, относительно низкая интенсивность продувки приводят к воспламенению в основном только шлака. Значительного увеличения объема металла не происходит, однако во взведенном шлаке присутствуют запутавшиеся капли металла, которые выбрасываются в шлак при встрече струи кислорода с металлом и в результате энергичного перемешивания металла пузырьками окиси углерода и кислорода.

Струя кислорода при встрече с металлом образует углубление (лунку), где происходит процесс поглощения кислорода металлом и осуществляется перенос его в объем металлической ванны.

Основным параметром, определяющим внедрение струи кислорода в металл, считают глубину проникновения струи.

И.Г.Казаццев для определения глубины погружения струи предложил уравнение

$$n = \frac{w_0}{\rho_g} \cdot \frac{\rho_l}{2}, \quad (84)$$

где n - коэффициент проникновения скоростного напора; ρ_g и ρ_l - плотность газа и жидкости, $\text{кг}/\text{м}^3$; w_0 - скорость газа на оси потока при его встрече с поверхностью жидкого металла, $\text{м}/\text{с}$.

По расчетам работы [34] n является функцией критерия Архимеда Ar :

$$n = 2/\sqrt{Ar}, \quad (85)$$

$$Ar = \rho_g w_0^2 / \rho_l d_x, \quad (86)$$

где d_x - диаметр струи в месте встречи с ванной, м.

Диаметр струи до встречи с поверхностью металла для исследуемых условий (0,4 м от выходного сопла) увеличивается в 2,4 раза [30]. Для определения скорости струи на расстоянии x от сопла до поверхности спокойного металла используют уравнение

$$w = \frac{2}{r^2} \int w_y u dy, \quad (87)$$

где r - радиус струи в данном сечении; w_y - скорость потока на расстоянии y от оси потока.

Уравнения для определения глубины проникновения струи предложены и другими авторами [30].

Авторами работы [34] выполнены расчеты глубины проникновения струи газа в металл по известным формулам для конвертера емкостью 10 т интенсивностью продувки 4 и 7 $\text{м}^3/(\text{т}\cdot\text{мин})$, которые получили результаты, значительно отличающиеся один от другого, что свидетельствует о сложности процесса, где наряду с неупругим ударом струи о металл наблюдаются и такие явления, как расширение газа (вслед-

ствие потери давления его и нагрева), ассимиляция газа жидкостью и т.п.

Нами выполнены расчеты заглубления струи кислорода в металл при продувке жидкой ванны 100-т дуговой электропечи газообразным кислородом.

В расчете определены скорость истечения кислорода, концентрация электрированного воздуха и шлака, плотность и температура кислородно-воздушно-шлаковой струи и площадь соударения струи о поверхность металла. Расчет выполнен для условий цилиндрического отверстия фурмы и отверстия типа сопло Лаваля. По результатам расчета проведена оценка параметров зоны непосредственного контакта струи кислорода с металлом (максимальная глубина и диаметр лунки).

Условно расчет был разбит на несколько этапов, в каждом из которых проводили расчет по определенным параметрам. Ниже приведены исходные данные для расчета.

Кислород истекает из системы с давлением 1,2 МПа: через насадок диаметром 0,030 м; через сопло Лаваля с выходным сечением диаметром 0,030 м; через сопло Лаваля с критическим сечением диаметром 0,030 м.

Расстояние от среза насадки или сопла Лаваля до поверхности металла составляет 0,4 м. Толщина слоя шлака над поверхностью металла 0,2 м. Температура металла перед продувкой 1580-1600°C, температура шлака 1620 °C.

Выполненные расчеты позволяют сделать ряд важных выводов. Для сокращения перечня вариантов отверстия фурмы, приводимых в тексте, принимаем: вариант а - цилиндрическое отверстие (насадок) диаметром 0,030 м; вариант б - коническое отверстие с входным (критическим) сечением диаметром 0,020 м, выходным диаметром 0,030 м; вариант в - коническое отверстие с входным (критическим) сечением диаметром 0,030 м и выходным сечением диаметром 0,045 м.

В соответствии с выполненным расчетом установлены основные параметры процесса продувки:

1. Скорость струи на срезе фурмы с цилиндрическим отверстием (вариант а) равна 408 м/с, скорость струи на срезе фурмы с коническим отверстием (варианты б и в) равна 720 м/с.

2. Расход кислорода при истечении через фурму с выходным сечением диаметром 30 мм и выходным сечением диаметром 45 мм при вариантах а и в равен 0,51 кг/с; при варианте б - 0,23 кг/с.

3. На расстоянии 0,2 м от среза фурмы (у поверхности шлакового покрова) радиус потенциального ядра струи (в котором сохраняются начальные параметры струи) равен 0,0073 м для варианта а; для варианта б 0,0107 м и 0,0178 м для варианта в.

4. Средняя концентрация электрированного воздуха в зоне смеше-

ния поверхности шлакового слоя равна 59,2 % для варианта а; 56,0 % для варианта б и 49,3% для варианта в.

5. Средняя концентрация электрированного воздуха в струе, прошедшей через слой шлака, равна 62,2 % для варианта а; 33,3 % для варианта б; 27,8 % для варианта в.

6. Радиус струи у поверхности металла (0,4 м от среза фурмы) равен 0,128 м для варианта а; 0,115 м для варианта б; 0,110 м для варианта в.

7. Толщина шлакового слоя 0,2 м обуславливает значительное снижение скорости. Осевая скорость струи у поверхности металла равна 56 м/с для варианта а; 222 м/с для варианта б; 481 м/с для варианта в.

8. Глубина проникновения струи в металл равна 0,19; 0,38 и 0,59 м для вариантов а, б и в соответственно.

9. Для случая, когда срез фурмы находится у поверхности металла, глубина проникновения струи в металл составит 0,32, 0,56 и 0,69 м для вариантов а, б и в соответственно.

10. Площадь соприкосновения струи кислорода и металла и объем лунки для случая, когда фурма поднята на высоту 0,4 м от поверхности металла, больше, когда срез фурмы находится у поверхности металла. Приведем соответственно значения площадей и объемов для различных вариантов:

0,092 м² и 0,045 м³, 3,2 дм³ и 0,7 дм³ для варианта в;
0,144 м² и 0,089 м², 5,3 дм³ и 1,5 дм³ для варианта б;
0,207 м² и 0,154 м², 7,5 дм³ и 3,6 дм³ для варианта а.

11. Приближенная оценка влияния "вспучиваемости" металла показала, что глубина проникновения струи в металл (от начального уровня) мало изменяется в процессе продувки ($\pm 6 + 16 \%$).

12. Мощность кислородной струи, которая практически вся идет на перемешивание ванны, составляет 43,3; 59,6 и 134,8 кВт для вариантов а, б и в соответственно.

Из приведенных данных, полученных в результате выполненных расчетов, можно сделать следующие выводы.

В исследуемых условиях (фурма на расстоянии 0,4 м от поверхности металла) для всех вариантов отверстий в металле электрируется значительное количество газа печной атмосферы. Последнее справедливо для случаев, когда металлы и шлак не "вспучены" (начало и конец продувки, металлы и шлак занимают свое первоначальное положение). Это время составляет 20-30 % от общего времени продувки для низкоуглеродистых сталей. В указанный период в конце продувки возможно увеличение содержания азота в металле. В практических условиях расстояние среза фурмы от поверхности металла следует делать минимально возможным.

Глубина проникновения струи в металл, площадь и объем лунки для дуговой печи ДПС-100 (глубина ванны 1,0 м) более предпочтительны при варианте в ($A = 0,59 \text{ м}^2$, $V = 0,207 \text{ м}^3$, $v = 7,5 \text{ дм}^3$). В этих условиях мы имеем максимальные значения показателей непосредственного контакта кислорода и жидкого металла, при которых минимальное количество кислорода при прочих равных условиях уходит в газовую атмосферу печи.

Мощность струи, используемая для перемешивания металла, играет весьма важную роль в процессе продувки ванны кислородом, так как скорость перемешивания определяет массоперенос кислорода в объеме ванны. При этом следует также учитывать влияние мощности перемешивания металла на состояние огнеупорной футеровки печи. Для каждого конкретного случая следует принимать форму отверстий фурмы с учетом получения номинальных скоростей массопереноса и состояния огнеупорной футеровки подины и откосов печи.

В месте заглубления струи в металл происходит турбулентное перемешивание металла, в результате чего происходит энергичное насыщение его кислородом. С учетом ограниченной растворимости кислорода в металле перемешивание металла обеспечивает быстрый массообмен и доставку кислорода и углерода в зону, благоприятствующую реакции.

Следовательно, несмотря на ограниченную площадь соприкосновения струи кислорода с поверхностью металла доставка кислорода в объем металла происходит достаточно быстро.

С учетом вышесказанного можно представить кинетические особенности окисления углерода в большегрузной дуговой электропечи с продувкой ванны кислородом по следующей схеме.

Основным источником поступления кислорода в металл является струя, которая истекает из сопла фурмы, расположенного на уровне 0,30-0,40 м от поверхности металла. В период энергичного окисления углерода это расстояние сокращается, так как объем металла несколько увеличивается.

Небольшая длина струи и небольшие потери энергии ее на пути к металлу обеспечивают заглубление ее, ассимиляцию кислорода ванной и доставку его в реакционную зону. При продувке "открытой струей" образуется значительное количество брызг металла, которые являются дополнительным источником доставки кислорода в металл. В процессе продувки ванны кислородом при низких концентрациях углерода происходит постоянное поступление окиси железа из металла в шлак вследствие наличия неравновесного состояния между металлом и шлаком.

Подсосы воздуха в дуговую электропечь через открытое рабочее окно в начале продувки и в конце и наличие в это время окислительной атмосферы в печи не оказывают существенного влияния на развитие многостадийного процесса передачи кислорода в металл. Значите-

льного развития этот процесс не получает, что легко проверить по резкому изменению (снижению) скорости окисления углерода при прекращении подачи кислорода непосредственно в металл.

На скорость окисления углерода в дуговой печи влияет ряд технологических факторов, которые мы рассмотрим дальше.

Для определения влияния температуры металла перед продувкой на продолжительность продувки до получения заданного углерода отбирали плавки с примерно равным содержанием углерода в металле, продувку проводили с постоянной интенсивностью $[0,45 \pm 0,05 \text{ м}^3/(\text{мин} \cdot \text{т})]$ и одинаковым количеством шлака ($0,11\text{--}0,12 \text{ т/т металла}$).

Как показали опыты, продолжительность продувки жидкого металла кислородом в большегрузной дуговой печи сокращается при повышении температуры металла перед продувкой (исследование проводили в интервале температур $1550\text{--}1590^\circ\text{C}$). Лабораторные и промышленные плавки [35] свидетельствуют о наличии "температурного порога" ($1450\text{--}1500^\circ\text{C}$), ниже которого скорость окисления углерода резко снижается и наблюдается интенсивное окисление железа. Снижение скорости окисления углерода при низких температурах связано с уменьшением диффузионного потока кислорода Π_0 .

$$\Pi_0 = \beta_0 ([\% \text{O}]^{n_{\text{ox}}} - [\% \text{O}]^{n_0}), \quad (88)$$

где β_0 — коэффициент массопереноса кислорода в металле; $[\% \text{O}]^{n_{\text{ox}}}$ — концентрация кислорода в поверхностном слое металла; $[\% \text{O}]^{n_0}$ — концентрация кислорода в объеме металла.

При продувке металла газообразным кислородом происходит переход кислорода в металл по реакции $1/2 \text{O}_2 + \text{Fe} \rightarrow [\text{O}] + \text{Fe}$.

Снижение температуры приводит к повышению $[\text{O}]^{n_{\text{ox}}}$ и, следовательно, повышению градиента концентрации ($[\text{O}]^{n_{\text{ox}}} - [\% \text{O}]^{n_0}$) кислорода в металле. Однако и при этих условиях наблюдается снижение скорости окисления углерода и таким образом понижение Π_0 . В этом случае более сильное влияние оказывает снижение коэффициента массопереноса (β_0) кислорода в металле при понижении его температуры до "температурного порога", чем повышение градиента концентрации. С повышением температуры, выше "порога" наблюдается увеличение Π_0 за счет роста β_0 и градиента концентрации. При этом скорость окисления углерода расгат, сокращается продолжительность продувки ванны кислородом.

Исходя из данных о теплотах растворения, теплосодержаниях элементов и теплотах реакций получено следующее эмпирическое выражение для расчета нагрева металла (Δt) при продувке его кислородом и с присадкой твердого окислителя (железной руды в условиях дуговой сталеплавильной печи):

$$\Delta t = 11V_0 - 204[\text{C}] + 304[\text{Mn}] + 184[\text{Si}], \quad (89)$$

где V_0 — скорость подачи кислорода в металл, $\text{м}^3/(\text{мин} \cdot \text{т})$ сажки; t — время продувки; $a[\text{C}]$ — количество выгоревшего углерода; $a[\text{Mn}]$, $a[\text{Si}]$ — количество окисленного марганца и кремния.

Скорость роста температуры на исследуемых плавках равна в среднем $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Известно, что при выплавке низкоуглеродистых сталей весьма важным для качества металла является получение углерода в заданных пределах. Остановить подачу кислорода в металл при достижении заданного содержания углерода — задача весьма важная и сложная. Для решения этой задачи выплавлена опытная партия (169 плавок) низкоуглеродистой кремнистой стали с окончанием продувки кислородом при достижении температуры металла $1630\text{--}1650^\circ\text{C}$ с целью получения углерода $0,03\%$ в конце продувки.

Как показала обработка данных этих плавок, только 28% из них имеют требуемое содержание углерода $0,03\%$ (табл. I.3).

Таблица I.3. Фактическое содержание углерода в металле после продувки (данные завода А)

t, °C	Содержание углерода после продувки, %		
	0,03	0,04	0,05
I630	1,5	6,2	—
I640	15,0	24,2	3,1
I650	12,3	34,6	3,1

Из вышеизложенного видно, что управление процессом при известных начальной концентрации углерода, температуре металла в начале и конце продувки кислородом недостаточно для получения заданного значения углерода.

Проведено изучение изменения концентрации углерода по ходу продувки в зависимости от величины начального содержания углерода перед продувкой при постоянном значении начальной температуры, относительного количества шлака, интенсивности продувки, основности шлака (рис. 20). Полученные данные показывают, что время, необходимое для достижения заданного содержания углерода, зависит при прочих одинаковых условиях от содержания углерода перед продувкой.

Исследовали роль шлака в кинетике процесса окисления углерода, железа и других примесей.

Скорость изменения содержания углерода в металле зависит от доли кислорода, используемого на окисление углерода. При постоянной интенсивности подачи кислорода эта доля сильно изменяется (уменьшается) при низких содержаниях углерода. Уменьшение доли кис-

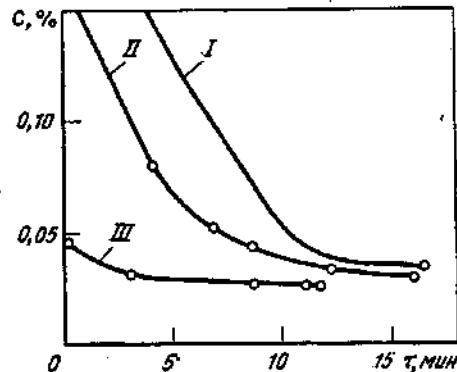


Рис.20. Изменение концентрации углерода в процессе продувки в зависимости от величины начального содержания его перед продувкой при постоянных значениях начальной температуры, относительного количества шлака, интенсивности продувки и основности шлака:
I-III - металл плавок с различным содержанием углерода

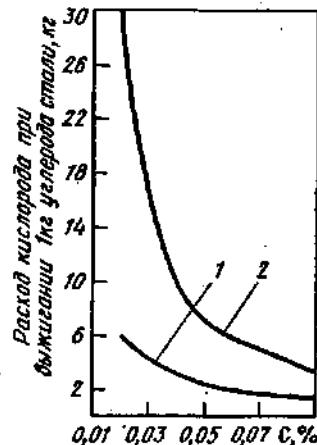


Рис.21. Диаграмма распределения кислорода дутья в процессе окисления углерода до низких содержаний:
1 - количество кислорода, расходуемого на растворение в металле; 2 - количество кислорода, расходуемого на растворение в шлаке

углерода, идущего на непосредственное удаление углерода из ванны, происходит по следующим причинам.

Для окисления углерода независимо от концентрации его в ванне требуется кислорода

$$\Delta c = (16/12)ac. \quad (90)$$

Для увеличения содержания кислорода в металле

$$\Delta[O]_p = \left(\frac{c^* - c}{c^*} \right), \quad (91)$$

где c^* - постоянная произведения концентраций углерода и кислорода в металле; c^* и c - начальное и конечное содержание углерода.

В соответствии с законом распределения для увеличения кислорода в шлаке требуется

$$\Delta(O) = \frac{\Delta[O]_p c}{4,5 \cdot 10^3}, \quad (92)$$

где

74

$$\lg L = -(6320/t) + 0,734. \quad (93)$$

Расчетное распределение подаваемого кислорода в процессе продувки между металлом, шлаком и количеством кислорода на окисление углерода приведено на рис.21. Как видно из приведенных данных, основная доля кислорода идет на увеличение окисленности шлака, и эта доля тем больше, чем ниже содержание углерода в металле.

На опытных плавках исследовано фактическое распределение поданного кислорода между углеродом, металлом и шлаком (табл.14).

Таблица 14. Фактическое распределение кислорода между металлом, шлаком и на окисление углерода

Номер плавки	Углерод, %		Количество шлака, т	Кислород, м ³			z 40
	c [*]	c		Δc	Δ[O] _p	Δ(O) _{III}	
1	0,085	0,027	12,8	58	35	280	363
2	0,052	0,027	12,1	23	56	280	359
3	0,076	0,028	12,0	44	36	520	640
4	0,060	0,021	12,0	36	36	450	522
5	0,300	0,034	13,3	248	64	710	1022
6	0,160	0,029	12,3	122	43	470	635

Из приведенных данных видно, что основная доля кислорода при продувке низкоуглеродистой стали расходуется на увеличение его содержания в шлаке. Это является причиной снижения скорости обезуглероживания при продувке до малых концентраций углерода. Начиная с 0,050 % [c], скорость окисления углерода мало изменяется с течением времени (рис.22, кривая I), что соответствует моменту начала особенно сильного изменения содержания кислорода в шлаке (рис.23).

Таким образом, время продувки, необходимое для достижения заданного содержания углерода, зависит от количества поданного кислорода, т.е.

$$\tau = (22,4/32) \times (z 40/W), \quad (94)$$

где τ - коэффициент, учитывающий степень использования кислорода; $z 40$ - необходимое время продувки, мин; $z 40$ - общее количество кислорода, необходимое для увеличения его содержания в металле, в шлаке и на окисление углерода, м³; W - расход газообразного кислорода, м³/мин.

Величина $z 40$ определяется из уравнения материального баланса по кислороду в процессе продувки:

$$\frac{(\% \text{ FeO})^x}{100} c^* + 4,5 z 40 = 4,5 (\Delta c + \Delta O) = \frac{(\% \text{ FeO})^x}{100} c^*. \quad (95)$$

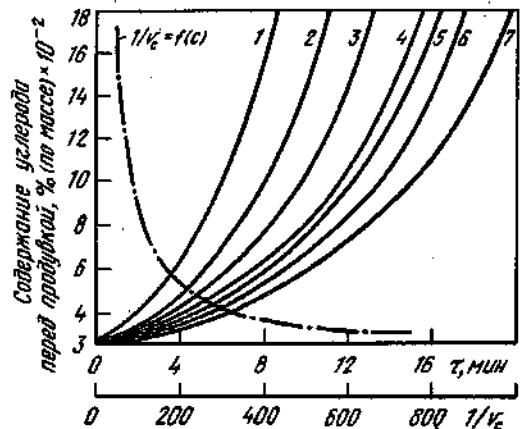


Рис.22. Зависимость между содержанием углерода в металле перед продувкой и временем, необходимым для достижения концентрации углерода 0,03 %, при различных количествах шлака в печи:
I-4 – расчетные кривые при относительном количестве шлака в печи 0,04; 0,06; 0,08 и 0,10 т/т металла; 5-7 – экспериментальные кривые при относительном количестве шлака в печи 0,12 т/т металла и интенсивности продувки кислородом соответственно 0,50; 0,45 и 0,40 м³/(мин·т)

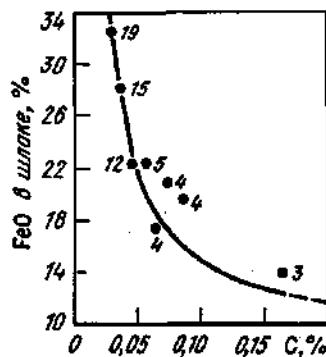


Рис.23. Связь между содержанием углерода в металле и залисью железа в шлаке по ходу продувки металла кислородом

Принимая, что увеличение количества шлака происходит только за счет поступления залиси железа в шлак при окислении металла газообразным кислородом

$$\frac{c}{c_0} = \frac{c}{c_0} + 4,84(c) \quad (96)$$

и подставляя (96) в (95), получим

$$t_{\text{до}} = \frac{(\% FeO)^{\frac{1}{2}} - (\% FeO)^{\frac{1}{2}}}{4,5(1 - \frac{(\% FeO)^{\frac{1}{2}}}{100})} c_0^{\frac{1}{2}} + 4,5(a_0 + 4(c)) , \quad (97)$$

отсюда для 100-т печи необходимое время продувки равно

$$t = \frac{0,78}{\%} \left[\frac{a(\% FeO)^{\frac{1}{2}}}{4,5(1 - \frac{(\% FeO)^{\frac{1}{2}}}{100})} + 1,33(a) + 4(0) \right] . \quad (98)$$

Для условий продувки металла в 100-т печи при относительном количестве шлака перед продувкой 0,12 т/т металла и интенсивности продувки 0,45±0,05 м³/(мин·т) изменение концентрации залиси железа в шлаке по ходу продувки в зависимости от содержания углерода на основании обработки анализа шлака методом наименьших квадратов представляется равенством (см. рис.23):

$$(\% FeO) = 7,5 + (0,75/a) ; \quad a = 0,95 . \quad (99)$$

Для условий с интенсивностью продувки 0,45 м³/(мин·т) и количеством шлака перед продувкой 0,12 т/т металла продолжительность продувки определяется следующим равенством:

$$t = \frac{1}{\%} \left[41,5 \frac{a(\% FeO)}{(1 - \frac{(\% FeO)^{\frac{1}{2}}}{100})} + \left(30,85 + \frac{0,08}{(\% c)^{\frac{1}{2}} (\% c)^{\frac{1}{2}}} \right) a(c) + 0,27 \right] . \quad (100)$$

В табл.15 приведены результаты расчетной [по формуле (100)] и фактической продолжительности продувки до содержания углерода

Таблица 15. Сравнение фактической $t_{\text{факт}}$ и расчетной $t_{\text{расч}}$ длительности продувки

Номер шлаки	a , м ³ /мин	$t_{\text{расч}}$, мин	$t_{\text{факт}}$, мин	$X = t_{\text{расч}}/t_{\text{факт}}$
I	42-43	9,5	10,0	0,950
2	41	18,5	16,8	1,100
3	45	10,8	11,0	0,980
4	45	11,5	12,0	0,960
5	45	11,0	10,0	1,100
6	46	9,0	8,0	1,100

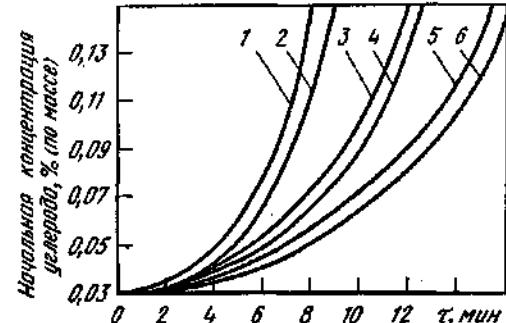


Рис.24. Зависимость длительности продувки от начальной концентрации углерода, температуры начала продувки металла при 1580 (1, 3, 5) и 1560 °C (2, 4, 6) и количества шлака:
1,2 - $G_{\text{шл}} = 4 - 5 \text{ т}$;
3,4 - $T = 8 \text{ т}$; 5,6 - $T = 12 - 13 \text{ т}$

0,03%, полученной на основании фактического изменения концентрации углерода.

На рис.22 представлены расчетные кривые изменения длительности продувки в зависимости от содержания углерода и количества шлака перед продувкой ванны для получения конечной концентрации углерода 0,03 %. Количество шлака в печи существенно влияет на скорость обезуглероживания. Изменение количества шлака равнозначно изменению интенсивности продувки. Однако положение кривых для плавок с относительным количеством шлака 0,10; 0,08; 0,06 и т.д. (рис.22 и 24) требует уточнения, так как соотношения (98) и (99), входящие в формулу (100), справедливы для условий ведения плавки с относительным количеством шлака $\frac{G_{\text{шл}}}{G_{\text{мет}}} = 0,12 \text{ т/т металла}$ и интенсивностью продувки $W_{\text{уд}} = 0,45 \text{ м}^3/(\text{мин}\cdot\text{т})$.

Таким образом, зная перед продувкой содержание углерода в ванне и температуру металла в начале продувки, подсчитав необходимое количество шлака в печи по приведенным на рис.22 и 24 nomogrammам, можно определить необходимое время продувки металла кислородом для получения в конце продувки заданная углерода 0,03 %.

Как показали исследования, если к моменту начала продувки на подинг имеется нерасплавленный скреп при наличии крупногабаритных кусков шихты, это может привести значительные изменения в ожидаемый конечный результат. При этом температура начала продувки должна быть более высокой (1580-1600 °C).

Добавки извести в процессе продувки нежелательны, так как при этом увеличивается количество шлака и соответственно снижается его окисленность. Это приводит к тому, что к моменту окончания времени продувки содержание углерода в металле может быть больше 0,03 %.

Глава II. РАЗИНИРОВАНИЕ ЖИДКОЙ СТАЛИ ОТ КИСЛОРОДА В БОЛЬШЕГРУЗНЫХ ДУГОВЫХ ПЕЧАХ

Отличительной особенностью технологического процесса выплавки стали в дуговых печах является возможность разграничения во времени процессов окисления и раскисления жидкого металла.

Новый шлак восстановительного периода, в том числе и в крупных печах, известными приемами можно получить с содержанием 0,4-0,6 % FeO, что соответствует равновесной концентрации кислорода в металле таких плавок в пределах $0,7+1,3 \cdot 10^{-3} \%$.

До проведения данных исследований производство легированных и углеродистых сталей в СССР осуществлялось в дуговых печах малой и средней емкости. Попытки перенести технологию как окисления, так и раскисления жидкого металла этих печей на печи большой емкости положительных результатов не дали. Особенно неудовлетворительные результаты были получены при разливке такого металла на МНЛЗ. Учитывая производственные условия проведения исследований, марочный состав сталей ограничивался в основном низкougлеродистым кремнистым металлом (трансформаторная и динамическая сталь), углеродистым конструкционным (стали марок 10, 20), рядовым углеродистым металлом (Ст1; Ст2; Ст3) и некоторыми другими марками стали (марганцовисто-никелевая, рельефная).

Раскисление и легирование металла являются весьма ответственными операциями, определяющими в конечном итоге качество металла, разлитого на МНЛЗ. Поэтому исследования по разработке оптимальных вариантов проведения восстановительного периода плавки выполняли с учетом особенностей большегрузных дуговых печей и непрерывной разливки.

I. Состояние сталеплавильной ванны перед раскислением металла

В ряде работ [28,35] достаточно полно изучены вопросы поведения кислорода в процессе раскисления металла в дуговых сталеплавильных печах. Проведенные нами исследования в этом направлении были необходимы, так как поведение кислорода, состав и содержание неметаллических включений в процессе раскисления металла еще недостаточно изучены на стальных с весьма низким содержанием углерода (< 0,05 %) для условий производства этих сталей в большегрузных дуговых печах. Высокие требования, предъявляемые к качеству металла в связи с разливкой на МНЛЗ, подтвердили актуальность этой задачи.

Общее количество продуктов раскисления, образующихся в восстановительный период, зависит от количества кислорода, который может присутствовать в металле в этот период. При прочих равных условиях

концентрация кислорода в жидким металле зависит от парциального давления кислорода в атмосфере над уровнем металла $[c] = \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}}$. При заданном значении P_{O_2} для металла с большим содержанием кислороду характерна более высокая концентрация в нем растворенного кислорода. Вместе с тем, чем больше содержание данного металла к кислороду, тем при более низких парциальных давлениях происходит образование оксидной фазы. Если к исходному металлу добавить раскислитель, то при одном и том же парциальном давлении кислорода (P_{O_2}) в металле будет больше кислорода, чем если будет только металл без раскислителя. В то же время при равном парциальном давлении кислорода наблюдается равенство активностей кислорода в исходном металле и в сплаве, содержащем раскислитель:

$$x_{O_{(M)}} = x_{O_{(M-x)}}; [x\%]_{M} r[O]_{M} = [x\%]_{(M-x)} r[O]_{(M-x)}. \quad (10)$$

С учетом практических условий ведения плавки в дуговой печи при продувке ванны газообразным кислородом до низких концентраций углерода (< 0,05 %) концентрация кислорода в металле в конечном счете зависит от содержания углерода в металле и железа общего в шлаке. Однако общее количество кислорода, участвующее в процессах при раскислении металла, значительно отличается от исходного в металле, что следует учитывать при разработке технологии этого периода, особенно при производстве низкоуглеродистых сталей. Кроме кислорода, растворенного в металле, поставщиками его являются неполностью убранный шлак окислительного периода и верхние слои огнеупорной футеровки подины и откосов печи.

Выполненные расчеты и экспериментальные исследования показывают, что содержание кислорода в жидким металле при концентрации $[c]$ в пределах 0,03–0,05 % близко к равновесному с этим углеродом и залежью железа в шлаке и находится в пределах 0,098–0,128 %. Следует отметить, что содержание кислорода в пробах металла, отобранных через 10–15 мин после прекращения выпуска кислорода в печь (см. табл. I.2, пробы 3 и 4 плавок I–4), почти не изменяется по отношению к содержанию его в конце продувки. Эти данные подтверждают, что в приведенных условиях ($[c] < 0,05 %$) фактическое содержание кислорода в металле близко к равновесному. Если мы обозначим концентрацию кислорода в металле с учетом влияния на нее железа общего в шлаке через индекс $[c]_{(Fe_{общ})}$, тогда произведение концентраций углерода и кислорода при низких значениях углерода ($[c] = 0,03 \pm 0,05$) в интервале температур 1620–1640 °C будет иметь значение $[c]_{(O)}_{(Fe_{общ})} = 0,0029 \pm 0,039$.

Оставленный в печи шлак окислительного периода при тщательном удалении его по визуальным наблюдениям на опытных и промышленных плавках в 100-т печи содержит кислорода примерно около 15–20 кг.

Учитывая, что этот шлак находится в основном на поверхности металла и верхней части откосов, мы можем допустить, что продукты раскисления шлака в металле попадут в незначительных количествах, и этот кислород следует учитывать только при расчете количества раскислителей.

Дополнительным источником кислорода, поступающего в металл при раскислении, является огнеупорная футеровка подины и откосов печи. Изучение этого вопроса показывает, что составляющие подины и откосов принимают активное участие в физико-химических процессах, протекающих в жидким металле во все периоды плавки.

В процессе исследований изучены условия насыщения кислородом верхних слоев футеровки глубиной до 30 мм подины и откосов 100-т дуговых печей и экстрагирование залежи железа металлом из подины и откосов. Исследования проводили при выпуске высокоуглеродистой (ШХ15) и низкоуглеродистой кремнистой стали. При электроплавке с думя шлаками в процессе выпуска металла в ковш условий для насыщения подины окислами железа нет (как это наблюдается в мартеновских печах), и металл в окислительный период является основным поставщиком кислорода в верхние слои футеровки подины. Пробы верхнего слоя футеровки отбирали в начале восстановительного периода (после расплавления шлаковой рафинировочной смеси) и в процессе раскисления металла через 20, 40, 60 мин. Среднее содержание компонентов (%) при отборе проб после окислительного периода было следующим:

Марка стали	Количество в пробе	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
ШХ15	4	66,4	12,0	9,2	6,0	0,94	3,0	0,24
33А	5	57,5	12,0	8,9	1,9	3,3	12,7	—

Значительное количество в составе верхнего слоя подины CaO, SiO₂, Al₂O₃ позволяет предположить, что во время выпуска плавки часть высокососновного известково-силикатного шлака остается на подине, что приводит к увеличению этих окислов в верхних слоях подины.

Содержание залежи железа в верхнем слое подины пропорционально содержанию кислорода в металле (рис. 25). На рис. 26 представлена динамика содержания залежи железа в верхнем слое огнеупоров (глубина 0–10 и 10–30 мм для кремнистой стали 33А и 0–15 мм – для ШХ15). Как видно из рис. 26, содержание залежи железа снижается в верхнем слое подины в соответствии со снижением кислорода в металле. Следовательно, в дуговой печи при производстве стали с раскислением в печи в течение каждой плавки происходит смена окислительных и восстановительных условий в поверхностном слое огнеупоров подины. В окислительный период происходит поглощение кислорода огнеупорами подины, в восстановительный период кислород переходит из подины в ме-

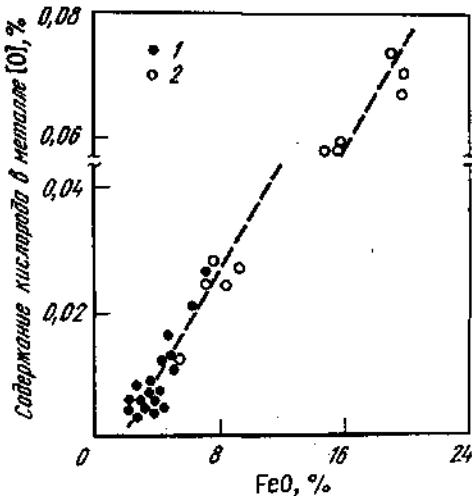


Рис.25. Связь между окисленностью подины (содержание FeO в поверхностном слое огнеупоров) и металла при выплавке стали ШХ15 (1) и ЭЗА (2) в 100-т дуговых печах

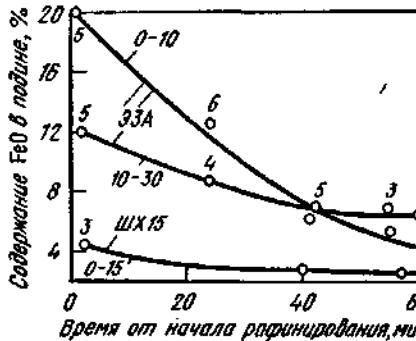


Рис.26. Изменение окисленности подины (содержание FeO в поверхностном слое огнеупоров) по ходу плавки высококарбидистого (сталь ШХ15) и низкоуглеродистого (сталь ЭЗА) металла в 100-т дуговых печах (цифры на кривых - расстояние от поверхности, мм; цифры у точек - число плавок)

тала, что следует учитывать при разработке технологии раскисления металла в печи. Приближенные расчеты при выплавке низкоуглеродистой кремнистой стали показывают, что за восстановительный период из подины в металл поступает значительное количество кислорода (более 150 кг).

В процессе насыщения подины окислами кальция, кремния, марганца и железа происходит изменения химического и минералогического состава футеровки верхнего слоя подины, что приводит к снижению огнеупорности этого материала и его разрушению. Огнеупорные составляющие подины (периклаз, форстерит) весьма сильно поглощают окислы железа и образуют магнезиоферрит, магнезиомагнетит и другие соединения. В соответствии с выполненными расчетами скорость движения железа, насыщенного кислородом, в зоне железа внутри магнезитовых капилляров составляет соответственно 0,028 и 0,015 м/с [36].

Приведенные данные и выполненные нами исследования показывают, что насыщение футеровки верхнего слоя подины электропечи окислами железа зависит от активности кислорода в металле, а также от продолжительности контакта окисленного металла с футеровкой.

Как уже отмечалось, в большегрузных дуговых печах служба футеровки подины и откосов находится в весьма тяжелых условиях, что подтверждается также при изучении кинетики шлакового режима в восстановительный период. Удлинение периода раскисления приводит к росту в шлаке содержания MnO за счет разрушения верхнего слоя футеровки подины.

Выбор технологии раскисления металла в большегрузной дуговой печи проводили с учетом состояния сталеплавильной ванны перед началом раскислителей и верхних слоев футеровки подины и откосов.

2. Выбор способа раскисления и состава раскислителей

Вопрос выбора способов раскисления и состава раскислителей играет немаловажную роль при разработке технологии выплавки сталей, особенно низкоуглеродистых легированных типа трансформаторной, динамической и других. Как известно, требуемые свойства металла зависят от многих технологических факторов передела, начиная от жидкого металла до готового проката, в том числе от химического состава металла и от содержания в нем и состава неметаллических включений и газов.

При продувке жидкого металла кислородом в дуговой печи до низких значений углерода значительно повышается температура его, и дальнейшее ведение плавки затруднено из-за отрицательного воздействия высокой температуры металла на состояние футеровки печи. Для снижения температуры металла в зависимости от марки стали и процесса выплавки (переплав или на свежей шихте) присаживают различные оксидатели. Нами при выплавке низкоуглеродистых сталей использован для этих целей чулковый чугун. Дополнительно было исследовано влияние присадки чулкового передельного чугуна в конце продувки ванны кислородом как предварительного раскислителя металла. На экспериментальных плавках присаживали чугуна 1,5; 1,0; 0,7; 0,5 кг/т жидкого металла. В составе чугуна в жидкий металл поступали раскислители - углерод, кремний и марганец, количество которых в зависимости от количества присаживаемого чугуна составляло 20-60 кг углерода; по 8-25 кг кремния и марганца на 100 т жидкого металла. Вводимый в окисленный металл углерод взаимодействует с кислородом и образует газообразные продукты раскисления, вызывающие энергичное перемешивание металла. Выполненные расчеты показали, что при окислении металла в соответствии с разработанными условиями, когда содержание кислорода в металле после продувки находится на уровне 0,090-0,120% оптимальным количеством чугуна для присадки в печь является 0,5-0,7

Таблица 16. Влияние присадок чугуна после пропуска ванны кислородом на содержание углерода в металле и изменение состава шлака

Услов- ный номер плавки	Кон- цент- рация вот- чугу- на, %	[c] _д до прио- далки чугу- на, %	[c] _п по- сле при- далки чугу- на, %	$\Delta[\% c] =$		$t_{\text{ш}}^*$ °C	$t_{\text{ш}}$ °C	Δt , °C	(% FeO) до при- далки чугу- на	(% FeO) после при- далки чугу- на
				[c] _п - [c] _д	- 100 [c] _п					
1	1,5	0,028	0,033	0,033	0,042	17,8	1640	1615	25	-
2	1,5	0,033	0,026	0,026	0,035	27,0	1650	1620	30	32,83
3	1,5	0,026	0,026	0,026	0,035	34,6	1630	1610	20	31,59
4	1,5	0,026	0,026	0,026	0,037	42,5	1635	1610	25	37,90
5	1,5	0,028	0,028	0,028	0,038	36,0	1650	1630	20	33,55
6	1,0	0,031	0,025	0,025	0,037	19,3	1645	1620	25	34,20
7	1,0	0,025	0,025	0,025	0,031	24,0	1655	1625	30	39,80
8	0,7	0,035	0,035	0,035	0,035	0	1635	1615	20	48,0
9	0,7	0,035	0,035	0,035	0,035	0	1640	1625	15	38,0
10	0,5	0,030	0,030	0,030	0,030	0	1635	1625	10	40,0
11	0,5	0,032	0,032	0,032	0,032	0	1645	1625	20	38,0
12	0,5	0,027	0,029	0,027	0,029	7,4	1650	1635	15	42,0

* - температура конца пропускки;

** - температура после присадки.

кг/т металла. Увеличение его до 1,0; 1,5 кг на 1 т жидкого расплава приводит к росту углерода в металле (табл.16). Углерод совместно с кремнием и марганцем как раскислители понижает содержание кислорода в металле до равновесного значения, а избыточное количество углерода идет на повышение концентрации его в металле, что мы и наблюдаем при присадке чугуна в количестве 1,0; 1,5 кг/т жидкого металла (табл.16). Вводимые в окисленную ванну в составе чугуна марганец и кремний в среде с избытком кислорода образуют сложные комплексы с низкой температурой плавления, которые достаточно быстро удаляются из металла. Заметного снижения кислорода в металле после присадки чугуна не происходит (см. табл.12, пробы 3 и 4 плавок I-4). Это объясняется тем, что при $[c] < 0,05\%$ и высоком содержании залежи железа в шлаке последний регулирует концентрацию кислорода в металле. Как видно из табл.16, содержание FeO в шлаке снижается после присадки чугуна. При этом следует принимать во внимание возможность передачи кислорода в металлы верхними слоями подины и откосов, учитывая энергичное перемешивание металла в момент присадки чугуна. Таким образом, присаживаемый чугун следует рассматривать в основном как охладитель, а как раскислитель он полезен на плавках "переокисленных", где концентрация кислорода значительно выше равновесной с углеродом и залежью железа в шлаке.

При выборе способа раскисления мы исходили из известного положения о весьма низкой (на два порядка ниже) растворимости кислорода в твердом железе δ и γ по сравнению с жидким железом при температуре его затвердевания. Для того чтобы получить в готовом металле меньше оксидных включений, следует получить в нем до начала кристаллизации минимальное содержание кислорода, равновесного с раскислителем при данной температуре. Характерной особенностью низкоуглеродистых сталей является наличие в металле в начале восстановительного периода значительного количества кислорода. Активность кислорода в таком металле превосходит равновесную активность со шлаком ($\alpha_{\text{FeO}} > \alpha_{\text{Fe}_{\text{ж}}}$) и шлак оказывает раскисливающее действие. Однако большая глубина ванны (~ 1 м) и небольшая удельная поверхность контакта металла со шлаком, а также необходимость непрерывного контакта жидкого металла с футеровкой печи в восстановительный период определили выбор предварительного раскисления присадкой раскислителей непосредственно в металле. Этот вариант раскисления предпочтительнее и потому, что выполненные нами исследования убедительно показывают, что в большегрузных дуговых печах так называемый "диффузионный" способ раскисления не эффективный, не обеспечивает достаточно полное раскисление металла. Установлено, что концентрация кислорода в металле в восстановительный период плавки определяется не законом распределения кислорода и не степенью разви-

тия реакции раскисления в шлаке и на границе раздела металл – шлак, а в основном процессы глубинного раскисления.

Состав раскислителей мы определили, учитывая необходимость получить в стали минимальное содержание продуктов раскисления и наименее благоприятную их форму и свойства. Такими преимуществами обладают комплексные раскислители $Si - Mn$, $Si - Ca$, $Al-C$ (сплав алюминия, марганца и кремния) и др. При использовании комплексных раскислителей существенно улучшаются термодинамические условия раскисления, наблюдаются более благоприятные кинетические условия зарождения укрупнения и удаления неметаллических включений. При раскислении комплексным сплавом $Si-Mn$ по сравнению с раскислением только кремнием (содержание в металле 0,2% Si ; и 0,5% Mn) равновесная концентрация кислорода в металле снижается на 30–35 %. Раскислительная способность кремния увеличивается с добавкой марганца. Кремний и марганец повышают раскислительную способность алюминия. Д.Я.Половецкий [26] приходит к выводу, что марганец не влияет на коэффициент активности кремния, а коэффициент активности кислорода понижается в весьма малой степени. Повышение раскислительной способности кремния и алюминия в присутствии более слабого раскислителя объясняется уменьшением термодинамической активности образующегося оксида в сложных продуктах раскисления, которые существенно отличаются от продуктов при раздельном раскислении. Увеличение раскисляющих способностей каждого компонента в комплексных сплавах отмечено в работе [26]. Объясняется это тем, что в образующихся неметаллических окисных включениях сложного химического состава между ионами отдельных окислов существуют значительные силы взаимного притяжения, понижающие активность каждого из окислов.

Одним из основных преимуществ комплексных раскислителей является возможность получения легкоплавких продуктов раскисления, достаточно полно удаленных из металла, что достигается путем подбора соотношений концентраций отдельных составляющих сплава.

Для глубинного раскисления в восстановительный период в условиях выплавки низкоуглеродистых сталей нами использован достаточно сильный комплексный сплав – силикокальций. Силикокальций по химическому составу, кроме кремния и кальция (67–69%; 26–28%), содержит еще до 4,0 % алюминия и, строго говоря, его можно принимать как тройной сплав кремния, кальция и алюминия. Позже применяли ферросиликокальций, который содержит меньшее количество кальция (до 18%). Такой сплав имел более высокую плотность, чем силикокальций, что способствовало более полному усвоению раскислителей жидкой сталью.

Для определения роли силикокальция присаживали его в печь в различных количествах: 6; 4 и 2 кг/т жидкого металла. Для сравнения приведен ряд плавок с раскислением 75 %-ным ферросилицием в

количество 3,5 кг/т металла. Всего опытных плавок проведено 89. Раскислители присаживали после удаления из печи окислительного шлака. При введении на жидкий металл кускового силикокальция наблюдается значительное выделение белого дыма (паров кальция) вследствие низкой температуры кипения кальция и незначительной растворимости его в жидком железе. По данным работы [28] температура кипения кальция при атмосферном давлении составляет 1140°C . По данным работы [32] – значительно выше 1478°C . Упругость его пара при 1600°C составляет 0,18 МПа. По данным работы [37] кальций в жидкой стали не растворяется, присутствует в металле в момент присадки его, а затем быстро удаляется из металла в газообразном состоянии. Спектральным анализом проб металла нами установлено, что общее содержание кальция в металле увеличивается с 0,008 до 0,017 % при введении его в количестве 1,8 кг/т стали в составе силикокальция. К моменту выпуска содержание кальция в металле снижается примерно до исходного (0,008 %). Определить количество кальция, используемого как раскислитель, весьма трудно и цифра 0,017 % не дает нам правильного ответа на этот вопрос. Визуальные наблюдения показывают, что значительное количество кальция в процессе подачи его на жидкий металл не используется как раскислитель. Приближенные расчеты по балансу кислорода в жидком металле, верхнем слое огнеупорной футеровки печи и оставшемся в печи железистом шлаке показывают, что только около 30–45 % кальция используется как раскислитель. Применение ферросиликокальция вместо силикокальция позволило увеличить эту цифру до 55–65 %.

