

А. Г. ЗУБАРЕВ

**ТЕОРИЯ
И ТЕХНОЛОГИЯ
ПРОИЗВОДСТВА
СТАЛИ
ДЛЯ
МНЛЗ**

**ТЕОРИЯ
И ТЕХНОЛОГИЯ
ПРОИЗВОДСТВА
СТАЛИ
ДЛЯ МНЛЗ**



«МЕТАЛЛУРГИЯ»

А.Г. ЗУВАРЕВ

62029468

3-21

ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ ДЛЯ МНЛЗ

59112

КОНТРОЛЬНЫЙ
ЭКЗЕМПЛЯР

↓ 9333 КОНТРОЛЬНЫЙ

Научно-техническая
библиотека БИЗ

ЭКС

~~ЦНТБ
ТЯЖЕЛОГО
МАШИНОСТРОЕНИЯ~~

271169



МОСКВА
„МЕТАЛЛУРГИЯ“
1986

Рецензент: докт. техн. наук Б.И.Кален

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

Изложены физико-химические основы производства углеродистых и легированных сталей, предназначенных для разливки на машинах непрерывного литья заготовок (МНЛЗ). Показана взаимосвязь состава и содержания вредных примесей, газов, включений с качественными характеристиками металла, разлитого на МНЛЗ. 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 МНЛЗ

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.II.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 Обидиновский, д.14

Московская типография № 9 Совзполиграфпрома

при Государственном комитете СССР по делам

издательств, полиграфии и книжной торговли

109033, г.Москва, Волочаевская ул., д.40

3 2602000000-019 93-85

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 металлопродукции.

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

Новый высокоэффективный 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 МНЛЗ, впервые 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 МНЛЗ. Положительный опыт работы этого завода по схеме сталеплавильный агрегат - МНЛЗ был использован на других заводах, где построены и работают крупные сталеплавильные комплексы с разливкой металла только на МНЛЗ.

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 получали в 60-х и 70-х годах.

Выполненными исследованиями установлено, что наряду с известными преимуществами нового процесса непрерывной разливки, определяющими 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 литых 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 повышенным 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 жидком 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 представленной 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 большегрузных дуговых печах: термодинамика и кинетика процессов обезуглероживания и окисления металла газообраз-

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). Изложено мало изученное явление – зарастание каналов сталеулавочных и промежуточных ковшей при непрерывной разливке, взаимосвязь этого явления с остатком 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 SiO_2 и MnO . 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.

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 изложницы. В этот период при разливке на МНЛЗ происходили значительные потери металла в виде аварийного скрепа, 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, ужимин 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 жидком 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 предельных, предусмотренных действующими ГОСТами, на 20-50 %.

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 металл исходными продуктами плавки, металлосломом, чугуном, ферросплавами; 2) оксидные неметаллические включения, образующиеся в печи или ковше в период раскисления стали и не успевшие всплыть из металла. Эти включения называются первичными продуктами раскисления; 3) включения, образующиеся в металле в результате соприкосновения струи и зеркала 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 элементов, выделяющихся 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 всплыть из металла, однако при определенных условиях эти включения могут оставаться в металле.

В практике сталеплавильного производства применяются различные способы снижения содержания кислорода и неметаллических включений в металле. Это печные и внепечные способы рафинирования 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

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 активность кислорода в металле [а], находящемся в изложнице, возрастает в два раза - с 0,001 в ковше до 0,002 в изложнице [4,3]. 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 СтЗоп и I7TC. Содержание кислорода в пробах металла, отобранных в процессе разливки из кристаллизатора, увеличивается для стали СтЗоп с 0,012 до 0,018 %, а для стали I7TC - 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 % [а].

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 изложницу 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 08Г2СН позволила снизить почти в два раза неметаллические включения, что обеспечило снижение критической температуры хрупкости примерно на 100°С [а]. Сталь I7TC, 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 I8Х1Т, из которой изготавливали кольца подшипников [а]. Основным видом брака этой стали оказалось расслоение на торцевой стороне кольца 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 повысила 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 погружных 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 промежуточными 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 металл 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 [а]

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

где $\beta_{\text{диф}}$ - коэффициент массопереноса; $C_{\text{ат}}$ и $C_{\text{от}}$ - концентрация кислорода в атмосфере и на поверхности стали; S - поверхность металла; τ - 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]:

$$s_0 = 3/\pi = 4\pi d^2/\pi d^2 l = 0,57/d, \quad (2)$$

где $3 = \pi d l$; $m = \pi d^2 l \rho/4$ — масса жидкого металла, т.