При совместном раскислении стали кальцием и алюминием доля участия кальция в связывании кислорода может колебаться в широких пределах (от 20 до 60 %). Однако, несмотря на значительные потери кальция, влияние его как раскислителя в металле заметно.

Если рассматривать влияние кальция на полноту раскисления металла, то разница между ферросилицием, содержащим алюминий примерно 2 %, и силикокальцием не обнаружено (рис.27). Характер и скорость снижения общего содержания кислорода на всех исследуемых плавках при выплавке низкоуглеродистых сталей ($[C] < 0,05\%$), раскисленных силикокальцием в различных количествах и ферросилицием 75 % (см. рис. 27), почти не отличаются. Как видно из рис.27, наблюдается слабо выраженная тенденция к увеличению скорости снижения содержания кислорода при расходе силикокальция в количестве 4 кг/т жидкого металла. Экспериментально установлено, что применение в составе раскислителей кальция позволяет изменить форму и размеры включений. Интенсивное испарение кальция и сильно выраженная поверхностная активность его вызывают образование неметаллической фазы соответствующего состава. По проведенным исследованиям в периферийной зоне формирующихся включений содержание окислов кальция повышается до

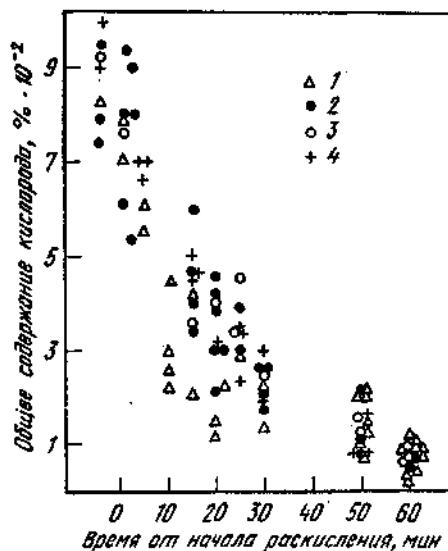


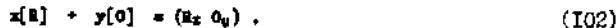
Рис.27. Изменение общего содержания кислорода в металле по ходу раскисления силикокальцием (1-3) в количестве 4, 6 и 2 кг/т стали соответственно и Ферросилицием (4) в количестве 3,5 кг/т

30–40 %. А.Н.Морозов и А.И.Строганов указывают также, что раскисление стали происходит вследствие взаимодействия паров кальция с кислородом.

Проведенные с помощью электронно-лучевого микронализатора исследования состава включений показали, что применение в качестве раскислителей алюминия в количестве 0,2 кг/т и 50 % от количества кремния в виде $\text{Si} - \text{Ca}$ способствует образованию гетерогенных окисных включений сферической формы, которые состоят в основном из окислов алюминия и кальция, а окислы кремния присутствуют в виде следов.

С введением комплексного раскислителя (силикокальция) на жидкий металл происходят химические реакции соединения кальция, кремния и алюминия с кислородом. При этом образуются сложные соединения типа $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, которые при температуре металла (1570–1600 °C) находятся в жидком состоянии, укрупняются и вскипают на поверхность в шлак.

В общем случае реакцию раскисления металла можно выразить уравнением



Химическая реакция осуществляется, как только атомы реагентов оказываются в силовом поле друг друга. Термодинамической предпосылкой протекания таких реакций является понижение энергетического уровня системы. При этом конечный эффект достигается после прохождения ряда сложных кинетических гетерогенных и гомогенных химичес-

ких процессов. Скорость химической реакции определяется разностью скоростей ассоциации элементов и диссоциации окислов:

$$\nu = k_p c_{\text{R}_x} c_{\text{R}_y} - k_d c_{\text{O}_y \text{R}_x} , \quad (I03)$$

где k_p ; k_d – удельные скорости реакций прямой и обратной; c_{R_x} – концентрация раскислителя; c_{O_y} – концентрация кислорода в металле.

Значение удельных скоростей реакций можно вычислить из уравнения

$$k_p = \frac{1}{t(c_0 - c^*)} \ln \frac{c_0(c_0 - c^*)}{c_0(c_k - c^*)} , \quad (I04)$$

где c^* – концентрация раскислителя после реакции; c^* – концентрация кислорода после реакции; t – время реакции.

В исследуемых условиях при раскислении силикокальцием с образованием жидких продуктов раскисления сложного состава, образующих ионные связи, скорость диссоциации окислов будет незначительной и, следовательно, можно не учитывать скорость обратной реакции вследствие малых ее значений. Общая скорость химической реакции будет

$$\nu = k_p c_{\text{O}_y} c_{\text{R}_x} . \quad (I05)$$

Константа равновесия, определяющая полноту прямой реакции и, таким образом, характеризующая раскислительную способность составляющих сплава, будет выражаться уравнением

$$K_p = \frac{a_{\text{R}_x} a_{\text{O}_y}}{v_{\text{R}}^x v_{\text{O}}^y} = y_{\text{R}}^x [\text{R}]^x y_{\text{O}}^y [\text{O}]^y , \quad (I06)$$

где a_{R} ; a_{O} – активности раскислителя и кислорода в металле; v_{R} ; v_{O} – коэффициенты активностей раскислителя и кислорода; $[\text{R}]$; $[\text{O}]$ – концентрация раскислителя и кислорода в металле.

Следует учитывать, что эффективность столкновения реагирующих атомов определяет скорость реакции, которую можно вычислить по уравнению

$$\nu = 2 \pi r_a^{-2} n^{1/2} t , \quad (I07)$$

где $a \approx 1$ – геометрическая вероятность столкновения; $n^{1/2} t$ – кинетическая вероятность столкновений; n – число столкновений взаимодействующих атомов (за 1 с в 1 см³);

$$n = 2(r_0 + r_k)^2 \left(\frac{\pi}{2} \frac{m_0 + m_k}{m_0 m_k} \right)^{1/2} c_0 c_k , \quad (I08)$$

где r_0 и r_k – радиусы сталкивающихся атомов; m_0 и m_k – массы сталкивающихся атомов; $m_0 + m_k/m_0 m_k$ – приведенная масса атомов.

Известно, что сталь является многокомпонентной системой и используемый сплав содержит несколько элементов раскислителей, которые взаимодействуют с кислородом, а продукты раскисления взаимодействуют между собой.

Таким образом, выполненные исследования и литературные данные свидетельствуют о том, что кальций повышает раскислительную способность алюминия и кремния в силикокальции. Оксидные включения при раскислении кальцием выделяются по границам зерен в виде малопластичных глобуллярных силикатов и при прокатке практически не деформируются, что обеспечивает небольшую загрязненность деформированного металла. В то же время при раскислении только алюминием образуются включения в виде строчек или цепочек, которые повышают загрязненность металла.

Глава III. ПРОЦЕССЫ ДЕСУЛЬФУРАЦИИ И ЛЕГИРОВАНИЯ МЕТАЛЛА В БОЛЬШЕГРУЗНЫХ ДУГОВЫХ ПЕЧАХ

В настоящее время однозначно установлены требования по содержанию серы в металле, пред назначенном для реализки на МНЛЗ. Одним из основных условий высокого качества поверхности и макроструктуры непрерывнолитых заготовок углеродистого и легированного металла является пониженное содержание в нем серы. Существующие ГОСТы по содержанию вредных примесей нуждаются в уточнении в сторону снижения допустимых пределов содержания серы в готовом металле. В настоящее время весьма полно разработаны различные способы десульфурации металла. Ниже приведены некоторые данные о кинетических закономерностях десульфурации металла, а также данные выполненных нами исследований по организации эффективных способов десульфурации металла в процессе выплавки его в большегрузной дуговой печи.

Известно, что некоторые легирующие компоненты (Al, Si, Ti, Cr, Mn и др.) в металле частично находятся в неметаллической фазе. Состав и морфология неметаллической фазы зависит в значительной степени от особенностей присадки легирующих. Из приведенного материала (см. гл. I и II) о влиянии неметаллических включений на качество литьих заготовок с учетом особенностей процесса непрерывной разливки можно заключить, что процесс легирования является одной из важных операций сталеплавильного производства. Определение оптимальных параметров процесса легирования стали является необходимой задачей в цепи технологических параметров производства стали для разливки на МНЛЗ.

I. Кинетика и механизм десульфурации металла

До настоящего времени проведено значительное количество исследований [30, 38] по изучению формы существования серы в железе и его сплавах.

Первоначальное представление, что ионы серы и железа, имея большое сродство между собой, образуют молекулы FeS, нуждалось в уточнении. Автор работы [30] приходит к выводу, что атомы серы деформируют электронное облако соседних с ним атомов железа, смешая такое облако в свою сторону. Это приводит к изменению силы связи соседнего с серой атома железа и окружающих их других атомов железа, что свидетельствует о более сложной форме существования серы в железе, чем простая сульфида.

По уточненным данным в системе Fe - S - Si, а также в присутствии и других компонентов сера находится в двух формах существования - в виде квазимолекулярных группировок Fe - S и растворах типа внедрения. Некоторые исследователи [38] считают, что кроме этого, часть серы находится в виде растворов замещения.

Важным показателем, определяющим десульфурацию жидкого металла, является степень распределения серы между металлом и шлаком. Влияние различных факторов на степень распределения серы в дуговой печи можно учесть, используя эмпирическое уравнение

$$I_3 = \frac{[S]}{[S]} = I_3 \left[2,6 + 1,6 \frac{(CaO')}{(FeO)} (v' - 2) + 11,0 [\% Si] \right], \quad (I09)$$

где I_3 - сумма молярных долей всех компонентов шлака,

$$I_3 = (SiO_2) + (MnO) + (P_2O_5) + (FeO) + 0,21 (v' - 2)(CaO'), \quad (II0)$$

где v' - коэффициент основности, который определяется по уравнению

$$v' = [CaO - 4(P_2O_5)] / (SiO_2). \quad (III)$$

(CaO') - общая концентрация CaO в молярных долях: $(CaO') = (CaO) - 4(P_2O_5)$.

Происходящие изменения изобарных потенциалов важнейших металлургических реакций взаимодействия металлов с кислородом и серой позволили сделать вывод, что при взаимодействии (FeS) шлака, а также [FeS] металла с окислами CaO, MnO, MgO наиболее вероятно образование сульфида кальция (CaS).

Выполненные ранее исследования [38] позволили сделать заключение, что переход серы из металла в шлак аналогичен переходу кислорода и связь между концентрацией кислорода и серы в металле можно представить в виде приближенного соотношения

$$[S] \approx 4[\sigma]. \quad (II2)$$

На равновесное распределение серы между металлом и основным шлаком оказывает влияние ряд факторов в различной степени. Температура металла и шлака в пределах сталеплавильных процессов, обеспечивающих гомогенный состав шлака и необходимую жидкотекучесть, оказывает незначительное влияние. Активность ионов s^{2-} является значительным фактором, определяющим равновесную концентрацию. Снижение концентрации кислорода в металле, а также снижение содержания золы железа в шлаке ниже 2 % способствует увеличению γ_s .

На растворимость серы в металле влияет химический состав металла. Так, повышение содержания в металле углерода, кремния, алюминия, фосфора снижает растворимость серы, повышает ее активность в жидком металле и способствует десульфурации его.

Чтобы управлять процессом десульфурации металла в сталеплавильном агрегате, важно знать значение коэффициента активности серы в различные периоды плавки, так как по этому коэффициенту можно определить изменение реактивной способности серы, находящейся в растворе в стали. Значение коэффициента активности серы в системе $Fe - C - S$, исходя из геометрии размещения атомов серы в решетке железа, можно определить из уравнения

$$\gamma_s = \frac{1}{1 - 5(x_C + x_S)} \quad (II3)$$

где x_C и x_S – соответственно атомные доли углерода и серы.

Коэффициенты активности серы γ_s в тройных системах $Fe - Mn - S$ можно определить, пользуясь уравнениями, предложенными Б.П.Бурылевым [36] :

$$1g \gamma_s^0 = -2,57 \frac{x_C x_S}{(1-x_B)(1-x_S-x_C)} + 1,87 \frac{x_C}{1-x_C-x_S} + 1g \frac{1-2x_S}{1-2(x_S-x_C)}, \quad (II4)$$

$$1g \gamma_s^{Si} = -2,55 \frac{x_S x_{Si}}{(1-x_S)(1-x_S-x_{Si})} + 3 \frac{x_{Si}}{1-x_S-x_{Si}} + 1g \frac{1-2x_S}{1-2(x_S+x_{Si})}, \quad (II5)$$

$$1g \gamma_s^{Al} = 1,5 \left(\frac{x_{Al}}{1-x_B} + x_{Fe} x_{Al} \right). \quad (II6)$$

где x_C , x_S , x_{Si} , x_{Al} , x_{Fe} – атомная доля соответствующего элемента в металле.

Ю.О.Раевым, Б.П.Бурылевым, П.П.Милиным предложена формула (для 1600 °C) с целью определения коэффициента активности серы в зависимости от состава железоуглеродистого расплава [36] :

$$1g \gamma_s = -2,565 - \frac{x_S}{x_{Fe} + x_{Mn} + x_{Al}} + 3,083 \frac{x_{Si}}{x_{Fe} + x_{Mn} + x_{Al}} +$$

$$+ 1,868 \frac{x_C}{x_{Fe} + x_{Mn} + x_{Al}} + 1,517 \frac{x_P}{x_{Fe} + x_{Mn} + x_{Al}} - 2,509 \frac{x_{Mn}}{x_{Fe} + x_{Mn} + x_{Al}} + \\ + 1,506 \frac{x_{Al}}{x_{Fe} + x_{Mn} + x_{Al}} + 1,506(x_{Fe} + x_{Mn}) - 1g(x_{Fe} + x_{Mn} + x_{Al} - x_3 - x_{Si} - x_C - x_P), \quad (II7)$$

где x_{Fe} , x_{Mn} , x_{Al} – и т.д. атомные доли соответствующего элемента.

Кинетика десульфурации металла может быть представлена следующей схемой.

Процесс десульфурации стали в дуговой печи состоит из трех последовательных стадий: 1) диффузия компонентов железа, серы и кислорода внутри расплавленного металла к границе металл – шлак; 2) переход через межфазную границу (химический акт); 3) диффузия продуктов процесса (s^{2-} , Fe^{2+}) в объеме шлаковой фазы.

Следовательно, в уравнении скорости процесса

$$v_s = \frac{d[\% s]}{dt} = k_s [\% s] \quad (II8)$$

общий коэффициент массопередачи k_s может быть выражен через коэффициенты частных решений:

$$\frac{1}{k_s} = \frac{1}{k_M} + \frac{1}{k_x} + \frac{1}{k_W}, \quad (II9)$$

где k_M и k_W – константы массопередачи в металле и шлаке; k_x – константа скорости химического акта.

Выполненные нами исследования позволяют сделать определенные выводы о лимитирующем звене кинетики процесса десульфурации металла в большегрузной дуговой печи. При ЭМП в восстановительный период происходит энергичное перемешивание металла (со скоростью 30–40 см/с), шлак при этом практически не перемешивается. В течение восстановительного периода (50 мин) металл около 150 раз обновляется под раскисленным шлаком, что равноценно значительному увеличению площади соприкосновения металла со шлаком. При этом массоперенос в металле на много порядков выше массопереноса при диффузионном движении частиц. Однако значительного роста десульфурации металла не происходит. Так, степень десульфурации металла в печи при электромагнитном перемешивании металла со скоростью 30–40 см/с только на 18 % выше, чем на образцах плавок без перемешивания. В то же время при выпуске металла в ковш совместно с раскисленным ($FeO < 1,5 \%$) основным известково-силикатным шлаком степень десульфурации металла увеличивается до 70–80 %. При сливе металла и шлака в ковш мы имеем энергичное перемешивание не только металла, но и шлака. Ут-

верждение ряда исследователей о том, что высокая эффективность десульфурации при перемешивании металла и шлака по время выпуска является следствием увеличения площади соприкосновения металла и шлака, не полностью объясняет это явление. Вероятно в этих условиях следует учитывать фактор перемешивания шлака, что свидетельствует в пользу утверждения о том, что лимитирующим звеном процесса десульфурации является третье звено — диффузия продуктов процесса (S^{2-}) в объеме шлаковой фазы.

В работах [30, 40] показано, что первая стадия процесса не может являться лимитирующей, так как скорость массопереноса серы внутри металла достаточно велика, выше суммарной скорости процесса, и не может ограничивать процесс десульфурации. Лимитирующим процессом является третье звено — диффузия серы в шлаке. В других исследованиях [40] этот вывод подтвержден. Следовательно, для интенсификации процесса десульфурации металла необходимо усиление массообмена в шлаке. По данным работы [41] массообмен в шлаке, находящемся в турбулентном движении, примерно в 10^5 раз больше массообмена в спокойном шлаке.

Для определения степени десульфурации металла следует учитывать физико-химические особенности шлаков, влияние различных компонентов на растворение сульфидов кальция и других сульфидов этими шлаками.

Установлена зависимость растворения в шлаке сульфидов от основности шлака. Так, в шлаках системы $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - MgO$ с увеличением основности с 0,84 до 1,62 растворимость сульфида кальция увеличивается от 4,5 до 7,4 %. С ростом температуры металла и шлака растворимость сульфида кальция увеличивается при постоянной основности шлака.

Известно, что в дуговых печах десульфурация металла происходит в окислительный и восстановительный периоды, а при работе с совмещением периодов плавления и окисления сера переходит в шлак и в период расплавления. По некоторым данным при работе с совмещением периодов плавления и окисления содержание серы в металле снижается в период расплавления на 45 % (с 0,050 до 0,027 %).

Проведенные исследования позволили определить основные направления десульфурации металла при выплавке низкоуглеродистой легированной и нелегированной стали в крупных дуговых печах, обеспечивающие низкое содержание серы (0,005 – 0,008 %) в готовом металле при минимальной продолжительности восстановительного периода (35–60 мин).

Степень удаления серы в процессе расплавления в 100-т дуговой печи определяется составом и количеством шлака, а также содержанием серы в исходных материалах. Содержание серы после расплавления может быть найдено по уравнению

$$[S] = S_0 / [1 + I_3 (v/100)], \quad (I20)$$

где $[S]$ — содержание серы в металле по расплавлению, %; S_0 — содержание серы в металлической шихте, %; I_3 — коэффициент распределения серы; v — количество шлака, % от массы металла.

При выплавке низкоуглеродистых сталей в рассматриваемых условиях ($v = 8\text{--}10\%$, $I_3 = 3,0\text{--}5,6$) в металле после расплавления должно содержаться 65–80 %, имеющейся в шихте (рис.28).

В окислительный период степень десульфурации зависит от ряда факторов (количества и состава шлака, температуры металла и химического состава его, в том числе содержания серы и др.). При высоком содержании углерода в металле степень десульфурации выше за счет повышения коэффициента активности серы, а реакция удаления серы из металла имеет вид $(Ca^{2+}) + [S] + [C] + \{O^{2-}\} = (Ca^{2+}) + \{S^{2-}\} + CO_2$. По мнению ряда исследователей [42] в окислительный период некоторое количество серы переходит из металла в газовую фазу по реакциям: $[FeS] + 3(Fe_2O_3) \rightleftharpoons 7(FeO) + \{SO_2\} - 442,9 \text{ кДж} ; [Mn] + 3(Fe_2O_3) \rightleftharpoons 2(FeO) + (MnO) + \{SO_2\} - 326,8 \text{ кДж} ; [FeS] + 2(FeO) \rightleftharpoons 3(Fe) + \{SO_2\} - 344,9 \text{ кДж} ; (CaS) + 1,5 O_2 \rightleftharpoons (CaO) + \{SO_2\} ; (CaS) + 3(Fe_2O_3) \rightleftharpoons (CaO) + \{SO_2\} + 6(FeO)$.

В ряде работ отмечается двойкая роль окиси железа в шлаках мартеновской печи в процессе десульфурации. С одной стороны, окись железа способствует десульфурации, отщепляя ионы кислорода, с другой — увеличение концентрации ионов железа в шлаке согласно уравнениям

$$I_3 = (N_{Fe^{2+}} N_{S^{2-}}) / (N_{Fe^{2+}} N_S), \quad (I21)$$

или

$$I_3' = (N_{Fe^{2+}} N_{S^{2-}}) / (N_S) \quad (I22)$$

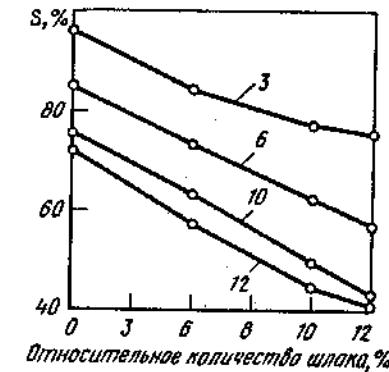


Рис.28. Зависимость содержания серы (за 100 % принято содержание серы в шихте) в расплавленном металле от относительного количества шлака и коэффициент распределения серы между шлаком и металлом (цифры на кривых)

Таблица I7. Распределение серы между металлом и шлаком после продувки ванны кислородом и химический состав шлака

Плавка	κ'_S	$[S]/[s]$	Химический состав				
			FeO	SiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃
A	0,06	5,6	44,1	6,51	5,76	0,15	8,24
Б	0,05	3,9	44,5	12,25	5,35	0,30	6,90
В	0,06	4,5	34,2	11,24	5,80	0,18	14,8
Г	0,06	4,2	65,7	4,50	3,44	0,12	1,62

означает ухудшение условий десульфурации металла (смещение равновесия процесса в сторону перехода серы из шлака в металл).

Для выяснения возможного предела удаления серы в окислительный период при продувке металла кислородом в большегрузной дуговой печи нами рассчитано распределение серы между металлом и шлаком в конце окислительного периода при содержании в ванне углерода 0,04 - 0,05 %. Близость системы металл - шлак к состоянию равновесия может быть определена по величине κ'_S , характеризующей распределение серы в производственных плавках, при сопоставлении ее с константой равновесия κ_S , подсчитываемой по уравнению

$$\kappa'_S = \frac{a_{(FeS)}}{a_{[FeS]}} = \frac{a_{Fe^{2+}} a_{S^{2-}}}{a_{Fe^{2+}} + a_{S^{2-}}} / \kappa_S, \quad (I23)$$

где a'_S - концентрация серы в металле.

По данным А.М.Самарина константа равновесия серы для основных шлаков при 1600 °C равна 0,08. Позднее установлено, что при доводке плавки в мартеновских печах значение κ'_S тоже весьма близко к 0,08.

Для определения κ'_S в исследуемых условиях выполнили расчеты применительно к системе шлак - металл в дуговой печи в конце окислительного периода. Состав шлака приведен в табл.I7

Низкое содержание SiO₂ в шлаке позволяет выполнить расчеты в соответствии с теоретическими представлениями о шлаках, как совершенных ионных растворах: $a_{Fe^{2+}} = n_{Fe^{2+}} / L_{Fe}$; $a_{S^{2-}} = n_{S^{2-}} / L_{Fe}$.

Состав шлака, % (по массе), следующий: 44,1 FeO; 6,51 SiO₂; 5,76 MnO; 0,15 P₂O₅; 8,24 Al₂O₃; 29,26 CaO; 6,0 MgO; 0,14 S.

Число молей на 100 г шлака соответственно равно: $n_{FeO} = 0,61$; $n_{SiO_2} = 0,16$; $n_{MnO} = 0,08$; $n_{P_2O_5} = 0,001$; $n_{Al_2O_3} = 0,08$; $n_{CaO} = 0,52$; $n_{MgO} = 0,15$; $n_S = 0,004$; $L_{Fe} = n_{FeO} + n_{MnO} + n_{CaO} + n_{MgO} = 1,36$; $a_{Fe^{2+}} = 0,61 / 1,36 = 0,45$.

шлака, %		
CaO	MgO	S
29,20	6,00	0,14
26,00	4,55	0,15
29,80	3,80	0,16
14,00	10,47	0,15

Таблица I8. Изменение содержания серы в металле и шлаке в процессе продувки кислородом

Плавка	$[S], \%$	$(S), \%$	κ_S
A	0,025/0,025	0,14	5,6/-
Б	0,036/0,035	0,19/0,16	5,3/4,6
Е	0,022/0,022	- /0,13	- /5,9
Ж	0,025/0,025	0,06/0,04	2,4/I,6
З	0,023/0,024	0,16/-	6,9/-
И	0,034/0,030	0,11/0,11	3,2/3,7
К	0,039/0,034	0,12/0,13	3,1/3,8
Л	0,034/0,025	0,12/0,14	3,5/5,6
М	0,038/0,027	0,19/0,11	5,0/4,1
Н	0,037/0,032	0,11/0,11	3,0/3,4

П р и м е ч а н и е. Числитель - до продувки; знаменатель - после продувки; для плавок И-Н - пробы перед продувкой отбирали до присадки известия; продувку начинали сразу после присадки известия.

Число молей ионов кислорода: $a_{O^{2-}} = 1,36 - 2 \cdot 0,16 - 3 \cdot 0,001 - 0,06 = 0,957$; $a_{Fe^{2+}} = n_{Fe^{2+}} / L_{Fe} = n_{SiO_2} + n_{Al_2O_3} + n_{P_2O_5} + n_S = 1,222$; $a_{S^{2-}} = 0,004 : 1,222 = 0,0036$; $\kappa'_S = (0,45 \cdot 0,0036) / 0,025 = 0,064$.

В табл.I7 приведены значения κ'_S для ряда плавок после продувки ванны кислородом и все они имеют значения, близкие к константе равновесия ($\kappa_S = 0,08$), что указывает на невозможность сколько-нибудь заметного снижения концентрации серы в период продувки ванны.

На экспериментальных плавках в процессе продувки металла кислородом в течение 15-20 мин под шлаком периода расплавления содер-

Таблица I9. Изменение содержания серы в восстановительный период плавок I-6

Время взятия пробы	Изменение содержания серы, $10^{-3}\%$, плавок					
	1	2	3	4	5	6
Перед присадкой силикокальция	41	26	-	28	-	17
через 5 мин после присадки силикокальция (5 кг/т)	40	26	-	28	32	16
через 10 мин после наведения известкового шлака	36	19	33	23	22	-
Перед легированием	28	19	22	20	24	-
Через 10 мин после легирования	21	14	15	-	21	-

жания серы в ванне не изменяется (плавки A-8), количество серы несколько снижается только при наведении перед продувкой нового шлака (плавки И-Н), (табл. I8). Следовательно, теоретические и экспериментальные исследования показывают, что при производстве низкоуглеродистых сталей и дуговой печи большой емкости значительного снижения содержания серы в металле в процессе продувки ванны газообразным кислородом не наблюдается.

Изменение содержания серы в металле было исследовано в восстановительный период при выплавке электротехнической и углеродистой стали в дуговых печах большой емкости. Изменение содержания серы по ходу восстановительного периода плавок электротехнической стали приведено в табл. I9. Из табл. I9 видно, что после предварительного раскисления ванны силикокальцием десульфурации практически не происходит, хотя содержание кислорода в ванне заметно снижается. Это объясняется тем, что после удаления окислительного шлака поверхность металла остается покрытой тонким слоем железистого шлака с низкой основностью. После ввода извести при формировании известкового шлака количество серы в металле снижается. Затем содержание серы снижается в процессе легирования ванны кремнием, что связано с понижением концентрации кислорода и повышением коэффициента активности серы.

При легировании ванны кремнием в начале восстановительного периода (числитель) не было обеспечено более глубокой десульфурации, чем при легировании в конце этого периода за 20 мин до выпуска (знаменатель); изменение среднего (по 15 плавкам) содержания серы характеризовалось следующими данными, %:

После продувки	0,036/0,036
Перед выпуском	0,023/0,022
В маркировочной пробе	0,0056/0,0056

Эти результаты расходятся с теоретическими и экспериментальными данными, согласно которым удаление серы из металла протекает более эффективно в присутствии растворенного кремния, что, по-видимому, следует объяснить небольшой длительностью восстановительного периода плавки.

С целью оценки полноты использования десульфурующей способности шлаков восстановительного периода нами рассчитаны коэффициенты распределения серы для ряда производственных плавок, которые теоретически могут быть достигнуты при составе печного шлака после выпуска металла в ковш. При расчете принимали, что взаимодействие серы, растворенной в металле, с основным шлаком протекает по схеме $[S] + [O^{2-}] = [S^{2-}] + [O]$, откуда

$$k_0^S = (S^{2-} \cdot [O]) / ([S] \cdot [O^{2-}]) . \quad (I24)$$

После ряда преобразований получено уравнение

$$k_0^S = \frac{[S] \cdot [O]}{[S] \cdot [O]} \cdot \frac{\gamma_{S^{2-}} \gamma_{[O]}}{\gamma_{[O^{2-}]} \gamma_{[S]}} . \quad (I25)$$

где k_0^S — константа равновесия реакции серы и кислорода между металлом и шлаком; для температурного интервала 1570–1680 °C она равна 0,024; $\gamma_{[O]}$ и $\gamma_{[S]}$ — коэффициенты активности кислорода (1,585) и серы (0,52) в жидком металле, учитывающие влияние растворенного кремния (3 %); $[O]$ — содержание в металле кислорода, % (по массе); (\circ) — подсчитывают из соотношения

$$\gamma_{O^{2-}} = (\circ^{2-}) / 16 . \quad (I26)$$

Здесь \circ^{2-} — число г-ионов кислорода в 100 г шлака, принимаемое в основность шлака.

Поскольку для основных шлаков $\gamma_{[O]} \approx \gamma_{S^{2-}}$, уравнение (I25) может быть решено относительно коэффициента распределения серы в следующем виде:

$$k_0^S = \frac{[S]}{[S]} \cdot k_0^S \frac{\circ^{2-}}{(\circ)} \frac{\gamma_{[S]}}{\gamma_{[O]}} , \quad (I27)$$

Содержание растворенного кислорода в металле приняли равным равновесной концентрации его с 3 % \circ_1 . При расчете константы реакции раскисления кремнием $[S_1] + 2[\circ] = S_{10}$ по уравнению

$$\lg K_1 = (29150/t) + 11,01 \quad (I28)$$

равновесная концентрация кислорода при температуре 1600 °C составляет 0,0031 %.

Рассчитанные коэффициенты распределения серы k_0^S после обработки металла печенными шлаками в процессе выпуска (в ковше) значительно превосходили фактические k_0^S (табл. 20).

Таблица 20. Расчетные I_s^p и фактические I_s^Φ коэффициенты распределения серы после выпуска металла в ковш
(σ^{2-} - содержание ионов кислорода в ковшевом шлаке, %)

Плавка	(σ^{2-})	I_s^p	I_s^Φ
Г	9,76	222	53
Р	11,38	258	58
С	8,93	203	35
Т	11,58	241	42
Н	6,19	141	54
Д	11,86	247	53
У	9,00	205	68
Ф	8,21	187	63
Х	6,72	153	90
М	7,63	174	74
Ч	8,90	203	64
Ш	9,20	209	48
В	6,10	139	30
Б	4,40	100	30

При выпуске металла из печи с опережением шлака (при обработке металла печным шлаком) содержание серы в металле снижается с 0,015 - 0,030 до 0,004 - 0,006 %. В среднем в процессе выпуска металла удаляется несколько больше серы (несмотря на понижение ее концентрации), чем за весь восстановительный период плавки, считая от начала скаживания шлака; среднее (по 85 плавкам) содержание серы в конце окислительного периода было 0,0325, перед выпуском металла из печи 0,0213 и в маркировочной пробе 0,0056 %.

Данные по удалению серы во время выпуска металла из 100-т печи при выплавке динамных сталей, содержащих 1,7 - 1,75 % Si, и из-коуглеродистых сталей (0,08 - 0,12 % С) приведены в табл. 21. Дополнительная проверка удаления серы показала, что во время выпуска стали 10 и 20 из печи содержание серы снижается с 0,030 - 0,040 до 0,015 %.

При сокращенном периоде рафинирования (с расчетом на удаление серы во время выпуска) в печи большой емкости, даже несмотря на более высокое содержание серы по распылению, содержание серы в готовом металле практически такое же, как при выплавке в печи малой емкости с удлиненным рафинированием (в расчете на десульфурацию в печи):

100

Емкость печей, т	100	30
Число плавок, шт	25	30
Продолжительность рафинирования, мин	50-60	100-110
Содержание серы, %		
после распыления	0,0370	0,0291
после окончания окислительного периода	0,0285	0,0218
в маркировочной пробе	0,0053	0,0047

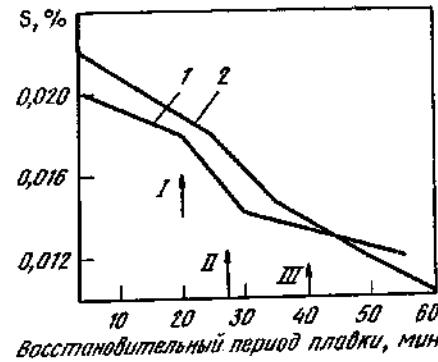
Таблица 21. Изменение содержания серы в процессе выпуска металла из 100-т печи

Динамная сталь			Сталь 08сп		
s, %	(s), %	I_s	s, %	(s), %	I_s
0,018/0,007	0,39	56,0	0,023/0,013	0,32	24,6
0,020/0,007	0,45	64,0	- /0,014	0,56	40,0
0,018/0,007	0,29	41,0	0,025/0,012	0,53	44,0
			0,025/0,008	0,88	110,0

П р и м е ч а н и е. Числитель - содержание серы в металле перед выпуском металла; знаменатель - содержание серы в металле из ковша; (s) - содержание в ковшевом шлаке; I_s - коэффициент распределения серы между шлаком и металлом в ковше.

На рис. 29 показано изменение содержания серы по ходу плавок трансформаторной стали, проводимых под "белым" шлаком в 30-и 100-т дуговых печах. При ЭМП в 100-т печи скорость удаления серы в обоих агрегатах получается практически одинаковой. При интенсивном перемешивании

Рис. 29. Изменение содержания серы в металле в восстановительный период плавки трансформаторной стали в 100-т дуговой печи завода А (1) и в 30-т дуговой печи завода Б (2):
I - проплавление шлакообразующих; II - ввод порошкообразных раскислителей;
III - присадка кускового 75-%-ного ферросилиция



нии металла со шлаком в процессе выпуска плавки достигается значительный эффект десульфурации в печах различной емкости стали различных марок. Так, при выплавке вноокуглеродистой стали (ШХ15) в 100-т печах коэффициент распределения серы между шлаком и металлом в восстановительный период составлял 8 - 26, а в процессе выпуска достигал 70 - 80. При хорошем перемешивании металла на выпуске "бесшлаком" содержание серы в стали ШХ15 снижается до 0,003 - 0,005 %.

Таким образом, при выплавке стали в крупных электропечах нет необходимости принимать специальные меры для удаления серы в восстановительный период плавки (увеличивать продолжительность рафинировки, повышать температуру и др.), так как достаточно низкое содержание серы может быть получено и в процессе выпуска металла из печи совместно с раскилленным основным ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2,5 + 3,5$) шлаком. Количество шлака определяется, исходя из требований чистоты металла, по содержанию серы. Десульфурация металла может быть проведена наиболее успешно лишь в том случае, когда содержание кислорода в металле снижено до значений менее критических (~ 0,01 %), когда активность серы в металле становится значительно больше активности кислорода.

2. Влияние способа легирования металла на его качество

Одной из основных причин низкой горячей пластичности аустенитных низкоуглеродистых коррозионностойких сталей является наличие в структуре литьей стали избыточных фаз, расположенныхся в межкристаллических объемах и по своим свойствам резко отличающихся от матрицы; это неметаллические включения: силикаты, окисульфиды, сульфиды железа, нитриды и др. [43]. Способ выплавки стали на свежей шихте или переплавом отходов определили специфические условия наличия в жидком металле легирующих элементов. Известно, что и в первом, и во втором способах выплавки часть легирующих присаживается в залевку или в окислительный период (никель, молибден, ниобий), некоторые легирующие присаживают, как правило, в период раскилления металла (ванадий, кремний, алюминий). Для сталей ряда марок значительное влияние на состав и содержание включений имеет время легирования металла в период раскилления.

Для выбора оптимального варианта легирования металла, обеспечивающего высокое качество металла и минимальную продолжительность восстановительного периода, проведено исследование по легированию металла в начале и в конце восстановительного периода, а также в сталеразливочном ковше. Опыты проводили в условиях завода А при выплавке легированных кремнистых сталей [27].

По первому варианту кусковой 75%-ный ферросилиций, предвари-

Таблица 22. Химический состав неметаллических включений и содержание кислорода (O_2) в кремнистой стали, выплавленной с различными вариантами легирования

Вариант легиро- вания	Среднее количество	Химический состав Н.В.,						Тип включений, %
		И.В., %	O_2 , %	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	
Первый	9	0,0071	0,0040	30,3	52,1	2,4	13,3	I,8 36,2/63,8
Второй	8	0,0057	0,0027	45,5	38,7	I,1	13,5	I,2 59,5/40,5
П р и м е ч а н и я . п - количество плавок; в числителе - для силикатных включений, в знаменателе - для кристаллических.								

тельно нагретый до 700-850 °C мульдами, присаживали в печь в начале восстановительного периода после подачи кускового силикокальцита. В зависимости от марки стали количество кускового ферросилиция, автодомого в печь, составляло 36-40 или 20-25 кг/т жидкого металла.

По второму варианту кусковой ферросилиций, приготовленный как и в первом варианте, присаживали в печь в конце восстановительного периода за 15-20 мин до выпуска плавки. Продолжительность восстановительного периода при легировании по первому и второму вариантам была соответственно 35-40 и 50-55 мин. По химическому составу металлы плавок, легированных по первому и второму вариантам, существенно не отличался.

Исследовали металлы на содержание неметаллических включений и кислорода. Пробы отбирали из сталеразливочного ковша в середине разливки. Содержание неметаллических включений определяли методом электролитического растворения, а количество кислорода - методом вакуум-плавления на установке системы ЦНИИЧМ. Состав неметаллических включений определяли металлографическим методом. Содержание, состав неметаллических включений и количество кислорода приведены в табл. 22.

Из табл. 22 видно, что количество кислорода, содержание и состав неметаллических включений различаются на плавках, легированных по первому и второму вариантам. В металле плавок, легированных по первому варианту, количество неметаллических включений и кислорода несколько больше, в составе неметаллических включений больше глинозема, включения в основном кристаллического типа.

При горячей прокатке литых слябов металла, легированного по первому варианту, получили полосы толщиной 2,4 мм с рваной кромкой на значительном количестве металла. Кромки прокатанной полосы име-

Таблица 23. Влияние вариантов легирования на образование рваной кромки при горячей прокатке

Варианты легиро-вания	Количество плавок	Количество рулонов подката	Количество рулонов, образованных на ширину, мм		
			770	755	730
Первый	23	495	371/74,9	79/15,8	45/9,3
Второй	22	490	473/96,5	15/3,1	2/0,4

Причина. В числителе – количество рулонов; в знаменателе – количество рулонов, % от общего количества.

ля был скошенных рваных полообразного типа или отдельные глубокие рванины. Для удаления дефекта приходилось обрезать дополнительно рулоны по ширине, в результате чего готовые листы получались нестандартного размера. Значительное количество металла уходило в обрезь и возвращалось на переплав (табл. 23).

Металл, легированный по второму варианту, имел значительно лучшие показатели при горячей прокатке, 96,5 % готового листа имели стандартную ширину 770 мм.

Содержание кислорода в металле опытных плавок после раскисления силикокальцием составляло 0,05 – 0,07 %. Легирование недостаточно раскисленного металла большим количеством ферросилиция с содержанием алюминия в среднем 2,2 % вызывает образование большого количества мелких включений кристаллического типа, в основном состоящих из глинозема и его соединений.

При легировании металла по второму варианту, в ванну вводят силикокальций, затем проводят диффузионное раскисление молотым ферросилицием в течение 20 мин. Сталь легируют при содержании кремния 0,4 – 0,5 %, при этом обрезаются включения, в основном силикатного типа, и общая загрязненность стали ниже, чем в первом варианте.

Наличие в жидким металле кристаллических включений на базе Al₂O₃, увеличивает вязкость стали и вызывает образование пленки на мениске металла в кристаллизаторе. Это приводит к образованию заворотов и микровзворотов пленки, особенно по узким граням слябов, в результате чего металл, прилегающий к внешней поверхности узких граней, больше загрязнен неметаллическими включениями. Для крупных рваных наиболее характерно наличие в металле по дефектным местам относительно крупных шлаковых включений и вскрывшихся пузырей.

Таким образом, мелкие рванины на кромке полосы объясняются скоплением мелких включений, залегающих близко к поверхности боковой грани слябов в результате заворотов и микровзворотов, что сни-

жает пластичность металла при горячей механической обработке. Запутавшиеся в металле шлаковые включения, а также вскрывшиеся окисленные пузыри при наличии скоплений мелких включений создают местные ослабления сечения металла и приводят к образованию крупных рваных на рулонах.

В результате проведенного исследования была внедрена в производство технология выплавки электротехнической стали с легированием металла в конце восстановительного периода, что значительно изменило состав и количество продуктов раскисления, а также их расположение в литых слябах и уменьшило количество мелких надрывов кромки горячекатаной полосы по всей длине рулона.

Применение других мероприятий, в том числе электромагнитного перемешивания по разработанному режиму, позволило полностью устранить образование рваной кромки на горячекатаном подкате из литых слябов.

Увеличение продолжительности восстановительного периода на 15–20 мин при легировании металла по второму варианту приводит к увеличению в шлаке к концу плавки содержания MnO на 2,0 – 2,5 % (абс.) за счет футеровки печи и таким образом снижает стойкость футеровки стен и откосов, соответственно снижается производительность печи.

С целью сокращения времени восстановительного периода проведено исследование по легированию кремнистых сталей (электротехнических) в ковше [44]. Известны исследования по легированию металла в ковше [45], выплавленного в дуговых электропечах. Однако широкого распространения этот способ не получил, в первую очередь потому, что на расплавление ферросплавов требуется значительный перегрев металла в печи и дополнительные технические приемы для усреднения металла по химическому составу. Так, присадка в ковш 12 кг ферромарганца и 16 кг углеродистого феррохрома на 1 т жидкого металла требует дополнительного нагрева металла на 45 °C [45].

На опытных плавках при легировании в ковше восстановительный период проводили по принятой технологии. После получения раскисленного шлака (FeO < 1,0 %) и требуемой температуры металла совместно со шлаком выпускали в ковш без стопора. Предварительно на дно ковша загружали кусковой ферросилиций в количестве 3800–4000 кг (в кусках размером 100–300 мм) и газовой горелкой нагревали его в ковше до 600–800 °C. Сталь, легированную в ковше, переливали через носок в другой ковш со стопором и разливали на МИЛЗ.

Следует отметить, что операцию перелива металла из одного ковша в другой проводили на всех плавках опытных и обычных с целью глубокой десульфурации металла и сокращения неметаллических включений.

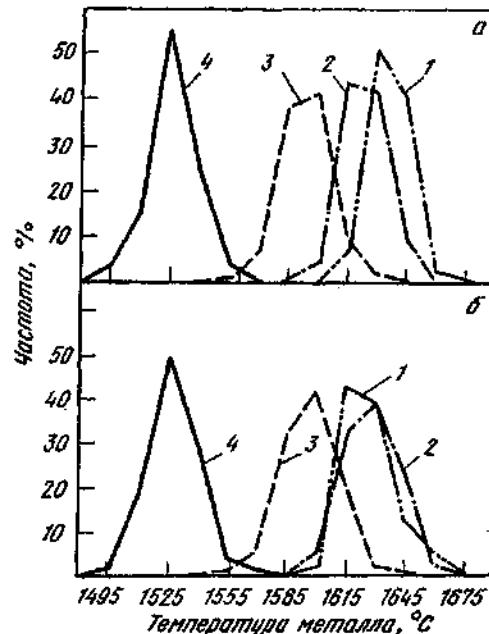


Рис.30. Частотное распределение температуры металла:
а - легирование в печи;
б - то же, в ковше; 1 - перед выпуском из печи;
2 - из ковша; 3 - из ковша после перелива; 4 - в промежуточном ковше МНЗ в середине разливки

Кривые распределения температур металла плавок с легированием в печи и в ковше практически не различаются (рис.30). Легирование ферросилицием в ковше позволило снизить температуру металла перед выпуском из печи на 10–15 °С по сравнению с температурой металла при введении ферросилиция в печь.

Увеличение температуры металла при легировании в ковше хорошо согласуется с расчетными данными. Ниже приведен расчет увеличения температуры металла при легировании его ферросилицием.

I. Теплоемкость ферросилицидия (принимаем равной как для твердого, так и для жидкого состояния) $C_{FeSi} = 0,85 C_{Fe} + 0,75 C_{Si} = 0,25 \cdot 0,75 + 0,75 \cdot 0,91 = 0,91 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}$.

Теплота плавления 75 %-ного ферросилицидия составляет $l_{FeSi} = 0,25 L_{Fe} + 0,75 L_{Si} = 0,25 \cdot 272,14 + 0,75 \cdot 1657,97 = 1310,47 \text{ кДж/кг}$.

Расход тепла на нагрев и плавление ферросилицидия:

а) температура ферросилицидия 25 °С (без нагрева), температура металла 1600 °С, расход ферросилицидия 3,85 кг/100 кг:

$$q_{FeSi} = C_{FeSi} (T_2 - T_1) C_{FeSi} \cdot l_{FeSi} C_{FeSi} = 2,129 (1600 - 25) 3,85 + 3070,53 \cdot 3,85 = 10550,74 \text{ кДж/100 кг Fe}$$

б) температура ферросилицидия 700 °С (нагрев в ковше до 600–800 °С):

$$q_{FeSi} = 2,129 (1600 - 700) 3,85 + 3070,53 \cdot 3,85 = 8188,19 \text{ кДж/100 кг Fe}$$

в) температура ферросилицидия 1200 °С:

$$q_{FeSi} = 2,129 (1600 - 1200) \cdot 3,85 + 3070,53 \cdot 3,85 = 6426,74$$

2. Количество тепла, выделяющееся при растворении $FeSi$ в жидком металле: $3L_{Fe} + L_{Si} = FeSi \cdot \Delta H^\circ = -1211417,9 = 4323,34 \text{ кДж/кг FeSi}$

Количество свободного кремния в ферросилиции

$$c_{Si} = 3,85 - 0,25 \cdot 3,85 + (26/56) 0,25 + 3,85 = 2,41 \text{ кг/100 кг Fe}$$

Количество тепла, выделяющегося при растворении ферросилицидия за счет образования силицида железа:

$$q = 4323,34 + 2,41 = 10441,35 \text{ кДж/100 кг Fe}$$

3. Количество тепла, идущего на нагрев металла и увеличение его температуры:

а) при предварительном нагреве ферросилицидия до 700 °С

$$q = 10441,35 - 6165,19 = 2236,69 \text{ кДж/100 кг Fe}$$

б) при предварительном нагреве ферросилицидия до 1200 °С

$$q = 10441,35 - 6426,74 = 4015,14 \text{ кДж/100 кг Fe}$$

Учитывая, что температура шлака в дуговой печи перед выпуском всегда выше, чем температура металла, расчет проводят без учета нагрева шлака.

Увеличение температуры металла при легировании в ковше:

а) предварительный нагрев $FeSi$ до 700 °С:

$$\Delta t = (2236,69)/(0,7473 \cdot 100) = 30,2 \text{ °C}$$

б) предварительный нагрев ферросилицидия до 1200 °С:

$$\Delta t = (4015,14)/(0,7473 \cdot 100) = 53,7 \text{ °C}$$

Как видно из расчета, при легировании стали ферросилицидия температура металла повышается за счет выделения тепла при растворении ферросилицидия и образования силицида железа. Так, при предварительном нагреве ферросилицидия до 700 °С температура металла повышается на 30 °С, а при нагреве до 1200 °С – на 53 °С.

Весьма важным при выплавке стали является получение содержания легирующего элемента в узких пределах. В табл.24 показано распределение плавок по содержанию кремния в маркировочной пробе; из этих данных следует, что при легировании в ковше и печи содержание кремния в металле находилось практически в одинаковых пределах. Усвоение жидким металлом кремния из ферросилицидов в обоих случаях одинаково. Достаточно полная равномерность по содержанию кремния в металле плавок, легированных в ковше, достигалась после перелива металла из ковша в ковш (рис.31). Неоднородность по содержанию кремния в пробе металла из первого ковша уменьшилась при использовании для легирования кусков ферросилицидия меньших размеров.

Таблица 24. Содержание кремния в маркировочной пробе

Вариант легирования	Количество плавок	Усвоение кремния, %	Количество плавок, % кремния, %		
			2,71-2,80	2,80-2,90	2,91-3,00
В печи ^I	428	93,1	0,5	2,6	41,6
В ковше	156	93,5	0,7	4,5	31,4
^I Перед выпуском.					

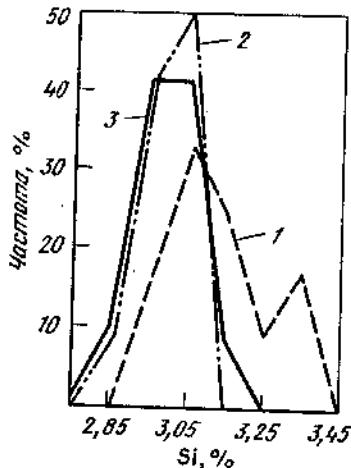


Рис.31. Частотное распределение содержания кремния в металле плавок с легированием в ковше:
1 - пробы из ковша после выпуска плавки; 2 - то же, после перелива; 3 - маркировочные пробы

Вынесение операции легирования из печи в ковш, сопровождаемое осложнением продолжительности плавки на 20 мин и снижением температуры металла в печи, повлияло на состав получаемых шлаков. Ниже приведены данные, характеризующие содержание основных компонентов в шлаке, %

Проба из печи перед выпуском Проба из ковша

СеO	57,6/57,3	52,7/52,6
SiO ₂	21,6/21,6	23,4/22,6
Al ₂ O ₃	5,4/5,5	7,3/6,1
MgO	9,8/12,7	11,9/15,6
FeO	0,7/0,7	0,8/0,7

^I Отбирали пробы 14 плавок, проведенных с легированием в ковше (числитель) и 10 плавок - с легированием в печи (знаменатель).

различным содержанием

3,01-3,10	3,11-3,20	>3,20
46,7	7,9	0,7
47,3	15,4	0,7

При практически одинаковом количестве шлакообразующих содержание в ковше снизилось в плавках с легированием в ковше на 2,9 и 3,7 %. (абс.) соответственно в пробах перед выпуском из печи и из ковша в сравнении с плавками, легированными в печи.

Одновременный слив в ковш металла и шлака обеспечивал эффективную рафинировку металла от серы и неметаллических включений. В 185 плавках с легированием в ковше, как и в плавках с легированием в печи, содержание серы в маркировочной пробе составляло 0,002 - - 0,003 %. После легирования и обработки шлаком во время выпуска содержание суммарного кислорода в металле зависело в основном от исходного содержания кислорода в металле, в данном случае перед легированием.

В плавках с легированием в печи по второму варианту, несмотря на выдержку металла в печи в течение 15-20 мин после легирования, наблюдалась аналогичная зависимость. Наличие подобной зависимости указывает на необходимость стандартизации всего технологического процесса плавки, обеспечивающей однородный состав ванни к моменту раскисления и легирования металла. Выполненные исследования с целью получения стабильного содержания кислорода в металле в конце окислительного периода являются необходимым условием для получения однородного состава ванни перед раскислением и легированием металла.

Для исследования количества и состава включений, а также содержания кислорода по ходу плавки отбирали пробы в закрытые стаканчики. Количество включений определяли металлографическим методом подсчета на микроскопе МИМ-8 при увеличении в 520 раз. Состав включений определяли металлографическим, петрографическим, рентгеноструктурным и микроспектральным методами анализа. Значительные различия по составу включений в металле, выплавленном с легированием в ковше и печи по второму варианту, не наблюдалось. Включения в пробах до легирования были представлены силикатными гибобулами разнообразного состава. Для данного состава металла (кремний 0,3 - - 0,4 %, металлический алюминий 0,005 %), по-видимому, равновесной

окисной фазой является кремнеземистое стекло, т.е. можно полагать, что наблюдаемый состав включений в металле характеризует различную степень достижения равновесия (по кислороду).

Наличие во включениях таких элементов, как титан и алюминий, связано с частотой применяемых ферросплавов. После легирования ферросилицием продукты реакции расколаения обогащаются глиноземом. В пределах после легирования металла, в слабе, в горячекатаном подкате и холоднокатанных листах (независимо от варианта выплавки) включения представлены самостоятельными кристаллами корунда с показателем преломления $n = 1,760 + 1,767$, сцепленного силикатной смесью, единичными зернами кремнекислого стекла и, в основном, силикатным стеклом переменного состава, содержащего оксиды различных элементов (титана, кальция и т.д.). Для металла, легированного в печи, было характерно наличие в больших количествах минерала $Mg-Al-O$.

Содержание неметаллических включений в слебах из пяти плавок с легированием в печи и на тридцати плавках с легированием в ковше и обработкой никромом при повторном пералыве составляло 0,005 % (по массе). Содержание углерода, марганца, фосфора, хрома, никеля, меди и общего алюминия в опытном металле находилось в тех же пределах, что и в металле, легированном в печи.

Применение технологии восстановительного периода с легированием в ковше позволило сократить продолжительность плавок на 20 мин, расход электроэнергии на рафинировку – на 12 (кВт·ч)/т. Выход годного металла увеличился на 0,4% (в основном за счет улучшения разливаемости стали).

Как видно, технологические особенности легирования металла оказывают существенное влияние на состав и содержание в металле неметаллических включений, на качественные характеристики металла при разливке его из МНЗ и горячей прокатке. При легировании металла кремнием, алюминием и другими элементами, образующими совместно с кислородом устойчивые окисные включения, содержание кислорода в металле перед вводом легирующих присадок практически содеряжание включений. Состав включений также зависит от содержания кислорода в металле. Легирование в конце кремнистых сталей имеет ряд несомненных преимуществ, так как снижает продолжительность находки жидкого металла в печи, а по качественным характеристикам этот металл не отличается от металла, полученного при легировании в печи в конце восстановительного периода.

Раздел третий. Технологические основы регулирования состава и содержания неметаллических включений и газов в металле

Глава I. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ (ЭМП) ЖИДКОГО МЕТАЛЛА В БОЛЬШЕГРУЗНЫХ ДУГОВЫХ ПЕЧАХ НА ЕГО КАЧЕСТВО

Регулирование состава, а также содержание включений и газов в металле является основой для дальнейшего повышения качества стали. Особенно это актуально применительно к узловым разливкам металла на МНЗ. Указанный проблема решается по нескольким направлениям (совершенствование технологии выплавки, внепечной обработки, разливы металла).

Анализ литературных данных и выполненные нами исследования показали, что использование электромагнитного перемешивания (ЭМП) жидкого металла в дуговой электропечи в восстановительный период позволяет решить для сталей ряда марок вопросы регулирования состава и содержания включений в литьем металле. О влиянии ЭМП на kinетику физико-химических процессов, протекающих в жидкой ванне дуговой печи, проведено и опубликовано немного работ, что можно объяснять, по-видимому, широким развитием процессов "ковшевой металлургии", и определенными сложностями в работе оборудования ЭМП. Однако наряду с возможностями внепечного рафинирования большое значение имеет использование ЭМП жидкого металла в большегрузных печах при выплавке высококачественных сталей. Как показала многолетняя практика работы дуговых печей завода А, оборудование ЭМП при определенных условиях работает весьма надежно.

Все выполненные ранее исследования, как правило, решали отдельные конкретные задачи использования ЭМП при выплавке стали. Учитывая актуальность проблемы повышения качества легированного металла для непрерывной разливки и выполненный нами объем исследований, возникает необходимость систематизировать данные по этому вопросу.

Электромагнитное перемешивание жидкого металла в дуговых печах используют продолжительное время с целью усреднения металла по температуре и химическому составу. Задача эта стала еще более актуальной при выплавке легированных сталей в большегрузных дуговых электропечах для разливки из МНЗ. Наряду с усреднением металла по химическому составу и температуре установлено влияние ЭМП на содержание кислорода в металле.

Установлена зависимость снижения содержания кислорода по ходу восстановительного периода в 10-т дуговой электропечи с электромагнитным перемешиванием. В 30-т дуговой печи с использованием электромагнитного перемешивания (80 мин) в восстановительный период при

выплавке конструкционных сталей получено весьма низкое содержание кислорода 0,005 %. В СССР впервые ЭМП жидкого металла применены в пятидесятых годах.

Все исследователи подтверждают снижение содержания кислорода в металле до более низких значений при использовании ЭМП в восстановительный период. Исследования с участием автора позволили установить зависимость содержания газов в стали от ЭМП жидкой ванны дуговой печи [46,47]. Кроме этого, получены достаточно убедительные данные о влиянии продолжительности ЭМП на содержание в жидком металле кислорода, водорода, азота и неметаллических включений.

I. Исследование влияния продолжительности ЭМП на процесс рафинирования и качество металла

Влияние ЭМП металла на кинетику физико-химических процессов в дуговой печи емкостью 100-т проводили в условиях электросталеплавильного цеха завода А. Дуговая печь ДСП-100 была оборудована двухфазным низкочастотным статором, расположенным под днищем печи.

Ниже приведены основные технические характеристики установки ЭМП этого завода.

Установка состоит из плоского водоохлаждаемого статора типа ПСЭИ-1-400 размером 4,0 x 2,415 x 0,745 м и массой 20 т, установленного на днище печи в 45-60 мм от днища ванны; двух питаний генераторов типа УП-105 мощностью 280 кВ·А и напряжением 140 В каждый; двух электромагнитных усилителей типа ЭМУ-110, питавших обмотки возбуждения генераторов КИ-105; реостатного преобразователя типа РИ-II, переводящего постоянный ток и напряжение в ток низкой частоты (0,50 - 1,03 Гц) и питавшего этим током обмотки управления ЭМП; производного синхронного двигателя типа ДС-1506-6 мощностью 480 кВ·А; пускорегулирующей и измерительной аппаратурой. Генераторы, питавшие обмотки плоского статора, имеют сдвиг во времени между напряжениями (токаами), равный углу 90°С. На практике этот угол в зависимости от изменения частоты тока, а также направления движения поля изменяется от 82 до 95°.

Днище печи выполнено из немагнитной стали. Бегущее электромагнитное поле индуцирует в жидком металле электрический ток, который при взаимодействии с магнитным полем приводит к перемещению нижних слоев металла в направлении магнитного поля. Меняя направление движения магнитного поля, можно изменять направление движения металла. При перемещении нижних слоев металла в направлении к рабочему окну верхние слои металла движутся в обратном направлении к выпускному ходу. Задирание металла приводит к перемещению металла также в горизонтальной плоскости.

Установленный в соответствии с проектом рамы ЭМП в электросталеплавильном цехе завода А предусматривал усреднение металла по температуре и химическому составу. Цель проведенных нами исследований - изучить влияние продолжительности ЭМП металла на степень усреднения по температуре и химическому составу, а также на содержание в металле газов и неметаллических включений. В практическом плане ставилась задача разработать и внедрить в производство оптимальный режим работы установки ЭМП жидкого металла в большегрузной дуговой печи. Исследовали сталь марок 33A, 32A, 10 и 20. Проведено 64 опытных плавки, в том числе 16 плавок без ЭМП. В процессе проведения опытных плавок определяли температуру металла, состав металла и сплава, содержание в металле газов и неметаллических включений, время включения, частоту и силу тока в статоре.

Содержание водорода в металле определяли методом вакуум-плавления на приборе экскалографе EA-I фирмы "Balmer".

Содержание азота определяли химическим методом при растворении стружки исследуемого образца в пробах, отобранных для анализа из водород и из кислород. Разница в содержании азота в пробах, отобранных в одно и то же время, но различными методами, не превышала $\pm 0,001$ %. Применение вакуум-плавления не давало однозначных результатов при исследовании параллельных проб.

Анализ проб из кислород проводили методом вакуум-плавления из проб, отобранных в разъемную чугунную изложницу, закрытую сверху медной фольгой, и в чугунные стаканчики с деревянной крышкой. Содержание неметаллических включений определяли химическим методом.

Влияние силы тока, подводимой к установке ЭМП, на скорость движения металла изучали, измеряя скорость движения шамотного покрытия на поверхности оголенного металла в средней части ванны (табл.25).

Таблица 25. Скорость движения металла при ЭМП ванны в 100-т печи в зависимости от частоты и силы тока

Сила тока, А	Частота тока, Гц	Скорость движения металла, см/с
1000	0,60	14
1200	0,55	20
1500	0,55	30
2000	0,55	56

П р и м е ч а н и е. Движение металла направлено в сторону рабочего окна.

Таблица 26. Опытный режим работы устройства для электромагнитного перемешивания металла

Период плавки	Направление движения металла	Сила тока, А	Частота тока, Гц	Продолжительность ЭМП, мин
I	От рабочего окна	1800	0,55	30-35
II	К рабочему окну	1600	0,60	15-20

Примечание. I - присадка кускового силикокальция, шлаковой смеси, проплавление и раскисление порошком 75% FeSi; II - легирование кусковым ферросилицием, проплавление до выпуска.

Таблица 27. Химический состав, % электротехнической стали, выплавленной при различных вариантах ЭМП металла

Вариант исследования	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni
Без ЭМП	0,044	0,14	3,03	0,0084	0,0059	0,040	0,017
Проектный	0,045	0,12	3,05	0,0071	0,0057	0,041	0,017
Опытный	0,044	0,11	3,08	0,0064	0,0055	0,036	0,016

Исследование влияния электромагнитного перемешивания на технологию плавки и качество металла проводили в двух направлениях: изучали влияние ЭМП на усреднение металла в печи по химическому составу и температуре и на содержание и состав неметаллических включений и газов в металле.

При проведении этих исследований нами испытаны три варианта ведения плавки: 1) восстановительный период без ЭМП; 2) ЭМП в восстановительный период по проектному режиму; 3) ЭМП металла в восстановительный период по опытному режиму (табл.26).

Проектным режимом предусматривается ЭМП металла в восстановительный период с силой тока от 1000-1600 А, с частотой тока 0,60 Гц и продолжительность не более 5 мин.

Опытный режим, приведенный в табл.26, разработан экспериментально. Проведенный ряд плавок с большой продолжительностью работы ЭМП (40-45 мин) до легирования приводил к значительному износу футеровки откосов и подины, что определяли визуально после выпуска металла и по содержанию MnO в шлаках. При ЭМП металла в течение

45 мин до легирования и общей продолжительностью его 60-65 мин количество MnO в шлаке возрастало с 9-12 до 13-15 % при температуре металла 1610-1625 °C.

Изучали влияние продолжительности ЭМП в течение 10, 20 и 35 мин до легирования на содержание кислорода, неметаллических включений и газов.

При рассмотрении влияния ЭМП на химический состав готовой стали выяснили, что заметного различия в содержании углерода, кремния, хрома и никеля на плавках, проведенных по всем вариантам, не обнаружено (табл.27).

Повышенное содержание марганца и фосфора на плавках без ЭМП объясняется менее полным удалением шлака в конце окислительного периода плавки из-за значительных трудностей выполнения этой операции на большегрузной печи без ЭМП.

Изменение содержания серы при всех вариантах приведено на рис.32. Количество удаленной серы и скорость десульфурации за время восстановительного периода приведены в табл.28.

Как видно из рис.32 и табл.28, содержание серы перед выпуском металла из печи значительно ниже на плавках, проведенных с ЭМП по опытному режиму. В получаемом металле эта разница сокращается за счет удаления серы в процессе выпуска металла совместно со шлаком в ковш.

В процессе исследований замерили температуру металла на глубине 200, 500, 800 мм на плавках с различными вариантами ЭМП (табл.29). Как видно из табл.28, ЭМП способствует выравниванию температуры металла по глубине ванны.

Аналогичные исследования, проведенные на 20-т дуговой печи [48], показали, что при ЭМП процесс усреднения металла по температуре протекает быстрее, чем при перемешивании железными гребками

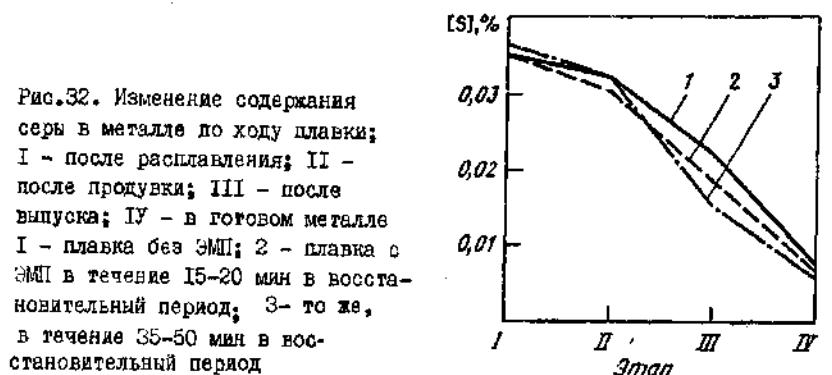


Рис.32. Изменение содержания серы в металле по ходу плавки; I - после расплавления; II - после продувки; III - после выпуска; IV - в готовом металле
1 - плавка без ЭМП; 2 - плавка с ЭМП в течение 15-20 мин в восстановительный период; 3 - то же, в течении 35-50 мин в восстановительный период

Таблица 28. Влияние электромагнитного перемешивания на десульфурацию металла в восстановительный период при производстве низкоуглеродистой кремнистой стали

Вариант исследования	Количество удаленной серы, %	Степень десульфурации металла, %	Скорость удаления серы, %/ч
Без ЭМП	0,010	32,0	0,015
Проектный	0,012	38,0	0,018
Опытный	0,016	50,0	0,024

Таблица 29 Температура электротехнической стали по глубине ванны

Вариант исследования	Количество плавок, шт	Температура металла, °С на глубине, мм				Перепад температур, °С
		50	200	500	800	
Без ЭМП	16	1645	1635	1610	1590	55
С ЭМП	18	1620	1620	1615	1605	15

Таблица 30 Влияние ЭМП на изменение кислорода в металле (трансформаторная сталь)

Вариант исследования	Количество плавок, шт	Содержание кислорода		
		после присадки чугуна	перед легированием	перед выпуском
Без ЭМП	7	0,0832	0,0364	0,0158
Проектный	9	0,0869	0,0252	0,0101
Опытный	9	0,0851	0,0171	0,0058

вручную. На рис.33 приведены эпюры распределения температуры металла и шлака по глубине ванны в конце периода расплавления.

Автором изучалось влияние ЭМП на содержание кислорода и неметаллических включений. Пробы металла отбирали в процессе выплавки и различки металла. Результаты анализов приведены в табл.30 и 31, а также на рис.34.

Как видно из рис.34, при выплавке электротехнической стали содержание кислорода в металле через 10 мин после присадки силико-

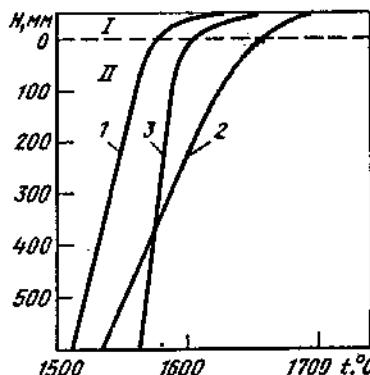


Рис. 33. Эпюры распределения температуры металла и шлака по глубине ванны Н 20-т дуговой печи:

I - шлак; II - жидкий металл; 1 - перемешивание вручную железными гребками; 2 - без перемешивания; 3 - электромагнитное перемешивание

Рис. 34. Изменение содержания кислорода при выплавке низкоуглеродистой кремнистой стали:

1 - ЭМП отключено после скачивания шлака; 2 - плавки полностью без ЭМП; 3 - работа ЭМП в течение 10 мин; 4 - работа ЭМП в течение 25 мин

по ходу плавки

в стали, %	
после выпуска	в середине разливки
0,0073	0,0042
0,0054	0,0027
0,0041	0,0020

кальцини на плавках с ЭМП составляет 0,04 - 0,05 %, а на плавках без ЭМП - 0,07 % и больше, через 20 мин соответственно 0,02 и 0,04 %.

Содержание неметаллических включений в стали, выплавленной с ЭМП по сплавному режиму, значительно меньше, чем в стали, выплавленной без ЭМП (табл.31). Приведенные данные показывают, что ЭМП способствует удалению кислорода и неметаллических включений из металла. С увеличением длительности ЭМП снижается количество кислорода и неметаллических включений.

Таблица 31. Влияние ЭМП на количество и состав неметаллических (трансформаторная сталь)

Вариант исследования	Количество плавок, шт	Содержание неметаллических включений, %	Состав неметаллических	
			SiO ₂	Al ₂ O ₃
Без ЭМП	7	0,0168	41,20	38,50
Проектный	9	0,0114	40,90	39,70
Опытный	9	0,0077	54,6	21,40

Таблица 32. Изменение содержания азота в восстановительный период

Вариант исследования	Содержание азота в металле, %		Прирост содержания азота, %
	начало восстановительного периода	перед выпуском из печи	
Без ЭМП	0,011	0,012	+0,0010
С ЭМП	0,010	0,009	-0,0010
Без ЭМП	0,013	0,0145	+0,0015
С ЭМП	0,013	0,013	0

Таблица 33. Влияние ЭМП жидкого металла в печи на качество электротехнической стали

Вариант исследования	Количество плавок, шт	Получено, %			"пояса"
		годного	брока	образов	
Без ЭМП	16	92,4	1,2	6,4	0,327
Проектный	31	93,9	0,4	5,7	0,064
Опытный	46	96,5	0,2	3,3	0,026

Кроме этого было определено влияние ЭМП на поведение водорода и азота в восстановительный период плавки. Установлено, что прирост содержания водорода в металле на плавках с ЭМП меньше, чем на плавках без него (рис. 35 и 36). К моменту выпуска плавки содержание водорода в металле плавок без ЭМП составляло 5,2-5,5 см³/100 г, при ЭМП в восстановительный период по опытному режиму 3,8-4,1 см³/100 г (47). На плавках без ЭМП происходит увеличение содержания азота в

включенияй в металле

включенияй, %		
SiO ₂	MnO	FeO
I4,I0	3,0	3,2
I6,70	1,60	1,10
I9,I0	2,30	1,50

Рис. 35. Изменение содержания водорода по ходу восстановительного периода при выплавке электротехнической стали в 100-т дуговой печи:

I - присадка чугуна; II - скачивание шлака; III - раскисление силикокальцием; IV - присадка извести и шлака; Y - выпуск; I-4 - номера плавок



непрерывнолитых заготовок

Брак по видам, %		
шлак	пузырь	прочие
0,107	0,336	0,43
0,076	0,128	0,13
0,041	0,058	0,08

Рис. 36. Зависимость прироста водорода в восстановительный период (от скачивания шлака до выпуска) от продолжительности работы ЭМП (сталь ЭЗА)



восстановительный период, в то время как на плавках с перемешиванием увеличения азота в стали не наблюдается (табл.32)

Снижение содержания газов и неметаллических включений в металле при ЭМП обеспечило значительное улучшение качества металла (табл.33).

Таким образом, применение электромагнитного перемешивания в восстановительный период обеспечивает усреднение металла по химическому составу и температуре, ускоряет процессы десульфурации металла в печи, обеспечивает получение металла с меньшим содержанием газов, неметаллических включений, улучшает качество непрерывнолитого металла. Полученные экспериментальным путем результаты можно объяснить, если рассмотреть физико-химические закономерности процессов, протекающих при электромагнитном перемешивании металла в восстановительный период.

2. Образование и укрупнение продуктов раскисления при ЭМП в период рафинирования жидкой ванны

Термодинамические и кинетические закономерности зарождения и укрупнения продуктов расколонения для условий спокойной ванны достаточно хорошо изучены.

В исследуемых условиях при ЭМП жидкой стали в течение всего периода раскисления условия зарождения, укрупнения продуктов раскисления имеют свои особенности.

С целью изучения этих особенностей рассмотрим сначала исходные данные процесса перемешивания металла.

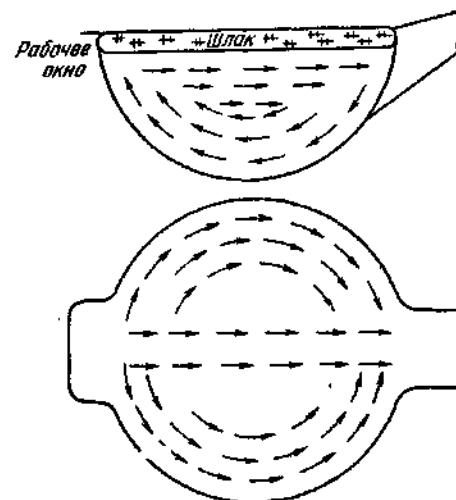


Рис.37. Схема перемещения металла в дуговой электропечи при ЭМП жидкой ванны

Скорость передвижения металла в период рафинирования изменяется в пределах 30–50 см/с. Характер перемешивания схематически представлен на рис.37. Слои металла, расположенные у подошвы (нижние слои), перемещаются вверх, проходят под раскисленным шлаком ($\rho_{\text{ш}} < 1,0 \text{ г/см}^3$), затем снова перемещаются вниз, соседние слои металла также перемещаются вверх ближе к шлаку и т.д. В процессе перемешивания создаются завихрения, которые вызывают перемещение слоев металла. Движение металла в принятых условиях достаточно интенсивно и обеспечивает быстрое усреднение металла по химическому составу и температуре.

В обычных условиях система шлак – металл находится под воздействием теплового и гравитационного полей и физико-химические особенности жидкой ванны определяются диффузионными и гравитационными процессами. При ЭМП жидкий металл находится еще и под воздействием электромагнитного поля.

Известно, что скорости химических реакций, в том числе и реакции раскисления, зависят от скорости диффузионных процессов доставки реагентов в зону реакции. В спокойной ванне коэффициент молекулярной диффузии растворенных в жидком железе элементов при 1800–1900 К составляет 10^{-4} – $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. В переход энергичного окисления углерода в мартеновской ванне (энергичное перемешивание металла) коэффициент скорости эффективной диффузии элементов составляет $30 \text{ см}^2/\text{с}$, т.е. на 5–6 порядков больше, чем для чистой молекулярной диффузии.

В исследуемых условиях при ЭМП линейная скорость потока металла $v_d = 30+40 \text{ см/с}$ (сила тока статора 1500–1800 А), движение его происходит в турбулентном режиме и характеризуется критерием Рейнольдса

$$Re = (v_d \cdot \alpha)/\eta \quad (129)$$

где v_d – линейная скорость потока; α – определяющий линейный размер (высота слоя металла); η – плотность металла; η – коэффициент вязкости.

Для исследуемых условий при $v_d = 30+50 \text{ см/с}$, $\alpha = 20+90 \text{ см}$ значение $Re > 100\ 000$. Наличие шероховатостей и неровностей подошвы и откосов увеличивает турбулентность потока металла.

Присадка кускового комплексного раскислителя силикокальция при перемешении металла обеспечивает быстрое распределение раскислителя в объеме ванны. В данном случае механизм образования продуктов раскисления несколько иной, чем в спокойном металле. Непрерывное перемешивание металла обеспечивает доставку с большой скоростью кислорода и раскислителя в зону реакции. Акт химической реакции осуществляется, как только атомы оказываются в силовом поле друг друга. В исследуемых условиях при ЭМП жидкого металла значительно возрастает количество соударений атомов, так как существенно увели-

чиваются распределение раскислителя в объеме металла, растет скорость реакции раскисления. Число соударений ν_0 , происходящих в $1 \text{ см}^3/\text{с}$, можно определить по уравнению

$$z_0 = n_1 n_2 (r_1 + r_2)^2 \left[\text{const} \left(\frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} \right) \right], \quad (I30)$$

где n_1 и n_2 - число частиц реагирующих веществ в 1 см^3 ; r_1 и r_2 - радиусы этих частиц; μ_1 и μ_2 - молекулярные веса этих частиц.

Число эффективных столкновений

$$z = z_0 e^{-E/RT} \left(1 + \frac{E}{RT} \right), \quad (I31)$$

где z - общее число столкновений атомов; E - энергия активации.

Если энергия участков в реакции частич разва или превышает энергию активации E , то эти столкновения приводят к химической реакции. Выполненные расчеты для реакций типа $\text{Fe} + \text{FeO} \rightarrow \text{Fe} + \text{FeO}$ при температуре около 1570°C показали, что каждое столкновение частиц является эффективным и этах химической реакции не лимитирует скорость раскисления.

В результате протекания химической реакции образуется большое количество зародышей, рост которых обеспечивается за счет быстрой подачи новых порций кислорода и раскислителя. Первоначально происходит накопление элементарных частиц, которые образуют развитую межфазную поверхность, что сопровождается увеличением свободной энергии системы. Укрупнение зародышей приводит к уменьшению их удельной поверхности и уменьшению свободной энергии системы. При этом зародыш, как и вся система, становится устойчивым. Происходящее вследствие образования зародыша изменение свободной энергии системы можно выразить уравнением [26]

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r_{kp}^3 \frac{4}{\rho} (G_1 - G_2) + 4 \pi r_{kp}^2 \sigma_{kp}, \quad (I32)$$

$$G_1 - G_2 = -RT \ln K_p, \quad (I33)$$

где ρ - молекулярная масса выделяющегося вещества; K_p - плотность выделяющегося вещества; K_p - константа реакции раскисления; σ_{kp} - критическая величина межфазного натяжения, полученная в результате образования поверхности раздела металла - зародыша величины; r_{kp} - критический размер зародыша, при превышении которого зародыш становится устойчивым.

Для исследуемых условий критический размер зародыша можно определить по формуле

$$r_{kp} = \frac{2\sigma_{kp-\infty}\mu}{RT \ln K_p}. \quad (I34)$$

Выполненные С.И.Попелем расчеты свидетельствуют о том, что зарождение новой фазы - продуктов раскисления происходит при определенном пересыщении стали регулирующими компонентами. Степень пересыщения стали (n/n_s) раскислителем и кислородом, необходимую для образования зародыша, можно определить по уравнению [26]

$$\ln \frac{n}{n_s} = \frac{2.7}{RT} \left(\frac{\Delta G}{RT \ln K_p} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (I35)$$

где K - константа равновесия реакции образования продуктов раскисления; n - частотный фактор.

Количество энергии, расходуемое на образование зародыша радиусом r , можно определить из уравнения

$$E = \frac{4\pi r^2}{3} \sigma_{kp}, \quad (I36)$$

Уравнение зарождения новой фазы имеет вид

$$J = \Delta \sigma = \frac{\Delta G}{RT}, \quad (I37)$$

Здесь ΔG - изменение термодинамического потенциала при образовании зародыша

$$\Delta G = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_{kp} \mu^2}{\rho^2 T^3 (\ln n/n_s)}, \quad (I38)$$

где μ - молекулярная масса выделяющегося вещества; ρ - плотность вещества; T - газовая постоянная;

$$A = n' \left(\frac{\Delta G}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\pi v}{9T} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{RT}{h}, \quad (I39)$$

Здесь n' - число атомов на поверхности зародыша критического размера; n - число атомов в единице объема исходной фазы; h - постоянная Планка; v - объем, приходящийся на один атом исходной фазы.

С учетом приведенных значений ΔG уравнение зарождения новой фазы можно записать в следующем виде [30]:

$$J = \Delta \sigma = \frac{-16\pi^2 C^3 \mu \lambda}{3k^2 T^3 \ln^2(n/n_s)}, \quad (I40)$$

где J - число зародышей, возникших в единицу времени в 1 см^3 ; v - объем, приходящийся на один атом исходной фазы; λ - константа Болтымана, равная $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$; n/n_s - пересыщение расплава.

В соответствии с уравнением (I40) на интенсивность зарождения новой фазы основное влияние оказывают степень пресыщения по сравнению с равновесием n/n_s , межфазное натяжение σ_{kp} и температура T .

Выполненные П.Я.Агаевым расчеты интенсивности образования продуктов раскисления показали, что образование включений с $\sigma_{m,v} = 0,1 \pm 0,2$ Н/м (в составе включений содержатся химически активные по отношению к металлу компоненты) происходит самопроизвольно при небольших пресыщениях. При $\sigma_{m,v} = 0,7 \div 1,0$ Н/м и более (включения, полученные при раскислении алюминием, кремнием, кальцием и другими сильными раскислителями) τ_{sp} увеличивается и необходимо уже десятикратное и более пресыщение.

В дуговой печи при раскислении как кусковым силикокальцием, так и порошком ферросилиция в локальных объемах у поверхности со-прикосновения кусков и частиц раскислителя с металлом происходит значительное пресыщение раскислителя, что способствует образованию зародышей включения. При ЭМП в зонах пресыщения раскислителем постоянно обновляется объем металла и происходит эффективная подача кислорода в эти зоны. Образовавшиеся зародышы быстро переносятся в объеме металла и могут выполнять роль центров зарождения новой фазы.

Ряд исследователей [32,49] приходит к выводу, что быстрое, почти мгновенное установление равновесия между взаимодействующими элементами при рефактировании указывает на то, что процесс формирования новой фазы происходит при отсутствии четкой границы, отделяющей ее от маточного раствора, и межфазная энергия у растущей фазы имеет весьма небольшое значение. Величина $\sigma_{m,v}$ возрастает в результате формирования четкой поверхности новой фазы, но мере установления равновесия между маточным раствором и новой фазой. Следовательно, зарождение новой фазы может происходить при небольших значениях межфазной энергии $\sigma_{m,v}$, и значительного пересыщения раскислителя на этом этапе не требуется.

В исследуемых условиях продукты раскисления имеют достаточно высокое $\sigma_{m,v}$ (образуются окислы алюминия, кальция, кремния) и процесс коалесценции происходит весьма интенсивно с учетом увеличенного числа столкновений частиц в результате движения металла. Большое значение для укрупнения жидких продуктов раскисления имеет адсорбция кислорода на их поверхности, величину которой можно выразить уравнением

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dx}, \quad (141)$$

где Γ — избыток числа молей кислорода в поверхностном слое по сравнению с числом его молей в объеме; dc/dx — изменение поверхностного (межфазного) напряжения с концентрацией. При ЭМП мелкие жидкие включения, не ассилированные шлаком, попадают с движущимся металлом в места, обогащенные кислородом (нижние участки у подиумов), на этих включениях адсорбируется кислород. Перемещение частиц, обогащенных кислородом в верхние слои приводит к возникно-

вению реакции раскисления на поверхности этих включений, образование новых продуктов раскисления и укрупнение включений. В результате присадки новых порций раскислителей (порошка ферросилиция и алюминия) происходит дальнейшее снижение содержания кислорода в металле, увеличение концентрации элемента-раскислителя (в наших условиях — кремния и алюминия), что приводит к образованию и твердых включений (корунда и других). В этих условиях при ЭМП в результате значительных скоростей перемещения металла и высокой вероятности столкновения зародышей новой фазы наблюдаются столкновения жидких частиц продуктов раскисления с твердыми частицами. При этом может происходить "растворение" (поглощение) твердой частицы жидкой в результате наличия неравенства

$$\sigma_{v_1, v_2} < \sigma_{m,v}. \quad (142)$$

Межфазная энергия между двумя частицами продуктов раскисления σ_{v_1, v_2} значительно меньше, чем между металлом и включением $\sigma_{m,v}$. Этот процесс В.И.Явойский называл взаимной адгезией включений.

Столкновение твердых частиц между собой приводит к их активной коагуляции. Этот процесс термодинамически возможен, так как в месте соприкосновения твердых частиц (зародышей) межфазная поверхностная энергия значительно ниже, чем на поверхности контакта включения и жидкого металла. При ЭМП вследствие значительных скоростей перемещения металла, а также наличия неровностей на поверхности соприкасающихся частичек при их столкновении не всегда происходит коагуляция, однако вероятность столкновений весьма велика и происходит процесс укрупнения (коагуляции) частичек.

В спокойной ванне процесс перкинетической коагуляции оказывает небольшое влияние на укрупнение, так как этот процесс лимитируется скоростью диффузии частиц в объеме металла (массопереносом коагулятов, взвешенных твердых частичек).

По данным Т.Р.Кройт скорость перкинетической коагуляции определяется из выражения

$$V_{v_1, v_2} = 4\pi n_1 n_2 (D_1 + D_2) (r_1 + r_2), \quad (143)$$

где n_1, n_2 — концентрация частиц коагулятов; D_1, D_2 — константы массопереноса частиц (при очень мелких частичках — константы скорости диффузии этих частиц); r_1, r_2 — радиусы коагулирующих частиц.

Следует отметить, что при броуновском движении наблюдается перемещение частицек весьма малого размера ($10^{-5} \div 10^{-7}$ м) и времени, необходимое для укрупнения зародышей, зависит от вязкости металла и исходной концентрации коагулятов.

Необходимое время для уменьшения количества частиц в два раза можно определить по уравнению

$$\tau = 1/(8\pi D_1 r_{av}), \quad (144)$$

где n_0 - общее число частиц в растворе на 1 см^3 в начале процесса коагуляции.

В приведенных уравнениях (143) и (144) лимитирующим звеном процесса коагуляции является скорость массопереноса (в данном случае - скорость диффузии частичек). Коэффициент массопереноса для турбулентного движения пропорционален скорости потока:

$$D_p = \mu v_d, \quad (145)$$

где v_d - коэффициент массопереноса; μ - гидродинамический критерий Маргулиса.

Таким образом, можно утверждать, что при ЭМП скорость массопереноса частичек значительно возрастает, скорость перикинетической коагуляции также увеличивается. При этом, видимо, следует ожидать движение более крупных частиц, их сталкивание между собой и коагуляцию.

Перикинетическая коагуляция даже в спокойной ванне имеет значительно большие скорости, чем перикинетическая, так как в этом процессе участвуют направлено перемещающиеся (например в результате действия гравитационного поля) частицы различных размеров и различных плотностей. Разность скоростей перикинетической и перикинетической коагуляции можно определить по соотношению

$$\frac{v_a}{v_p} = \frac{\eta(r_i + r_i)^2 (\partial v / \partial x)}{2kt}, \quad (146)$$

где v_a , v_p - скорости перикинетической и перикинетической коагуляций; $\partial v / \partial x$ - градиент скорости движения частиц в направлении x ; r_i , r_i - сумма радиусов двух значительно различающихся по объему частиц.

Несложные расчеты показывают, что перикинетическая коагуляция играет решающую роль в укрупнении включений, размер которых характерны для металла (3-10 мкм). Перикинетическая коагуляция наблюдается при укрупнении мелких включений (0,1 мкм). Скорость перикинетической коагуляции значительно возрастает при турбулентном движении металла, когда поток частичек (зародышей) перемещается в результате приложения электромагнитного поля.

Укрупнение продуктов раскисления может происходить также вследствие гетерогенных процессов выделения неметаллической фазы на поверхности устойчивых зародышей продуктов раскисления. Работа выделения новой фазы из ранее образованных включений имеет наименьшее значение, если включения того же состава и строения, что и зародыш новой фазы. Эти данные подтверждаются в работах [26, 28]. После образования устойчивых зародышей первичных включений (так называемые продукты раскисления, полученные до начала гетерогенных про-

цессов укрупнения за счет выделения на их поверхности новой фазы) доставка кислорода к ним определяется скоростью диффузии.

Рост включений при спокойной ванне можно определять по уравнению

$$r = \sqrt{r_0^2 + 2vd(c_p - c_n)r}, \quad (147)$$

где r_0 и r - радиус включений в начальном и по истечении времени t ; d - коэффициент диффузии компонента в расплаве и на поверхности включений; c_p , c_n - концентрация компонента в расплаве и на поверхности включений; v - молекулярный объем включений.

После образования устойчивых зародышей включений местом реакции является поверхность этих зародышей, и доставка кислорода к ним лимитируется скоростью его диффузии.

В соответствии с данными исследований [26] время протекания гетерогенной реакции можно определять по уравнению

$$t = \frac{1}{k} \left\{ \ln [n]_{\text{вих}} - \ln [n]_{\text{посл}} \right\}, \quad (148)$$

$$k = \frac{3}{\pi} \beta f_k, \quad (149)$$

где $[n]$ - концентрация удалаемой примеси из стали; $f_k = \rho / l$ - коэффициент массопередачи; β - гетерогенная поверхность, на которой происходит зарождение новой фазы.

Следовательно, в соответствии с уравнением (140) продолжительность протекания укрупнения включений при гетерогенном процессе на поверхности этих включений зависит от коэффициента массопередачи и разности концентраций примесей в стали до начала процесса и при равновесии процесса реакции.

При ЭМП жидкого металла коэффициент массопередачи определяется скоростью перемещения металла и не зависит от скорости диффузии, что значительно ускоряет этот процесс. Перемещение металла при ЭМП с высокой скоростью, доставка кислорода и раскислителя в зону реакции, отвод продуктов реакции обеспечивают смещение равновесия процесса в сторону более низких концентраций реагентов, что обеспечивает более полное раскисление металла.

3. Механизм удаления из металла продуктов раскисления и газов при ЭМП в дуговой электропечи

Как было установлено, механизм раскисления металла в дуговой печи в принятых условиях наиболее предпочтителен, так как он обеспечивает эффективное зарождение и укрупнение продуктов раскисления. Первичное раскисление силикокальцием обеспечило образование жидких продуктов раскисления, которые укрупнялись и удалялись из металла. По мере увеличения в металле раскислителя и снижения концентрации

кислорода жидкые включения превращались в твердые, сохраняя глобуллярную форму.

Рассмотрим, какое влияние оказывает ЭМИ на удаление из металла продуктов раскисления и газов. Экспериментально установлено, что при электромагнитном перемешивании металла количество включений в металле уменьшается. При ЭМИ наблюдается направленное движение металла и продукты раскисления перемещаются вместе с металлом. В то же время в результате наличия гравитационных сил они перемещаются и в объеме металла. Результирующая скорость всplывания есть сумма скорости перемещения частицы вместе с металлом и скорости частицы в объеме металла, вызванной разностью удельного веса металла и частицы.

Рассмотрим направление сил, действующих на частицу в металле при ЭМИ (направление движения металла от рабочего окна). Отметим в верхнем слое металла от рабочего окна: а) движение металла под слоем раскисленного известково-силикатного шлака; б) движение металла от поверхности у выпускного отверстия вниз к подине; в) движение металла у подины; г) движение металла вверх к рабочему окну.

Наиболее благоприятные условия всplывания наблюдаются при движении металла вверх к рабочему окну и под слоем раскисленного шлака. Недоблагоприятные условия для всplывания частиц при движении металла вниз у выпускного отверстия и в нижних слоях металла.

Результирующая скорость v_p всplывания продуктов раскисления можно выразить следующим уравнением в векторной форме:

для случаев а, в и г

$$\bar{v}_p = \bar{v}_1 + \bar{v}_2 , \quad (I50)$$

для случая б

$$\bar{v}_p = \bar{v}_1 - \bar{v}_2 . \quad (I51)$$

Уточненная формула всplывания частицы в спокойном металле имеет вид

$$v_p = \sqrt{(\rho_m - \rho_r / 18\eta)} dq , \quad (I52)$$

где ρ_m и ρ_r — плотность металла и всplывающей частицы; d — диаметр частицы; η — динамическая вязкость среды.

Скорость движения частицы v_p определяется скоростью движения металла v_L :

$$\bar{v}_p = v_L . \quad (I53)$$

Чтобы неметаллическое включение всplывало в верхние слои при ЭМИ, результирующая скорость должна быть больше нуля, что мы и имеем для случаев а, в, г:

$$v_p = v_L + \sqrt{(\rho_m - \rho_r / 18\eta)} dq . \quad (I54)$$

Если учесть, что в наших условиях в первый период раскисления силикокальцием и порошками ферросилиция и алюминия образуются жидкие продукты раскисления, скорость всplывания частиц v_p в этот период следует определять по уравнению

$$v_p = \frac{2}{3} \frac{(\rho_m - \rho_r) qr}{\eta} \cdot \frac{\pi + \pi' + \pi_2}{2\eta + 3\pi' + 3\eta} , \quad (I55)$$

где ρ_r — коэффициент торможения всplывания частицы, вызываемый процессами адсорбции:

$$\rho_r = \frac{2}{3} \frac{F_{act}}{qrC_a} \frac{dc}{dt} .$$

Здесь F_{act} — равновесная адсорбция, происходящая при поверхностной активности вещества C_a ; c — суммарная скорость адсорбции, определяемая как разность скоростей адсорбции и десорбции поверхностью-активного вещества.