Выполненные исследования показывают, что струя металла имеет нецилиндрическую форму (рис.1). 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 око-



Рис.1. Струя металла, вытекающая из промежуточного ковша через графитошамотовый (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, взбуривающего 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 относительно движения жидкого металла и газов, струя имеет осесимметричный или близкий к нему распад, поверхность ее, соприкасаясь с окружающей атмосферой, увеличена и профиль струи напоминает собой синусоиду. С учетом принятых особенностей для расчета поверхности струи предлагается весьма сложное уравнение:

$$z = \int_0^H 2\pi(R_0 + \epsilon_0 z^H/w_{cp}) \sin \frac{\pi}{\lambda} 2\pi \sqrt{1 + \frac{d}{dH} (R_0 + \epsilon_0 z^H/w_{cp}) \sin \frac{\pi}{\lambda} 2\pi} dz, \quad (3)$$

где H — высота падения (длина) струи; R_0 — средний радиус невозмущенной струи и радиус канала стакана ($d/2$); ϵ_0 — 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

$$z^2 = \frac{\sigma}{\rho R_0} \frac{KR_0 \phi_{1,0}(KR_0)}{\phi_0(KR_0)} [1 - (KR_0)^2], \quad (4)$$

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

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

$$W = \beta \sqrt{2g(h - \phi^2 h_0)} \quad (5)$$

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 зачатком необходимым условием сообщения постоянной скорости разливки.

При рассмотрении кинетики процесса вторичного окисления металла во время разливки его в изложницу или кристаллизатор следует 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:

$$G_{O_{стр}} = \frac{0,036 Re^{0,8} z}{l} \quad (6)$$

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

$$G_{O_{пов}} = \frac{0,139 l^2 \Delta \rho}{\nu^2 \rho} \quad (7)$$

где $G_{O_{стр}}$ и $G_{O_{пов}}$ - количество кислорода, поступившего в металл струи и поверхности; Re - критерий Рейнольдса; z - поверхность струи металла; l - характерный размер тела (струи, поверхности); ν - площадь поверхности металла; ν - кинематическая вязкость; $\Delta \rho$ - 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

$$\frac{db}{dt} = A_0 \sqrt{t/\tau} \quad (8)$$

где b - толщина пленки окислов; τ - время сопряжения металла с атмосферой; A - газовая постоянная; t - температура (абсолютная) металла; Q - теплота образования; λ - предэкспоненциальный множитель.

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

$$\frac{db}{dt} = \frac{D_r K_p}{D_r + K_p} C_0 \quad (9)$$

где D_r - коэффициент диффузии кислорода; K_p - константа скорости химической реакции окисления; C_0 - 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 кристаллизатора больше, чем в изложнице, в зависимости от развеса слитка и непрерывной заготовки в 3,3-5,0 раз. Для электросталеплавильного цеха завода А при разливке металла в изложницу 400x1080 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 обрывается 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 400x1080 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 непрерывную заготовку длиной 2000 мм.

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

Температура металла в сталеразливочном ковше перед разливкой, °C	1595/1610*	1590/1600
--	------------	-----------

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

* В числителе - 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 атмосферы в кристаллизаторах.

В условиях завода А при разливке на МНЛЗ легированной кремнистой стали используют удлиненные графитошамотовые 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 всплыва-

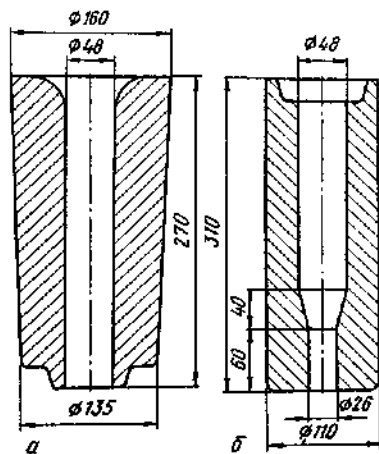


Рис.2. Удлиненный составной огнеупорный стакан промежуточного ковша МНЛЗ:
а - верхняя часть удлиненного стакана; б - нижняя часть

шие частицы шлака. Песочный затвор между плитой и кристаллизатором надежно защищает литейную кристаллизатор от попадания в него воздуха. С целью снижения прилипания металла к стенкам кристаллизатора использовали жидкий парафин, который специальным насосом через систему трубок подавали на поверхность расочих 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 % H_2 ; 1,5-2,5 % O_2 ; остальное - N_2 . Перечисленные способы защиты металла от вторичного окисления, удаление всплывающего шлака с поверхности металла в кристаллизаторе и другие приемы разливки обеспечили значительное улучшение качества поверхности непрерывнолитых слитков заготовок.