Результирующая скорость всplывания жидких продуктов раскисления будет равна для случаев а, в, г

$$v_p = v_L + \frac{2}{3} \frac{(\rho_m - \rho_r) qr^2}{\eta} \cdot \frac{\pi + \pi' + \pi_2}{2\eta + 3\pi' + \rho_r} . \quad (I56)$$

Таким образом, наиболее результативными по условиям всplывания в шлак продуктов раскисления являются участки выхода потоков металла у рабочего окна (г) и под слоем шлака а. Основными преимуществами этих участков ванны являются: результирующая сила всplывания слагается из двух сил, приложенных к частице в одном направлении (г); обогащение кислородом частицы легко укрупняется в результате движения (а, г); наличие сил адгезии шлакового покрова и частицы, удерживающих частицу в шлаковом слое на границе шлак — металл.

Недоблагоприятные условия всplывания частиц при ЭМИ в месте движения металла вниз у выпускного отверстия, по-видимому, не оказывают существенного значения на общий весьма эффективный процесс очищения металла от продуктов раскисления.

В.И.Явойский [30] приводит уравнение скорости движения металла, при котором будут всplывать частицы, имеющие плотность даже выше плотности металла:

$$v_{met} = 9,38 \sqrt{\frac{qr_{met} (\rho_m - \rho_{met})}{\rho_m}} . \quad (I57)$$

При разности плотностей ρ_m и ρ_{slag} , равной 1 г/см³, и $r_{slag} = 0,2 \cdot 10^{-4}$ см скорость движения металла всего 0,24 см/с обеспечивает всыпывание в шлак таких включений.

Механизм удаления продуктов раскисления при ЭМП жидкого металла в дуговой печи с направленным движением металла под раскисленным шлаком можно представить по следующей схеме. При скорости перемещения металла 30–40 см/с подшлаковый слой металла полностью заменяется новыми порциями металла в среднем через 20 с (диаметр рабочего пространства ванны на уровне металла 7,0 м). За этот промежуток времени происходит ряд взаимосвязанных физико-химических процессов. Кислород из металла в соответствии с законом распределения в определенном количестве экстрагирует в шлак и в то же время раскислитель переходит из шлака в металл и совместно с кислородом образует продукты раскисления, которые в соответствии с рассмотренными закономерностями укрупняются и частично всыпают (в зависимости от размеров, места расположения и других причин) и захватываются шлаком. Подшлаковая зона металла, обогненная кислородом, содержащая определенное количество продуктов раскисления и элементов-раскислителей перемещается в нижние слои ванны, где обогащается кислородом за счет кислорода подины и откосов, а также соседних слоев металла. В это время происходят процессы образования продуктов раскисления, изменения состава их, обогащения кислородом. Затем этот слой, обогащенный кислородом, усредненный другими слоями металла при турбулентном движении, перемещается снова в верхние слои ближе к раскисленному шлаку. В течение 35 мин (время прокладки раскислителей) металл обновляется под раскисленным шлаком более 100 раз, что равнозначно увеличению площади соприкосновения шлака с металлом.

При ЭМП время доставки кислорода из нижних слоев у подины в подшлаковый слой сокращается на несколько порядков.

Как известно, частицы продуктов раскисления на границе металл – шлак преодолевают пограничный слой.

В гетерогенных процессах увеличение турбулизации потока снижает при прочих равных условиях эффективную толщину пограничного слоя. При турбулентном движении металла толщина пограничного слоя зависит от скорости движения металла и может быть определена из выражения:

$$\delta = 3(\eta/\gamma)^{\frac{1}{2}} \sqrt{x^2/a_1} . \quad (I58)$$

где η – кинематическая вязкость; x – линейный размер обтекаемого слоя. При увеличении a_1 с 10 до 40 см/с при прочих равных условиях величина δ уменьшается в два раза.

В наших условиях образующиеся продукты раскисления (CaO , SiO_2 , Al_2O_3) в различных сочетаниях с частицами CaO , как правило, имеют

значительную межфазную энергию на границе с металлом. По составу эти включения близки к составу шлака, поэтому

$$\sigma_{m-s} > \sigma_{s-s} < \sigma_{s-1} . \quad (I59)$$

что определяет благоприятные условия захватывания продуктов реакции печным шлаком при движении металла под этим шлаком.

В работе [30] отмечается, что ЭМП приводит к заметному ускорению экстракционного раскисления и к достаточно быстрому удалению неметаллических включений. При этом перемешивание металла создает также некоторое движение шлака, что ускоряет массоперенос в нем кислорода. Учитывая низкие скорости перемещения кислорода в шлаке (на 3–4 порядка ниже, чем в металле), автор приходит к выводу, что скорость удаления кислорода из металла при экстракционном раскислении определяется главным образом отводом кислорода в толще шлака.

Нами экспериментально установлено, что в металле, выплавленном с ЭМП жидкой ванни в восстановительный период, содержится меньше газов, чем в металле, выплавленном без ЭМП при прочих равных условиях.

Учитывая, что в восстановительный период металл покрыт основным известково-магнитным шлаком слоем 70–100 мм, рассмотрим условия проникновения газа в металл через этот слой. Свойства такого шлака, его сорбционная способность по отношению к водороду, газопроницаемость оказывают существенное влияние на приток водорода в металл в восстановительный период.

Расторвимость водорода в основных и кислых шлаках впервые была исследована в работах В.И. Явейского. Согласно данным этих исследований в жидким шлаке основная часть водорода находится в окисленной форме (вероятно в форме ионов H^{2+}). В основных шлаках растворение водяного пара происходит по схеме: $H_2O_{gas} + O^{2+} = 2OH^-$.

Если в газовой атмосфере печи имеется водород, а не пары воды, тогда происходит его окисление перед растворением в шлаке. Некоторые исследователи считают, что водород в шлаке находится в форме протона H^+ .

Установлено, что с повышением основности (увеличением доли CaO) шлака растворимость водорода в шлаке увеличивается и активность паров воды в шлаковом расплаве определяется активностью в нем CaO :

$$a_{H_2O} = K \sqrt{a_{CaO}} . \quad (I60)$$

Газопроницаемость шлака в значительной мере определяет скорость проникновения газов в металл из газовой атмосферы.

Известно, что содержание газов в металле к моменту выпуска его из печи определяется значением скоростей двух непрерывных процессов: процессом проникновения газа в объем металла из объема со-

существующих фаз; процессом удаления газа из металла в объем существующих фаз.

Скорость перехода газа из газовой фазы через шлак в металл прямо пропорциональна числу соударений частиц газа об 1 см² поверхности шлака в 1 с:

$$v = n \sqrt{\frac{kt}{2\pi m}} \quad (I61)$$

где n - число частиц данного газа в 1 см³ атмосферы печи; k - постоянная Больцмана; t - температура, К; m - масса частицы.

Диссоциацию молекул газа можно оценить из уравнения

$$n_1 = n_{10} e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (I62)$$

где n_{10} - начальное число молекул; Q - энергия диссоциации молекул данного газа.

Переход водорода из газовой фазы в металл через шлаковый покров осуществляется несколькими стадиями.

1. Переход из газообразной фазы в шлак в соответствии с приведенным выше уравнением: $H_2O_{gas} + O^{2-} = 2OH$.

2. Массоперенос в слое шлака ионов OH^- к поверхности раздела фаз шлак - металл.

3. Передача водорода из шлака металлу на поверхности раздела фаз: $2OH^- + O^{2-} + [O] + 2[H]$.

В спокойной ванне массоперенос в слое шлака определяется в основном скоростями диффузии. Это в определенной мере тормозит передачу газа металлу через слой шлака. Перемешивание шлака ускоряет процесс передачи ионов к поверхности соприкосновения шлака с металлом.

При ЭМП жидкой ванны в дуговой печи движения шлака практически не происходит, так как оно может быть вызвано только силами сцепления поверхности шлака с движущимся металлом. Высокая вязкость шлака и сравнительно невысокие скорости перемещения металла не обеспечивают движений шлака даже в нижних его слоях (на границе с металлом). Поэтому переход газа из атмосферы печи через шлак в металл, лимитируемый диффузионным процессом в объеме шлака, практически не зависит от ЭМП металла. Исходя из этого можно утверждать, что при прочих равных условиях скорость поступления газов в металл в зависимости от рассмотренных условий практически одинаковая при ЭМП и без него.

В то же время основные шлаки в дуговой печи без ЭМП имеют более высокую температуру, чем при плавке с ЭМП, так как металл без перемешивания в верхних слоях имеет более высокую температуру, чем при плавке с ЭМП. Выполненные замеры температуры шлаков показали, что эта разница достигает 35 ± 65 °С. Повышение температуры шлаков

снижает их вязкость, что способствует увеличению водородопроницаемости этих шлаков.

Рассмотрим кратко процессы адсорбции, абсорбции и десорбции газов с жидким металлом при ЭМП его. Кинетику сорбционных и десорбционных процессов можно представить как сумму скоростей процессов, протекающих на поверхности раздела (адсорбции и десорбции), и скорости массопереноса газа с поверхности или к ней в объеме металла.

Взаимодействие газов и металлов при абсорбции можно свести к следующим основным процессам: образование раствора газа в металле; образование прочного химического соединения между газом и металлом; образование химических соединений с высокой степенью диссоциации.

Процесс перехода газа из атмосферы в металл имеет ряд последовательных стадий. Так, например, водород над жидким металлом диссоциирует на атомы, которые адсорбируются металлом и переходят в объем жидкого металла в процессе конвективной диффузии. Скорость адсорбции возрастает с повышением температуры по уравнению

$$\frac{dv}{dt} = B e^{-E/RT} \quad (I63)$$

где B - постоянный множитель; v - объем адсорбируемого газа.

Кинетику перехода газа из атмосферы печи в жидкий металл можно выразить уравнением [33]

$$\frac{1}{t} = \frac{1}{(1/B_1) + (1/k_{ad}) + (1/B_2)} \quad (I64)$$

где k_{ad} - суммарный коэффициент скорости перехода газа в раствор; B_1 , B_2 - коэффициенты массопереноса молекул в газовой фазе и атомов газа в металле; k_{ad} - коэффициент скорости адсорбционно-кинетического звена процесса.

Большинство исследователей приходят к выводу, что k_{ad} определяет скорость процесса перехода газа в раствор.

В дуговой печи при отсутствии перемешивания металла (без ЭМП) верхние слои металла имеют более высокую температуру, особенно в области дуг, что способствует увеличению скорости адсорбции газов на поверхности металла (I63), а следовательно, и увеличению скорости перехода газа в раствор (I64). Концентрация растворенного водорода в чистом железе определяется уравнением (в интервале температур 0-1745 °C):

$$[H]_{Fe} = k_{Fe-H} \sqrt{P_{H_2}} \quad (I65)$$

Константа равновесия процесса растворения k_{Fe-H} определяется для жидкого металла из уравнения

$$1g K_H = - (1590/T) - 1.71 .$$

(166)

Константы растворимости водорода в жидким железе определены также И.М.Карнаухов и А.Н.Морозов. По их данным

$$1g K_H = - (1745/T) - 1.72 .$$

(167)

Следовательно, с повышением температуры металла верхних слоев в печи без ЭМИ при прочих равных условиях имеется более заметный прирост водорода в металле в восстановительный период.

В литературе достаточно подробно описаны физические законы зарождения газообразной фазы внутри гомогенной жидкости. Зарождение газовых пузырьков со при окислении углерода жидкой ванны соответствует модели образования зародышей пузырьков других газов, в том числе и водорода. Мы не будем подробно рассматривать этот вопрос, отметим лишь некоторые его аспекты. Относительно поверхность откосов к подошве шероховатая и плохо смачиваемая, имеет микропоры, капиллярные каналы, волосянные трещины, не заполненные металлом. В этих микропорах — трещинах при определенных условиях накапливаются зародыши газовых пузырьков, происходит постепенный рост пузырька. Движение металла при ЭМИ способствует отрыву зародышей пузырька от поверхности раздела металл — подошва.

Для стабильного существования выделившегося из металла газового пузырька необходимо наличие следующих условий

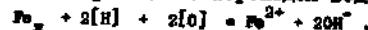
$$P_g = P_{\text{атм}} + \rho_m h_m + \rho_m h_M + (\sigma/r),$$

(168)

где P_g — давление газа в пузырьке; $P_{\text{атм}}$ — атмосферное давление в печи; ρ_m и ρ_M — плотность шлака и металла; h_m и h_M — толщина слоя шлака и металла над пузырьком; σ — поверхностное натяжение металла; r — радиус пузырька.

При ЭМИ жидкого металла образовавшиеся газовые зародыши, попадая в верхние слои, имеют лучшие условия для роста и выделения из металла, так как при этом уменьшается ферростатическое давление столба металла (уменьшается h_M).

В работах В.И.Явойского и О.А.Есина приведены данные о возможности удаления водорода из металла при пропускании через металл электрического тока, что объясняется наличием и в шлаке и в металле электрозаряженных частиц. Значительное электросопротивление шлаков приводит к созданию внутри шлака электрического поля, способного поддерживать неравномерное концентрационное поле ионов гидроксила OH^- . Концентрация OH^- на границе шлак — металл значительно ниже, чем на границе шлак — газовая атмосфера, при этом может происходить реакция с переходом водорода из металла в шлак:



При ЭМИ жидкого металла, когда протоны водорода H^+ присоединяют совместно с металлом направление движения, процесс перехода водорода из металла в шлак может происходить более активно, чем в результате плавки без ЭМИ.

Переход азота из атмосферы в жидкий металл через шлаковый слой происходит в небольших количествах значительно меньше, чем водород.

О растворении азота в шлаках среди исследователей нет единого мнения.

В данном случае нас интересует вопрос растворения азота в шлаках восстановительного периода электроплавки. Экспериментальные данные показывают, что в восстановительный период содержание азота в металле растет, поэтому растворение азота в шлаке происходит, хотя и в небольших количествах.

По данным А.Н.Морозова при ЭМИ в восстановительный период электроплавки наблюдается более активное поглощение азота металлом, чем при плавке без ЭМИ. Проведенные нами исследования [47] показали, что заметного увеличения прироста азота в металле при ЭМИ по сравнению с металлом, выплавленным без ЭМИ, не наблюдается. Увеличение поглощения азота металлом при ЭМИ следует ожидать при работе ЭМИ в режиме сканирования шлака (сила тока статора ~ 2000 А), когда происходит определенное движение небольшого граничащего с металлом слоя шлака в результате движения металла со значительной скоростью ($\sim 55-60$ см/с).

Глава II. ЗАРАСТАНИЕ КАНАЛОВ ДОЗИРУЮЩИХ УСТРОЙСТВ ПРИ НЕПРЕРЫВНОЙ РАЗЛИВКЕ

В процессе разливки металла некоторых марок сталей на МНПЗ происходит зарастание каналов дозирующих устройств. При этом снижается количество металла, поступающего в кристаллизатор в единицу времени, что вызывает необходимость уменьшать скорость вытягивания заготовки из кристаллизатора.

Для восстановления оптимальных параметров процесса разливки принимают вынужденную меру — прожигание каналов дозирующих устройств кислородом, что приводит к образованию дефектов на поверхности заготовки.

Практика работы ряда заводов при реализации металла на МНПЗ показывает, что особенно значительное зарастание каналов наблюдается при разливке легированных и углеродистых сталей с содержанием алюминия $> 0,015$ %. При интенсивном зарастании каналов стаканов промежуточных ковшей прожигание кислородом проводят после прохождения 7-10 т металла через дозирующее устройство. Статистика показывает, что в отходы по этой причине может уходить до 2 % металла, разли-

того на МНЛЗ. Кроме этого, удаление дефектных участков, образующихся на непрерывнолитой заготовке при прожигании каналов дозирующих устройств, приводит к образованию значительного количества обрезей горячего металла при порезке заготовки на заданные размеры. Общие потери металла могут составлять 3-5 % от массы жидкого металла, поданного для разливки на МНЛЗ.

Следует отметить, что зарастание каналов дозирующих устройств происходит также при разливке недостаточно нагретого ("холодного") металла. При этом поверхность металла, соприкасающаяся со стенками каналов, теряет тепло и кристаллизуется на этих стенах.

Рассмотрим случаи зарастания каналов, происходящие при оптимальной температуре металла.

Исследование по изучению явления зарастания каналов дозирующих устройств при непрерывной разливке проведено немногим, природе этого явления и способы борьбы с ним были изучены не полностью. Весьма низкий интерес исследователей к проблеме зарастания каналов стаканов можно объяснить тем, что при разливке металла в изложницах такой проблемы практически почти не существует, так как каналы стаканов пролегают кислородом после налива нескольких изложниц, что не вызывает никаких последствий. Этот вопрос перерос в проблему при разливке на МНЛЗ в массовом количестве легированных и углеродистых с алюминием сталей.

Нами проведен комплекс исследований, который позволил изучить причины зарастания каналов и найти способы борьбы с этим явлением.

I. Влияние материала огнеупорного стакана на зарастание каналов

Заrstание стаканов изучали на двухручьевых МНЛЗ завода А при разливке заготовок $0,62 \times 0,82 \times 0,15$ м углеродистых спокойных, кипящих и легированных кремнистых сталей. Металл выплавляли в 100-т электропечах и разливали на МНЛЗ через промежуточные ковши емкостью 8 т с регулированием расхода стали стопорными устройствами.

Футеровку промежуточных ковшей перед разливкой нагревали до $1000-1200^{\circ}\text{C}$ скижанием смеси доменного и коксового газов.

Так как опыты проводили в промышленных условиях, дозирующие устройства (стаканы) имели диаметр канала на 20-30 % превышавший необходимый, полученный расчетным путем. В процессе разливки легированной кремнистой стали наблюдалось зарастание рабочих каналов стаканов. При разливке 100-т плавок стаканы прожигали кислородом 4-5 раз.

Для исключения влияния других факторов на исследуемые стаканы испытания производили при параллельной работе двух различных видов стаканов. Определяли количество зарастаний в течение разливки, наб-

Таблица 34. Характеристика исследуемых стаканов и вставок

Изделие	Содержание, %		Относительная восприимчивость, ОС	Температура начала де- формации под нагрузкой, °С	Макура- емая износосто- йкость, %	Каждуюся износосто- йкость, г/см ³
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃				
Плиточные стаканы СП-14, СП-29 ^{ж1}	34,87	1,45	1710	1370	19,6	1,96
Плиточные стаканы СП-14 ^{ж2}	36,90	-	1700	1375	16,1	2,10
Высокоглиноземистые вставки	72,07	1,00	-	-	17,0	-
Шамотовые стаканы СП-29 ^{ж3}	35,03	1,44	1710	1410	20,4	1,95

^{ж1} Диаметр стакана 30 мм, изготовлены с помощью пластичного прессования.

^{ж2} Диаметр стакана 32 мм, изготовлены с помощью подсухого прессования.

^{ж3} Изготовлены с помощью полусухого прессования с пропиткой смолой.

Таблица 35. Показатели состояния шамотных стаканов промежуточного кована при разливке кремнистой стали

Стакан	Отно- шность к С	Началь- ний ди- аметр канала, мм	Среднее число проката- ний за разливку	Средний износ, мм; зализывание в течение 1 ч	Среднее количество про- межуточных стаканов
СП-29 с мате- риаловой встав- кой	>1900	30	2,3	2,50	1,50
СП-29, проиг- тавший смолу:	1710	32	2,5	5,25	-
СП-29 с высоко- глиноземистой вставкой	>1800	26-28	2,1	1,60	0,75
СП-14 пластич- ного прессова- ния	1710	30	2,2	4,25	1,95
СП-14 полусухо- го прессования	1710	32	1,5	2,60	1,60

П р и м е ч а н и е. Для стаканов со вставками огнеупорности приведена для вставки.

лицах организацию струи, осматривали и замеряли каналы после разливки.

Для выявления влияния материала стакана на зарастание каналов были исследованы глиноzemографитовые, магнезитовые и магнезитохромитовые стаканы, подвергнутые обжигу и без обжига, составные стаканы СП-29 (шамотные) с магнезитовыми и высокоглиноземистыми вставками, стаканы СП-29, пропитанные смолой, шамотные СП-14 пластичного и полусухого прессования. Металлы всех плавок выплавляли и разливали по одной технологии. Результаты исследований показали, что глиноzemографитовые, магнезитовые и магнезитохромитовые стаканы сильно зарастали при разливке даже углеродистых сталей, что можно объяснить, по-видимому, также высокой теплопроводностью указанных стаканов. Эти стаканы затем не исследовали, а продолжали исследовать стаканы, изготовленные из шамота. Их свойства приведены в табл. 34, а результаты испытаний - в табл. 35.

Зарастание каналов происходило на всех стаканах. Как видно из табл. 35, минимальный износ после прожигания имели СП-29 с высокоглиноземистой вставкой, однако количество прожиганий на них больше, чем на СП-14 полусухого прессования. Среднее количество прожиганий канала шамотного стакана полусухого прессования было минимальным и составило 1,5 при разливке 40 т металла. Параллельные разливы через составные стаканы с цирконовыми вставками не выявили особого их преимущества.

2. Состав продуктов осаждения и механизм зарастания каналов

Нами проводились химические и петрографические анализы поверхностных зон каналов, отработанных при разливке опытных плавок дозирующих устройств, изготовленных из разных огнеупорных материалов. Каналы дозирующих устройств были покрыты корочкой с белым налетом, химический анализ которой приведен в табл. 36. Как видно из табл. 36, в корочке преобладают тугоплавкие окислы Al_2O_3 , CaO , MgO . Значительное количество CaO в продуктах осаждения при разливке электротехнической стали можно объяснить наличием в этом металле неметаллических включений с содержанием CaO , полученных при расхищении жидкой ванны силикокальцием. Значительное количество MgO в составе продуктов осаждения при разливке электротехнических сталей связано с содержанием в неметаллических включениях магнезиальных сплавов.

Проведены микроскопические исследования поверхностных слоев каналов дозирующих устройств, изготовленных из различных материалов. В контактном слое высокоглиноземистой вставки выявлены две зоны: внутренняя (рабочая) и наружная. Наружная зона толщиной 15 мм

Таблица 36.

Химический состав, %, контактного слоя между

Отчекупор	Сталь	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO
Высокоглиноземистая вставка - дозатор	Электротехническая	19,94	61,63	8,10	0,04	4,64
	Углеродистая спокойная	23,17	68,06	1,13	1,28	-
	Кипящая	24,01	69,10	1,10	1,53	-
Шамотный стакан	Электротехническая	13,40	51,48	20,04	Следы	II,96
Циркониевый стакан	То же	14,80	22,50	20,16	0,04	II,78

II Указано содержание CaO + Na₂O.

состояла из плотно прилегающих угловатых зерен шамота с групповыми скоплениями мелких зерен корунда. Внутренняя зона представляла собой корочку толщиной 1,5 мм. Часть ее, обращенная к оgneупору, состояла из смеси приемистических кристаллов корунда размером 0,1 x 0,01 мм и хорошо выраженных октаэдрических кристаллов магнезиальной шинели размерами 0,05 x 0,05 мм с показателем преломления $n = 1,717$. В незначительном количестве наблюдалось стекло. По направлению к внутренней части образца содержание шинели увеличивалось, зерна ее становились мельче и с менее современными гранями, появилась окалина, капли металла и незначительное количество минерала, напоминающего по своим характеристикам оливин.

В шамотном стакане контактный слой имеет те же две зоны. Наружная зона толщиной до 20 мм состояла преимущественно из зерен шамота размером 1,0 - 1,5 мм, представлявших собой тонкую смесь муллита со стеклом. В образце отмечены единичные мелкие зерна кварца (0,1 мм). Граница между наружной и внутренней зонами неровная, извилистая, но резкая.

Внутренняя зона (рабочая) толщиной 2,5 мм состояла из идентичных кристаллов шинели размерами 0,01 x 0,1 мм с показателем преломления $n = 1,717 + 1,719$. В промежутке между ними располагалось бесцветное стекло ($n = 1,598$), содержащее многочисленные включения игольчатых кристаллов муллита. В рабочей зоне встречались округлые капли металла. Внутренняя сторона рабочей зоны была покрыта налетом белого цвета, состоящим из короткопризматических кристаллов корунда ($n = 1,767$).

огнеупорными материалами и сталью

	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe	ZrO ₂
	0,26	4,25	0,56	1,22 ²
	2,01	2,73	1,91	-
	1,11	2,03	1,02	-
	0,98	2,67	-	-
	0,50	1,20	1,20	27,70

Результаты химического анализа и микроскопических исследований показывают, что на рабочей поверхности канала накапливаются при разливке из металла тугоплавкие высокодисперсные кристаллические соединения типа шинелей, муллита и корунда. Рассмотрим механизм процесса зарастания каналов дозирующих устройств при разливке из МНЛЗ.

Взаимодействие жидкой стали с материалом канала стакана начинается с накопления у поверхности оgneупора мелких тугоплавких неметаллических включений эндогенного происхождения. Сцепление неметаллических включений с поверхностью оgneупорного материала канала возможно при соблюдении неравенства

$$\sigma_{\text{в-о}} \Delta S_{\text{в-о}} > \sigma_{\text{в-и}} \Delta S_{\text{в-и}} + \sigma_{\text{и-о}} \Delta S_{\text{и-о}} \quad (169)$$

где $\sigma_{\text{в-о}}$, $\sigma_{\text{в-и}}$, $\sigma_{\text{и-о}}$ - соответственно удельная свободная поверхностная энергия на границе включение - оgneупор, включение - металл, металл - оgneупор; $\Delta S_{\text{в-о}}$, $\Delta S_{\text{в-и}}$, $\Delta S_{\text{и-о}}$ - изменение поверхности на соответствующих границах.

Так как $\Delta S_{\text{в-о}} = \Delta S_{\text{в-и}}$ для случая $\Delta S_{\text{и-о}} = \Delta S_{\text{в-и}}$, изменение свободной энергии процесса сцепления оgneупора и включения можно выразить уравнением

$$\Delta Z = \sigma_{\text{в-и}} + \sigma_{\text{и-о}} - \sigma_{\text{в-о}} \quad (170)$$

Включения на поверхности оgneупора стакана испытывают воздействие со стороны металла. Сила этого воздействия F , вызванного

трением поверхностных слоев металла, для ламинарного потока может быть выражена известной формулой:

$$r = \frac{3}{2} \pi (\Delta u / \Delta x), \quad (I71)$$

где S — площадь контактирующей поверхности; η — вязкость металла; $\Delta u / \Delta x$ — градиент скорости по сечению. В данном случае формула примет вид

$$r = S_{\text{в-м}} \eta (\Delta u / \Delta x), \quad (I72)$$

где $S_{\text{в-м}}$ — площадь выключения, контактирующая с металлом; Δu — скорость движения металла на расстоянии Δx от поверхности выключения.

Следовательно, с одной стороны, сила взаимодействия r выключения с потоком металла будет определяться площадью выключения, нормальной к вектору скорости при постоянном ее значении, и вязкостью металла. С другой стороны, выключение удерживается силой его сцепления с огнеупором F .

При условии, когда $r > F$, выключение будет оторвано от поверхности и улечено потоком. При этом совершиется работа w , которая зависит от работы адгезии неметаллического выключения к огнеупору:

$$w = \sigma_{\text{в-м}} (1 - \cos \theta), \quad (I73)$$

где θ — краевой угол смачивания выключения металлом на границе с огнеупором.

Чем больше работа адгезии, тем при прочих равных условиях труднее оторвать выключение от огнеупора. Наиболее сильное сцепление выключений с огнеупором будет в случае минимального смачивания выключения металлом, т.е. при большом угле смачивания θ . Экспериментальное определение краевых углов смачивания сталью подкладок из Al_2O_3 , MgO , SiO_2 показало, что они были соответственно равны 134-146, 118-136 и 98-120°, т.е. нужно совершить наибольшую работу, чтобы оторвать от огнеупора выключение глинозема. Из вышеизложенного вытекает следующая зависимость:

$$\Delta u / \Delta x = r [(\% \text{Al}_2\text{O}_3 + \% \text{MgO}) / F_r]. \quad (I74)$$

Изменение толщины корочки $\Delta u / \Delta x$, другими словами скорость зарастания канала стакана, зависит от количества неметаллических выключений, минимально смачиваемых металлом (Al_2O_3 , MgO) и соотношения силы сцепления неметаллического выключения с поверхностью огнеупора с силой взаимодействия потока в канале стакана.

Можно представить следующие варианты взаимодействия неметаллических выключений, содержащихся в стали, с огнеупором канала стакана: I) образуется контактный слой из тугоплавких выключений эндогенного происхождения, богатых Al_2O_3 , с большим углом смачивания металлом и большой силой сцепления с огнеупором, что приводит к за-

растанию канала стакана; 2) на поверхность огнеупора из металла поступают выключения эндогенного происхождения, но имеющие минимальный угол смачивания θ , т.е. выключения на основе SiO_2 , или выключения, находящиеся при температуре разливки металла в жидкое состояние, и тогда затягивание канала стакана не произойдет или оно будет незначительным.

Большое значение имеет также количество и величина включений: чем больше размер включений, тем труднее ему удержаться на поверхности огнеупора. Мелкие кристаллические выключения глинозема неправильной формы имеют лучшие условия для того, чтобы удержаться на стенке канала.

Межфазное взаимодействие металла и включений может изменяться в широких пределах; это связано с термодинамической стойкостью окислов. Чем меньшей термодинамической устойчивостью (и соответственно меньшим углом смачивания) обладает окисль, тем меньше он будет отлагаться на поверхности канала стакана.

В зависимости от изменения величины изобарного потенциала реакции взаимодействия кислорода с катионом окислов можно расположить в ряд по уменьшению их термодинамической устойчивости и соответственно по степени влияния на затягивание каналов дозирующих устройств: Cl_{2O_3} , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , FeO .

В некоторых работах [51, 52] указаны причины зарастания каналов в процессе разливки стали, связанные с наличием в металле алюминия и его окислов. Так, в работе [50] предполагается наличие в канале стакана реакции восстановления алюминием жидкой стали окислов огнеупоров по реакции: $\text{SiO}_{2\text{Fe}} + 4/3 \text{Al}_{[\text{Fe}]} = \text{Si}_{[\text{Fe}]} + 2/3 \text{Al}_2\text{O}_3$.

Авторы работы [51] приходят к выводу, что, вероятно, одной из причин зарастания стаканов является адсорбция продуктов раскола, особенно Al_2O_3 , из жидкого металла на поверхности каналов стаканов.

По тем же данным исследование стружки, снятой в разных зонах литьника, показало, что в случае разливки с зарастанием каналов стаканов общее содержание неметаллических выключений в первой зоне его в 9 раз больше, чем в первой зоне литьника плавки, разлитой без зарастания канала. Кроме того, химический анализ продуктов "налета" с поверхности литьника показал, что на металле плавок, разлитых с зарастанием каналов, содержание Al_2O_3 в "налете" в 4 раза больше, чем на металле плавок без зарастания каналов. Авторы работы [50] исследовали поверхностный слой канала магнезитового стакана после разливки через него металла, расколенного алюминием, и обнаружили увеличенное содержание Al_2O_3 . Состав порошка, собранного со стенок канала разливочного стакана после разливки металла, выплавленного в электропечи, был исследован с помощью электронного

микропоры и рентгеноструктурного анализа. При этом установлено, что в составе порокка преобладают частицы алюминатов ($MgO \cdot Al_2O_3$, $CaO \cdot 2Al_2O_3$, $CaO \cdot 6Al_2O_3$) и глинозема.

3. Особенности производства стали, обеспечивающие разливку ее на МНМЗ с минимальным застанием каналов дозирующих устройств

Из приведенных ранее исследований установлено, что основным условием, обеспечивающим разливку металла на МНМЗ без застания или с минимальным застанием каналов стаканов, является снижение содержания в металле тугоплавких включений на основе глинозема.

Главными источниками поступления в металл тугоплавких включений на основе глинозема является алюминий или сплавы, содержащие алюминий, используемые для раскисления и легирования жидкого металла в печи или в ковше, а также вторичное окисление алюминия в процессе подачи металла из сталеразливочного ковша в промежуточный и в промежуточном ковше.

Для предотвращения застания каналов стаканов технологический процесс раскисления металла в печи следует проводить таким образом, чтобы обеспечить образование легкоплавких продуктов раскисления с максимальным снижением в металле растворенного кислорода. На диаграмме состояния $SiO_2 - Al_2O_3 - FeO$ самую низкую температуру плавления имеет состав, содержащий не более 30 % Al_2O_3 . В разработанной нами технологии раскисления металла этот фактор учтен. Использование комплексного раскислителя и легирование металла в печи перед выпуском в ковш позволяют получить в первой половине восстановительного периода продукты раскисления состава $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$, при температуре металла, находящегося в жидком состоянии.

С целью определения влияния технологических факторов на содержание кислорода и состав включений в готовом металле проводили исследования по изменению продолжительности раскисления металла через шлак пороком 75 %-ного ферросилиция. ЭМП в восстановительный период проводили по проектному режиму (перемешивание металла в течение 5 мин перед взятием пробы и замер температуры). Общая продолжительность работы ЭМП составляет 10-15 мин.

Опытные плавки металла проводили по следующим вариантам: 1) раскисление металла через шлак до легирования 15 мин; 2) раскисление металла через шлак до легирования 25-35 мин.

Фактическая продолжительность раскисления по первому варианту 15-18 мин, по второму 30-40 мин. Химический анализ шлаков после раскисления пороком ферросилицием приведен в табл. 37. Как видно, со-

Таблица 37. Химический состав, %, шлака перед легированием в зависимости от продолжительности раскисления молотым ферросилицием

Номер плавки	SiO_2	CaO	MgO	FeO	S	Al_2O_3
Продолжительность раскисления 15-18 мин						
9163	15,83	65,62	6,53	1,43	0,13	2,52
9216	13,75	64,79	7,08	0,99	0,27	3,68
9091	17,50	62,28	8,92	0,65	0,17	-
9177	15,75	60,81	9,82	1,34	0,22	3,02
Продолжительность раскисления 30-40 мин						
8994	17,10	63,74	10,97	0,54	0,11	-
9018	16,50	64,79	8,89	0,35	0,12	-
9072	15,25	64,18	7,51	0,86	0,12	-
9074	16,05	67,71	9,04	0,83	0,13	-
9236	18,10	62,70	10,03	0,42	0,17	3,68

Таблица 38. Распределение опытных плавок по балльной оценке количества шлака в кристаллизаторе в зависимости от продолжительности раскисления

Балл	Количество плавок при продолжительности раскисления, мин		
	15-18	20-24	30-40
1	I	I	2
2	2	4	4
3	2	I	I
4	I	I	-
5	I	-	-

дражение зажиги железа в шлаке перед легированием на плавках металла, полученных по первому варианту, выше.

Металлы плавок, раскисленных по второму варианту (30-40 мин), содержали меньше шлаковых частиц на мениске металла в кристаллизаторе, снизилось количество прожиганий кислородом каналов стаканов промежуточного ковша.

Таблица 39

Показатели разливки на МНЛЗ металла, легированного по исследуемым вариантам (ЭМШ в обоих вариантах 10 - 15 мин по проектному режиму)

Вариант легиро-вания	Количест-во плавок	Среднее количест-во промежу-ганий стаканов	Технологическая обрезь металла на разливке, %			
			"пояса"	заво-роты корки	шлако-вина	прочие
I	65	3,57	3,2	1,8	0,96	0,42
II	60	2,18	2,1	1,4	0,76	0,43

Количество шлака на мениске металла в кристаллизаторах при разливке металла на МНЛЗ находилось в прямой зависимости от степени зарастания стаканов и оценивалось балльной системой, разработанной ЦНИИЧМ (табл.38).

Исследовали влияние способа легирования металла кремнием на зарастание каналов при разливке электротехнической стали. Легирование металла проводили по двум вариантам:

I. Присадка в печь кускового 75 %-ного ферросилиция из расчета получения в металле 3,0 % Si в начале восстановительного периода после присадки силикокальция.

II. Присадка в печь кускового 75 %-ного ферросилиция в конце восстановительного периода (содержание алюминия в 75 %-ном ферросилиции составляет 2 - 2,5 %).

При разливке на МНЛЗ спеченного металла наблюдалось более интенсивное зарастание каналов промежуточных ковшей при плавке легированных сталей в начале восстановительного периода, количество прожиганий каналов стаканов кислородом также было больше, увеличивались технологические отходы металла (табл.39).

Увеличение скорости зарастания стаканов при разливке металла, легированного по варианту I, находится в прямой зависимости от содержания глиноземистых составляющих неметаллических включений.

Результаты исследований, выполненных по различным вариантам раскисления и легирования, свидетельствуют о том, что присадка в недостаточно раскисленный ($[O] = 0,05 + 0,07 \%$) металл значительного количества ферросилиция (33-35 кг/т жидкого металла), содержащего алюминий (~ 1 кг/т жидкого металла), обеспечивает образование значительного количества мелкодисперсных (< 4 мкм) кристаллических включений на основе глинозема (см. табл.22).

Следует отметить, что ранее широко распространенное среди исследователей мнение о быстром удалении из металла тугоплавких продуктов раскисления алюминием вследствие большого межфазного напряжения на границе металла и включения, новыми исследованиями [26,30] не подтверждается.

Проведенные экспериментальные исследования [26] по определению скорости всплытия продуктов раскисления алюминием, кремнием и редкоземельными металлами показали, что скорость всплытия включений глинозема в спокойной ванне значительно ниже, чем силикатных включений. Так, если скорость продуктов раскисления кремнием размером 3-5 мкм составляла 1,6 мм/мин, скорость частиц глинозема такого же размера составила 0,4 мм/мин. Полученные результаты объясняются неправильной формой включений корунда. Действительно, частицы корунда имеют сложную неопределенную форму (пластины с керовыми концами, фигуры неправильной формы и т.д.). Частицы, имеющие неопределенную форму, в процессе движения стремятся занять положение, при котором сопротивление жидкого металла F_m всплытию этой частицы имеет максимальное значение:

$$F_m = - 6\pi \eta r_m^2. \quad (175)$$

Формула Стокса для всплытия включений неправильной формы имеет вид

$$v_b = \frac{2}{9} \frac{\varphi r^2 (\rho_m - \rho_b)}{\eta_m x}, \quad (176)$$

где ρ_m , ρ_b - плотность металла и включений соответственно; x - коэффициент формы, который следует учитывать при седиментации частиц неопределенной формы:

$$x = r_e/r_c, \quad (177)$$

где r_e - эквивалентный радиус, равный радиусу шара с объемом, равным объему данной частицы; r_c - седиментационный радиус шара с той же плотностью и скоростью осаждения.

Для шарообразных частиц $x = 1,0$, а для включений корунда, имеющих неопределенную форму, $x = 6,0$.

Сопротивление жидкого металла всплытию частиц неопределенной формы можно выразить уравнением

$$F_m = - 0,698 \varphi r^2 (\rho_m - \rho_b). \quad (178)$$

Если учесть, что при раскислении кремнием образуются силикаги размером до 15 мкм, а скорость их всплытия 15,6 мм/мин, совершенно очевидно, что в спокойной ванне включения глинозема чрезвычайно медленно всплывают по сравнению с силикагами. По данным работы [26], в спокойной ванне включения глинозема всплывают в 4-8 раз медленнее силикаговых.

Таблица 40. Качественные показатели электротехнической стали, и разлитой на МНЛЗ

Вариант исследования	Количество плавок	K_c , шт	K_p , %	Выход годного, %	Отходы металла при разливке, %	
					брак	образцы
Без ЭМП	92	3,6	4,4	92,4	1,2	6,4
Проектный	198	2,18	14,7	93,9	0,4	5,7
Опытный	67	0,37	62,1	96,5	0,2	3,3

П р и м е ч а н и е . K_c - среднее количество прожиганий на плавку, без прожиганий.

Разработанный нами режим раскисления предусматривает первоначальное раскисление комплексным сплавом, что обеспечивает получение жидких продуктов раскисления в первой половине восстановительного периода. В конце восстановительного периода образуются твердые продукты раскисления на основе корунда, магнезиальных шпинелей и силикатного стекла. Эти окислы при разливке металла на МНЛЗ являются основным материалом, обеспечивающим зарастание каналов разливочных стаканов.

При использовании ЭМП в восстановительный период по спиральному режиму резко сокращается зарастание каналов стаканов промежуточных ковшей, уменьшаются отходы и брак металла (табл.40). Как видно из табл.40, при разливке на МНЛЗ металла, выплавленного с ЭМП по опытному режиму, уменьшилось количество прожиганий стаканов в среднем на плавку с 3,6 до 0,37, увеличился выход годного на 3,1 %, количество плавок, разлитых без прожигания стаканов, выросло с 4,4% до 62,1 %.

На рис.38 представлена характеристика металла по количеству прожиганий стаканов промежуточного ковша. Металл, выплавленный с ЭМП по опытному режиму, имел минимальное зарастание каналов стаканов; 1-3 прожигания стаканов на 100 т металла имели около 40 % плавок, остальной металл был разлит без прожиганий стаканов. Металл, выплавленный без ЭМП, имел весьма высокую скорость зарастания каналов стаканов. Количество прожиганий стаканов 4 и более имели почти 70 % плавок, а всего плавок с прожиганиями было 95 %.

Содержание Al_2O_3 в составе неметаллических включений при ЭМП жидкого металла в большегрузной дуговой печи по опытному варианту почти в 2 раза меньше, чем в металле, выплавленном без ЭМП (см. табл.31). В составе неметаллических включений преобладают вклю-

чения на основе SiO_2 . Общее количество включений меньше в металле, выплавленном с ЭМП.

Брак по видам, %			
шлак	пузырь	трещина	прочие
0,107	0,336	0,156	0,274
0,076	0,128	0,048	0,048
0,03	0,06	0,037	0,073

K_p - количество плавок

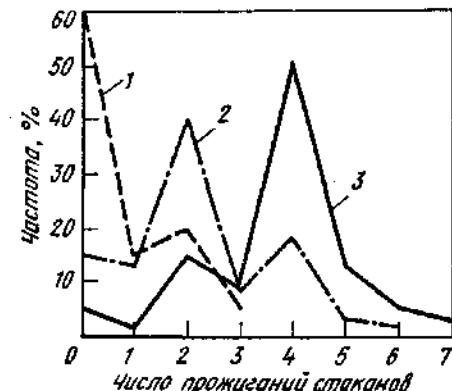


Рис.38. Частотное распределение плавок по числу прожиганий стаканов промежуточного ковша:

1,2 - плавки с ЭМП; 35-40 и 15-20 мин до легирования соответственно; 3 - плавки без ЭМП

чения на основе SiO_2 . Общее количество включений меньше в металле, выплавленном с ЭМП.

Приведенные данные подтверждают выводы работы [26] о том, что в спокойной стали удаление продуктов раскисления силикатного типа происходит более интенсивно, чем глиноземистого типа, а при перемешивании металла в турбулентном режиме более энергично удаляются из металла продукты раскисления на основе глинозема. Такие же результаты получили другие исследователи [53]. По данным работы [26], в процессе выпуска стали в ковш из 3-т дуговой печи при турбулентном перемешивании металла из него уходит 18-45 % высококремнистых продуктов раскисления и 70-95 % продуктов на основе глинозема. При продувке металла в ковше инертным газом происходит активное удаление из металла включений и состав их в металле изменяется. Содержание Al_2O_3 понижается более чем в 3 раза [54].

Мы уже рассматривали (раздел третий, гл. I) характер перемешивания металла в дуговой печи при ЭМП, определили скорость перемещения металла в зависимости от силы тока, направление передвижения и связанные с этим процессы зарождения, укрупнение и удаление из металла продуктов раскисления. При этом мы определили, что при ЭМП перемешивание металла происходит в турбулентном режиме. Потоки металла из нижних слоев выносят на поверхность продукты раскисления к границе раздела шлак - металл, где происходит адгезия их шлаком. Активно захватываемые шлаком будут продукты раскисления на основе глинозема, имеющие высокое межфазное напряжение на границе включения с металлом.

При наличии неравенства

$$\sigma_{\text{M-B}}(\text{Al}_2\text{O}_3) > \sigma_{\text{M-B}}(\text{SiO}_2) \quad (179)$$

более интенсивно будут поглощаться шлаком включения на основе глинозема, чем включения силикатные. Работа адгезии в результате "прилипания" частицы глинозема к поверхности шлака в данном случае больше, что увеличивает возможность перехода этих включений в шлак.

Движение металла у выпускного отверстия в результате электромагнитного перемешивания (при перемещении потока от рабочего окна) направлено в нижние слои металла к подине. В этом случае захват частиц глинозема потоком металла вниз будет происходить менее интенсивно, чем частиц силикатных включений, что можно объяснить, учитывая форму включений ($x = 6$ для глиноземистых включений и $x = 1+2$ для силикатных) и связанное с этим сопротивление металла перемещению частицы в нижние слои.

Следовательно, чем больше значение x (фактор формы частицы), тем больше вероятность оставаться включениям в поверхностных слоях металла и переходить в шлак.

На основе исследований, проведенных в последнее время, механизм удаления включений из металла представляется следующим образом.

Удаление из стали неметаллических включений состоит из двух стадий: 1) вынос включений на межфазную поверхность металла - шлак; 2) переход границы раздела фаз.

Крупные включения ($> 10 \text{ мкм}$) достаточно полно удаляются из металла под действием сил виталлизации и конвективного массопереноса. Перенос мелких включений на границу раздела металла - шлак осуществляется в основном движущейся жидкостью. С увеличением интенсивности перемешивания (до некоторого предела) возрастает частота столкновений, происходит укрупнение частиц. При этом скорость перемещения частиц определяется не гравитационными силами, а скоростью перемещения металла при ЭМП, и на этой стадии все включения, в том числе и на основе глинозема, практически с одинаковой скоростью до-

стигают границу раздела фаз. Переход через границу фаз (или вторая стадия) имеет свои особенности, и скорость этого процесса зависит от свойств включений. Плохо смачиваемые включения (Al_2O_3 , ZrO_2 и др.) границу фаз проходят беспрепятственно, так как они не имеют разделительной пленки металла. Включения (FeO , MnO , SiO_2), хорошо смачиваемые металлом, границу раздела фаз преодолевают в течение определенного времени. Включения такого типа накапливаются на межфазной границе и вероятность их уноса в глубь металла существенно больше, чем включений, которые плохо смачиваются металлом.

Следовательно, на втором этапе удаления включений (переход через границу раздела фаз $\text{M}-\text{B}$, $\text{M}-\text{M}$, $\text{M}-\text{S}$) и характеристики смачиваемости играют решающую роль. Они определяют термодинамические и кинетические закономерности перехода.

Таким образом, зарастание каналов стаканов промежуточных устройств зависит от состава неметаллических включений, присутствующих в металле при разливке его на МНЛЗ. В то же время состав включений зависит от технологических особенностей плавки (содержания кислорода в металле, способа раскисления, состава раскислителей, способа легирования, вторичного окисления и других). Если в жидком металле, в котором имеется растворенный кислород (0,01 - 0,02 %), присаживать компоненты, содержащие алюминий, то образуются тугоплавкие мелкодисперсные включения кристаллического типа, являющиеся основными составляющими продуктов осаждения в каналах стаканов промежуточных устройств. ЭМП жидкого металла обеспечивает благоприятные условия удаления из металла в шлак этих мелких кристаллических включений на основе глинозема.

Следовательно, использование разработанных приемов технологии выплавки (минимально возможное содержание кислорода в металле после окислительного периода, раскисление комплексными ферросплавами, ЭМП жидкого металла, легирование по принятой схеме и др.) обеспечивает регулирование в определенных пределах состава и содержания неметаллических включений в жидком металле. Такое регулирование (снижение) мелкодисперсных тугоплавких включений в жидком металле способствует стабилизации процесса непрерывной разливки, снижению отходов, повышению выхода годного металла.

Раздел четвертый. Повышение качества непрерывнолитого металла за счет анепечных способов рафинирования

Глава I. ВНЕПЕЧНАЯ ШЛАКОВАЯ ОБРАБОТКА

Обработка стали печным или синтетическими шлаками различного химического состава при выпуске из сталеразливочного агрегата или при переливе из ковша в ковш практикуется в черной металлургии продолжительное время.

Вами выполнены исследования с целью отработки технологии дополнительного (повторного) рафинирования лагированной стали печными известконосилicateльными шлаками системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} + \text{флюс}$. В качестве флюса приняли CaF_2 . Кроме этого, выполнено исследование по обработке нераскисленного металла, полученного в электродном конвертере, синтетическими шлаками состава $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$ совместно с жидкой лягатурой, приготовленными монопроцессом в дуговой сталеплавильной печи.

Как в первом, так и во втором вариантах опытный металл различали на МНЛЗ.

В связи с тем, что дальше будет рассмотрено улучшение качества металла за счет анепечной обработки его шлаками различного химического состава, представляет интерес краткое изложение сведений о строении жидких шлаков.

I. Краткие сведения о строении жидких шлаков

Составы шлаков, используемых в сталеплавильном производстве, очень многообразны и представляют собой расплавы окислов многих элементов ($\text{Ca}, \text{Si}, \text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{P}, \text{Cr}, \text{Ti}$ и др.).

В настоящее время существуют две теории строения жидких металлургических шлаков — молекулярная и ионная. Согласно первой, наиболее полно разработанной Г. Ленком, жидкие шлаки состоят из отдельных молекул окислов ($\text{CaO}, \text{SiO}_2, \text{MgO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ и др.) и соединений из этих окислов ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2, \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3, 4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$).

Отдельные молекулы окислов, называемые "свободными", а также их соединения располагаются в жидком шляже беспорядочно и находятся в постоянном хаотическом движении, при этом между ними существует подвижное химическое равновесие. Химически активными по отношению к жидкому металлу являются "свободные" окисли.

Дальнейшими исследованиями физико-химических свойств жидких металлургических шлаков установлено наличие в них электрически заряженных частиц, что послужило основой для развития ионной теории строения шлаков, которая в настоящее время имеет много сторонников.

Согласно ионной теории шлаков, химические соединения жидкого шлака имеют преимущественно ионную смесь в результате электролитической диссоциации молекул на ионы. Расплавленный шлак является раствором простых и сложных ионов, при этом большинство частиц находится в виде катионов ($\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ и др.) и простых и комплексных анионов ($\text{O}^{2-}, \text{Si}^{2-}, \text{F}^{-}, \text{SiO}_4^{4-}, \text{Al}_2\text{O}_7^{4-}, \text{AlO}_4^{-}$ и др.).

В работах В. А. Башкирова впервые изложены предположения о ионном строении шлаков, при этом автор допускал наличие в шлаковом расплаве и молекул и ионов, которые находятся в состоянии подвижного равновесия.

В дальнейшем получили значительное распространение представления о полной электрической диссоциации жидких шлаков на ионы и отсутствие в них электронейтральных молекул.

В этих работах металлургические шлаки рассмотрены как идеальные растворы ионов, в которых энергия взаимодействия различных ионов равна между собой.

Исходя из представления о полной электрической диссоциации молекул в жидких шлаках, М. И. Текин предложил схему упорядоченного расположения ионов в результате действия электростатических сил между ионами и ввел понятие совершенного ионного раствора, для которого характерно ближнее упорядочение в расположении ионов. Термодинамическая активность каждого вещества ($\text{CaO}, \text{MgO}, \text{FeO}$ и др.) в таком растворе равна произведению активностей ионов, на которые это вещество диссоциирует:

$$a_{\text{CaO}} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{O}^{2-}}, \quad (\text{IVB})$$

а активность каждого вида ионов в растворе равна

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = n_{\text{Ca}^{2+}} / \Sigma n_i, \quad (\text{IVI})$$

где $n_{\text{Ca}^{2+}}$ — доля ионов Ca^{2+} ; Σn_i — доля всех катионов в шлаке.

Ниже показаны расчеты взаимодействия жидких шлаков с металлом, закономерности, присущие совершенным ионным растворам, сохраняются только для высокоосновных шлаков. Шлаки, имеющие в значительных количествах кремниевую кислоту, существенно отличаются от совершенных ионных растворов. Эти явления объясняются различной величиной энергии взаимодействия между ионами элементов вследствие различия их электростатических свойств. В результате энергетической неравнодействия ионов появляется теплота ΔH , и избыточная энтропия смешения ΔS , что не учитывается теорией совершенных ионных растворов.

В. А. Кондуров, учитывая особенности строения жидких шлаков, разработал так называемую теорию регулярных ионных растворов, в которой шлаки рассматриваются как ионные растворы, состоящие только из атомных ионов и не содержащие комплексные ионы.

Таблица 4I. Связь ионного характера, % степени ионности некоторых металлов

Металл	Z_1	Сульфид	$Z_2 - Z_1$	Связь ионного характера, %	Оксид
Fe	1,8	FeS	0,7	13	FeO
Mn	1,5	MnS	1,0	20	MnO
Al	1,5	Al ₂ S ₃	1,0	20	Al ₂ O ₃
Wg	1,2	WgS	1,3	27	WgO
Ca	1,0	CaS	1,5	32	CaO
Na	0,9	Na ₂ S	1,6	35	Na ₂ O

Приимчание. Z_1 , Z_2 , Z_3 — электроотрицательность металла, условные единицы; $Z_2 = 2,5$; $Z_3 = 3,5$.

В соответствии с теорией регулярных ионных растворов в оксидном шлаке ближайшими соседями любого катиона являются ионы кислорода. Термосодергание регулярного ионного расплава состоит из термосодерганий чистых компонентов с учетом неаддитивности энергии ионов, для чего вводят так называемые энергии смещения, зависящие от различия в характере связей, образуемых катионами с анионом кислорода. В результате применения теории регулярных ионных расплавов достигнуто удовлетворительное совпадение расчетных и опытных данных по взаимодействию между жидким металлом и основными шлаками.

Следует отметить, что теория регулярных ионных растворов имеет недостатки. В ней не учтены реально протекающие процессы упорядочения ионов при различных величинах теплоты смещения.

Процесс упорядочения ионов О.А.Есин объясняет образованием сложных многоатомных ионов. Высокие значения поверхностного напряжения жидких оксидных шлаков (0,3—0,5 Н/м) подтверждают отсутствие в них незаряженных частиц, которые выталкивались бы в поверхностный слой и снижали величину поверхностного напряжения шлака в несколько раз.

Для сложных силикатных расплавов, в которых неприменимы формулы регулярных растворов, позднее был предложен вариант квазикимического приближения. Этот вариант учитывает небольшие различия в энергии взаимодействия между одновалентными атомами обусловленные особенностями структуры.

В.И.Яейский приводит примеры, свидетельствующие о наличии ионов в шлаковых расплавах. Именно ионы, а не электронейтральные молекулы, представляют собой простейшие структурные единицы, обра-

в сульфидах и окислах

$Z_2 - Z_1$	Связь ионного характера, %
1,7	37
2,0	46
2,0	46
2,3	55
2,5	62
2,6	65

серы и кислорода,

зующие шлак. Электропроводность жидких шлаков, возможность подвергать их электролизу подтверждают существование заряженных частиц — ионов в жидких шлаках. По тем же данным наличие в шлаковых расплавах комплексных анионов объясняется тем, что энергия связи внутри каждого из таких анионов существенно выше, чем между катионами и этими анионами, поэтому комплексные анионы дифундируют как единые частицы. Установлено, что вязкость шлака определяется размерами и структурой анионов. С укрупнением комплексных анионов, возрастанием их количества (повышение кислотности шлаков) увеличивается вязкость шлаков при постоянной температуре. Радиусы анионов, образующих кислые шлаки, достигают значительных размеров, а по некоторым расчетам в расплаве SiO_2 кремнекислородный комплекс содержит сотни атомов кремния и кислорода. Относительно небольшие катионы более подвижны и способствуют снижению вязкости шлаков.

Реальные металлургические шлаки в большинстве своем отличаются от рассмотренных схем идеального и совершенного ионных растворов, в которых предложены чисто ионные связи. Установлено, что только ионная связь образуется между атомами элементов, значительно различающихся величиной электроотрицательности.

Теорию частично диссоциированного ионного раствора предложил Н.М.Чуйко. Он принял, что окислы типа M_2O в жидком шлаке полностью распадаются на ионы M^{2+} и O^{2-} , а кремнезем и фосфорный ангирид находятся в нем в виде недиссоциированных соединений M_2SiO_4 , $\text{M}_2(\text{PO}_4)_2$, P_2O_5 .

И.И.Борнштейн [39] выполнил расчет доли ионной связи в сульфидах и окислах металлов, входящих в состав основных шлаков (табл. 4I).

Как видно из приведенных расчетов, доля ионной связи для FeS составляет 12-13 %, затем постепенно увеличивается для других сульфидов и для Ca₂S составляет 35-47 %. Значение ионной доли (степень ионности химической связи) для окислов соответствующих металлов значительно выше.

По данным О.А.Есина, шлаковый расплав состоит преимущественно из ионов и доля энергии ковалентных связей составляет лишь несколько процентов от общей энергии связей в шлаке.

Общепринятой в настоящее время является ионная теория строения шлака, согласно которой существование свободных и связанных окислов не отрицается.

2. Рафинирование в ковше расплавленного (электропечного) металла шлаками системы CaO - SiO₂ - Al₂O₃ - MgO + CaF₂

Как уже было отмечено (см. табл.20), расчетные коэффициенты распределения серы между металлом и шлаком после обработки металла расплавленным (безжелезистым) электропечным шлаком в процессе выпуска из печи значительно превосходят фактические ($\gamma_S^P : \gamma_S^B \approx 2 + e$). Анализ этих данных, а также изучение производственных плавов позволили сделать вывод, что рафинирующая способность такого электропеч-

Таблица 42. Изменение температуры металла при повторной и непрерывной разливке электротехнической стали

Способ обработки шлаком	Количество шлака, кг	Средняя температура жидкого металла, °C				Средний перепад температуры, °C
		T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	
Перелив в вакууме	18	1665	1652	1571	1514	13
Перелив через носок	24	1646	1631	1585	1530	16
Обычные плавки	25	1620	1598	-	1543	22

П р и м е ч а н и е. T₁ — температура в печи перед выпуском; до перелива; T₂ — температура в ковше после перелива; T₃ — температура в промежуточном ковше; ΔT_{1-2} — температура при выпуске; ΔT_{2-3} — температура при переливе; ΔT_{3-4} — температура при разливке.

шлака при совместном сливе шлака и металла из печи используется не полностью.

На заводе А проведены исследования и разработка технологии повторной шлаковой обработки металла в ковше печными шлаками системы CaO - SiO₂ - Al₂O₃ - MgO + флюс. Исследованы два варианта повторной обработки металла шлаками: перелив из ковша в ковш в вакууме (вакуум-шлаковая обработка); перелив из ковша в ковш без вакуума (перелив через носок ковша).

В процессе исследования обоих вариантов шлаковой обработки металла были изучены: температурный режим шлаковой обработки и непрерывной разливки; динамика шлакового режима; изменение химического состава металла; десульфурация, дегазация, состав и содержание неметаллических включений; макроструктура литього металла; влияние интенсивности перемешивания при переливе на качество литього металла.

При вакуум-шлаковой обработке сталь разливается из ковша с металлом и шлаком подается в открытой вакуум-камере, где установлен второй ковш. С помощью специального устройства (сифона) или через носок из первого ковша во второй переливает 60-70 % шлака от общего количества в первом ковше (3,5 - 4,0 % от массы металла). Вакуум-камеру закрывают, включают насос, получают в камере остаточное давление 2-4 Па, после чего металла из первого ковша переливает во второй

шлаковой обработке

	перепад температуры, °C	
	$\Delta T_{2-3} = T_2 - T_3$	$\Delta T_{3-4} = T_3 - T_4$
Перелив в вакууме	81	57
Перелив через носок	46	55
Обычные плавки	-	65

T₂ — температура в ковше

в течение 7-10 мин через воронку или промежуточную емкость, установленную на крыше вакуум-камеры.

Повторная обработка электропечным плавом при переливе через носок ковши без вакуума отличается простотой исполнения. Металл совместно со шлаком, слитый в ковш без стопора, переливает в другой ковш со стопором в течение 2-4 мин (жидкое переливание во второй ковш с первыми порциями металла).

Температурный режим плавки низкоуглеродистых электротехнических сталей, обработанных шлаком по различным вариантам, приведен в табл. 42. Максимальное снижение температуры металла наблюдается при вакуум-шлаковой обработке (81°C), при переливе через носок ковша потеря никеля почти в два раза (46°C).

Средние результаты, полученные при анализе плавок, проведенных по обоим вариантам, показывают, что в процессе шлаковой обработки и непрерывной разливки металла происходит увеличение содержания в шлаке SiO_2 и Al_2O_3 , за счет растворения фулеронии ковша, соответственно снижается основность шлака (табл. 43).

Средний химический состав стали после обработки не изменяется, за исключением содержания серы (табл. 44). Результаты десульфуризации металла при обоих вариантах шлаковой обработки представлены в табл. 45. Степень десульфуризации определяли в процентах как отношение разности между содержанием серы в металле на предыдущем и последующем этапах процесса к содержанию серы на предыдущем этапе.

Коэффициент распределения серы при шлаковой обработке возрастает до 76-86. Повторная обработка промышленных плавок электротехнической стали печными шлаками обеспечивает снижение содержания серы в металле до 0,002 - 0,004 % по сравнению с 0,005 - 0,006 % в металле обычных плавок (рис. 39). Скорость десульфуризации металла, рассчитанная по экспериментальным данным, при вакуум-шлаковой обработке находится в пределах 0,08 - 0,30 % в/мин.

Следует отметить, что для получения высоких показателей десульфуризющей способности шлаков, а следовательно высокого значения коэффициента распределения, необходимы также и благоприятные термодинамические условия процесса. В соответствии с ионной теорией строения шлаков I_3 можно определить по уравнению:

$$I_3 = I_0^5 \frac{(x_{\text{O}^{2-}})(s_{\text{O}^{2-}})}{(x_{\text{O}^{2-}})(s_{\text{O}^{2-}})} \quad (\text{B2})$$

Как видно из уравнения (B2), коэффициент распределения серы между шлаком и металлом зависит от химического состава металла и шлака. Чем выше содержание O^{2-} (высокоосновные шлаки) и чем ниже активность кислорода в металле, тем выше I_3 .

Таблица 43. Изменение среднего химического состава, %, шлака при шлаковой обработке и непрерывной разливке электротехнической стали

Номер отбора проб		CaO	SiO_2	Al ₂ O ₃	FeO	P_{O_5}	S	CaO/SiO_2
Вакуум-шлаковый перелив, количество плавок 16								
Перед выпуском из печи	54,21	18,63	16,15	6,08	0,55	0,18	0,18	2,89
В ковше до перелива	50,01	20,85	18,23	6,51	0,61	0,11	0,27	2,42
В ковше после перелива	44,51	25,00	17,48	7,63	0,69	0,09	0,31	1,78
После окончания разливки	48,05	27,60	18,01	8,70	0,45	0,10	0,31	1,56
Перелив через носок ковша, количество плавок 25								
Перед выпуском из печи	53,65	17,78	17,92	5,19	0,80	0,19	0,18	3,02
В ковше до перелива	51,35	20,60	17,14	7,30	0,61	0,11	0,24	2,49
В ковше после перелива	49,00	21,89	16,41	7,67	0,57	0,10	0,20	2,44

Таблица 44. Средний химический состав, %, электротехнической стали, обработанной шлаком

Способ обработки	Количество плавок	C	Mn	Si	P	S	Ni	Ca	Al
Вакуум-шлаковая	18	0,044	0,11	3,00	0,008	0,0031	0,06	0,13	0,017
Перелив через носок	8	0,050	0,14	3,02	0,008	0,0035	0,04	0,12	0,026
Обычная (для сравнения)	20	0,042	0,12	3,06	0,009	0,0054	0,07	0,12	0,028

Г р и м е ч а н и е. Содержание хрома в металле всех плавок 0,04 %.

Таблица 45. Среднее значение показателей десульфурации обработанной шлаком

Способ обработки	Колич- ство шлаков	Содержание серы в никеле, %			Содержание серы в	
		в печи перед выпуском	в ковше до пе- релива	в ковше после перелива	в печи перед выпуском	в ковше до пе- релива
Вакуум-шлак- овая	28	0,17	0,28	0,31	0,015	0,0051
Перелив че- рез носок	25	0,18	0,24	0,29	0,012	0,0060

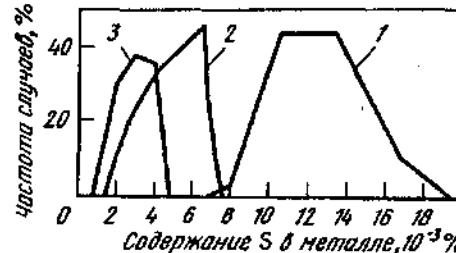


Рис.39. Частотные кривые распределения серы в металле:
1 - пробы из печи перед выпуском; 2,3 - пробы из ковша после выпуска и после вакуумно-шлаковой обработки

Зависимость физических характеристик шлака (температуры плавления, вязкости, поверхностного и межфазного напряжения) от химического состава шлака установлена рядом исследований. В то же время и

Таблица 46 Содержание кислорода в электротехнической стали,

Способ обработки	Колич- ство шлаков	Содержание кислорода, %·10 ⁻³					Изменение
		в печи перед выпус- ком	в ковше до ока- на	в ковше после выпус- ка	в середи- ни раз- ливки	при выpus- ке металла	
Вакуум- шлаковая	IV	8,3	4,39	3,82	2,49	3,91/47,0	
При переливе	I4	6,56	4,28	3,02	2,40	2,28/34,6	

Примечание. В числителе - абсолютное значение;

в знаменателе - относительное.

Металл	Степень десульфурации, %			
	в ковше после перелива	при вы- пуске	при пер- еливе	общая
	0,0021	66	60	66
	0,0028	50	53	76

физические, и химические характеристики шлаков оказывают решающее влияние на величину I_3 .

Влияние на степень распределения серы I_3 и других факторов, в том числе и химического состава металла, уже было рассмотрено (см. раздел второй, гл. III). Следует только отметить, что наряду с другими факторами в исследуемых условиях в металле содержится значительное количество расклиникателей. Они определяют низкое содержание кислорода и высокую активность серы в металле, а интенсивное перемешивание и высокая степень ампультирования шлака в металле создают условия, обеспечивающие не только большую площадь соударения металла со шлаком, но и непрерывный отвод продуктов процесса в шлаковой фазе, что смещает процесс в сторону более глубокой десульфурации металла.

обработанной шлаком

содержание кислорода, %·10 ⁻³	
при обработ- ке шлаком	при выдер- жке в ковше

0,57/13,0 1,33/36,4

1,26/29,0 0,62/20,5

в знаменателе - относительное.

Таблица 47. Изменение количества и состава неметаллических включений в процессе повторной шлаковой обработки и недрессажной разливки стали

Способ обра- ботки шлаком	Индекс изделия пробы	Среднее количество неметаллических включений, %			Изменение содержания неметал- лических включений, %		
		склонные к слиянию и выделению	аморфо- стекло- литовые	кристал- лические	слож- ные	алюми- ниевые	общее
Продукт чугун носок носа	5 7 9	0,00413 0,00187 0,00087	0,00276 0,00088 0,00094	0,00054 0,00114 0,00030	0,00475 0,00042 0,00039	0,00790 45,3 211,0	100,0 100,0 87,8
Плавка	4	0,00177	0,00039	0,00044	0,00011	0,00272	138,0 63,1
Вымучка- шлаковая	9 7 7 9 4	0,00455 0,00222 0,00186 0,00104 0,00109	0,00307 0,00086 0,00081 0,00037 0,00172	0,00111 0,00028 0,00028 0,00028 0,00142	0,00076 0,00028 0,00030 0,00026 0,00142	0,00954 48,8 22,9 28,0 46,9	100,0 100,0 100,0 100,0 100,0
Обработка шлаком	12 7 7 4	0,00355 0,00164 0,00094 0,00050	0,00055 0,00042 0,00094 0,00112	0,00015 0,00042 0,00042 0,00042	0,00650 0,00412 0,00412 0,00475	101,3 46,9 46,9 101,3	100,0 100,0 100,0 100,0
П р и м е ч а н и е. Продукт 7 - из ковша после выпуска из печи; проба 07 - после перерыва металла, обработанного шлаком; проба 9 - в середине разливки; А - в литьем металла.							

Отобранные в различные периоды плавки пробы на содержание в металле азота позволили установить отсутствие сколько-нибудь заметного влияния шлаковой обработки на содержание его в металле.

Содержание кислорода в металле (табл. 46), обработанном шлаком при выпуске из печи, снижается на 35-48 %, после повторной шлаковой обработки дополнительно удаляется 15 % кислорода от отношения к содержанию его в металле после выпуска.

Изменение количества и состава неметаллических включений при обработке металла в ковше шлаками показано в табл. 47. Неметаллические включения определяли металлографическим методом (подсчет на 150 полях, увеличение 525) на шлифах, вырезанных из темплата литьих слитков. Из табл. 47 видно, что неметаллические включения в металле плавок, предназначенных для повторной шлаковой обработки, выше, чем в обычных плавках, что связано с перегревом металла в печи.

Наибольшее снижение содержания неметаллических включений на 71-75 % наблюдается в металле плавов, которые прошли вакуум-шлаковую обработку. Хорошее и стабильное от плавки к плавке снижение включений наблюдается при совместном переливе шлака и металла через носов ковша. В среднем удаляется включений из металла 32-57 %. Абсолютное значение содержания включений в металле, обработанном повторно шлаком, составляет 0,00259 - 0,00345 % по сравнению с 0,0042 % в металле обычных плавов.

Как показали экспериментальные данные, при обработке металла в ковше шлаками восстановительного периода наблюдается два процесса рафинирования металла: переход кислорода из металла в шлак по закону распределения и ассоциация шлаком продуктов раскипления металла. В исследуемых условиях при экстракционном раскипении металла в дутовой печи равновесное содержание кислорода в металле и в шлаке не достигается. При выпуске металла из печи в ковш совместно со шлаком кислород металла переходит в шлак, но и после этого система не доходит до равновесия, и при повторном переливе в шлак из металла дополнительно переходит кислород. Интенсивному удалению гетерогенных продуктов раскипления из металла в шлак при перемешивании способствует высокое межфазное напряжение на границе металл - включение и металл - шлак, высокая адгезия включений и шлаку.

В наших условиях после ввода легирующих в металл концентрация кислорода в металле весьма низкая (< 0,01 %), концентрация раскипителя (3,0 % [Si]) высокая, продукты раскипления (SiO_2 , Al_2O_3 и др.) находятся в металле в твердом состоянии. Известно, что такие продукты раскипления имеют высокое межфазное напряжение на границе с металлом, что играет определяющую роль в рафинировании этого металла от продуктов раскипления при перемешивании его со шлаком. Действительно, чем больше межфазное напряжение $\sigma_{\text{m-f}}$ и $\sigma_{\text{m-w}}$, тем больше убыль свободной энергии процесса слияния включений с капельками

шлака. Кроме этого, известно, что близкие по химическому составу включения и шлак обладают высокой адгезией друг к другу, и в этом случае условия рафинирования вспомогательного благоприятны.

Металлографические исследования состава неметаллических включений позволили выделить четыре основные группы включений: простые силикаты почти чистого извращенного стекла; сложные силикаты; алюмосиликаты; включения кристаллического типа (тичинки, мелкий корунд, нитриды титана).

В металле плавок, подвергнутых повторной шлаковой обработке, наблюдались все четыре группы включений. Основную долю включений (более 50 %) составляют простые и сложные силикаты. Количество алюмосиликатов составляло 20–30 % от общей суммы включений. Количество включений кристаллического типа было незначительным. Независимо от варианта обработки размер неметаллических включений уменьшался на всех этапах процесса. Размер крупных включений составлял 18–25 мкм; такие включения наблюдались в пробах, отобранных сразу после перелива. В основном преобладали включения средних и мелких размеров. В пробах, отобранных из струи стали разливочного ковша в середине разливки, преобладали включения размером 2,5–6,0 мкм. Включения такого размера наблюдали и в литьем металле. Кроме того, отмечены отдельные крупные включения, очевидно, попавшие в металл при разрушении футеровки промежуточного ковша.

Кристаллические включения на всех этапах процесса имели размер, в основном, 0,6–1,5 мкм и в очень редких случаях 2–4 мкм.

Из данных, приведенных в табл. 47, следует, что в металле обычной плавки, а также в металле плавок, подвергнутых повторной шлаковой обработке, происходит снижение всех видов неметаллических включений. В процессе шлаковой обработки и последующей выдержки металла в ковше при разливке происходит очищение его от простых и сложных силикатов и алюмосиликатов.

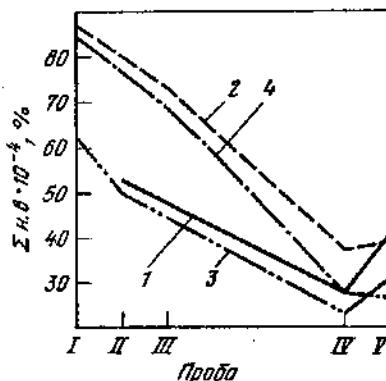


Рис. 40. Изменение суммарного содержания неметаллических включений в % во время пребывания металла в ковше при разливке:
I – проба из печи перед выпуском; II, III – пробы из ковша перед и после вакуумирования; IV, V – пробы из струи в середине разливки и из литього металла;
I – обычные плавки; 2,3 – вакуумирование в ковше и переливом; 4 – подвергнутые вакуумно-шлаковой обработке

Таблица 48. Влияние шлаковой обработки и температуры жидкой стали на макроструктуру литьих слитков

Способ обработки	Количество плавок	Средняя температура металла в промежуточном ковше, °C	Количество плавок, %	
			с отходчатой структурой	с глобуллярной структурой
Вакуумно-шлаковая	53	1509	36	64
Перелив через косок	9	1516	23	77
Обычные плавки	23	1539	100	0

Проведенные исследования различных вариантов внепечной обработки (вакуумирование в ковше, перелив и вакуум-шлаковая обработка) указывают на проприевательность способа вакуум-шлаковой обработки, при котором содержание неметаллических включений в литьем металле получается более низкое, чем при других из названных способов (рис. 40). Аналогичные результаты получены другими исследованиями [35].

Макроструктура литього металла, обработанного шлаком, практически не отличается от макроструктуры металла обычных плавок. Однако литьй металлы плавок с пониженной температурой металла после повторной шлаковой обработки имеет глобуллярную структуру (табл. 48).

Для определения влияния интенсивности перемешивания при повторной шлаковой обработке на качество металла на опытных плавках изменили продолжительность перелива от 6 до 1 мин, что соответствовало изменению скорости перелива \dot{V} от 17 до 100 т/мин. Высота падения струи металла во всех опытных плавках была одинаковой и составляла 5 м в начале перелива и 1 м в его конце. Шлаковый режим исследованных плавок был достаточно стабильным. Различие в среднем химическом составе шлаков сравнимых плавок было незначительным (табл. 49). При температуре внепечной обработки (1620–1650 °C) эти шлаки отличались хорошей жидкоподвижностью.

На интенсивность перемешивания влияет масса падающего металла и высота падения струи, которая изменяется по ходу перелива или выпуска. Поэтому интенсивность взаимодействия металла со шлаком можно характеризовать величинами кинетической энергии E_k или мощности струи P_{st} . В момент встречи ее с поверхностью шлака в нижнем ковше.

Таблица 49. Изменение среднего химического состава, %, шлака и показатели деогуттурирования в зависимости от скорости перелива при повторной шлаковой обработке

v_p , м/мин	Проде	S_{10}	S_{40}	M_{50}	$A_{10,5}$	η_{50}	G_{Fe}	s	CeO/SiO_2	$[Si]$, %	I_S
100 (6)	a	23,7	46,5	13,7	4,7	0,90	8,8	0,13	1,96	0,0200	6,5
	b	24,0	44,6	15,3	6,0	0,85	9,1	0,23	1,86	0,0052	44
	c	25,3	43,0	14,8	7,2	0,48	8,3	0,29	1,69	0,0025	166
50 (7)	a	23,2	47,5	13,5	4,7	0,90	9,2	0,12	2,05	0,0185	6,5
	b	24,1	44,9	15,1	5,3	0,56	8,8	0,23	1,86	0,0049	48
	c	25,0	42,5	15,2	6,7	0,49	8,6	0,28	1,70	0,0026	107
33 (4)	a	23,4	47,5	13,7	4,9	0,81	8,8	0,12	2,03	0,0195	6,1
	b	23,6	44,5	16,3	5,8	0,68	8,5	0,24	1,89	0,0052	46
	c	25,1	41,2	13,3	6,3	0,53	8,6	0,28	1,64	0,0029	97
25 (2)	a	24,1	48,5	12,6	3,6	1,05	9,3	0,13	2,01	0,0210	6,2
	b	26,0	45,6	13,9	4,2	0,25	9,1	0,22	1,75	-	-
	c	26,6	43,1	14,5	5,6	0,38	8,6	0,27	1,62	0,0030	91
20 (1)	a	24,4	43,7	16,5	5,8	0,58	7,8	0,12	1,79	0,0200	6
	b	24,5	43,6	16,2	7,7	0,61	7,2	0,24	1,78	0,0050	48
	c	25,5	39,6	12,8	7,3	0,67	7,0	0,28	1,50	0,0028	100

П р и м е ч а н и е . a - из печи печей выпуклом; б - из ковши после выпукла; в - из ковша после повторного перелива через разливной; г - скорость перелива (в скобках - число плавок); $N_{стру}$ - мощность струи.

Таблица 50. Содержание неметаллических (НВ), шлаковых (ШВ) включений и азота ([N]) в металле опытных плавок, $10^{-3} \%$ (пробы из струи в середине разлива в зависимости от интенсивности перемешивания при повторном переливе

v_p , м/мин	$N_{стру}$, кВт	ПС	СС	АС	НВ	ШВ	[N]
100 (3)	49,0	1,32	2,62	0,38	4,37	3,72	8,8
50 (7)	24,5	2,84	3,10	0,43	6,55	1,08	9,1
33 (6)	16,3	5,03	2,66	0,93	8,83	Нет	8,0
25 (4)	12,2	-	-	-	-	-	9,2
20 (3)	9,8	7,57	1,91	1,76	II,38	Нет	9,6
17 (3)	8,2	6,90	2,75	1,23	10,97	"	9,4

П р и м е ч а н и е . ПС и СС - простые и сложные силикаты; АС - алюмосиликаты; v_p - скорость перелива (в скобках - число плавок); $N_{стру}$ - мощность струи.

При равномерном сливе эти величины связаны с высотой падения в соотношениями:

$$\Delta H = mgH, \quad (I83)$$

$$\Delta t = (mg/r) \Delta H, \quad (I84)$$

где m - масса металла; r - продолжительность перелива металла; g - ускорение свободного падения.

При указанных условиях падения суммарная кинетическая энергия, переданная шлаку и металлу в нижнем конце при переливе 100-т плавки, составляет (по расчету) 2,94 МДж. Мощность струи в зависимости от высоты падения и скорости перелива меняется в широких пределах, поэтому опытные плавки сравнивали по средней мощности, величина которой в данном случае пропорциональна только расходу металла при переливе v_p (табл. 50).



Рис. 41. Зависимость тепловых потерь от продолжительности перелива металла при повторной шлаковой обработке (цифры у точек - число плавок)

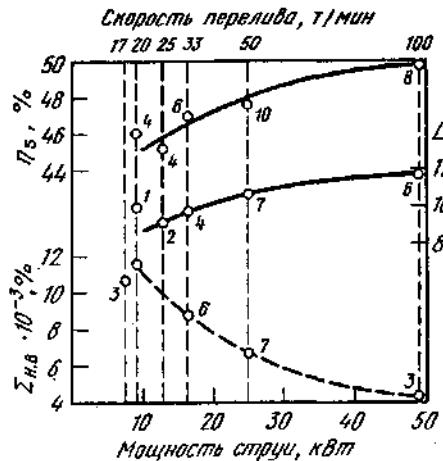


Рис.42. Влияние интенсивности повторной шлаковой обработки на чистоту стали по сере (степень десульфурации L_s) и коэффициент распределения серы L_s и неметаллическим включениям $\Sigma_{H,S}$ (цифры у точек - число плавок)

Опытный металл выплавляли по приватой в цехе технологии. Температуру замерили вольфрам-рениевыми термопарами погружения после выпуска металла в перед разливкой. Как видно из рис.41, потеря температуры металла возрастает с увеличением продолжительности перелива. Падение температуры от выпуска плавки до разливы составляет 50 °C при скорости перелива 20 т/мин.

Увеличение интенсивности перелива способствует переходу серы из металла в шлак (см. табл.49). Показатель распределения серы между металлом и шлаком L_s повышается в среднем до 116 при скорости перелива $v_n = 100$ т/мин. Согласно нашим измерениям, равновесный коэффициент распределения серы L_s^* для кремнистой стали и шлаков такого типа составляет 140-180. Следовательно, интенсивная повторная обработка шлаком, приближая систему металла - шлак к равновесию, резко увеличивает степень использования рефтинировочных шлаков.

На рис.42 показано изменение степени очищения стали от серы, содержания неметаллических включений и азота в зависимости от интенсивности повторной обработки. При увеличении интенсивности перелива

$\Sigma_{H,S}$ снижается главным образом количество простых силикатов и алюмосиликатов, однако перелив очень мощной струей увеличивает загрязненность стали частицами эмульгированного шлака. Конечное содержание азота в стали, перлитой со скоростью 33-100 т/мин, в общем получается более низким, чем после повторной обработки со скоростью 17-25 т/мин. С учетом увеличения загрязненности стали частицами эмульгированного шлака, скорость перелива стали при повторной шлаковой обработке 100-т плавки должна составлять 30-50 т/мин.

Проведенные эксперименты указывают на то, какую большую роль играет степень эмульгирования шлака в металле. Для эффективного рафиниро-

вования металла необходимо создать большую поверхность контакта металла и шлака, что обеспечивается путем эмульгирования в металле мелких капель шлака. В наших опытах изменяли интенсивность перемешивания путем изменения скорости перелива, что обеспечивало изменение энергии удара струй металла о днище ковши, поверхность металла и шлака в нем, а также изменение работы эмульгирования шлака.

Работа, затрачиваемая для эмульгирования шлака в металле, может быть определена по уравнению

$$W_{\text{эм}} = W_1 - W_2 = \sigma_A - \sigma_B - \sigma_{A-B}, \quad (185)$$

где W_1 и W_2 - работа адгезии и когезии соответственно.

Однако, как показали опыты, чрезмерное дробление шлака может привести к запутыванию частиц шлака в металле. Здесь, кроме механического запутывания весьма мелких частиц шлака, могут проходить процесс перерождения этих частиц в результате ассимиляции продуктов расщепления. При этом изменяются их состав и свойства. По своим характеристикам указанные частицы шлака с ассимилированными включениями по своим свойствам ближе к неметаллическим включениям и могут весьма медленно уходить из металла. Следовательно, чем меньше размеры капелек шлака, тем вероятнее их запутывание в металле в результате изменения свойств в процессе ассимиляции включений.

В ряде работ [56,57] приведены данные, которые подтверждают необходимость получения капель не очень мелкого размера. По мнению автора работы [57] наличие даже небольшого числа крупных частиц диаметром до 10^{-3} см при активном перемешивании шлака и металла оказывает благоприятное влияние на процесс удаления включений из металла. Значительное влияние при этом оказывает вероятность встречи частиц. При соотношении $r_1/r_2 = 10$ вероятность встречи возрастает в три раза, а при отношении $r_1/r_2 = 100$ - в двадцать шесть раз. В то же время большое влияние на вероятность встречи частиц оказывает процесс перемешивания. Так, в спокойной ванне с учетом толщины разделительного слоя вероятность встречи B_c определяется по уравнению

$$B_c = 4\pi D_{1,2} r [2 + K'(\sigma_{A-B}/\sigma_A)^{1/2}] c_1 c_2, \quad (186)$$

где $D_{1,2}$ - коэффициент диффузии частиц 1-го и 2-го порядка; c_1, c_2 - соответственно их концентрации; r - радиус частицы.

По тем же данным, отношение вероятности встречи при активном перемешивании частиц B_n к вероятности встречи частиц в спокойной среде B_c можно определить по уравнению

$$\frac{B_n}{B_c} = \frac{\pi D_{1,2} (dw/dx)}{2kt}, \quad (187)$$

где dw/dx - градиент скорости.

При определенных условиях (диаметр частиц 10^{-3} см) отношение $\frac{v}{v_c}$ может быть равно значению 10^3 , т.е. взаимное перемешивание металла и шлака играет большую роль в удалении включений из металла.

Таким образом, на эффективность обработки печными шлаками в ковше раскисленного и легированного в печи металла значительное влияние оказывают: величина работы, затрачиваемой на эмульгирование шлака в металле; мощность струй, определяющей эффективность перемешивания, и размер частичек эмульгированного шлака.

3. Рафинирование в ковше нераскисленного (конвертерного) металла шлаками системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$ с одновременным раскислением и легированием жидкими лигатурами

Выполненные ранее исследования [36], а также практика работы ряда заводов подтвердили целесообразность обработки мартеновской стали в ковше синтетическими известково-глиноземистыми шлаками.

В работах [36-38] показана возможность использования в шихте синтетических шлаков менее дорогих и дефицитных материалов: бокситов, нефелина, доменного шлака и других.

Получены положительные результаты обработки в ковше мартеновского металла синтетическими известково-силикатными шлаками [38]. Мартеновская сталь, обработанная синтетическим известково-силикатным шлаком, имеет более высокое содержание неметаллических включений, чем такая же сталь, обработанная известково-глиноземистыми шлаками, однако качество ее значительно выше обычной мартеновской и соответствует качеству электропечной стали.

Применение жидких лигатур для раскисления и легирования металла, полученного в конвертере, было опробовано на металлургическом заводе № 3 [38]. В результате применения жидких лигатур улучшилось качество металла, снизились отходы и сократился брак [38].

Под руководством автора на опытно-промышленных агрегатах (10-т конвертер и 3-т дуговая сталеплавильная печь) выполнены исследования по разработке технологии выплавки легированной конвертерной стали (с пониженным содержанием серы и неметаллических включений) совмещенным процессом конвертер - дуговая электропечь.

Расплавляя в вагранке чугунный чугун, получали жидкий чугун для конвертера. Химический состав чугуна перед началом продувки следующий: $3,85 - 4,15\% \text{C}$; $0,58 - 1,14\% \text{Mn}$; $0,20 - 1,10\% \text{Si}$; $0,020 - 0,078\% \text{S}$; $0,10 - 0,12\% \text{P}$.

Продувку в конвертере проводили по обычной технологии до получения углеродистого расплава заданного химического состава и температуры.

В зависимости от химического состава выплавляемой марки стали углеродистый расплав перед выпуском из конвертера имел следующий химический состав: $0,03 - 0,18\% \text{C}$; $0,05 - 0,30\% \text{Mn}$; $0,01 - 0,075\% \text{Si}$; $0,012 - 0,054\% \text{S}$; $0,008 - 0,025\% \text{P}$.

Приведем техническую характеристику дуговой сталеплавильной печи для выплавки лигатуры и синтетического шлака:

Номинальная масса сажки, т	3,0
Диаметр ванны по порогу, мм	1720
Глубина ванны до порога, мм	400
Полный объем печи до пят, свода m^3	3,4
Мощность трансформатора, кВ·А	1800

Футеровка подины и стен печи магнезитовая, свода - хромомагнезитовая.

В качестве составляющих лигатуры использовали передельный чугун, отходы легированных сталей, ферросилиции в зависимости от марки выплавляемой стали. Масса лигатуры составляла $10-18\%$ от общей массы плавки (900-1000 кг для сталей 17T2C и 28T20EB, 1700-1900 кг - для стали 65ХГС).

Завалку в дуговую электропечь всех составляющих лигатуры, кроме ферросилиев, проводили в один прием. После расплавления составляющих лигатуры присаживали ферросилиевы, частично снимали шлак (до 70% от общего количества) и выводили новый шлак, присаживали в печь 300 кг извести, 80 кг шамотного боя, 120 кг боксита и 30-50 кг плавикового шата. После расплавления получали шлак следующего состава: $40,8 - 56,4\% \text{CaO}$; $11,0 - 19,0\% \text{SiO}_2$; $8,5 - 18,0\% \text{MgO}$; $18,1 - 29,0\% \text{Al}_2\text{O}_3$; $0,71 - 2,15\% \text{FeO}$.

Химический состав лигатуры для стали разных марок приведен в табл. 51.

Недостаточное количество кремния вводили в ковш присадками 45%-ного ферросилия перед выпуском в него лигатуры и шлака. Жидкую лигатуру совместно со шлаком выпускали в сталеплавильный ковш,

Таблица 51. Химический состав, %, лигатуры, полученной в дуговой печи ДСП-3А

Сталь	C	Mn	Si	Другие
17T2C	1,15 - 1,40	11,0 - 14,0	0,3 - 0,6	-
28T20EB	2,4 - 3,2	15,0 - 16,0	1,5 - 2,5	0,8 - 1,0 V
65ХГС	3,4 - 3,7	6,5 - 6,7	1,5 - 2,5	4,5 - 5,0 Cr

Таблица 52. Химический состав металла, сплавов и степень десульфуризации металла

Номер таблицы	Номер предела	Химический состав металла, %				Химический состав сплавов никелевого плавка, %				$\Delta\sigma, \%$	$\sigma_0, \text{кг/м}^2$
		C	Ni	S	Se	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO			
42324	I	0,04	0,14	0,02	0,019	-	-	-	-	47,0	0,026
	2	0,81	8,60	2,80	0,007	-	-	-	-	-	-
	3	0,14	1,47	0,39	0,010	-	-	-	-	-	0,0061
42331	I	0,03	0,16	0,03	0,014	-	45,5	12,0	14,0	17,0	-
	2	2,50	13,80	-	-	-	-	-	-	23,0	0,023
	3	0,30	1,85	0,62	0,008	-	-	-	-	-	-
53384	I	0,04	0,03	0,02	0,023	-	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	-	56,4	13,5	11,5	15,5	39,0	-
	3	0,19	1,40	0,52	0,014	-	-	-	-	-	-
53376	I	0,07	0,14	0,02	0,054	-	53,06	14,1	13,2	12,5	-
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	43,0	-
	3	0,22	1,40	0,56	0,031	-	-	-	-	-	-
52284	I	0,03	0,07	0,04	0,023	-	44,8	10,6	10,3	8,5	-
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	0,74	5,20	0,28	0,012	-	-	-	-	48,0	-
52285	I	0,04	0,19	0,03	0,042	-	48,0	II,5	9,3	20,9	-
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	42,5	-
	3	0,70	0,90	0,34	0,020	-	-	-	-	-	-

№24

Продолжение таблицы 52

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II	III
52120	I	0,06	0,13	0,02	0,028	-	55,2	15,2	II,0	18,7	-
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	57,0	-
	3	0,33	0,99	0,26	0,012	-	-	-	-	-	0,0026
52146	I	0,03	0,01	0,03	0,024	-	46,0	9,50	II,0	10,1	-
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	54,0	-
	3	0,77	I,II	0,69	0,011	-	-	-	-	-	0,0065
52150	I	0,04	0,05	0,02	0,053	-	49,3	8,60	II,0	II,4	-
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	63,0	-
	3	0,71	0,96	0,66	0,014	-	-	-	-	-	0,0044
52159	I	0,13	0,13	0,03	0,012	-	43,4	16,6	II,0	18,0	-
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,040
	3	0,77	I,15	0,76	0,006	-	-	-	-	-	0,0081
22163	I	0,03	0,04	0,02	0,017	-	48,6	8,75	-	16,0	-
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	71,0	-
	3	0,71	I,04	0,81	0,005	-	-	-	-	-	-
52375	I	0,16	0,20	0,01	0,024	-	49,1	14,0	II,1	17,2	-
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	0,68	0,72	0,20	0,011	-	-	-	-	54,0	-

Приложение. Продолжение таблицы 52
 Продела 1 - химический состав полупродукта; продела 2 - остаток никелевой лите-
 туры; продела 3 - химический состав готовой стали.

который подавался затем в конвертер. Подготовленный в конвертере жидкий расплав выпускали в этот ковш на жидкий шлак и лягатуру.