На рис.3 приведены сравнительные данные качества поверхности литых слитков легированной стали, разлитой на МНЛЗ с защитой и без защиты литейного 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 литейного 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. Всплывающие шлаковины,

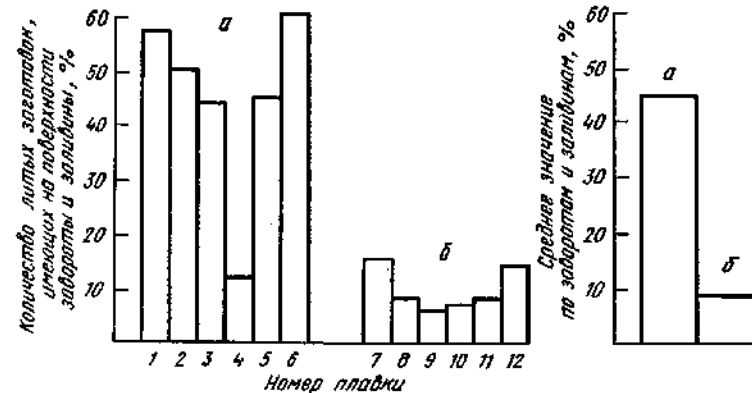


Рис.3. Влияние вторичного окисления на качество литых заготовок легированной стали:
а - непрерывнолитые заготовки, полученные при разливке без защитной атмосферы; б - непрерывнолитые заготовки, полученные при разливке с защитной атмосферой из смеси газов пропана и бутана ($C_3H_8 + C_4H_{10}$)

поступающие в кристаллизатор совместно с жидким металлом, ассимилируются 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 опытный 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 продолжает использоваться 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 стаканом; без защиты струи металла, поступающего из промежуточного ковша.

В обоих вариантах поверхность металла в кристаллизаторах изолировалась 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 выпуском	в ковше перед разливкой	в литом металле	в печи перед выпуском	в ковше перед разливкой	в литом металле
Без защиты струи из промежуточного ковша	0,0066	0,0050	0,0027	0,0075	0,0082	0,0110
С защитой струи	0,0068	0,0054	0,0020	0,0081	0,0086	0,0092

Примечание. Количество плавки II.

69112
271169

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

Место отбора проб	Номер плавки	Содержание неметаллических включений, %			
		общее	процентное содержание	внутришахтные	скользящие
Из сталеразливочного ковша перед разливкой	3737	0,006900	0,002520	0,000070	-
	5851	0,006302	0,00651	-	0,004000
	5772	0,004374	0,000065	-	0,003073
Из струи сталеразливочного ковша в середине разливки	3737	0,004310	0,000130	0,000120	0,003118
	5851	0,004697	0,000280	0,000180	0,002604
	5772	0,003099	0,000412	0,000310	-
Из литого металла ¹	3737	0,005100	0,000520	0,000055	0,000012
	5851	0,004804	0,000190	0,000100	0,003202
	5772	0,006449	0,000553	0,000065	0,007219
Из литого металла ²	3737	0,004935	0,000740	0,000045	0,003120
	5851	0,003590	0,000423	0,008330	0,003630
	5772	0,004270	0,000465	0,000033	0,003229

¹ Без защиты струи из промежуточного ковша.

² С защитой струи.

ЦЕНТРЕ
ТЯЖЕЛОГО
МАШИНОСТРОЕНИЯ

9333

Научно-техническая библиотека БМЗ

азота и неметаллических включений в металле в процессе разлива без защиты струи из промежуточного ковша увеличивается.

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

Выполненные исследования и практика работы заводов с МНДЗ 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 планы, рванины, расслои. Нами изучено влияние следующих факторов на загрязнение металла экзогенными включениями: печного шлака, шлака, образующегося в промежуточном ковше, температуры металла и скорости разлива, 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 расслои металла после прокатки, подтвердили наличие в их составе SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , а также их соединений. В процессе исследований установлено, что скорость разлива, 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 металл 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 разлива и в шлаковых включениях металла значительно количество двуокиси 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. Каждый металл 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 возникает, с одной стороны, от его толщины и с другой, - от интенсивности циркуляционных потоков металла.

На загрязненность стали существенно влияет степень всплывания 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 (глобулы) улетают в глубинные зоны. Нисходящие потоки, идущие вдоль стенок емкости, захватывают часть глобул масла вниз. Многие глобулы снова всплывают на поверхность и потоком металла уносятся к месту падения струи. Чем выше уровень жидкости, тем меньше степень улетания крупных глобул вниз к дну емкости, что объясняется снижением интенсивности циркуляционных потоков, возникающих 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 исчезают ярко выраженные вихревые потоки, улетают 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 всплывания крупных экзогенных включений и сокращается их общее количество в металле. Установлено, что при высоте металла в промежуточном ковше на ниже 600 мм значительно снижается интенсивность турбулентных потоков и всплывают не только крупные, но и сравнительно мелкие включения. Возможна приближенная расчетная оценка размера включений, которые могут всплывать из металла при определенной высоте уровня его в промежуточном ковше.