Пробы металла и шлака отбирали для исследования химического состава, определения газонасыщенности металла, содержания неметаллических включений.

Основные данные, полученные в результате проведенных экспериментов, приведены в табл. 52. Как видно из табл. 52, степень десульфурации металла колеблется в значительных пределах (39,0 - 71,0 %), что можно объяснить большим разбросом химического состава синтетического шлака, а также различным количеством конвертерного шлака, попадавшего в ковш при сливе металла. Заметно увеличение степени десульфурации металла на плавках с повышенным содержанием углерода в готовой стали (плавки 52I20, 52I46, 52I50, 52I63, 52375).

При обработке синтетическим шлаком системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ мартеновских плавок стали массой 100 т по данным работы [36] установлена зависимость десульфурации металла от содержания углерода в металле:

$$[\% \text{ C}] = -0,0056[\% \text{ S}] + 0,0188, \quad n = 0,34. \quad (I88)$$

Известно, что углерод, так же как кремний и алюминий, понижает активность серы в металле, понижает активность кислорода и соответственно способствует увеличению L_3 .

В результате математической обработки экспериментальных данных установлена зависимость степени десульфурации от основности шлака

$$y = \frac{[(\text{CaO}) + (\text{MgO})]}{(\text{SiO}_2)},$$

$$y = 6,453x - 5,356, \quad R_{xy} = 0,89. \quad (I89)$$

Установлена зависимость степени десульфурации от основности шлака $B_1 = \text{CaO}/\text{SiO}_2$, без учета MgO :

$$y = 11,339x - 6,578, \quad R_{xy} = 0,86. \quad (I90)$$

Обе эти зависимости представлены на рис. 43. Как видно из приведенных уравнений и соответствующих им коэффициентов корреляции, характер зависимостей почти одинаковый и для экспресс-анализа можно ограничиться определениями содержания CaO и SiO_2 и уже по ним судить о десульфурирующей способности такого шлака. Получена также достаточно четкая зависимость содержания серы в металле после обработки его синтетическим шлаком от начального содержания в нем серы. Зависимость представлена на рис. 44 и описывается уравнением

$$y = 0,460x + 0,003, \quad R_{xy} = 0,83. \quad (I91)$$

В дуговой печи с магнезиальной футеровкой содержание MgO в шлаке получается в результате перехода его из футеровки печи. При формировании синтетического шлака системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ в агрегате с другой футеровкой в состав шлака присаживают материал, содержащий MgO [61].

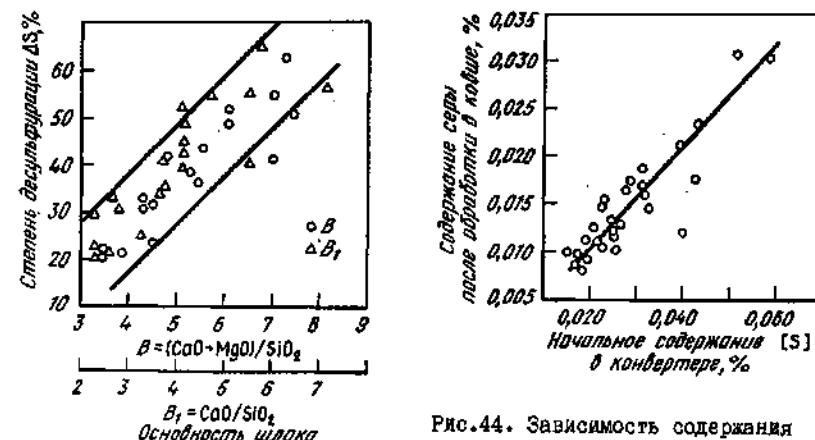


Рис.43. Зависимость степени десульфурации металла от основности шлака

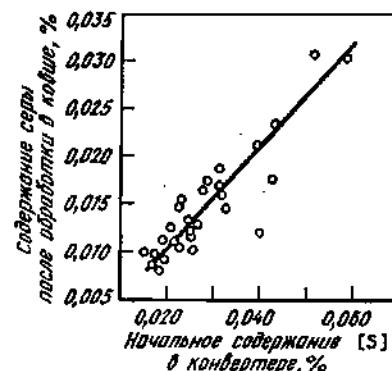


Рис.44. Зависимость содержания серы в металле после обработки синтетическим шлаком от исходного содержания ее в жидким металле до обработки

Проведенные эксперименты позволили определить время выдержки шлака в печи, а также необходимую температуру его для получения максимального содержания MgO в готовом шлаке (табл. 53).

Как видно из табл. 53, увеличение выдержки шлака в дуговой печи приводит к значительному возрастанию MgO в шлаках, поэтому для промышленного производства следует ограничить время расплавления и выдержки в печи синтетического шлака до 30 мин, что обеспечит необходимое содержание MgO в шлаках (до 10 %).

Следует отметить, что при температуре 1600 °C шлаки с повышенным содержанием MgO (до 16 %) достаточно активны и обеспечивают необходимую десульфурацию металла (см. табл. 52).

Таблица 53. Содержание MgO в шлаках, полученных в дуговой печи ДСП-ЗА с магнезиальной футеровкой

Группа	Количество плавок	Температура шлака, °C	Выдержка в печи, мин	Содержание MgO в шлаке, %
A	10	1605 - 1650	20 - 30	6,3 - 10,8
Б	4	1610 - 1645	40 - 45	11,6 - 15,5
В	6	1615 - 1665	55 - 65	14,6 - 19,4

Кроме десульфурирующего свойства синтетического шлака не менее важной характеристикой является его рафинирующая способность, которая зависит также от степени насыщения шлака окислами железа. Расчеты показывают, что для достижения в шлаке содержания FeO менее 1,0 %, гарантирующего высокую степень рафинирования, необходимо иметь в нем не более 12-13 % FeO. Опробовали способ дополнительного снижения содержания FeO в шлаке. При выпуске шлака из дуговой печи присаживали алюминий в количестве до 2 % от массы шлака на струю. При этом получили низкое содержание FeO в шлаке после выпуска (менее 1,0 %).

Зависимость содержания кислорода в полученном металле от окисленности исходного конвертерного металла (углеродистого расплава) после его продувки описывается уравнением регрессии вида

$$y = 2,940x + 0,015, \quad R_{xy} = 0,43. \quad (I92)$$

Невысокое значение коэффициента корреляции свидетельствует о влиянии других факторов, влияющих на процесс (степень перемешивания, количество конвертерного шлака, случайно попадающего в ковш). Тем не менее, анализ полученных данных свидетельствует о том, что при обработке синтетическим шлаком насыщенного кислородом углеродистого расплава ($[O] = 0,027 + 0,052\%$) происходит значительное снижение содержания кислорода в металле. Так, в готовом металле содержание кислорода колеблется в пределах 0,0020 - 0,0065 % (см. табл.52) и зависит от окисленности углеродистого расплава. По данным работы [64], которые достаточно согласуются с данными ряда других авторов, содержание кислорода, полученное в качественной стали, составляет 0,0051 - 0,0078 %.

В напрерывнолитых заготовках диаметром 430 мм в стали марки 65ХГС количество неметаллических включений после обработки опытным шлаком составляло 0,021 - 0,029 %, в обычной стали 0,042 - 0,05 % (определенными металлографическим способом).

Известно, что скорости десульфурации и раскисления металла зависят от скорости массопереноса атомов (или ионов) серы и кислорода от поверхности контакта металла - шлак в объеме шлака. Подробно этот вопрос рассмотрен нами ранее (см. раздел второй, гл.У).

При перемешивании в ковше углеродистого расплава с жидким литьем, содержащими раскислители и легирующие компоненты, и жидким синтетическим шлаком в локальных объемах идут процессы раскисления, легирования, десульфурации, ассимиляции шлаком продуктов раскисления, а также переход кислорода по закону распределения из металла в шлак. В соответствии с ранее рассмотренными схемами образуются продукты раскисления и гомогенного, и гетерогенного состава в зависимости от концентрации кислорода, а также состава раскислителя в данном локальном объеме. При этом понижается концентрация кисло-

Таблица 54. Угар ферросплавов при производстве стали совмещенным процессом

Марка стали	Угар ферромарганца		Угар ферросилиция	
	кг/т	%	кг/т	%
I7T20	2,0	9,8	8,0	18,0
28Г2ФБ	1,5	7,1	3,4	15,0
65ХГС	1,04	8,0	7,5	15,0

рова, снижается его активность, что приводит к увеличению активности серы в данном объеме.

Турбулентный массоперенос в процессе перемешивания всех компонентов в значительной степени сокращает пути перемещения реагентов и увеличивает их скорости, обеспечивает отвод продуктов реакции.

В соответствии с термодинамическими закономерностями изложенный процесс раскисления, легирования, десульфурации металла и восстановления продуктов раскисления шлаком идет не одновременно. В микробольце, где протекают эти процессы, имеется определенная "очередь": снижается активность кислорода и повышается вместе с ней активность серы. При достижении определенной "критической" величины активности этих компонентов идет процесс перехода серы из металла в шлак и т.д. Если учесть значительные скорости процессов в микробольцах, их связь между собой и если рассматривать всю массу реагентов, то можно условно говорить и об одновременности этих процессов.

Нами исследованы степень угаре раскислителей и легирующих при производстве стали различных марок совмещенным процессом (табл.54). Как видно из табл.54, угар ферромарганца при производстве стали совмещенным процессом снизился в три раза по сравнению с выплавкой



Рис.45. Серный отпечаток напрерывнолитой заготовки диаметром 440 мм из стали 28Г2ФБ

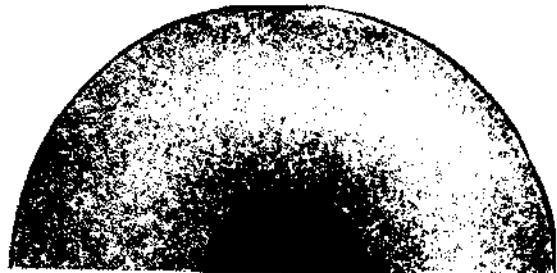


Рис. 46. Макроструктура непрерывнолитой полой заготовки с наружным диаметром 440 и внутренним 130 мм из стали I7G2C

стали при использовании твердых расклинилителей [62]. Угар ферросилиция также немыслим – не превышает 18 %. Низкий угар ферросплавов можно объяснить тем, что в дуговую электропечь ферросплавы присаживали в расплавленный металл перед выпуском лигатуры в ковш, а при смешении с углеродистым расплавом в ковш попадало незначительное количество окисленного шлака из конвертера и перемешивание металла с лигатурой происходило под шлаком, имеющим низкое содержание зеокси железа.

Металл опытных плавок разливали на МНЛЗ в заготовки: круг диаметром 440 мм и полутору заготовку с наружным диаметром 440 мм и внутренним 130 мм. Металл всех плавок был разлит с использованием устройства для защиты от вторичного окисления и подвода струи под менник металла в кристаллизаторе с использованием шлаковых смесей различного состава в зависимости от марки разливаемой стали.

Поверхность заготовок опытного металла было хорошего качества, без трещин, ужимки и шлаковых включений. На рис. 45, 46 приведены серные отпечатки и макроструктура литьих заготовок стали различных марок, выплавленной по опытной технологии. На всех профилях и независимо от марок стали осевая ликвация не превышала балла 2, трещин и точечная ликвация отсутствовали.

На стали марки I7G2C, выплавленной в конвертере обычным способом и разлитой из непрерывнолитые заготовки сечением 240 × 1710 мм на металлургическом заводе А [63], отмечена пораженность трещинами до 27 % поверхности заготовки.

Как показывают расчеты, при удалении указанных дефектов теряется с охалиной до 1,0 % металла.

4. Технологические особенности и организация производства качественной стали в конвертерном цехе с МНЛЗ

Автором выполнены расчеты для использования новой технологии в условиях промышленного производства.

Для получения сравнимых результатов расчеты выполнены для условий конвертерного цеха производительностью 9 млн. т непрерывнолитых заготовок стали в год. Основное оборудование: три кислородных конвертера емкостью 300 т каждый и семь машин непрерывного литья заготовок криволинейного типа.

Избыток чугуна подается к конвертерам из миксерного отделения, где установлены три миксера емкостью 2500 т каждый. Металлом из линейнодорожных платформами в специальных металлических емкостях (секах) подается к конвертерам со скрапоразделочного цеха без перевозки.

Сталеразливочные ковши, крановое и другое оборудование рассчитаны для металла плавки массой 350 т.

Для получения жидких лигатур и синтетического шлака в составе цеха предусмотрены (принимаем для нашей схемы) электросталеплавильный участок с двумя дуговыми сталеплавильными печами ДСП-40, оборудованными трансформаторами мощностью 25 МВ·А каждый.

Участок дуговых печей расположен параллельно пролету подготовки сталеразливочных ковшей аналогично проекту, выполненному Гипромезом, для конвертерного цеха № 1 завода А (могут быть и другие варианты).

В составе участка предусмотрено: крановое оборудование для погрузки в корзины и завалки в печь металлическими, приема в основные (конвертерного отделения) ковши жидкой лигатуры с синтетическим шлаком и для выполнения других работ; площадки для хранения легированных отходов; приспособления, механизмы для хранения, дозирования, загрузки в печь ферросплавов, шлакообразующих, заправочных материалов и другое оборудование.

Организация производства в условиях конвертерного цеха по предложененной схеме

Продолжительность плавки в конвертере 36 мин, разливка на МНЛЗ одной плавки 72 мин (проектные данные для конвертерного цеха завода А).

Одни конвертер выдает плавки на две МНЛЗ, где металлы разливают по схеме "плавка на плавку". Постоянно в работе, как и обычно, два конвертера и четыре МНЛЗ. Один конвертер находится в ремонте или в резерве. Из трех работавших МНЛЗ – одна в резерве, вторая на профилактическом осмотре (замена кристаллизаторов, проверка технологической оси, вторичного охлаждения и др.), третья на ремонте.

На одном из работающих конвертеров каждую вторую плавку выдают в виде углеродистого расплава для получения легированной стали. Легированную сталь разливают на одной МНЛЗ по схеме "плавка на плавку".

Лигатуру и синтетический шлак получают в двух дуговых печах, работающих по графику конвертера. Следовательно, на каждой дуговой печи подготавливают лигатуру и шлак для каждой четвертой плавки конвертера. Продолжительность подготовки лигатуры и синтетического шлака в дуговой печи составляет 144 мин.

Например, конвертер № I готовит плавку углеродистого расплава для получения легированной стали, которая подается для реализации на МНЛЗ № I, а вторую плавку - обычную углеродистую - для реализации на МНЛЗ № 2 и т.д. Стальеразливочный ковш с лигатурой и синтетическим шлаком, выданными из печи ДСП-2 в 2 ч 05 мин, передает к конвертеру. Продолжительность транспортировки 5 мин. Подготовленный в конвертере углеродистый расплав сливают в ковш с лигатурой и шлаком, транспортируют на МНЛЗ № I в течение 15 мин и разливают 72 мин. Следующую плавку из углеродистой стали выпускают из конвертера № I через 36 мин и отправляют на МНЛЗ № 2. Продолжительность выпуска, транспортировки и реализации аналогичны первой плавке. Печь ДСП-1 выдает лигатуру и шлак в сталеразливочный ковш для получения третьей плавки легированной стали из конвертера № I, и ковш с этой сталью подается на МНЛЗ № I к моменту окончания разливки первой легированной плавки. Четвертая плавка углеродистой стали из конвертера № I подается на МНЛЗ № 2 к окончанию реализации второй плавки из конвертера № I. Печь ДСП-2 через 144 мин выдает лигатуру и шлак для пятой плавки легированной стали из конвертера № I и т.д.

Таким образом, через каждые 72 мин на разливку подается плавка легированной стали и, следовательно, в течение суток по предложенной схеме можно получить 20 плавок легированной стали по рассмотренной технологической схеме, а в течение года - более 2,2 млн. т такой стали (масса годного металла плавки 340 т, время работы дуговой печи 330 сут).

В практических условиях с учетом отклонений от графика по различным организационным и технологическим причинам в конвертерном цехе, оборудованном электросталеплавильным участком в составе двух дуговых печей ДСП-40 с травоформаторами мощностью 25 кВ·А каждый, можно получать в течение года 2,0 млн. т легированной стали по качеству не逊ие вышеизмененной в дуговых печах с двумя шлаками.

Производство лигатуры и синтетического шлака в печи ДСП-40

При производстве легированной стали в конвертерах и разливки на МНЛЗ количество отходов (кроме окалины в сталеплавильном и прокатном производстве и шлама при огневой и других способах зачистки)

составляет около 7 % (количество отходов металла в сталеплавильном и прокатном производстве завода А). Для переработки отходов (140000 т), полученных при производстве 2,0 млн. т легированной стали по принятой схеме, массу отходов на каждую плавку для выплавки лигатуры принимаем равной 20 т, что обеспечивает практическое полное использование этих отходов. Из общей продолжительности плавки 144 мин в печи ДСП-40 продолжительность каждой операции составит, мин:

Заправка печи после выпуска	20
Загрузка шихты в печь	10
Расплавление	80
Нагрев металла до нужной температуры и получение синтетического шлака	30
Выпуск в ковш	04

После загрузки шихты печь включают на полную мощность, начинается расплавление. Подводимая мощность обеспечивает расплавление 20 т легированных отходов в течение 75-80 мин. После расплавления отбирают две пробы для полного химического анализа. Затем в печь присаживают ферросплавы согласно расчету на полную плавку (с учетом небольшой корректировки после получения анализа проб перед выпуском лигатуры). Присадка ферросплавов в жидкый металл обеспечивает минимальный угар легирующих. За 15-20 мин до выпуска заканчивают подачу в печь шлакообразующих. Количество и состав шлакообразующих обеспечивают получение шлака необходимого состава.

С учетом растворения №₆₀ из футеровки и других примесей из шихты получим 11,3 - 11,5 т шлака следующего состава: 53,0 - 55,0 % CaO; 10,0 - 13,0 % SiO₂; 18,5 - 20,5 % Al₂O₃; 6,5 - 8,5 % MgO; 7,0 - 7,5 % FeO; 1,0 - 1,5 % P₂O₅.

После проведения химического анализа проб металла при необходимости присаживают дополнительно ферросплавы. Температура металла (лигатуры) в печи перед выпуском 1630-1650 °C.

Особенности выплавки углеродистого расплава в конвертере

Загрузку металлической шихты и шлакообразующих проводят в такой же последовательности, как и при обычной плавке металла. С учетом дальнейших технологических процессов количество металломолома по сравнению с обычным увеличено для 300-т конвертера на 23 т и соответственно снижено количество жидкого чугуна. Уменьшено количество извести на плавку с 90 до 60 кг/т, т.е. на 10 т из расчета на плавку, так как достаточно полная десульфурация получается при обработке углеродистого расплава синтетическим шлаком в ковше.

Дополнительное количество металломолома (23 т) определяется согласно приведенным расчетам.

I. Общее количество тепла $q_{\text{об}}$, необходимое для нагрева I т металлолома до температуры плавления и перегрева жидкого металла до 1630–1640 °C: $q_{\text{об}} = q_1 + q_2 + q_3$. Здесь q_1 – количество тепла, необходимого для нагрева I т металлолома до температуры плавления $t_{\text{пл}}$. Определим q_1 :

$$q_1 = c_1 \cdot (t_{\text{пл}} - t_{\text{старт}}),$$

где $c_1 = 0,46 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$ – теплоемкость металла.

$$c_1 = 0,46 \cdot 1000 (1630 - 20) = 695000 \text{ кДж}.$$

Величина q_2 – количество тепла, необходимого для фазового перехода (плавление). Определим q_2 :

$$q_2 = q_{\text{пл}},$$

где $q_{\text{пл}} = 270 \text{ кДж}/\text{кг}$;

$$q_2 = 270 \cdot 1000 = 270000 \text{ кДж}.$$

Величина q_3 – количество тепла, необходимого на перегрев металла до 1640 °C. Определим q_3 :

$$q_3 = c_2 \cdot (t_{\text{перег}} - t_{\text{пл}}),$$

где $t_{\text{перег}} = 1640 ^\circ\text{C}$; $c_2 = 0,71 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$.

$$q_3 = 0,71 \cdot 1000 (1640 - 1630) = 78100 \text{ кДж}.$$

Общее количество тепла:

$$q_{\text{об}} = 695000 + 270000 + 78100 = 1043100 \text{ кДж}.$$

II. Расход тепла на нагрев I т извести (CaO) до температуры 1630–1640 °C:

$$q = c_3 \cdot (t_{\text{перег}} - t_{\text{старт}}),$$

где $c_3 = 0,75 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$.

$$q = 0,75 \cdot 1000 (1640 - 20) = 1215000 \text{ кДж}.$$

Следовательно, за счет экономии тепла, полученной от снижения расхода извести в конвертере, можно увеличить количество металлолома на каждую плавку: $(1215000 : 1043100) : 10 = 11,7 \text{ т}$.

Кроме того, не требуется перегрев металла для расплавления 12,0 т ферросплавов, которые присаживают в ковш в твердом состоянии при производстве стали 17Г2СФ по существующей технологии. Следовательно, общее количество металлолома, которое дополнительно можно загрузить в конвертер вместо жидкого чугуна, составляет 23–24 т.

Дальнейшая технология продувки металла кислородом не имеет существенных отличий от обычной технологии. При выплавке стали 17Г2СФ или другой низкоуглеродистой стали продувку продолжают до получения низких значений углерода ($< 0,10 \%$) и углеродистый расплав с температурой 1640–1650 °C выпускают в ковш, куда предварительно слиты из дуговой печи лигатура и синтетический шлак. При этом принимают известные меры, обеспечивающие непопадание конвертерного шлака в ковш,

Таблица 55

Химический состав стали до и после обработки синтетическим шлаком

Сталь	Химический состав, %						$S_{\text{пл}}$	I_3	[ол], %	[из], %
	C	Mn	Si	P	S	N				
17Г2СФ	0,09 0,18	0,16 1,38	0,03 0,56	0,018 0,021	0,028 0,006	— 0,45	— 77	0,068 0,007	— 0,0123	— —
14ХГС	0,08 0,15	0,19 1,03	0,02 0,59	0,014 0,018	0,031 0,008	— 0,49	— 62	0,077 0,009	— 0,0098	— —
17Г2САФ	0,08 0,20	0,26 1,48	0,03 0,71	0,012 0,016	0,025 0,005	— 0,54	— 108	0,080 0,0065	— 0,0102	— —

П р и м е ч а н и я. В числителе – до обработки шлаком и до присадки ферросплавов, в знаменателе – после обработки шлаком и присадки ферросплавов.

особенно в начале выпуска. После окончания выпуска углеродистого расплава отбирают две пробы на химический анализ металла из ковша.

Транспортировка ковша к МНЛЗ и установка его мостовым краном на разливочный стенд МНЛЗ занимают 15 мин. За это время определяют химический состав металла в ковше, при необходимости проводят корректировку этого состава вдуванием в ковш порошкообразных ферросплавов.

Разливку легированной стали осуществляют на МНЛЗ № 1 по ранее принятой технологии.

На металлургическом заводе А в конвертерном пехе внедрена технология внепечной обработки полученного в конвертере углеродистого расплава синтетическим известково-глиноземистым шлаком, приготовленным в шлакоплавильной печи. В дальнейшем предусмотрено расплавление ферросплавов и получение жидкой лигатуры в сталеплавильной печи.

Технология получения качественной легированной конвертерной стали для разливы на МНЛЗ по этой схеме включает следующие этапы: получение жидкого известково-глиноземистого шлака в шлакоплавильной печи и выпуск его в сталеплавильный ковш с температурой 1600–1650 °C в количестве 4,5–6,0 % от массы металла всей плавки, расплавление в дуговой сталеплавильной печи ферросплавов и выпуск жидкой лигатуры в ковш на синтетический шлак, передача ковша с лигатурой и шлаком к конвертеру и выпуск в ковш углеродистого расплава.

Известково-глиноземистый шлак обеспечивает глубокую десульфурацию углеродистого расплава, высокое качество металла (табл. 55).

Глава II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ШЛАКОВ

Из всего разнообразия факторов, влияющих на эффективность рафинирования металла при вспечной шлаковой обработке, главными и определяющими являются физико-химические свойства шлаков (температура плавления, вязкость, поверхностное и межфазное натяжение, химический состав шлаков).

Химический состав шлака в значительной степени влияет на показатель распределения серы между металлом и шлаком. Только при учете этого влияния можно выбрать шлаки, обеспечивающие необходимые для десульфуризации свойства.

В лабораторных условиях были приготовлены синтетические шлаки (табл. 56), близкие по составу к экспериментальным шлакам, которые использовали при рафинировании опытного металла (см. раздел четвертый, гл. I). Экспериментально были определены десульфуризация и рафинирующие возможности выбранных шлаков, а также изучены их физико-химические характеристики.

Химический состав выбранных для исследований шлаков (табл. 56) принимали с учетом следующих факторов: высокоглиноземистые шлаки с минимальным содержанием примесей (SiO_2) обычно получают из весьма

Таблица 56. Химический состав исследуемых шлаков

Номер шлака	Химический состав шлака, %						
	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	CaF_2	FeO	CaO/SiO_2
0	55,0	42,0	3,0	-	-	-	-
I	55,0	31,0	10,0	4,0	-	-	-
2	55,0	29,0	10,0	6,0	-	-	-
3	55,0	27,0	10,0	8,0	-	-	-
4	55,0	25,0	10,0	10,0	-	-	-
5	55,0	35,0	4,0	6,0	-	-	-
6	55,0	33,0	6,0	6,0	-	-	-
7	55,0	31,0	8,0	6,0	-	-	-
8	55,0	27,0	12,0	6,0	-	-	-
9	56,5	9,6	22,6	12,0	-	1,30	2,5
10	55,5	8,3	21,8	11,6	4,3	0,99	2,5
II	50,8	8,8	24,3	8,2	4,7	1,86	2,1
I2	58,3	8,9	23,7	12,2	6,6	1,47	2,5
I3	48,1	17,6	13,0	17,9	3,3	1,94	3,7
I4	44,0	9,5	37,5	9,0	-	0,28	1,2
I5	40,2	12,0	35,0	13,3	-	0,36	1,1

дорогих и дефицитных материалов и используют при получении легированых высококачественных сталей; экспериментальные шлаки выбранного состава содержит значительное количество примесей ($\text{SiO}_2 + \text{MgO} < 20\%$), могут быть приготовлены с использованием недорогих и недефицитных бокситов, а также других минералов в дуговых печах с предварительно расплавленной жидкой ликатурой и, следовательно, их можно использовать для вспечной обработки сталей массового сортамента.

Шлаки выбранного состава с содержанием $\text{SiO}_2 + \text{MgO} < 20\%$ изучены, особенно с содержанием $\text{SiO}_2 + \text{MgO} > 12\%$. Кроме того, изучали также физико-химические свойства известково-силикатных шлаков в большом диапазоне основности — от 1,1 до 3,7 (табл. 56).

Шлаки 0–8 получены в лабораторных условиях. При использовании этих шлаков изучали влияние изменения концентрации MgO (шлаки 0–4) от нуля до 10% при постоянных значениях CaO и SiO_2 и изменения концентрации Al_2O_3 от 42 до 25%.

В шлаках 5–8 постоянными компонентами являются CaO и MgO , изменяется содержание SiO_2 и Al_2O_3 . В этих шлаках изучали влияние на физико-химические свойства изменения (увеличения) концентрации SiO_2 и уменьшения Al_2O_3 при постоянных CaO и MgO . Шлаки 10–13 обычные известково-силикатные, полученные в дуговой печи (ДСП-ЗА) при проведении экспериментальных плавок. Шлаки 14–15 — известково-силикатные типа доменных с основностью немногим более I. Эти шлаки специально подготовлены из доменных шлаков и отличаются от доменных низкой концентрацией серы (I.II — 0,18%).

I. Температура плавления шлаков

Основными составляющими рассматриваемых шлаков (табл. 56) являются CaO , MgO , SiO_2 и Al_2O_3 . Перечисленные окислы имеют температуру плавления 2500, 2640, 1713 и 2020 °C соответственно.

Сплавы окислов и химических соединений в шлаках образуют эвтектики, плавящиеся при значительно более низких температурах, чем температура плавления окислов. В настоящее время достаточно хорошо изучены диаграммы плавкости бинарных и тройных сплавов шлакообразующих компонентов.

Известково-глиноземистый шлак, где основные компоненты CaO — Al_2O_3 , имеет температуру плавления 1395 °C (эвтектика состава 50% CaO и 50% Al_2O_3); при содержании в расплаве 56–57% CaO и 43–44% Al_2O_3 температура плавления повышается до 1525–1536 °C [se]. Небольшое содержание SiO_2 или MgO в известково-глиноземистых шлаках не вызывает повышения температуры плавления, а при содержании каждого из приведенных окислов до 6–7% вызывает некоторое снижение температуры плавления шлаков. При более высоком содержании SiO_2 или MgO в известково-глиноземистом шлаке температура плавле-

ния их повышается. По исследованиям С.Г.Воинова, А.Г.Шалимова и др. [38] совместное присутствие в шлаке небольших количеств SiO_2 и MgO вызывает заметное понижение температуры плавления его. Шлак, содержащий 49,0 % CaO ; 39,5 % Al_2O_3 ; 6,5 % SiO_2 и 5 % MgO , плавится при 1315°C , а шлак, содержащий 48,5 % CaO ; 41,5 % Al_2O_3 ; 5 % SiO_2 и 5 % MgO - при температуре 1295°C . По тем же исследованиям примеси MgO и SiO_2 , если содержание их не превышает 6-7 %, не являются нежелательными с точки зрения влияния на температуру плавления синтетического шлака. Влияние SiO_2 , MgO и плавикового шата на температуру плавления известково-глиноземистого шлака было изучено в ряде других работ. Получены аналогичные результаты.

В известково-силикатных шлаках системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ исследовали влияние увеличения содержания MgO до 23,5 %. При увеличении содержания MgO в шлаке с 5,9 до 23,5 % температура плавления шлаков увеличивается на 225°C . Следует отметить, что такие шлаки с содержанием до 12 % MgO имеют сравнительно невысокую температуру плавления ($1305 - 1380^{\circ}\text{C}$). По тем же исследованиям при увеличении основности (CaO/SiO_2) растет температура плавления шлака.

Для определения температуры плавления известково-силикатных шлаков получено уравнение регрессии:

$$T_{\text{пл}} = 1405 + 19x_1 - 46x_2 - 36x_3, \quad (193)$$

где x_1 - основность шлака CaO/SiO_2 ; x_2 - содержание MgO в шлаке; x_3 - содержание CaF_2 в шлаке.

По данному уравнению (193) температура плавления известково-силикатных шлаков повышается с увеличением их основности и снижается при введении в их состав MgO и CaF_2 .

Температура плавления шлаков была изучена рядом исследователей при использовании для этого микропечи различной конструкции [6, 47]. При выборе методики определения температуры плавления исследуемых шлаков нами был взят за основу метод горячего спая, и потому основной деталью микропечи сопротивления являлся развитый спай платина-платинородиевой термопары. Спай сплавляли методом электролитического разогрева из проволок нужной длины. После сплавления спай придавали форму диска. Боковые грани спая, примыкающие к нагревателям, и верхнюю рабочую поверхность шлифовали. Ток подводили к спаю через массивные медные электроды. Один электрод был закреплен неподвижно, второй мог перемещаться вдоль своей оси под действием пружины. Питание печи осуществлялось от обычной сети напряжением 220 В через систему трансформаторов. К нагревательной печи через электроды подавался электрический ток большой силы и низкого напряжения (5-10 В). За плавящейся калеской шлака наблюдали с помощью бинокулярного микроскопа МБС-1. В качестве контрольно-измерительного прибора использо-

вали милливольтметр высокого класса точности, проградуированный на температуру.

Началу эксперимента предшествовали замеры температуры плавления реферных веществ (соли KCl , K_2SO_4 , Na_2CO_3). Начало плавления флюса фиксировали по исчезновению острых углов или границ частиц, окончание плавления - по моменту образования капли.

Для определения степени достоверности полученных результатов нами выполнены опыты по определению температуры плавления тех же шлаков на приборе "Ausstattung 1 A" производства фирмы Leitz (ФРГ).

Составными частями прибора являются микроскоп с нагревательной печью и встроенный гальванометр. Температура нагрева печи до 1650°C . Пробу шлака для исследования изготавлили в виде цилиндра высотой 3 мм и диаметром 3 мм. Затем на керамической подставке ее помещали в нагревательную печь микроскопа и проектировали на матовую шайбу окуляра форматом 24 × 36 мм. Одновременно можно наблюдать изображение пробы и температурную шкалу встроенного гальванометра. Весь процесс нагрева пробы до ее размягчения и перехода в жидкое состояние фиксируется в виде серии фотоотпечатков, сделанных с помощью установленной фотокамеры Leica. Градуированная сетка на матовой шайбе дает возможность легко оценивать изменение формы образца с увеличением температуры. В процессе нагрева фиксируются три показателя: температура размягчения, соответствующая нарушению формы образца; температура начала плавления, когда образец принимает форму полушара; температура растекания, когда образец растекается на подставке.

Сопоставление результатов замеров температуры плавления шлаков на двух описанных выше приборах показало отклонение показателей замеров температур, не превышающее 15 %.

Учитывая визуальный способ определения температуры начала плавления в первом случае, следует считать более точными данные прибора "Ausstattung 1 A".

В полученных шлаках (см. табл. 56) изучали влияние MgO и $\text{SiO}_2 + \text{MgO}$ на температуру их плавления (рис. 47).

Увеличение содержания MgO за счет снижения содержания глинозема в шлаке при постоянных значениях CaO и SiO_2 (см. табл. 56, шлаки I-4) обес печивает снижение температуры плавления этих шлаков. Однако это снижение продолжается до определенной концентрации (8 %) MgO , и дальнейшее увеличение этой концентрации вызывает рост температуры плавления шлаков, что можно объяснить увеличением концентрации тугоплавкой составляющей шлаков (температура плавления MgO составляет 2640°C).

Увеличение содержания SiO_2 до 12 % за счет снижения содержания Al_2O_3 при постоянных значениях CaO и MgO (см. табл. 56, шлаки 5-8) свидетельствует о некотором понижении температуры плавле-

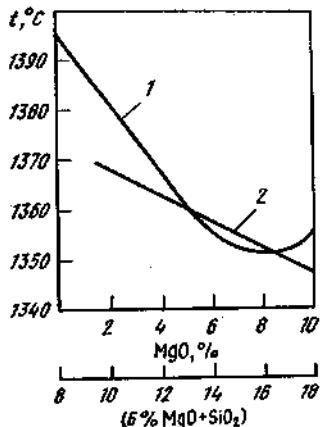


Рис. 47. Температура плавления шлаков систем $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$ в зависимости от концентрации:
1 - MgO в шлаке при постоянной концентрации CaO и SiO_2 ; 2 - SiO_2 в шлаке при постоянной концентрации CaO и MgO .

ния этих шлаков, обусловленном заменой тугоплавкого оксида на сравнительно легкоплавкий.

Известково-силикатные шлаки (см. табл. 56, шлаки 9-12) с высоким содержанием SiO_2 (22-25 %) и основностью $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2 \pm 2,5$ с небольшой добавкой плавикового шпата (4-6 %) имеют температуру плавления 1370-1420 °C и при температуре обработки металла (1580-1590 °C) получают достаточно высокий перегрев, необходимый для эффективной шлаковой обработки.

Значительный интерес представляют шлаки известково-силикатные типа доменных (см. табл. 56, шлаки 13-14) с низкой основностью $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,0 \pm 1,2$ и низким содержанием серы (0,II - 0,18 %). Содержание Al_2O_3 и MgO в этих шлаках колеблется в пределах 9-13 % каждого компонента. Это типичные доменные шлаки, которые в кипящем состоянии продували кислородом в 10-т ковшетре с донным дутьем. Температура плавления указанных шлаков 1320-1380 °C, что является одним из достоинств этих шлаков. Проведенные исследования подтверждают возможность получения из доменных шлаков синтетических шлаков с низким содержанием серы (в доменных шлаках содержание серы 1,5-2,5 %) для десульфурации и рефинирования чугуна и стали.

2. Вязкость исследуемых шлаков

Наряду с температурой плавления вязкость является важной физической характеристикой расплавленных шлаков. Увеличение вязкости шлаков с 0,15 до 0,45 Па·с сопровождается уменьшением полной поверхности раздела металла со шлаком примерно на 30 % [56].

До настоящего времени проведено много исследований вязкости шлаков различных систем, влияние ряда факторов на величину вязкости шлаковых расплавов (температура плавления, химического состава), а

также зависимости активности основных компонентов и всего шлакового расплава от величины вязкости при температурах сталеплавильных процессов.

В работах [58, 60] исследовано влияние окиси магния на вязкость доменных шлаков различных систем. Анализ выполненных работ показывает, что содержание MgO в доменных известьосновных шлаках в пределах 8-20 % способствует получению низкой вязкости этих шлаков. Увеличение содержания MgO (более 20 %) приводит к повышению вязкости доменных шлаков, что связано с изменением растворимости окиси магния и переходом шлака из гомогенного в гетерогенное состояние.

Проведены исследования вязкости шлаковых расплавов $\text{CaO} - \text{SiO}_2$, $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$ [58]. Установлено, что с увеличением содержания SiO_2 и Al_2O_3 вязкость шлаков этих систем повышается.

При изучении вязкости электропечных шлаков системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ были получены различные выводы о влиянии окиси магния на этот показатель расплавов. Г.С. Ертов [70] приходит к выводу, что содержание 8-12 % MgO в шлаках не влияет на вязкость. Дальнейшее увеличение концентрации MgO приводит к значительному повышению вязкости шлаков.

Достаточно полно изучены физические характеристики известково-глиноzemистых шлаков в работах [58, 71], в том числе вязкость, а также влияние основных компонентов и примесей на этот показатель. Установлено, что в шлаках двойной системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ при высоких температурах (1650 °C) вязкость расплава несколько повышается при увеличении в нем содержания Al_2O_3 . При температурах 1600 °C и ниже вязкость шлаков повышается при увеличении CaO и Al_2O_3 соответственно выше 56 и 42 %. При температурах обработки шлаком в ковше с учетом колебаний в практических условиях содержание CaO авторы рекомендуют иметь шлак с содержанием 53-55 % CaO . По тем же данным влияние SiO_2 и MgO на вязкость шлаков системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ противоположно по своему характеру. С увеличением содержания SiO_2 в шлаке вязкость его повышается при уменьшении соотношения $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$; если содержание CaO в шлаке не уменьшается и увеличение SiO_2 происходит за счет снижения концентрации Al_2O_3 , то вязкость шлаков повышается незначительно. Введение в известково-глиноzemистый шлак окиси магния вызывает снижение вязкости расплава при 1630 °C и выше с изменением концентрации MgO в исследуемых пределах до 15 %, а при температурах более низких - по содержанию MgO , равного 9 %.

По данным С.В. Михайловика и Г.С. Ертова добавление SiO_2 вместо Al_2O_3 в известково-глиноzemистый шлак понижает вязкость расплава, если же добавка SiO_2 происходит за счет окиси кальция, то вязкость возрастает. По данным [58] совместное присутствие в шлаке

системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, окиси магния и SiO_2 в одинаковых количествах вызывает некоторое увеличение вязкости этих шлаков.

Изменение вязкости шлаковых расплавов в зависимости от изменения их химического состава происходит вследствие изменения концентрации в шлаках комплексных анионов — крупных структурных единиц, оказывавших существенное влияние на вязкость.

Повышение вязкости шлаковых расплавов двухкомпонентной системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ с увеличением содержания Al_2O_3 , при температурах 1650 °C и выше происходит в результате возрастания концентрации алмоксилородных анионов. Введение в шлак SiO_2 вместо части CaO вызывает уменьшение концентрации ионов Ca^{2+} и O^{2-} и появление новых анионов SiO_4^{4-} , в результате чего общая концентрация комплексных анионов возрастает, что и влечет за собой повышение вязкости шлаков. При введении в шлаковый расплав MgO с одновременной заменой CaO и Al_2O_3 , происходит уменьшение концентрации комплексных анионов $\text{Al}_2\text{O}_7^{5-}$, $\text{Al}_2\text{O}_4^{4-}$ и других, что способствует снижению вязкости расплавов. Снижение вязкости шлакового расплава системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ при замене CaO на MgO , хотя массовая концентрация Al_2O_3 остается постоянной, объясняется уменьшением концентрации комплексных анионов. Мольная доля CaO в шлаке, содержащем 56 % CaO и 44 % Al_2O_3 , составляет 0,69. При введении в шлак 9 % MgO взамен CaO суммарная мольная доля основных окислов (CaO и MgO) повышается до 0,712 и, следовательно, количество односстенных ионов в шлаке увеличивается.

Изучение вязкости исследуемых нами шлаков (см. табл. 56) проводили в лабораторных условиях. Вязкость шлакового расплава измеряли с использованием ротационного вискозиметра ЭВИ-57. Градуировку вискозиметра проводили с помощью касторового масла. Исследуемый шлак (навеска 120 г) помещали в молибденовый тигель, имеющий внутренний диаметр 35 мм. Тигель помещали в изотермическую зону печи Таммана. Высота шлакового расплава в тигле 45 мм. Диаметр и высота головки шпинделя 15 мм, расстояние головки шпинделя от дна тигля в рабочем состоянии 20 мм. Температуру измеряли вольфрам-рениевой термопарой. Вязкость определяли при охлаждении расплава со скоростью 5 °C/мин в атмосфере аргона.

Построены кривые температурной зависимости вязкости исследуемых шлаков I-8 (рис. 48). Как видно из рис. 48 шлаки I-4 содержащие до 10 % MgO и 10 % SiO_2 , являются достаточно жидкоподвижными при температурах внешней обработки жаркой стали (вязкость 0,3 Па·с наблюдается в интервале 1275-1550 °C). Следует отметить, что шлаки I-4, в которых часть Al_2O_3 заменена на SiO_2 и MgO , имеют вязкость ниже, чем известково-глиноzemистый шлак во всех рассматриваемых интервалах концентрации SiO_2 и MgO . При этом первые добавки MgO уменьшают вязкость шлаков более резко, чем последние, а

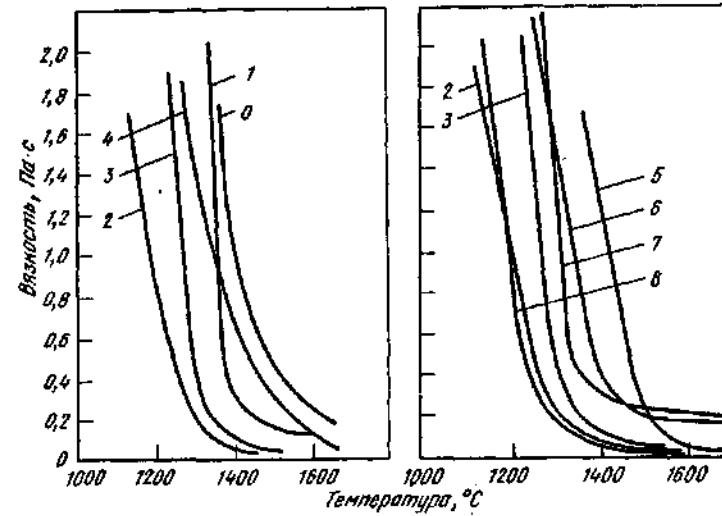


Рис. 48. Температурная зависимость вязкости шлаков систем $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$ (цифры на кривых — номера шлаков)

начиная с 6 % MgO вязкость шлаков постоянно увеличивается, хотя и остается ниже, чем вязкость известково-глиноzemистых шлаков.

Изотермы вязкости (рис. 49) наглядно показывают, что в области концентраций таких компонентов шлака существует минимальное значение вязкости. Влияние окиси магния на одну из физических характеристик шлаков объясняется изменением их структуры и температуры плавления. Разжижающее действие небольших концентраций MgO на изучаемую систему, выявленное в данной работе, подтверждается ранее рассмотренными литературными данными [38] и обусловлено уменьшением количества алмоксилородных анионов. Дальнейшее повышение доли MgO в шлаке вызывает повышение вязкости, так как в данном случае начинает действовать температурный фактор (в шлак присыпается весьма туго-

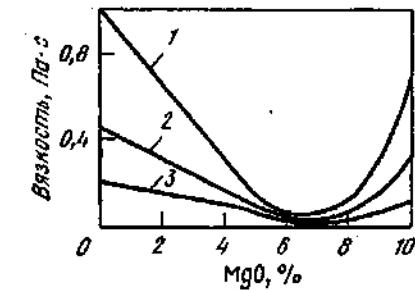


Рис. 49. Влияние концентрации MgO на вязкость шлаков системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$ при температурах 1400 (1), 1500 (2), и 1600 °C (3)

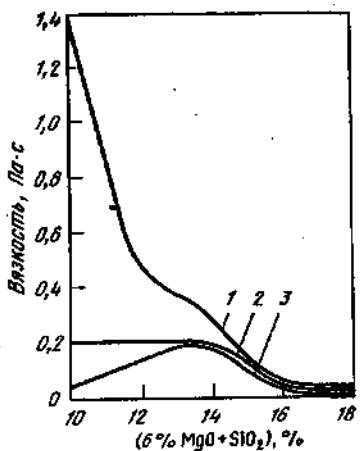


Рис.50. Влияние концентрации (6 % $MgO + SiO_2$) на вязкость шлаков системы $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - MgO$ при температурах 1400 (1), 1500 (2) и 1600 $^{\circ}C$ (3)

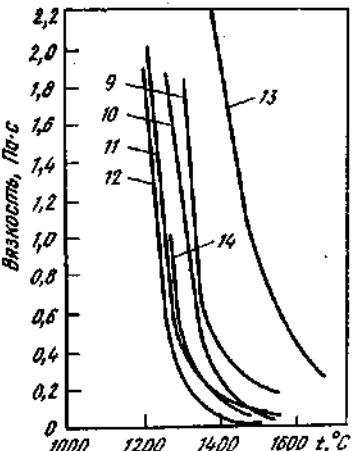


Рис.51. Температурная зависимость вязкости известково-силикатных шлаков. Цифры кривых – номера шлаков

плавких окисей). Однако температурный фактор проявляется постепенно, так как происходит замена одного тугоплавкого окисла (Al_2O_3) другими, более тугоплавкими.

В другой группе шлаков этой системы (см. рис.48, шлаки 5-8) рассмотрено влияние на вязкость содержания SiO_2 совместно с MgO , концентрация которого остается постоянной (рис.50). Вязкость шлаков этой системы с увеличением SiO_2 (взамен глинозема) несколько снижается. Так, шлаки 5, 6 (см. рис.48) имеют вязкость 0,3 Па·с при температурах расплава соответственно 1480 и 1430 $^{\circ}C$, а шлаки 7,8 (см. рис.48) имеют вязкость 0,3 Па·с при температурах расплава соответственно 1380 и 1280 $^{\circ}C$. С увеличением концентрации SiO_2 при постоянном значении основных окислов ($CaO + MgO = 65\%$) в шлаках рассматриваемой системы вязкость расплава уменьшается в интервале температур 1400-1600 $^{\circ}C$. В рассмотренной окотеме шлаки 2,3,7,8 сохранят низкую вязкость даже при температурах 1300-1350 $^{\circ}C$, при этом становятся более "длинными". Эти шлаки содержат $SiO_2 + MgO$ в пределах 14-18 %, а также 55 % CaO . Практически постоянное значение MgO (6-8 %) и CaO (55 %) и увеличение доли SiO_2 за счет Al_2O_3 приводит к снижению вязкости шлаков, поскольку температура плавления шлаков при этом ниже (тугоплавкий окисел Al_2O_3 заменяется на сравнительно "легкоплавкий" SiO_2).

Известково-силикатные шлаки различной основности имеют свои особенности при рассмотрении их характеристик вязкости. Так, шлаки 9 и 12 (рис.51) в основном отличаются содержанием CaO (шлак 12 содержит 6 % CaO , шлак 9 не содержит CaO). Как видно из рис.51, плавиковый шпат снижает вязкость шлака. Оба указанных шлака в интервале температур обработки металла в ковше имеют достаточно низкую вязкость (меньше 0,1 Па·с).

Шлаки типа доменных с низкой основностью хотя и имеют невысокую температуру плавления (1350 $^{\circ}C$ для шлака 14), необходимую вязкость приобретают при значительном перегреве над точкой ликвидуса. Высокое содержание MgO (17,9 % для шлака 13) резко увеличивает вязкость шлака, в том числе и при высоких температурах.

3. Поверхностное и межфазное натяжение шлаков

Поверхностное и межфазное натяжение являются важнейшими физическими характеристиками системы жидкый шлак – жидкый металл, так как наряду с другими физическими свойствами определяют эмульгирующую способность шлака в металле, интенсивность образования зародышей оксидных включений, скорость и полноту слияния включений с капельками эмульгированного шлака и полное отделение от металла эмульгированных капель шлака.

Основным процессом удаления кислорода и неметаллических включений из металла при обработке его синтетическим или "белым" электропечным шлаком является процесс ассоциации включений капельками шлака, эмульгированного в металле.

Эффективность рафинирования металла от серы и неметаллических включений, как мы уже рассматривали, зависит от степени эмульгирования шлака в металле, интенсивности перемешивания шлака и металла, т.е. от способности шлака создавать в металле дисперсионную эмульсию. Эмульгирующая способность шлака оценивается работой, затраченной на эмульгирование шлака, τ_{sh} и зависит от величины адгезии σ_{sh} шлака к металлу и когезии шлака σ_{sh} :

$$\tau_{sh} = \tau_s - \tau_k = \sigma_{sh} - \sigma_{sh} - \sigma_{sh} \cdot \sigma_{sh} \quad (194)$$

Как известно, для увеличения τ_{sh} следует снижать σ_{sh} и σ_{sh} . Однако σ_{sh} можно понизить только путем присадок, которые растворимы и в шлаке и в металле и являются поверхностью-активными на границе металла – шлак (FeO, MnO, ZnO). Применение этих присадок исключено по известным причинам, поэтому повысить эмульгирующую способность шлака следует только добавками, понижающими поверхностное натяжение σ_{sh} . Для шлака системы $CaO - Al_2O_3$ такими добавками являются Na_2AlF_6 , CaO , SiO_2 .

Для удаления имеющихся в стали включений важное значение имеет

процесс соединения их с эмульгированными каплями шлака, а также асимиляция всплывших частиц шлаком.

Изменение удельной свободной энергии системы в процессе слияния включений с капельками шлака выражается уравнением

$$(\sigma_F/\sigma_S)_{pt} = \sigma_{m-s} - \sigma_{m-m} - \sigma_{m-s}, \quad (195)$$

где F — свободная энергия; S — энтропия.

Для самопроизвольного протекания процесса необходимо, чтобы

$$\sigma_F/\sigma_S < 0 \text{ или } \sigma_{m-s} < \sigma_{m-m} + \sigma_{m-s}. \quad (196)$$

Следовательно, асимиляция включений эмульгированным шлаком тем вероятнее, чем больше значение σ_{m-s} и σ_{m-s} .

С учетом термодинамики процесса необходимо иметь максимально возможное межфазное натяжение на границе включений со сталью и, следовательно, повышенное содержание в них SiO_2 и Al_2O_3 .

Для обеспечения полного освобождения металла от эмульгированного шлака после обработки необходимо, чтобы шлаки обладали высоким межфазным натяжением на границе с этой сталью.

До настоящего времени выполнен значительный объем исследований о влиянии химического состава металла и шлака на межфазное натяжение σ_{m-s} и химического состава шлака на поверхностное натяжение шлака σ_m .

Влияние химического состава известково-силикатного шлака на поверхностное натяжение σ_m при 1600°C описывается линейным уравнением:

$$\sigma_{m-s} = 510 + 32x_1 - 38x_2 - 16x_3x_4, \quad (197)$$

где $x_1 = CaO/SiO_2$; $x_2 = CaF_2$.

Следовательно, σ_{m-s} зависит от основности шлака и количества фтористого кальция. Увеличение основности на 0,5 единиц увеличивает σ_m на 15–45 $\text{МДж}/\text{м}^2$, добавка 3 % CaF_2 снижает σ_m примерно на 40 $\text{МДж}/\text{м}^2$.

В результате увеличения содержания MgO с 5,9 до 23,5 % в известково-силикатных шлаках величина σ_m заметно возрастает. Присадка в такие шлаки хлористого кальция в количестве 3 % снижает σ_m , дальнейшее увеличение $CaCl_2$ не влияет на величину поверхностного натяжения. По тем же данным в шлаках типа доменных величина σ_m зависит от содержания MgO .

В работе [36] выполнен обзор исследований о влиянии химического состава шлака на межфазное натяжение σ_{m-s} и сделаны выводы, что возможное колебание в содержании основных компонентов синтетического известково-глиноземистого шлака не оказывает практического влияния на σ_{m-s} и гидродинамiku эмульгирования шлака в металле. Не оказывает влияние на σ_{m-s} и добавки в шлак Na_2O и CaF_2 .

Известково-силикатные шлаки системы $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - MgO$

Таблица 57. Межфазное натяжение железа на границе с окисной фазой, содержащей FeO , при температуре 1560°C

Состав шлака, %						Межфазное натяжение σ_{m-s} $\text{МДж}/\text{м}^2$
FeO	Fe_{2O_3}	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	
1,3	0,03	58,5	29,2	5,9	2,5	1060
4,2	0,4	52,3	28,6	6,3	2,5	860
6,2	0,9	52,4	30,1	7,4	2,5	750
7,9	1,6	43,2	28,1	8,6	6,0	710
12,5	2,1	40,9	28,8	12,4	2,5	620
20,8	3,3	32,0	26,5	13,0	2,5	560
24,0	4,3	29,5	29,4	11,5	1,1	490

имеют довольно значительную величину межфазного натяжения, в большинстве случаев — от 700 до $1135 \text{ МДж}/\text{м}^2$. Повышение содержания MgO в известково-силикатных шлаках до 20 % вызывает уменьшение межфазного натяжения на границе со сталью $SHX15$ и $20X2H4A$.

В этих сталях с ростом величины работы когезии шлака τ_{m-s} наблюдается рост σ_m . Это свидетельствует о том, что увеличение MgO в шлаках приводит к уменьшению их эмульгирующей способности, увеличению "прилипания" шлака к металлу. Добавки хлористого кальция в известково-силикатный шлак вызывают увеличение σ_m на 20–25 %. Величины τ_{m-s} и σ_m уменьшаются в результате ослабления сил связи между шлаковыми частицами, что обеспечивает улучшение эмульгирования шлака в металле и достаточно полное отделение шлаковых частиц от металла.

Значительное влияние на величину межфазного натяжения оказывает химический состав сталей. Достаточно полно этот вопрос изучен для известково-глиноземистых шлаков и сталей $SHX15$, $ZOKTSA$, $40XHMA$. В зависимости от температуры и химического состава шлака и металла σ_{m-s} колеблется от 550 до $1300 \text{ МДж}/\text{м}^2$. Для известково-силикатных шлаков, а также сталей $SHX15$ и $20X2H4A$ при 1600°C величина σ_{m-s} составляет соответственно 1135 и $875 \text{ МДж}/\text{м}^2$.

Значительное влияние на σ_m и σ_{m-s} оказывает кислород, растворенный в металле и находящийся в шлаке в виде окислов FeO и MgO . С увеличением содержания кислорода в металле повышается содержание FeO в шлаке, при этом насыщается залисью железа его поверхностный слой, который соприкасается с поверхностным слоем металла.

В работе [39] приведены данные о влиянии содержания залиси железа в известково-силикатном шлаке на межфазное натяжение металла-шлак при температуре 1560°C . Повышение концентрации залиси же-

за резко снижает межфазное натяжение $\sigma_{\text{м-ш}}$, при этом первые порции шлака влияют сильнее последующих (табл. 57).

Присутствие серы и соли в шлаке и в металле снижает межфазное натяжение на границе металла - шлак [72].

Межфазное натяжение $\sigma_{\text{м-ш}}$ между шлаком и сталью МХ15 снижается с 1250 до 500 МПа² при увеличении концентрации серы в шлаке. При этом $\sigma_{\text{м-ш}}$ становится больше $\sigma_{\text{ш-ш}}$, что приводит к загрязнению стали шлаковыми включениями. Сера из металла и шлака вытекает в поверхностные слои на границу раздела металла - шлак, что сглаживает асимметрию силового поля на межфазной границе и оказывает влияние на снижение $\sigma_{\text{м-ш}}$.

Величина межфазного натяжения зависит от химического состава стали, от наличия в металле тех или других элементов. Как отмечают авторы работы [56], титан, ванадий, кремний, углерод и марганец снижают межфазное натяжение на границе со шлаком в случае, если их вводят в железо, не содержащее кислород. Если же в металле имеется кислород, то эти элементы выступают как раскислители, уменьшают содержание в металле кислорода. При этом межфазное натяжение должно не снижаться, а повышаться. На рис. 52 представлено влияние концентрации основных компонентов шлака на межфазное натяжение на границе с металлом.

Поверхностное натяжение исследуемых нами шлаков (см. табл. 56) определяли по методу максимального давления в газовом пузырьке. Установка состоит из печи сопротивления с графитовым нагревателем, очистительной и измерительной систем. В качестве капилляра использовали молибденовую трубку с внутренним диаметром 3 мм, конец которой затачивали "на нож". Капилляр градуировали по дистиллированной воде и поверхностное натяжение шлаков $\sigma_{\text{ш-ш}}$ рассчитывали по формуле

$$\sigma_{\text{ш-ш}} = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} (P_{\text{ш}} / P_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (198)$$

где $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ - поверхностное натяжение воды; $P_{\text{ш}}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}$ - максимальное давление рабочего газа (аргона) в пузырьке (для шлака и воды).

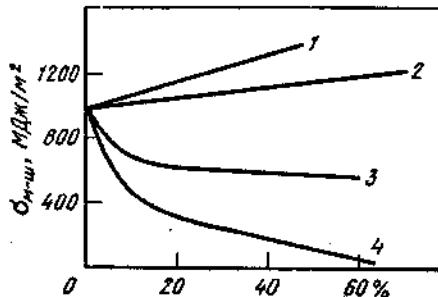


Рис. 52. Влияние компонентов шлака на межфазное натяжение на границе металла - шлак:
1 - Al₂O₃; 2 - CaO; 3 - MnO;
4 - FeO

Шлак расплавляли в молибденовом тигле в печи сопротивления, скорость подачи аргона находилась в пределах около 10 пузырьков в 1 мин. Давление газа измеряли микроманометром, а установку капилляра в рабочее положение выполняли микрометрическим винтом с ценой деления 0,05 мм.

Межфазное натяжение на границе металла - шлак определяли методом лежащей капли оксидного расплава на поверхности жидкого металла. По сравнению с другими (рентгеносъемка, обращенного капилляра или массивной капельой одной жидкости, отрывавшихся в другой [73]) принятый нами метод является наиболее простым в воспроизведстве и надежным по результатам. Величину $\sigma_{\text{м-ш}}$ определяют с учетом данных о поверхностном натяжении соприкасающихся фаз и о краевом угле их контакта из уравнения, которое отвечает равновесию всех сил, действующих тангенциально на межфазных поверхностях:

$$\sigma_{\text{м-ш}} = (\sigma_{\text{ш}} - \sigma_{\text{м}} \cos \alpha) \sqrt{1 + \left(\frac{\sigma_{\text{ш}} \sin \alpha}{\sigma_{\text{м}} \cos \alpha} \right)^2}. \quad (199)$$

Таблица 58. Поверхностные характеристики системы металл - шлак при температуре 1550 °С

Номер шлака	α	$\sigma_{\text{ш}}$, МПа/м ²	$\sigma_{\text{м-ш}}$, МПа/м ²	$\sigma_{\text{ш-ш}}$, МПа/м ²	η_x	η_s
I	43	400	1050	800	660	
2	30	330	1035	660	605	
3	35	340	1050	680	600	
4	22	340	1000	680	650	
5	35	330	1055	660	585	
6	33	380	1055	760	635	
7	38	350	1140	700	520	
8	37	330	1020	660	620	
9	33	320	1055	640	465	
10	37	360	1045	720	625	
II	35	320	1065	640	565	
I2	35	400	1010	800	700	
I3	51	490	1070	980	730	
I4	-	-	1125	580	475	
I5	-	-	1135	580	465	

П р и м е ч а н и я. 1. $\sigma_{\text{ш}}$. Для всех случаев составляет 1310 МПа/м². 2. Измерения проводили на стали 17Г2СФ.

где σ_s и σ_{θ} - поверхностное напряжение металла и шлака; α - краевой угол смачивания; σ_s и σ_{θ} определяли экспериментально; σ_{α} находили по литературным источникам.

В табл.58 представлены поверхностные характеристики шлаков I-8, близких по составу к известково-глиноземистым с содержанием $\text{CaO} + \text{MgO}$ до 20 %, и электропечи - шлаков, полученных в 3-т дуговой сталеплавильной печи на жидкой лягатуре с содержанием марганца до 8 % и кремния до 1 %. Приведены характеристики шлаков типа доменных (I4-I5).

Как видно из табл.58, выявить четкую зависимость влияния добавок MgO или MgO или CaO на межфазные свойства не представляется возможным. Однако на шлаках 0-4 заметно, что добавление к системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ окиси марганца снижает σ_{α} с 400 до 330-340 МН/м^2 . На шлаках 5-8 небольшое понижение σ_{α} наблюдается за счет увеличения доли CaO , имеющего меньшую энергию связи катиона с кислородом.

Полученные экспериментальные данные о влиянии MgO и CaO на поверхностное напряжение шлаков подтверждаются литературными данными [74, 75].

Глава III. ВАКУУМИРОВАНИЕ И ОБРАБОТКА НЕЙТРАЛЬНЫМИ ГАЗАМИ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА ВНЕ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО АГРЕГАТА

Широкое развитие в сталеплавильном производстве получили внешние способы рефинирования металла - вакуумирование, обработка нейтральными газами и ряд их разновидностей, в том числе подача порошкообразных компонентов в газовой струе.

Известно несколько вариантов внешнего вакуумирования металла:

1. Вакуумирование объемов жидкого металла. По этому варианту вакуумируют металлы в ковше, а также в специальных камерах. Это так называемые порционное (ДН-процесс) и циркуляционное ($\text{V}_{\text{п}}$ -процесс) вакуумирование жидкого металла.

2. Струйное вакуумирование. К этому варианту следует отнести все способы вакуумирования металла в струе. Это в основном вакуумная разливка, перелив из ковша в ковш, вакуумирование на выпуске плавки.

В последнее время разработаны процессы вакуумирования жидкого металла способом, сочетающим оба приведенных варианта в потоке при непрерывной разливке металла.

Продувка жидкого металла инертными газами в объеме обычно осуществляется через пористые блоки, установленные в днище ковша, или через футерованные фурмы, которые погружают в объем металла. Обычно для продувки жидкого металла используют газы: аргон, азот, окись

углерода. Наиболее широкое применение получил аргон, азот использует в сталях, где он не ухудшает качества металла. Разработаны и осуществляются на практике комбинированные процессы внешнего рефинирования жидкого металла - вакуумирование объема и одновременное перемешивание металла продувкой инертными газами или электромагнитным перемешиванием. Широкое распространение получает процесс рефинирования металла порошкообразными компонентами в токе газа-носителя. Для этих целей в основном используют нейтральные газы.

Основное назначение внешней обработки жидкого металла вакуумированием и продувкой инертным газом сводится к следующему: снижение содержания газов в металле (водорода, кислорода, азота); удаление из металла взвешенной неметаллической фазы.

Продувку инертными газами больших объемов металла используют также для усреднения металла по химическому составу и температуре.

Обработка металла в ковше порошкообразными материалами в токе газа-носителя обеспечивает повышение качества металла за счет снижения в основном серы и неметаллических включений. В качестве порошкообразных компонентов весьма широко используют кальцийсодержащие материалы (карбид кальция, силикокальций).

Способы внешнего рефинирования металла вакуумированием объемов и струи жидкого металла, продувкой нейтральными газами и порошкообразными компонентами, а также их комбинации достаточно полно освещены в литературе. В данной главе сделан краткий анализ этих способов, приведены основные положения работ, выполненных с участием автора по улучшению качества металла, предназначенного для разливки на МНЗ.

I. Внешнее вакуумирование жидкого металла

Суть рефинирования стали в вакууме сводится в основном к обработке жидкого металла разреженным газом.

Первые промышленные опыты по вакуумной обработке жидкого металла проведены в 50-е годы. В дальнейшем этот способ внешнего рефинирования получил достаточно широкое распространение. Вакуумной обработке подвергают стали, к эксплуатационным свойствам которых предъявляют повышенные требования. Недостатком этого способа внешнего рефинирования стали является наличие значительных теплопотерь. В зависимости от способа вакуумирования температура жидкого металла может снижаться на 40 - 100 °C. С учетом потерь тепла стали при разливке на МНЗ жидкий металл в сталеплавильном агрегате необходимо перегревать на 70-130 °C. Это отрицательно влияет на показатели сталеплавильного передела в целом. В настоящее время ведутся поиски таких способов внешнего рефинирования металла, предназначенного для разливки на МНЗ, которые осуществляются с меньшими потерями тепла.

Первая лабораторная установка по обработке в вакууме 50 кг жидкой стали была сооружена в Московском институте стали и сплавов во второй половине 40-х годов. Полученные на этой установке результаты подтвердили эффективность дегазации жидкого металла. В промышленных условиях впервые вакуумную обработку провели на Бакинском металлургическом заводе в начале 50-х годов. При этом в 16-т ковше обрабатывали бессемеровскую сталь. Полученные положительные результаты послужили основанием для строительства вакуумных установок на других металлургических заводах страны. Примерно в то же время были сооружены установки для вакуумной обработки жидкой стали на нескольких зарубежных металлургических заводах.

Широкое применение в последние годы вакуумной обработки металла объясняется внедрением принципиально новых установок и более современных технологических схем вакуумирования, что позволяет преодолеть значительные трудности, возникающие в процессе вакуумирования.

Широкое распространение в основном в зарубежных странах в наст-

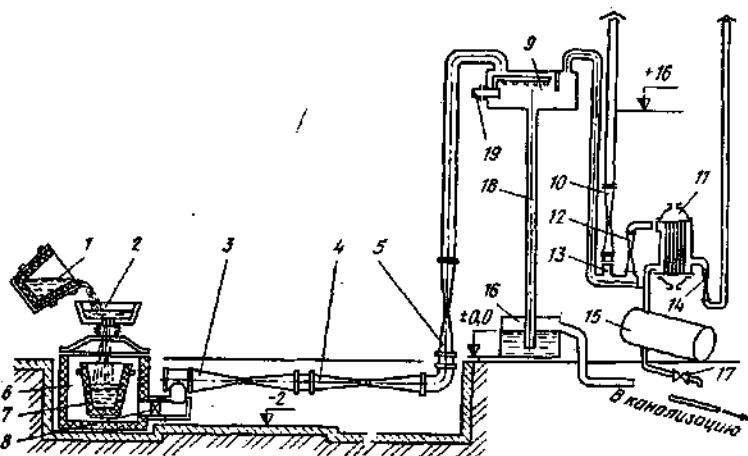


Рис.53. Схема установки для бакинского вакуумирования с одной ниткой паровенторного насоса:

I - ковш с металлом; 2 - промежуточный ковш; 3, 4, 5 - первая, вторая и третья ступени насоса соответственно; 6 - вакуум-камера; 7 - разливочный ковш; 8 - затвор Ду-1200; 9 - горизонтальный конденсатор третьей ступени; 10 - пусковая ступень; 11 - конденсатор четвертой ступени; 12, 14 - четвертая и пятая ступени насоса; 13 - затвор Ду-400; 15 - вакуумный бак; 16 - барометрический ящик; 17 - вакуумный вентиль; 18 - барометрическая труба; 19 - подводящий коллектор для трубы

тоящее время получили широкий и циркулярный способы вакуумирования, которые обеспечивают высокий вакуум в камере, а также сравнительно небольшие потери температуры металла.

В СССР на металлургических заводах имеется несколько таких установок. На некоторых заводах в СССР и за рубежом применяют обработку металла в вакууме при выпуске его из печи. В этих случаях вакуум-камеры не требуется, ее заменяет ковш, в который сливают металл.

В последнее время для улучшения вакуумирования объемов металла последний перемешивают в процессе вакуумирования инертными газами. Иногда для перемешивания металла используют индукционные катушки низкой частоты. В настоящее время разрабатывают конструкции вакуумных установок в сочетании с непрерывной разливкой.

Первые вакуумные установки были оборудованы механическими насосами. В СССР лучшими были многопластинчатые роторные насосы РВН-30 и РВН-60. Позже начали сооружать установки с высокопроизводительными паровенторными насосами. На рис.53 приведена схема паровенторной установки. Установка состоит из паровенторного насоса НЗВ-450х^{0,5} и вакуумной камеры объемом 150 м³. Паровенторный насос сконструирован из четырех самостоятельных технологических ниток производительностью 112,5 кг/ч воздуха каждая при остаточном давлении 66,7 Па. Вакуумная камера соединена с паровенторным насосом двумя вакуум-проводами. Диаметр вакуум-проводов рассчитывают из условий скорости движения газа в нем не более 80 м/с. К каждому вакуум-проводу подсоединены две технологические нитки. Каждая технологическая нитка имеет пять основных ступеней насоса и одну пусковую. На рис.53 показана схема одной нитки паровенторного насоса. Остальные три нитки идентичны первой и на схеме не показаны. Пусковая ступень обеспечивает быстрое (165 с) удаление из вакуум-камеры и проточной части насоса вода до давления 11,7 кПа. После этого пусковая ступень отключается от насоса затвором и подача пара на нее прекращается. Последовательно включаются в работу четвертая, третья, вторая ступени насоса. Первая ступень включается после стабилизации давления в вакуум-камере. Первые три ступени работают без промежуточной конденсации пара. После третьей ступени установлены барометрические конденсаторы с перфорированными тарелками внутри (для разбрзгивания воды).

Вакуумирование раскисленного и нераскисленного жидкого металла

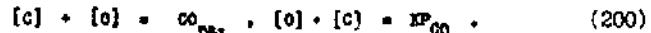
Процессы вакуумирования жидкого металла требуют определенных затрат, поэтому необходимо вакуумировать стали только таких марок, которые приобретают существенное улучшение качества после вакуумирования.

В практике работы металлургических заводов это достигается не всегда. На заводе А проведена работа по вакуумированию в ковше и

переливом легированных кремнистых сталей перед разливкой на МНЛЗ. Остаточное давление в камере при вакуумировании составляло 0,5 - 1,3 кПа.

Продолжительность вакуумирования была 10-12 мин. При вакуумировании в ковше в первые 2-3 мин наблюдалось вследствие шлака, затем продолжалось достаточно спокойное кипение, которое длилось 5-6 мин, затем кипение прекращалось. При вакуумировании струи металла на крыльце вакуум-камеры устанавливали промежуточную емкость, через которую переливали металл в сталеразливочный ковш, установленный в камере. Перелив продолжался 12-15 мин при давлении в камере 0,6 - 0,8 кПа. В момент поступления в промежуточную емкость первых порций шлака вакуум-камеру отсекали от насосной станции.

В процессе исследования вакуумирования в ковше и переливом было подвергнуто 158 плавок, или около 13,5 тыс. т кремнистой стали. Температура стали снижалась в среднем на 25 и 84 °С соответственно (рис.54). Содержание водорода уменьшалось более заметно в металле плавок, вакуумированных в струе (~ 30%). Снижение содержания кислорода в процессе вакуумирования незначительное. Известно, что содержание кислорода в металле в процессе вакуумирования может уменьшаться за счет развития процесса раскипления металла углеродом, так как раскипительная способность углерода в вакууме возрастает:



Константа равновесия k определяется из выражения

$$k = \frac{P_{\text{co}}}{[\% c]r_c \cdot [\% o]r_o} . \quad (201)$$

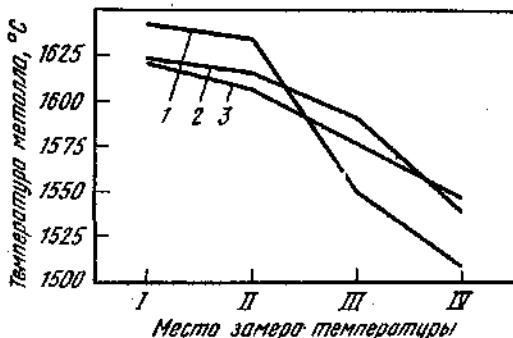
Учитывая значения r_c и r_o , константа равновесия составит

$$15 K = 15 P_{\text{co}} = 15[\% c] = 15[\% o] + 0.19[\% c] , \quad (202)$$

или

$$15 K = (2975/T) + 1.06 . \quad (203)$$

Рис.54. Температура жидкого металла вакуумированной и обычной перед посадкой металла в кристаллизатор:
I - в электропечи; II, III - в сталеразливочном ковше до и после вакуумирования; IV - в промежуточном ковше; I - вакуумирование переливом; 2 - вакуумирование в ковше; 3 - без вакуумирования



Из уравнения (201) видно, что при снижении P_{co} , а это происходит в процессе вакуумирования, раскипительная способность углерода растет. Проведенные исследования по вакуумированию низкоуглеродистой кремнистой (электротехнической) стали в ковше, а также в отрубе показали, что реакция раскипления металла углеродом практически не протекает. Выполненные расчеты [76] подтверждают, что реакция раскипления электротехнической стали углеродом в вакууме термодинамически невозможна. В электротехнической стали, содержащей 3 % Si, концентрация растворенного кислорода определяется наличием кремния в металле. При температуре 1600 °С равновесное произведение составляет $[% Si] \cdot [% O] = 3.6 \cdot 10^{-5}$. Следовательно, концентрация кислорода при равновесии равна

$$[% O] = \sqrt{(3.6 \cdot 10^{-5}) / (3 \cdot (3.46 \cdot 10)^{-3})} . \quad (204)$$

Реакция $[c] + [o]$ может идти только в случае, если концентрация растворенного кислорода превышает равновесную с углеродом:

$$k = \frac{P_{\text{co}}}{[% O] \cdot [% C]} ; \quad [% O]_{\text{рав}} = \frac{1}{k} \cdot \frac{P_{\text{co}}}{[% C]} . \quad (205)$$

где P_{co} - давление CO в зародыши.

Легко установить, что фактическая концентрация O₂ ниже равновесной, поэтому реакция $[c] + [o] = co_{\text{раz}}$ в этих условиях невозможна.

Таким образом, теоретические и экспериментальные данные подтверждают нецелесообразность промышленного вакуумирования в ковше и в отрубе электротехнической стали. По данным Ю.В.Герасимова вакуумирование выдержкой в ковше не оказывает влияния на содержание кислорода, водорода и азота в металле легированных сталей типа Х17, Х23Н18 и др. При вакуумировании переливом (струи) наблюдается удаление из металла водорода и кислорода в пределах до 30 %. В некоторых работах [76] приведен вывод, что все виды вакуумной обработки не сопровождаются дополнительным удалением из стали неметаллических включений.

С участием автора проведено исследование по влиянию вакуумирования в ковше рельсовой стали на ее качество. Теоретически и экспериментально определены оптимальные параметры вакуумирования рельсовой стали в ковше: остаточное давление не более 0,4 кПа, продолжительность вакуумирования не менее 6 мин, расход алюминия 200 г/т стали.

Основными дефектами, из-за которых рельсы выходят из строя, являются дефекты контактно-усталостного происхождения (выщерубы, выбоины и поперечные трещины в головках). Главная причина образования таких дефектов - наличие скоплений оксидных включений и газов. Флюшки - один из дефектов рельсовой стали. Основным условием полу-

ния нефлюкеночувствительной стали является снижение содержания в кислороде.

Механизм удаления газов, как известно, объясняется тем, что растворенный в жидкости газ диффундирует в готовые пузыри оксида углерода, а также к поверхности раздела атмосфера вакуумной камеры — металла. Дегазация стали в процессе вакуумирования основана на изменении равновесия между концентрацией газа, находящегося в металле, и парциальным давлением его в газовой фазе. Связь концентраций водорода и азота в углеродистой стали с их парциальным давлением для температурного интервала 1550–1700 °C можно выразить уравнениями [104] :

$$\lg[H] = - (1750/T) + 1,66 + \lg P_{H_2} ; \quad (206)$$

$$\lg[N] = - (376/T) + 1,15 + 0,5 \lg P_{N_2} . \quad (207)$$

При создании над металлом разрежения снижается парциальное давление газов и создаются термодинамические предпосылки для выделения из металла избыточных количеств газа.

Независимо от давления газовой фазы концентрация кислорода в металле равновесна с углеродом (при $T = 1873$ К) и определяется по уравнению [77]

$$[O]_e = (3,3 \cdot 10^{-6} P_{1CO})/[C] , \quad (208)$$

где $[O]_e$ — равновесная с газовой фазой концентрация кислорода на поверхности расплава, %; P_{1CO} — давление над расплавом.

При вакуумировании жидкого металла изменение концентрации кислорода в нем определяется уравнением

$$-\frac{d[O]}{dt} = K_o \cdot f([O] - [O]_e) . \quad (209)$$

где K_o — коэффициент массопередачи кислорода в металле, м/с; f/V — отношение поверхности к объему, м^{-1} .

Как видно из уравнения (208), с увеличением вакуума (снижение P_{1CO}) снижается равновесная концентрация кислорода в расплаве $[O]_e$.

При соблюдении вышеупомянутых режимов вакуумирования рельсовой стали в ковше содержание водорода в жидкости металла снижается с 4,81–5,25 до 2,36–3,0 см³/100 г, содержание кислорода уменьшается в среднем на 59 %, неметаллических включений — на 48–57 %, длина оточек оксидов по шкале УралНИИЧМ составляет не более 1 мм. В результате изучения металла установлено также значительное улучшение качества макроструктуры и повышение механических свойств вакуумированной рельсовой стали.

Ниже приведены средние данные содержания водорода и кислорода в рельсовой стали, полученной без вспечечной обработки и вакуумированной в ковше:

Элемент	Водород	Кислород
Содержание после обработки:		
без вспечечной	5,5 см ³ /100 г	0,0074 %
после вакуумирования в ковше .	2,66 см ³ /100 г	0,0037 %

Следовательно, вакуумирование в ковше рельсовой стали снижает содержание водорода до уровня, исключающего образование флокенов, эффективно рафинирует металл от кислорода и неметаллических включений.

В настоящее время выполнен ряд исследований по вакуумной обработке нераскисленного металла (кипящей стали). В одних случаях это практикуется для получения углеродистой и полуспокойной стали, в том числе и с весьма низким содержанием углерода, в других — с целью получения легированной стали с низким содержанием углерода.

Известно, что для уменьшения содержания углерода в жидкой стали ниже 0,05 % необходимы в сталеплавильном агрегате значительные затраты времени, а добиться содержания углерода ниже 0,015–0,020 % практически невозможно. Вспечечной вакуумной обработкой нераскисленного металла можно уменьшить содержание углерода до 0,010 % и меньше.

В работе [78] приведены данные по вакуумированию нераскисленной стали в 15-т ковшах. Позднее о участии автора проведены обработка технологии вакуумирования нераскисленного металла в 100-т ковшах завода А. Изучены закономерности окисления углерода в вакууме до весьма низкой концентрации, а также влияние технологических факторов на концентрацию кислорода в металле. Обработанный в вакууме металл содержал углерода 0,007–0,010 % и кислорода 0,010–0,020 %. В табл. 59 приведены результаты вакуумирования в ковше металла, раскисленного перед вакуумированием только ферромарганцем [78]. Пробы металла отбирали из ковша до и после вакуумирования, а также из проката. Интенсивное кипение металла в ковше продолжалось до конца вакуумирования. В результате интенсивного перемешивания металла шлак погружался в него. Кипение металла в ковше начиналось при достижении остаточного давления 34,7–48 кПа. Приведенные особенности вакуумирования характерны при обработке 15-и 100-т плавок. Содержание углерода, кислорода и азота при вакуумировании металла в ковше сокращалось в среднем на 45,5; 77,0 и 34,7 % соответственно. Изменение содержания углерода и кислорода в процессе вакуумной обработки объясняется раскислением металла углеродом с выделением оксида углерода. В реакции окисления углерода участвует кислород, выделенный из шлака. Этим и объясняется несоответствие количества окисленного углерода и ушедшего из металла кислорода (табл. 59).

По мере снижения в металле концентрации кислорода в процессе вакуумирования часть кислорода шлака переходит в металлы. При нали-

Таблица 59. Изменение содержания углерода, кислорода и азота в перекисленном металле при вакуумировании его в колбе

$P_{\text{дес}}^*$ кПа	[C], %	Содержание содержания [C], %		Снижение содержания [C], %, % после ваку- умирования		Снижение содержания [N], %, % после ваку- умирования
		[O], %	[N], %	[O], %	[N], %	
0,53	0,12/0,07	41,6	0,046/0,006	87,2	0,030/0,017	43,4
0,53	0,07/0,03	57,2	0,035/0,015	57,2	0,017/0,015	II,8
0,80	0,15/0,09	40,0	0,034/0,005	85,9	0,015/0,013	13,3
I,33	0,15/0,10	33,3	0,011/0,005	54,5	0,023/0,013	43,5
I,20	0,12/0,06	50,0	0,025/0,006	64,8	0,024/0,012	50,7
0,67	0,10/0,04	60,0	0,070/0,014	80,0	0,021/0,012	42,8
I,07	0,12/0,06	50,0	0,038/0,009	76,4	0,021/0,013	38,1
0,80	0,13/0,08	38,5	0,063/0,006	89,6	0,021/0,013	38,1
0,80	0,08/0,03	62,3	0,032/0,014	56,2	0,021/0,017	19,0

П р и м е ч а н и е. В числителе - значения, полученные перед вакуумированием,
в знаменателе - после вакуумирования.

Таблица 60. Состав и температура металла до и после вакуумирования кремнистой низкоуглеродистой стали

Номер покрытия	Химический состав металла, %			Перед вакуумированием			Рас- пределение алюминия в шах- теле, %	Темпе- ратура ме- талла, °C
	C	Mn	P	Si	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃		
Через 10 мин. после вакуумирования								
1	0,055	0,07	0,005	-	0,019	0,0047	-	29,6
2	0,040	0,15	0,005	-	0,030	0,0062	-	22,0
3	0,032	0,07	0,006	-	0,020	0,0091	-	30,0
Через 10 мин. после вакуумирования								
1	0,025	0,07	0,005	2,81	0,019	0,0040	0,007	12,2
2	0,012	0,14	0,005	2,96	0,030	0,0057	0,009	11,2
3	0,008	0,07	0,009	3,10	0,022	0,0060	0,014	10,8

* Условно кремния составлено в среднем 84 %.

ции нераскисленного шлака в ковше в процессе вакуумирования полного расколения металла за счет углерода достичь невозможно и необходимо присаживать небольшое количество сильного раскислителя (алюминия).

По данным работы [78] вакуумированный металл отличается от невакуумированного повышенными пластическими свойствами и ударной вязкостью при положительных температурах и температурах ниже 0 °С; порог хладоломкости у невакуумированного металла наблюдается при 0 °С, а у вакуумированного при -20; -40 °С. Вакуумированный металл имеет однородную вязкость как по длине, так и по сечению раската универсальной полосы, а также меньшую анизотропию свойств.

На заводе А проведены исследования с целью получения электротехнической стали с весьма низким содержанием углерода. Металл выплавляли в 100-т дуговых печах. В окислительный период при продувке жидкой ванны кислородом достигали содержания в металле углерода 0,03 - 0,035 %, содержание кислорода составляло около 0,091 %. Температура металла перед выдувкой составляла 1650 - 1660 °С. После продувки кислородом металлы выпускали в бесстопорный ковш. В другой ковш со стопором загружали 65 %-ный ферросилиций, нагретый до 700-800 °С, из расчета 50-52 кг на 1 т стали. Ковш с ферросилицием устанавливали в вакуумную камеру. После получения в камере остаточного давления 66,7 - 106,7 Па осуществляли перелив металла из первого ковша через промежуточную емкость, установленную на крышке вакуум-камеры. В табл. 60 представлены результаты вакуумной обработки в струе нераскисленного металла с последующим легированием. Значительный разброс в содержании углерода после вакуумирования объясняется различным содержанием углерода и кислорода в металле до вакуумирования, а также высоким остаточным давлением в камере в процессе вакуумирования первой плавки. Остаточное давление в вакуум-камере составляло по плавкам соответственно 3,47; 0,76; 0,49 кПа. При вакуумной обработке металла струйным методом наблюдается значительное снижение содержания углерода в металле (табл. 60). При этом основное развитие реакции обезуглероживания, вероятно, получает в процессе вакуумирования струи. Если в установленном в вакуум-камере ковше отсутствует сильный раскислитель, то реакция окисления углерода в металле, очевидно, может продолжаться и в ковше. При получении электротехнической стали, когда в установленный в вакуум-камере ковш загружают ферросилиций из расчета получения в металле после перелива 3,0 % кремния, реакция обезуглероживания такого металла в ковше, как было приведено выше, большого распространения не получает.

Таким образом, внепечная вакуумная обработка оказывает в общем положительное влияние на качество непрерывнолитого металла. Однако это влияние не равнозначно для различных марок сталей. Для ряда легированных сталей указанный способ внепечной обработки существенно-

го влияния на качество не оказывает, для других сталей обеспечивает значительное улучшение качественных характеристик этого металла.

2. Вакуумирование жидкого металла в потоке

Известные и широко используемые на практике способы вакуумирования жидкой стали имеют ряд существенных недостатков. Поэтому поиски наиболее эффективных способов вакуумной обработки жидкой стали продолжаются и в настоящее время. В современных цехах с высокопроизводительными сталеплавильными агрегатами и МНЛЗ представляются перспективными способы вакуумирования жидкого металла в процессе разливки его на МНЛЗ. В ряде предложенных способов предусматривается вакуумирование жидкого металла в промежуточных ковшах МНЛЗ или в специальных камерах, расположенных между сталеразливочным и промежуточным ковшами.

На заводе А выполнены исследования по разработке такого процесса и агрегата. Опытно-промышленную отработку этого процесса проводили на опытной установке предприятия Т. Опытная установка поточного вакуумирования работает на принципе вакуумирования короткой струи и регулируемого олова жидкого металла в вакуум-камере, расположенной между сталеразливочным и промежуточным ковшами [79]. Технологи-

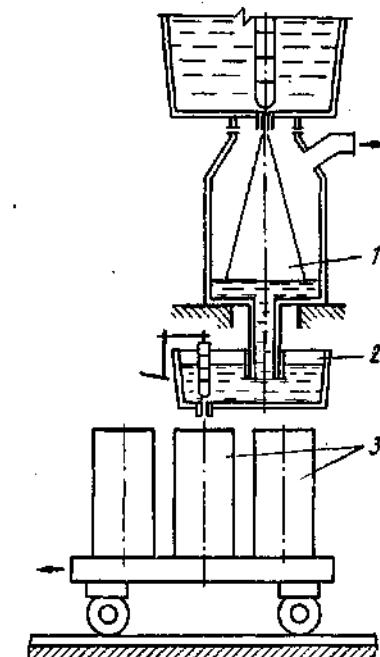


Рис. 56. Схема опытной установки поточного вакуумирования:
1 - проточная вакуум-камера; 2 - промежуточный ковш; 3 - изложницы

ческие преимущества такого способа вакуумной обработки жидкого металла в потоке очевидны. Такой способ вакуумирования не требует затраты дополнительного времени в период выпуска плавки до разливки на МНЗ. В то же время продолжительность воздействия вакуума на жидкий металл увеличивается и определяется скоростью разливки, которая колеблется обычно в интервале 2-5 т/мин, что положительно влияет на процессы раскисления и дегазации. Предварительные исследования показали высокую эффективность вакуумной дегазации в системе струя - слой [76].

Опытная установка поточного вакуумирования (рис.55) рассчитана на вакуумирование 7-10 т стали с выпуском вакуумированного металла в промежуточный ковш емкостью 1,5 т, положение которого регулируется по высоте с помощью гидроцилиндров. Сталеразливочный ковш герметично устанавливает на горловину вакуум-камеры. Из промежуточного ковша сталь выпускают в изложницы, расположенные на тележке. Перемещением тележки последовательно заполняют три слитка массой 2,5 - 3,0 т. Таким образом, на опытной установке осуществляется принцип поточного вакуумирования струи и слоя металла с выходом его затопленной струей под уровень в промежуточном ковше. Операции поточного вакуумирования выполняют в следующем порядке: ковш с жидким металлом подают к установке. Послестыковки днища с проточной вакуумной камерой (предварительно разогретой), начинают пропуск металла в промежуточный ковш. После затопления торца металлопровода в полости камеры плавно поникают давление, в результате чего металл поднимается на барометрическую высоту и создает в камере слой определенной толщины. В дальнейшем процесс вакуумирования протекает в стационарном режиме.

Результаты вакуумирования спокойной (раскисленной алюминием) стали показаны в табл.61. Снижение содержания кислорода на 50-70 % связано главным образом с флотационным отделением взвеси частиц неметаллических включений при водородном кипении в вакууме. При высоких исходных содержаниях азота, характерных для электростали, получали значительное снижение его в металле. Содержание водорода в результате поточного вакуумирования устойчиво снижалось с 4,5 - 5 до 1,8 - 2,2 см³/100 г.

Как и следовало ожидать, вакуумирование не изменяло состав спокойной стали по углероду, марганцу, сере и фосфору. Неизменность содержания углерода свидетельствует о практическом отсутствии процесса вакуумного раскисления.

Наибольший интерес представляет вакуумная обработка в потоке низкоуглеродистых сталей кипящих и полуспокойных марок, которая всегда сопровождается реакцией вакуумного раскисления и обезуглероживания металла. При этом "чистое" раскисление за счет углерода (т.е. не сопровождающееся появлением в расплаве неметаллической фа-

Таблица 61. Изменение содержания элементов в спокойной стали при поточном вакуумировании (установка предприятия Т)

Номер плавки	[O], %	[N], %	[C], %	Степень рафинирования, % к исходному	
				A[O]	Δ[N]
1	0,037 0,022	-	0,40 0,40	41	-
2	0,039 0,011	0,010 0,009	0,47 0,47	75	10
3	0,031 0,007	0,010 0,009	0,45 0,45	77	10
4	0,008 0,005	0,115 0,010	0,45 0,44	28	33
5	0,012 0,005	0,011 0,008	0,42 0,43	58	27
6	0,010 0,008	0,008 0,007	0,33 0,33	20	13

П р и м е ч а н и е. В числителе - значение для проб из сталеразливочного ковша перед вакуумированием; в знаменателе - значение для проб рафинированного металла из промежуточного ковша после выхода процесса на стабильный режим.

зы) происходит одновременно с удалением некоторого количества углерода. Преимущественное развитие того или другого процесса зависит от исходного состава стали.

Для выявления закономерностей поточного вакуумирования нераскисленной и полуспокойной стали были проведены серии из 10 плавок на стенде завода А и 12 плавок - на установке предприятия Т. Результаты по плавкам, прошедшим без нарушения технологического режима, показаны в табл.62 и на рис.56.

В проточной вакуум-камере после создания рабочего давления рафинировочные процессы идут с постоянной интенсивностью, обеспечивая предельно возможные в данных условиях степень раскисления (67-72 %) и обезуглероживание (42-50 %). Поэтому плавное снижение содержания углерода, кислорода и азота, наблюдаемое на опытных плавках, является результатом постепенного "разбавления" первой порции металла, выпущенной в промежуточный ковш без вакуумирования.

В этих условиях время выхода процесса на постоянный режим вакуумного рафинирования зависит от массы металла в первичном слое, закрывающем торец металлопровода вакуум-камеры. На первой стадии экс-

Таблица 62. Изменение состава стали при вакуумировании в потоке

Тип стали	Давление кПа	Момент отбора проб, мин	Содержание элементов, %				$=[\% \text{ с}] [\% \text{ о}]$
			с	Мn	O	N	
Полуспокойная, без алюминия	2,0-2,6	B ¹	0,15	0,29	0,034	-	0,0051
			0,14	0,22	0,025	0,011	0,0035
			0,12	0,21	0,011	0,009	0,0013
			0,10	0,21	0,011	0,006	0,0011
Кипящая	1,3-1,5	B ²	0,13	0,53	0,028	0,020	0,0036
			0,12	0,53	0,012	-	0,0014
			0,12	0,52	0,010	0,009	0,0012
			0,11	0,52	0,010	0,008	0,0011
			0,11	0,51	0,011	0,008	0,0012

П р и м е ч а н и е. В - пробы (исходные из сталеразливочного ковша перед вакуумированием, остальные - из промежуточного ковша по ходу вакуумирования.

* Содержит 0,16 % Si .
** Содержит 0,09 % Si .

perimentov danному вопросу не уделяли большого внимания, нетрудно эту первую порцию значительно уменьшить и получать стабильный процесс уже через 1,5 - 2 мин от начала разливки.

Из табл.62 следует, что произведение $=[\% \text{ с}] [\% \text{ о}]$ в результате вакуумирования снижается в 3-5 раз, что свидетельствует о значительной глубине раскисления и обезуглероживания металла. Угар углерода несколько превышает стехиометрическое соотношение с удале-

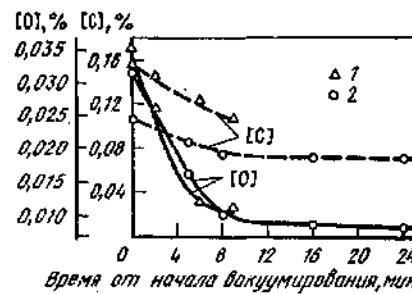


Рис.56. Вакуумное раскисление металлов в потоке:
I - обработка полуспокойной стали (остаточное давление 2,0-2,6 кПа); 2 - обработка кипящей стали (остаточное давление 3-4 кПа)

мим из металла кислородом. Это можно объяснить участием в процессах кислорода воздуха, попадающего через неплотности вакуумной системы, что прямо зависит от ее герметичности.

Относительно высокое снижение содержания азота в стали (45-60%) объясняется, во-первых, очень развитой межфазной поверхностью, возникшей при вакуумировании нераскисленного металла по этой схеме, и, во-вторых, повышенным содержанием азота в электростали, что облегчает его удаление.

Как показали опыты (табл.62, рис.56) при низкой исходной концентрации углерода трудно обеспечивать глубокое вакуумное раскисление металла. Такую сталь необходимо дополнительно раскислить (или модифицировать) присадками небольших доз титановых раскислителей. Относительно просто эта задача решается при использовании алюминия; его можно вводить непрерывно или периодически в промежуточный ковш или в кристаллизатор (изложники), используя проволоку или гранулы.

Для всех видов внешнего вакуумирования очень важен уровень тепловых потерь, так как они определяют перепад температуры металла при обработке. Поточное вакуумирование по рассмотренной схеме выгодно отличается от традиционных способов тем, что струя и слой дегазирующего металла могут отдавать тепло только огнеупорам, и при условии предварительного разогрева вакуум-камеры и промежуточного ковша эти потери должны быть небольшими. Опыты на вакуумном стенде завода А показали, что при выходе процесса на стационарный режим перепад температуры между сталеразливочным и промежуточным ковшами составляет $70-75^{\circ}\text{C}$. Если учесть, что обычная разливка на МНЛЗ сопровождается перепадом температуры ($30-40^{\circ}\text{C}$), то дополнительные потери не превышают $35-40^{\circ}\text{C}$. Известно, что более жидкоподвижный вакуумированный металл можно разливать при пониженной температуре и, следовательно, перегревать металлы в плавильном агрегате необходимо только на $15-25^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, промышленные опыты показали, что поточное вакуумирование стали в системе струя - слой может обеспечивать глубокое рафинирование металла без значительного перегрева.

Очень важно, что при поточном вакуумировании жидкий металл надежно защищается от вторичного окисления на участке сталеразливочный ковш - промежуточный ковш МНЛЗ.

3. Обработка металла инертными газами

Разливка металла в атмосфере нейтрального газа (аргона) обеспечивает развитие процесса дегазации металла. При этом снижается содержание водорода в металле, так как в атмосфере сухого нейтрального газа парциальное давление водорода весьма низкое.

В настоящее время достаточно широкое распространение получил способ обработки стали инертными газами в ковшах. Простота конструк-

ции устройства и малые затраты на реализацию процесса способствуют быстрому внедрению его в промышленное производство. В работе [60] приведены данные, свидетельствующие о том, что продувка стали аргоном способствует снижение в металле газов и неметаллических включений. Показано, что после продувки аргоном в течение 4-5 мин можно получить сталь, по чистоте не уступающую вакуумированной.

Достаточно полный обзор проведенных исследований по продувке жидкого металла инертными газами приведен в работе [61], где рассмотрены процессы продувки металла в сталеплавильных агрегатах и в ковшах. Проведенные в промышленных условиях опыты по продувке жидкого металла в ковше аргоном обеспечили снижение содержания в металле водорода, кислорода и устойчивых неметаллических включений. Опыты проводили на легированных сталях.

В работе [62] обобщен опыт заводов по промышленному внедрению технологии рефинирования раскисленного и нераскисленного жидкого металла продувкой нейтральными газами. При этом в металле снижается содержание водорода, кислорода и неметаллических включений.

Удаление кислорода и водорода весьма заметно при продувке легированного металла. Так, содержание кислорода при продувке стали снижается на 50 % (среднее по пяти плавкам); стали ЗОХГСНА - на 45 %; стали 4Х9С2 - на 42 % (среднее по семи плавкам) [62]. В последние годы опубликованы работы [63, 64], в которых также рассмотрены вопросы обработки металла нейтральными газами.

Дегазация металла при продувке его нейтральными газами происходит вследствие разницы парциальных давлений газов в металле и в пузырях нейтрального газа, которые проходят через слой металла. При этом пузыри нейтрального газа поглощают газ металла и выносят его в атмосферу. Чем меньше размеры пузырей нейтрального газа и большее продолжительность пребывания их в металле, тем более полно происходит удаление газа из металла, так как удельная поверхность газ - металл, через которую удаление газа диффундирует в пузыри, резко возрастает. Неметаллические включения удаляются из металла при продувке нейтральным газом вследствие флотирующего на них воздействия пузырьков этого газа и интенсивной циркуляции металла в ковше.

Стационарный процесс продувки жидкого металла в ковше нейтральными газами, согласно теории разномерностей, описывается уравнениями [64]:

$$L = f(R_e; \dot{m}_e; F_r), \quad (210)$$

$$R_e = \frac{\dot{m}d'}{v}, \quad (211)$$

$$R_e = \frac{d^2 \dot{m}}{q \sigma} = \frac{\dot{m} d^2}{q v} = \frac{q^2}{\sigma v} \quad (212)$$

$$F_r = \frac{V^2}{qd} = \left(\frac{d}{s}\right)^2 \frac{1}{qd} = \frac{q^2}{\sigma^2 q} \quad (213)$$

Здесь L - степень рафинирования металла; \dot{m} - скорость подъема пузырьков в жидкости, м/с; d' - диаметр пузырьков, м; v - кинематическая вязкость стали, м²/с; ρ - плотность, кг/м³; a - диаметр капилляра, м; σ - поверхностное натяжение, Дк/м²; q - расход газа, м³/с.

Скорость удаления водорода при продувке в единицу времени можно определить уравнением

$$\frac{dP_{H_2}}{dt} = k_1 [H]^2 - k_2 P_{H_2}, \quad (214)$$

где P_{H_2} - парциальное давление водорода; t - время, мин; k_1 , k_2 - константы выделения и поглощения водорода; $[H]$ - концентрация водорода, растворенного в жидком металле, см³/100 г.

При энергичном кипении металла в процессе продувки скорость выделения газа значительно выше, чем скорость поглощения.

В таком случае упрощенно можно записать

$$v_{H_2} = \frac{dP_{H_2}}{dt} \approx k [H]^2, \quad (215)$$

где k - коэффициент пропорциональности, определяется экспериментально.

В работе [61] установлена следующая зависимость:

$$k = f\left(\frac{h}{d} \cdot \frac{v}{v_t} t\right), \quad (216)$$

где h - высота подъема пузырьков инертного газа в металле; t - температура металла при продувке; v - объем обрабатываемого металла.

Изменение концентрации водорода в металле за время продувки можно вычислить по уравнению

$$\Delta H = z([H]_0 - [H]_t) \sqrt{\frac{2D}{\pi d} \frac{v}{v' h}} \cdot \frac{v' h}{d^2 H} t^2, \quad (217)$$

где $[H]_0$ - начальная концентрация водорода в металле при $t = 0$, моль/м³; $[H]_t$ - концентрация водорода в металле на поверхности пузырька, равновесная с концентрацией водорода в пузырьке, моль/м²; D - коэффициент молекулярной диффузии, м²/с; v - скорость подъема пузырька, м/с; t - время продувки, с; h - высота ковша, м; v' - секундный расход аргона, м³/с.

Конечное содержание водорода после продувки можно определить по формуле, предложенной Н.М.Чуйко и А.Г.Рабиновичем:

$$[H]_t = \frac{[H]_0}{0,0985 \frac{v'}{v} [H]_0 + 1}, \quad (218)$$

где $[H]_v$ – количество водорода, которое необходимо удалить; c_g – расход инертного газа.

Количество вдуваемого газа c_g , на 1 т металла, необходимое для продувки при начальном содержании в металле водорода больше $2 \text{ см}^3/100 \text{ г}$, можно определить из уравнения [61]

$$c_g = \frac{g}{\epsilon} \left[\frac{1}{[H]_v} - \frac{1}{[H]_e} \right], \quad (219)$$

где ϵ – к.п.д. продувки инертным газом.

По данным работы [63] к.п.д. расхода газа для дегазации нераскисленного и раскисленного металла равен соответственно 0,8 – 0,9 и 0,49 – 0,76.

В процессе продувки инертным газом жидкого металла в его объеме перемещается большое количество пузырей, на поверхности которых могут размещаться неметаллические включения. Адгезия жидких неметаллических включений и лиофобных твердых включений на поверхности пузырей может происходить при условии

$$\sigma_{g,v} \Delta w_{g,v} < (\sigma_{n,v} \Delta w_{n,v} + \sigma_{f,m} \Delta w_{f,m}). \quad (220)$$

Здесь $\sigma_{g,v}$, $\sigma_{n,v}$, $\sigma_{f,m}$ – коэффициент поверхностного натяжения на границе газ – включение, металл – включение, газ – металл; $\Delta w_{g,v}$, $\Delta w_{n,v}$, $\Delta w_{f,m}$ – изменение величин соответствующих поверхностей раздела:

$$\Delta w = \sigma_{f,m} (1 + \cos \theta_{f,m}), \quad (221)$$

где Δw – изменение потенциала процесса адгезии твердых частиц к поверхности пузыря.

Чем больше угол смачивания θ и соответственно меньше будут смачиваться металлом включения, тем лучше прилипание включения к пузырю газа и тем лучше удаление включений из металла в процессе продувки.

При продувке металла в ковше инертными газами большое влияние на эффективность обработки оказывает содержание окислов железа в шлаке. По данным работы [64] связь между количеством удаленных из металла при продувке аргоном в ковше неметаллических включений (НВ) и содержанием залиси железа ($\% FeO$) в шлаке можно определить по уравнению

$$[\text{НВ}] = 100 - 71,2 (\% FeO). \quad (222)$$

В соответствии с данными этого уравнения для эффективного удаления неметаллических включений при продувке металла в ковше инертными газами необходимо иметь в шлаке содержание $\% FeO$ меньше 1 %.

Широкое внедрение технологии продувки жидкого металла в ковше аргоном осуществлено на заводе А. Продувку аргоном проводят в ков-

шах емкостью 200–350 т с целью стабилизации температуры и химического состава металла перед непрерывной разливкой. Металл продувают с помощью погружной футерованной фурмы, которая является составной частью установки. Фурма состоит из полого металлического стержня (трубы), футерованного шамотными трубками, и пористой головки, укрепляемой на нижнем конце фурмы. Шамотные трубы заменяют через 2–3 пропуска (2–3 плавки). Фурма имеет вертикальное перемещение до 4 м и горизонтальное – с углом поворота 65–70°. Управление фурмой осуществляется с пульта. При продувке регулируются следующие параметры: давление и расход аргона, глубина погружения фурмы.

Для стабилизации металла по температуре в процессе продувки аргоном в качестве охладителей использовали металлическую сечку (отходы прокатных цехов) или отходы непрерывнолитых заготовок, которые погружали в металл вспомогательным подъемом разливочного крана или специальной лебедкой. Интенсивность продувки колеблется от 40 до $140 \text{ м}^3/\text{ч}$, продолжительность – от 6 до 25 мин, расход аргона 0,04 – $0,05 \text{ м}^3/\text{т}$, средняя удельная интенсивность продувки 0,004 – 0,007 $\text{м}^3/(\text{т}\cdot\text{мин})$. В процессе продувки аргоном через фурмы, погруженные сверху в металл, находящийся в сталеразливочном ковше, его температура усредняется. В результате усреднения температуры в сталеразливочном ковше снижается разность температуры металла в процессе разливки. Продувка аргоном позволяет снизить величину перепада температуры между началом и серединой разливки в два раза (3,5 – 16 и II – 35 °C).

В результате продувки металла в ковше аргоном количество плавок, разливаемых в оптимальном интервале температур (1520–1540 °C), увеличивается с 43 до 73 % для стали Ст3сп и с 53 до 76 % – для стали 17Г1С. Наличие окислительного шлака в ковше приводит к изменениям в химическом составе металла в процессе продувки. Средняя скорость снижения содержания алюминия в металле в процессе продувки составляет 0,001 %/мин для сталей, не легированных алюминием. Среднее повышение содержания фосфора в металле составило 0,002 % при продолжительности продувки 5–12 мин. Отмечено снижение содержания залиси железа в шлаке. Содержание азота при продувке аргоном практически не снижается, содержание водорода уменьшается с 4,5 – 8,5 до 3,5 – 6,0 $\text{см}^3/100 \text{ г}$, содержание кислорода снижается незначительно. Неметаллические включения в стали определяли в пробах, отобранных до продувки, в середине ее (5–6 мин продувки), после прекращения продувки в процессе разливки и в попечевых темплетах от непрерывнолитых слитков. Продувку осуществляли по двум вариантам: а) с минимально возможным количеством шлака в ковше (толщина слоя 30–80 мм); поверхность металла дополнительно покрывали мелкой известью для шунгизитом; б) с толщиной слоя шлака выше 80 мм (отсечку шлака не производили).

Содержание включений в верхних слоях металла в ковше после 5–6 мин продувки аргоном снижается, затем несколько повышается. Уменьшение содержания включений происходит за счет удаления глинозема, сульфидов и силикатов. Увеличение содержания включений при проведении продувки обусловлено наличием окислительного шлака в ковше. Несмотря на неблагоприятные условия продувки содеражание включений в готовой стали меньше, чем до продувки аргоном.

Влияние длительности продувки на содержание неметаллических включений (НВ) в готовых заготовках определено на стали 17Г2АФ:

Средняя длительность продувки, мин	Количество плавок	НВ, % (объем.)
3,1	8	0,0581
7,2	7	0,0276

Как видно, продолжительность продувки до 3 мин недостаточна. Увеличение продолжительности продувки до 7–8 мин способствует снижение содержания включений в металле.

Таким образом, массовое производство конвертерной стали с продувкой в ковше аргоном перед разливкой на МНЛЗ позволило получить металл с усредненной температурой и химическим составом, снизить в металле содержание водорода и неметаллических включений. Улучшение качества металла, стабильная температура обеспечили повышение скорости разливки, снижение количества прорывов металла под кристаллизатором, повышение качества металла.

В последнее время получает развитие способ внепечной обработки, сочетающий продувку жидкого металла в ковше инертными газами и вакуумирование [35].

На заводе Т выполнены исследования по продувке рельсовой стали в ковше аргоном перед разливкой на МНЛЗ. Металл продували в ковше через пористую пробку, установленную в днище ковша. Расход аргона составлял 0,4–0,6 м³/т, продолжительность продувки 5–6 мин. Металл выплавляли в конвертере емкостью 10 т с верхним дутьем. В процессе выпуска металла в ковш шлак отсыпал в ковш присаживали смесь извести и плавикового шата (3:1). Расход смеси составлял 0,4–0,6 % от массы металла. Анализ плавок по химическому составу показал, что содержание углерода, серы, фосфора в металле в процессе продувки осталось практически неизменным, что можно объяснить отсутствием в ковше окислительного конвертерного шлака.

Результаты анализа металла в ковше свидетельствуют о том, что после продувки аргоном концентрация кислорода снижается с 0,0090 до 0,0043 %, или на 52 % (отн.), и водорода с 4,95 до 3,04 см³/100 г, или на 38 % (отн.). Снижение температуры металла при продувке аргоном происходит с 1579 до 1532 °С. Такие высокие тепловые потери при продувке связаны с обработкой относительно небольших масс металла.

Следовательно, разработанные технологические параметры продувки аргоном рельсовой стали обеспечивают снижение содержания в ней водорода до уровня, исключающего образование блокенов, и позволяют получать металл с низким содержанием кислорода, а следовательно, и неметаллических включений.

Непрерывнолитые заготовки сечением 260×320 мм прокатывали на рельсы Р65. Во всех опытных рельсах контроль качества макроструктуры показал наличие несосредоточенной осевой ликвации 2 и 3-го балла со следами обратной и сосредоточенной ликвации. Такая макроструктура считается удовлетворительной. Исследование макроструктуры металла на шлифах, вырезанных по месту расположения трещин кристаллизации, показало, что в этих местах наблюдается повышенная загрязненность неметаллическими включениями. Механические свойства при испытании стандартных разрывных образцов оказались несколько выше по сравнению с металлом обычного производства. Оценку загрязненности металла неметаллическими включениями производили металлографическим, химическим и петрографическим методами. Как показали металлографические исследования, основную массу включений составляют сульфиды железа и марганца, а также хрупкие и пластичные оксиды и силикаты.

Установлено, что продувка жидкого металла в ковше аргоном почти в два раза уменьшает загрязненность металла неметаллическими включениями.

Определение статической прочности и пластичности при испытании на разрыв гагаринских образцов подтвердило данные сдвиговых испытаний о том, что характеристики прочности опытных рельсов выше, чем рельсов обычного производства. Установлено, что расход аргона при продувке должен составлять не менее 0,4 м³/т стали. В результате продувки рельсовой стали аргоном в ковше значительно улучшается макроструктура металла, уменьшается содержание неметаллических включений на 30–40 %, улучшаются механические свойства.

4. Рафинирование жидкого металла газопорошковыми реагентами

Процесс рафинирования жидкой стали инертными или активными газами в сочетании с порошкообразными реагентами известен сравнительно недавно. Первые опыты были проведены в 1940 г., а широкие исследования начаты со второй половины 60-х годов. Большой объем исследований, разработка теоретических и технологических основ этого процесса выполнены на кафедре металлургии стали Московского вечернего металлургического института под научным руководством В.А.Кудрина и М.Ф.Сидоренко. Энергичное перемешивание металла газами способствует увеличению скорости доставки реагентов, а порошковые материалы в зависимости от их назначения обеспечивают увеличение площади соприкосновения вдуваемой и металлической фаз, что способствует увеличению скорости металлургических процессов.

Рефилирование металла газопорошковыми реагентами проводят в сталеплавильных агрегатах или в сталеразливочных ковшах с целью улучшения качества металла (снижения содержания фосфора, серы, газов, неметаллических включений), науглероживания, легирования, раскисления металла и ускорения шлакообразования.

Теоретические обоснования технологии задувания порошкообразных реагентов в дуговые печи для дефосфорации, науглероживания, раскисления, легирования, десульфурации подробно изложены в работах [66, 67]. По данным этих работ для ускорения всех процессов, протекающих при газопорошковой обработке жидкого металла в печи, рекомендуется использовать один унифицированный тип пневмоагрегата, позволяющий регулировать концентрацию порошка в струе газа в пределах 0–40 кг/м³. На дуговых печах емкостью более 40 т рекомендуется использовать две формы с погружением их в металл до 200 мм. В качестве реагентов применяют порошки материалов в зависимости от характера процесса.

В последнее время широкое развитие получил процесс подачи порошкообразных реагентов в металл в кислородных конвертерах с донной продувкой, где используют порошкообразную известь и другие компоненты для задувания их в металл в токе газообразного кислорода, активного или нейтрального газов.

Обработку жидкого металла в ковшах газопорошковыми реагентами применяют в основном для десульфурации, стабилизации химического состава, снижения содержания газов и включений.

Задувание порошков в жидкий металл обеспечивает более полное рефилирование металла по сравнению с продувкой только нейтральными газами. При современном уровне теоретических и технологических разработок этого процесса все трудности преодолимы, что подтверждается практикой работы ряда заводов.

Наиболее распространенный способ введения порошкообразных материалов приведен в работе [68]. Различные конструкции установок, основанных на этом способе, состоят из следующих основных элементов: бункера-дозатора той или иной конструкции, водоохлаждаемой или не-водоохлаждаемой формы для ввода газопорошковой смеси в металл, системы КИША, пылегазопровода. Основной недостаток подобных конструкций — трудность подачи газопорошковой смеси при минимальном расходе газа-носителя. При недостаточном расходе инертного газа порошкообразный реагент остается в пылегазопроводе, создавая пробки, вследствие чего дальнейшая подача в металл порошкообразных реагентов становится невозможной. При избыточном расходе газа происходит интенсивное бурление металла, что создает опасность выброса части его из ковша.

Простым и относительно недефицитным способом снижения содержания неметаллических включений и серы в металле является обработка

металла кальцийсодержащими материалами. Присутствие кальция в металле приводит к изменению формы неметаллических включений, тем самым снижая отрицательное влияние их на пластические свойства металла.

Кроме того, в работе [69] показано, что улучшение пластических свойств и значительное уменьшение анизотропии свойств прокатанного листа оказалось выше, чем можно было ожидать в результате снижения содержания серы. Объясняется это тем, что оксидные включения при обработке стали кальцийсодержащими материалами преобразуются в недеформируемые глобуллярные алミニнаты кальция, отрицательное влияние которых на пластические свойства значительно меньше, а сульфидов марганца при содержании серы 0,008 % не было обнаружено.

На рис.57 приведена схема установки по обработке стали в ковше карбидом кальция в потоке аргона. При работе такого устройства особая трудность заключалась в подаче порошкообразного реагента к выходному отверстию формы без толчков с минимальным количеством газоносителя и незначительным колебанием давления. В случае неравномерной подачи порошкообразного реагента свободно висящая форма раскачивается, вследствие чего ее огнеупорный кожух разрушается. Глубина погружения формы составляет 2,8 м. Расход газа-носителя (аргона) составляет около 60 м³/ч. В качестве кальцийсодержащего материала использовали карбид кальция торгового качества крупностью 0,3–1,0 мм, содержащий около 80 % CaC₂ и 15 % CaO. Установка подобной конструкции испытана в полупромышленных условиях. Схема лабораторной установки приведена на рис.58. На рис.58 приведена схема лабораторной установки. Основным элементом, определяющим надежность работы системы, является

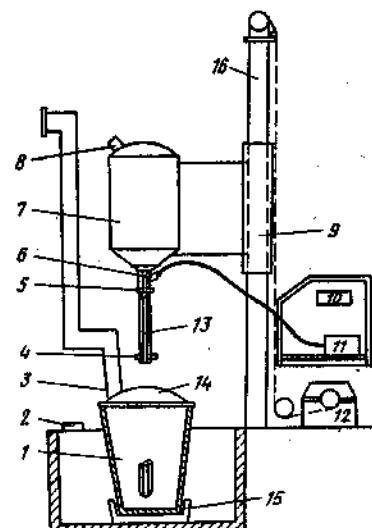


Рис.57. Схема установки по обработке стали карбидом кальция в потоке аргона:

I — ковш; 2 — трап; 3 — вытяжная труба; 4 — наконечник формы; 5 — уплотнительное устройство; 6 — штуцер; 7 — бункер; 8 — горловина с засыпным устройством; 9 — подвижная тележка; 10 — расходомер; II — рама; 12 — электродвигатель; 13 — форма; 14 — крышка; 15 — напрягатель; 16 — колонна

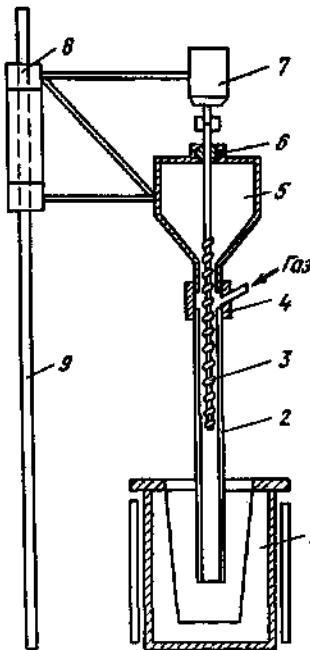


Рис.58. Схема лабораторной установки:
1 - индукционная печь; 2 - кварцевая трубка; 3 - шнек; 4 - уплотнительное соединение; 5 - бункер; 6 - сальниковая набирка; 7 - электродвигатель; 8 - подвижная рама; 9 - опорное устройство

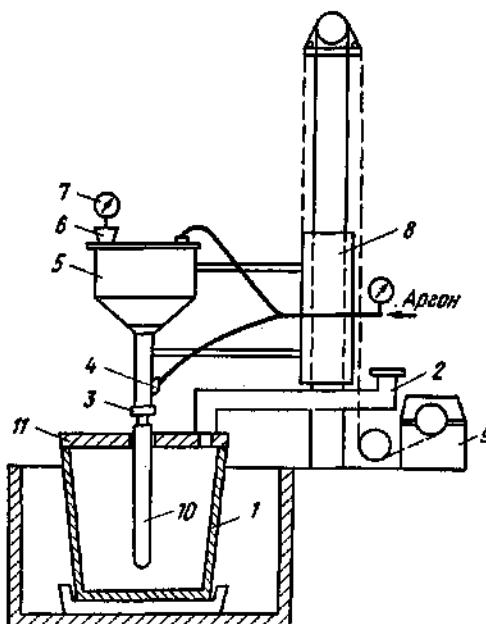


Рис.59. Схема полупромышленной установки по обработке стали в ковше порошкообразными реагентами:
1 - ковш; 2 - вытяжная труба; 3 - уплотнительное соединение; 4 - штуцер; 5 - бункер; 6 - засыпное устройство; 7 - манометр; 8 - подвижная тележка; 9 - электродвигатель; 10 - форма; II - крышка ковша

бункер-дозатор. В отличие от существующих систем в данной конструкции предусмотрено дозирование порошкообразных материалов путем изменения числа оборотов шнека. Расположение бункера с сыпучими материалами, шнека и огнеупорной трубы предусмотрено в вертикальном положении в одной плоскости.

Такое расположение элементов конструкции и система подачи порошков имеют следующие преимущества.

Порошкообразный материал шнеком транспортируется из расходного бункера в полую огнеупорную трубку, погруженную в металл. По этой трубке сыпучие материалы поступают непосредственно в реакционную зону и возможность забивания системы в данном случае минимальная.

Так как порошкообразный реагент поступает в металл (в зону реакции) после дозирования шнеком под собственной тяжестью, отпадает необходимость использования инертного газа для транспортировки материала. Это позволяет использовать инертный газ только для создания противодавления, предотвращающего попадание металла внутрь полой трубы. В данном случае достигается минимальный износ рабочих обрабатываемого металла, который происходит в основном только за счет испарения вводимых реагентов.

Порошкообразный материал засыпал в расходный бункер (рис.59) через специальное устройство, которое в процессе работы герметически закрывали специальной крышкой. Для создания равномерного давления во всей системе и исключения отдува порошка при его дозировке инертный газ подавали через верхнее отверстие в бункере и через специальное отверстие в патрубке.

Дозирование порошка осуществляли с помощью шнека (см. рис.57).

Выбранная конструкция установки обеспечивала равномерную подачу материала в количестве 30 кг за 4 мин. При необходимости количество выдаваемого материала можно было увеличить или уменьшить в зависимости от требований технологического режима.

В качестве реагента использовали порошкообразный карбид кальция (54–64 % CaC_2), размолотый на стержневых мельницах (размеры частиц 0–3 мм).

С увеличением расхода карбида кальция от 1,8 до 4,0 кг/т стали степень десульфурации увеличивается от 20 до 50 %. Содержание кислорода в металле существенно влияет на степень десульфурации. Значительная часть карбида кальция расходуется на раскисление. В процессе продувки карбидом кальция возрастает содержание углерода в стали. Для продувки низкоуглеродистых сталей ($[c] = 0,08 \%$) использовали порошок силикокальция. Процесс десульфурации металла при продувке металла порошкообразными кальцийсодержащими реагентами происходит в основном за счет взаимодействия серы, растворенной в металле, с парами кальция по реакции



При высоких содержаниях растворенного кислорода в металле (порядка $10^{-3}\%$) может образоваться в основном только $\text{CaO} : [\text{O}] + [\text{Ca}] = (\text{CaO})$.

Для такого процесса термодинамические условия образования (CaO) могут быть реализованы лишь в локальных объемах у границ раздела металл - газовый пузырь при наличии в нем паров кальция. Соединение CaO вместе с пузырем выносится из металла в шлаковую зону. Чтобы соединение CaO ассоциировалось и ударгалась шлаком, что способствует процессу десульфурации, необходимо иметь определенные условия. В шлаке должна присутствовать свободная окись кальция и должно быть низкое содержание окиси железа. Кроме того, необходимо иметь низкую концентрацию кислорода в металле.

Для успешной десульфурации металла в процессе продувки его кальцийсодержащими реагентами под основным шлаком необходимо предварительное весьма полное раскисление металла и шлака. В практических условиях при продувке металла, выплавленного в мартеновских печах и конвертерах, необходимо обеспечить полную отсачку шлака, жидкий металл в ковше изолировать от атмосферы смесями из легкоплавких материалов, не содержащих окислы железа, и в процессе продувки не допускать образования участков металла, не покрытых шлаком. Указанные мероприятия могут обеспечить оптимальные термодинамические условия процесса десульфурации стали.

Библиографический список

- I. Зубарев А.Г., Гладышев Н.Г. - Получение, обработка и свойства стали и чугуна: Науч. тр. / Тульский политехнический ин-т. Тула: Тульский политехнический ин-т, 1977, с.15-24.
2. Metal Progress, - 1978, v.113, №2, p. 73-74.
3. Мурасов Ф.М., Гирский В.Е., Есюнина В.А. и др. - Проблемы стального слитка: Науч. тр. / МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1974, № 5, с.673-676.
4. Явойский В.И., Близнюков С.А., Горюхов А.С. и др. - Проблемы стального слитка: Науч.тр./ МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1974, № 5, с.184-190.
5. Близнюков С.А., Вишкарев А.Ф., Горюхов Л.С. и др. - Проблемы стального слитка. Науч.тр./ МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1976, № 6, с.31-37.
6. Яковлев Ю.Н. - Сталь, 1973, № 6, с.509-512.
7. Купцов Г.В., Егоров Н.А., Явойский В.И. и др. - Изв. вузов. Черная металлургия, 1978, № 7, с.46-48.
8. Шкаров А.К., Вихлевицкая Е.А., Полянов В.А. и др. - Развилка стали в слитке и их качество: Науч.тр./ МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1978, № 7, с.78-82.
9. Явойский В.И., Вишкарев А.Ф., Горюхов Л.С. и др. - Проблемы стального слитка: Науч.тр./ МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1978, № 7, с.73-77.
10. Я마다 К., Ватинабе Т. - Черные металлы, 1981, № 10, с.18-23.
11. Рутес В.С., Евтеев Д.П., Аскольдов В.И. и др. Теория непрерывной разливки. М.: Металлургия, 1971, 294 с.
12. Ефимов В.А. Разливка и кристаллизация стали. М.: Металлургия, 1976. 553 с.
13. Бровман М.Я. - Сталь, 1976, № 2, с.124-129.
14. Степанов Н.К., Дружинин Е.П., Гладышев Н.Г. и др. - Проблемы стального слитка: Науч.тр./ МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1976, № 6, с.369-373.
15. Ефимов П.В., Рутес В.С., Коновалов Г.Ф. и др. - Проблемы стального слитка: Науч.тр./ МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1974, № 5, с.619-622.
16. Сладковщиков В.Т., Потакин Р.В., Суладзе О.Н. и др. Непрерывная разливка стали на радиальных установках. М.: Металлургия, 1974. 286 с.
17. Коняхин А.П., Шабельников Г.П., Тиачук Н.В. и др. - Проблемы стального слитка: Науч. тр./ МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1974, № 5, с.642-647.

18. Акименко А.Д., Григорьев Д.К., Гирский В.Е. и др. - Проблемы стального слитка: Науч.тр. / МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1976, № 6, с. 352-354.
19. Морозовский Л.И., Митанев Д.А. - Проблемы стального слитка: Науч.тр./ МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1969, № 4, с. 590-594.
20. Явойский В.И., Горюхов Л.С., Близнюков С.А. и др. - Проблемы стального слитка: Науч.тр./ МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1976, № 6, с. 384-398.
21. Баранова В.Н., Наконечный Н.Ф., Таранов Е.Ф. и др. - Проблемы стального слитка: Науч. тр./ МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1976, № 6, с. 320-325.
22. Винсберг Г.К., Якобих Х. - Чёрные металлы, 1981, № 14, с. 30-39.
23. Цаль В. - Чёрные металлы, 1981, № 14, с. 20-30.
24. Поздниakov В.И., Мусаров Ф.М., Перминов В.П. и др. - Проблемы стального слитка: Науч.тр./ МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1974, № 5, с. 694-697.
25. Осипов В.Г., Якобих Р.Я., Кондратюк А.М. и др. - Проблемы стального слитка: Науч.тр./ МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1978, № 7, с. 216-217.
26. Поволоцкий Д.Я. Рафинирование стали. М.: Металлургия, 1972. 208 с.
27. Зубарев А.Г. Интенсификация электроплавки. М.: Металлургия, 1972. 209 с.
28. Чуйко Н.М., Моховиц Е.И., Переяслов А.Т. и др. Трансформаторная сталь. М.: Металлургия, 1970. 264 с.
29. Морозов А.Н. Водород и азот в стали. М.: Металлургия, 1968. 283 с.
30. Явойский В.И. Теория процессов производства стали. М.: Металлургия, 1967. 790 с.
31. Попель С.И., Павлов В.Е. - Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева, 1971, г. XVI, вып. 5, с. 523-528.
32. Травин О.В., Мокрова В.П., Паршин С.И. и др. - Теория металлургических процессов: Науч.тр./ МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1971, вып. 74, с. 33-37.
33. Проскорянко К.К. Рафинирование стали. Киев: Техника, 1975. 192 с.
34. Квитко М.П., Афанасьев С.Г. Кислородно-конвертерный процесс. М.: Металлургия, 1974, с. 46-47.
35. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1979. 255 с.
36. Явойский В.И., Левин С.А., Баптизманский В.И. и др. Металлургия стали. М.: Металлургия, 1973. 816 с.
37. Попель С.И., Дерябин А.А., Исаев Н.И. и др. - Изв. вузов. Чёрная металлургия, 1969, № 7, с. 36-44.
38. Попель С.И. - Изв. вузов. Чёрная металлургия, 1968, № II, с. 53-61.
39. Бориачкин И.И. Физико-химические основы сталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1974. 211 с.
40. Adachi A., Ogino Kazumi, Hara Shigeta - Technol. Repts., Osaka Univ., 1971, N 21, p.89-99.
41. Steinmetz E. - Archiv Eisenhüttenwesen, 1972, Bd.43, N 2, S.151-158.
42. Полова Н.В. Десульфурация стали. М.: Металлургия, 1965. 96 с.
43. Гольдштейн Я.Е., Чуватина С.Н., Шматко М.И. и др. - Производство электростали: Науч. тр./ МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1975, № 4, с. 152-161.
44. Салауткин В.А., Лялин С.Н., Капустин А.Д. и др. - Чёрная металлургия, Biol. НТИ, 1967, вып. 24, с. 33-36.
45. Энпресс-информация. Чёрная металлургия, 1969, № 33, с. 1-7.
46. Пахомов А.И. - Новая техника и технология в сталеплавильном производстве: Науч.тр./ ЛТИ. М.: Металлургия, 1965, № 253, с. 58-64.
47. Пахомов А.И., Агеев П.Я., Зубарев А.Г. и др. - Металлург, 1965, № 7, с. 23-25.
48. Пирожников В.Е., Ефимович Ю.Б. Дрожилов А.А. и др. - Информация ин-та "Черметинформация", 1967, сер. 6, инф. № 16, 8 с.
49. Ильинич Г.М. - Сталь, 1973, № 7, с. 590-616.
50. Кюппель Г.Н. Рафинирование и вакуумная обработка стали. М.: Металлургия, 1973. 267 с.
51. Шевченко В.Л., Кондратюк А.М., Осипов В.Т. и др. - Проблемы стального слитка: Науч. тр./ МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1969, № 4, с. 506-508.
52. Дудоров В.И., Рощин В.Е., Поволоцкий Д.П. и др. - Вопросы производства и обработки стали: Науч. тр./ ЧШИ. Челябинск: ЧШИ, 1970, вып. 78, с. 76-84.
53. Дорохов В.И., Глазов В.И., Клемешов Т.А. и др. - Изв. АН СССР. Металлы, 1967, № 6, с. 10-14.
54. Ойис Г.Н., Сонолов Т.А., Зуев И.М. и др. - Сталь, 1965, № 8, с. 711-715.
55. Ожиганов В.С., Левант М.А. - Сталь, 1970, № 1, с. 34-35.

56. Попель С.И., Дерябин А.А. - Изв. вузов. Черная металлургия, 1965, № 4, с.25-29.
57. Попель С.И. - В кн.: Физико-химические основы производства стали. М.: Наука, 1968, с.15-23.
58. Войнов С.Г., Шалимов А.Г., Косой Л.Ф. и др. Рафинирование стали синтетическими плаками. М.: Металлургия, 1970. 464 с.
59. Комелько В.К., Ширер Г.Б., Цибульников А.И. и др. - Чистая металлургия. НТИ, 1975, № 3, с.34-36.
60. Чуйко Н.М., Переяслов А.Г., Иванов Е.Т. и др. - Изв. АН ССР. Металлы, 1975, № 3, с.19-23.
61. Соколов Г.А., Кунгурев В.М., Сергеев А.Г. и др. - Сталь, 1975, № 7, с.594-597.
62. Колганов Г.С. - Сталь, 1973, № 4, с.III3-III5.
63. Роменец В.А., Кременский С.В. - Технико-экономический анализ никлородно-конвертерного производства. М.: Металлургия, 1973. 510 с.
64. Кулаков В.О., Колганов Г.С., Смоляненко Д.А. и др. - Сталь, 1975, № 6, с.499-503.
65. Манюхин А.И., Уманец В.И., Кохлов В.И. и др. Напарывная разливка стали: Науч. тр./ МЧМ ССР. М.: Металлургия, 1973, вып. I, с.62-66.
66. Евсеев П.П., Слинякова Л.И., Филиппов А.Ф. и др. - Изв. вузов. Черная металлургия, 1966, № I, с.74-79.
67. Клейн А.Л. - В кн.: Экспериментальная техника и методы инновационных измерений. М.: Наука, 1966, с.51-57.
68. Жило Н.Л., Большаярова Л.И. - Изв. вузов. Черная металлургия, 1967, № 6, с.28-33.
69. Якубцивар Н.М., Манчинский В.Г., Панюшкин Л.А. - Сталь, 1968, № 3, с.202-204.
70. Ершов Г.С. - Изв. вузов. Черная металлургия, 1967, № 8, с.II-14.
71. Якушев А.М., Единород Ф.П. - Производство стали и стального литья: Науч. тр./ МЧМ ССР. М.: Металлургия, 1968, вып.6, с.63.
72. Машавели Ш.М., Самарин А.М. - В кн.: Физико-химические основы производства стали. М.: Наука, 1968, с.514.
73. Попель С.И., Павлов В.В., Кодурков В.И. и др. - В кн.: Поверхностные явления в расплавах. Киев. Наукова думка, 1968, с.176-180.
74. Бобкова О.С., Петухов Е.С. - Теория металургических процессов: Науч. тр./ МЧМ ССР. М.: Металлургия, 1967, вып.50, с.30-32.
75. Чучкаров С.К., Есин О.А., Камышов В.М. и др. - Изв. вузов. Черная металлургия, 1967, № I, с.16-19.
76. Соколов Г.А. Вспечное рафинирование стали. М.: Металлургия, 1977, 206 с.
77. Кнопель Г. Раскисление, вакуумная обработка: Ч. I Пер. с нем. М.: Металлургия, 1973. ЗII с.
78. Лукутин А.И., Новик Л.М., Самарин А.М. и др. - Информация ин-та "Черметинформация", 1968, сер.6, инф. № 6, 14 с.
79. А.с. 295607 (ССР)/ Соколов Г.А., Зубарев А.Г., Долгов М.В. и др. Опубл. в БИ, 1971, № 8, с.23.
80. Шнаэрс Я.А., Чуйко А.И., Огрязкин Е.М. и др. - Взаимодействие металлов и газов в сталеплавильных процессах: Науч. тр./ МИСиС. М.: Металлургия, 1973, № 79, с.261-262.
81. Ойкс Г.Н., Степанов Н.В., Мелихов П.И. и др. Обработка металла инертными газами. М.: Металлургия, 1969. 110 с.
82. Баканов К.П., Бармоткин И.П., Власов И.И. и др. Рафинирование стали инертными газами. М.: Металлургия, 1975. 232 с.
83. Чуйко Н.М., Переяслов А.Г., Даничев Р.Е. и др. Вспечные способы улучшения качества стали. Киев. Техника, 1978. 128 с.
84. Барнацкий И.И., Мачихин В.И., Хивченко В.С. и др. Вспечное рафинирование чугуна и стали. Киев. Техника, 1979. 168 с.
85. Кудрин В.А. Металлургия стали. М.: Металлургия, 1981. 426 с.
86. Сидоренко М.Ф. Теория и практика продувки металла порошками. М.: Металлургия, 1973. 304 с.
87. Сидоренко М.Ф. Теория и практика продувки металла порошками. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1978. 230 с.
88. Ферстер Э., Клапдар В., Рихтер Г. и др. - Черные металлы, 1974, № II, с.16-23.
89. Nihon kindzoku gakka Kaiho - Bull. Soc. Inst. metale, 1978, v.17, N 1, p.56,60.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Раздел первый. Физико-химические и теплофизические процессы в металле при разливке его на МНЛЗ	6
Глава I. Особенности технологических процессов непрерывной разливки и влияние их на качество металла	6
I. Вторичное окисление металла, неметаллические и шлаковые включения в нем при разливке на МНЛЗ	7
2. Непрерывное движение литьей заготовки в процессе кристаллизации металла	21
3. Интенсивный и неравномерный отвод тепла в кристаллизаторе и в зоне вторичного охлаждения	27
Глава II. Влияние состава и содержания включений на свойства металла при высоких температурах	35
I. Механические свойства сталей при высоких температурах	36
2. Влияние содержания неметаллических включений на механические свойства металла при высоких температурах	42
Раздел второй. Основы физико-химических процессов выплавки стали для разливки на МНЛЗ	48
Глава I. Окисление жидкого металла газообразным кислородом в большегрузных дуговых печах	49
I. Особенности сталеплавильных процессов в большегрузных дуговых печах	50
2. Технологические особенности периода раскисления шихты	52
3. Влияние некоторых параметров процессов окисления на концентрацию кислорода в металле	58
4. Окисление углерода газообразным кислородом до низких концентраций в жидком металле	66
Глава II. Рафинирование жидкой стали от кислорода в большегрузных дуговых печах	75
I. Состояние сталеплавильной ванны перед раскислением металла	79
2. Выбор способа раскисления и состава раскислителей	83
Глава III. Процессы десульфуризации и легирования металла в большегрузных дуговых печах	90
I. Кинетика и механизм десульфуризации металла	91

2. Влияние способа легирования металла на его качество	102
Раздел третий. Технологические основы регулирования состава и содержания неметаллических включений и газов в металле	111
Глава I. Влияние электромагнитного перемешивания (ЭМП) жидкого металла в большегрузных дуговых печах на его качество	111
I. Исследование влияния продолжительности ЭМП на процесс рафинирования и качество металла	112
2. Образование и укрупнение продуктов раскисления при ЭМП в период рафинирования жидкой ванны	120
3. Механизм удаления из металла продуктов раскисления и газов при ЭМП в дуговой электропечи	127
Глава II. Зарастание каналов дозирующих устройств при непрерывной разливке	135
I. Влияние материала огнеупорного стекана на зарастание каналов	136
2. Состав продуктов осаждения и механизм зарастания каналов	139
3. Особенности производства стали, обеспечивающие разливку ее на МНЛЗ с минимальным зарастанием каналов дозирующих устройств	144
Раздел четвертый. Повышение качества непрерывного металла за счет вспечевых способов рафинирования	152
Глава I. Вспечная шлаковая обработка	152
I. Краткие сведения о строении жидких шлаков	152
2. Рафинирование в ковше раскисленного (электропечного) металла шлаками системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaF}_2$	156
3. Рафинирование в ковше нераскисленного (конвертерного) металла шлаками системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$ с одновременным раскислением и легированием жидкими лигатурами	170
4. Технологические особенности и организация производства качественной стали в конвертерном печах с МНЛЗ	179
Глава II. Физико-химические характеристики экспериментальных шлаков	184
I. Температура плавления шлаков	185
2. Вязкость исследуемых шлаков	188
3. Поверхностное и межфазное напряжение шлаков	193

Глава III. Вакуумирование и обработка нейтральными газами жидкого металла вне сталеплавильного агрегата	198
I. Внепечное вакуумирование жидкого металла	199
2. Вакуумирование жидкого металла в потоке	209
3. Обработка металла инертными газами	213
4. Рафинирование жидкого металла газопорошковыми реагентами	219
Библиографический список	225

**ТЕОРИЯ
И ТЕХНОЛОГИЯ
ПРОИЗВОДСТВА
СТАЛИ
ДЛЯ
МНЛЗ**

А.Г. ЗУБАРЕВ

**ТЕОРИЯ
И ТЕХНОЛОГИЯ
ПРОИЗВОДСТВА
СТАЛИ
ДЛЯ МНЛЗ**


«МЕТАЛЛУРГИЯ»