Относительная скорость всплывания включений \bar{V} при наличии вихревых потоков в выражается уравнением

$$\bar{V} = \bar{V}_0 - \bar{c}, \quad (10)$$

где \bar{V}_0 - вектор скорости всплывания в спокойной среде; \bar{c} - вектор скорости движения среды.

Скорость всплывания включений в спокойной среде

$$\bar{V}_0 = \sqrt{\frac{\pi d(\rho_k - \rho_s)g}{8\mu\rho_s}}, \quad (11)$$

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 включение не пошло через стакан промежуточного ковша в кристаллизатор, скорость его всплывания должна удовлетворять условиям $\bar{V}_0 > 0$ или $\bar{V}_0 > 0$. Экспериментальные исследования и выполненные расчеты всплывания шлаковых 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	τ_k , мин	V_k , 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; τ_k - продолжительность пребывания металла в промежуточном ковше; V_k - скорость движения циркуляционных потоков металла; d_{min} - минимальный диаметр всплывающих включений.

Изучение кинетических закономерностей взаимодействия всплывающих 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 мелкие включения, значительная часть их всплывает, оседает на поверхности заливочной смеси поверхности металла в кристаллизаторе и располагается на поверхности литой заготовки. Часть таких включений, увлекаемая потоками металла в кристаллизаторе, запу-

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

2. Непрерывное движение литой заготовки в процессе кристаллизации металла

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

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

$$\tau_r = \mu \sigma_r \cos \alpha, \quad (12)$$

где μ - коэффициент трения; m - удельное давление; σ_r - поверхность трения; α - угол, образуемый оболочкой слитка и стеной кристаллизатора.

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

$$\mu < [(\sigma_s s_k) / (m \sigma_r \cos \alpha)], \quad (13)$$

где σ_s - 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 стенки кристаллизатора, ролики (брусья) - 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]

$$\sigma_k = \frac{2}{3} \mu \rho \frac{\sqrt{v}}{k} x^{1,5} (1 - u^2), \quad (14)$$

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

Здесь y - толщина корки, образующейся в момент времени t , равная $\delta(t)$.

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

$$F_T = 2P_y / \pi h, \quad (15)$$

где P_y - удельное усилие вытягивания слитка из кристаллизатора, н/м; h - 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 усилий вытягивания.

Для определения усилий вытягивания под кристаллизатором и в зоне вторичного охлаждения установки мессдозы¹ балочного типа (рис.4). Мессдозы соединяли с аппаратурой экранированным трех- и четырехжильным кабелем. Приборы располагали на площадке тянущих клетей. В качестве усилительной аппаратуры применяли 12-канальную тензостанцию УТС-Г-ВТ-12. В качестве регистрирующей аппаратуры применяли два восьмиканальных осциллографа Н-102. Для записи показаний мессдоз, установленных в зоне вторичного охлаждения, была сконструирована и изготовлена специальная аппаратура.

Мессдозы после установки на МНЗ проходили тарировку в рабочем положении путем нагружения кристаллизатора мерным грузом. В качестве тензочувствительного элемента в мессдозах применяли проволоочные датчики сопротивления, соединенные в полумост. Второй полумост находился в усилительной аппаратуре и его применяли для настройки на нуль (рис.5).

На полученных осциллограммах (рис.6), снятых на черно-белой негативной кинолентке, 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 кри-

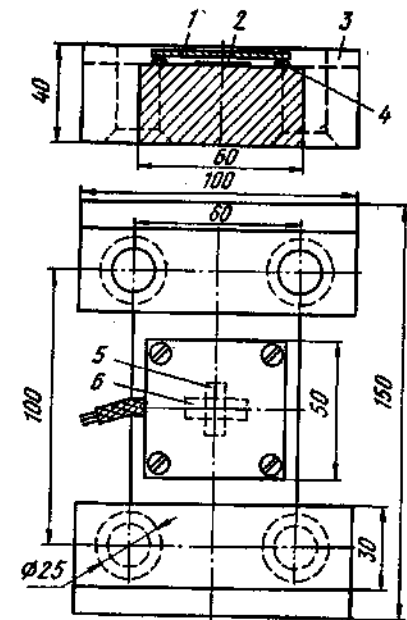


Рис.4. Мессдоза для замера усилий вытягивания сляба из кристаллизатора;
1 - крышка; 2 - датчик; 3 - мессдоза; 4 - уплотнения; 5, 6 - рабочий и компенсационный датчики

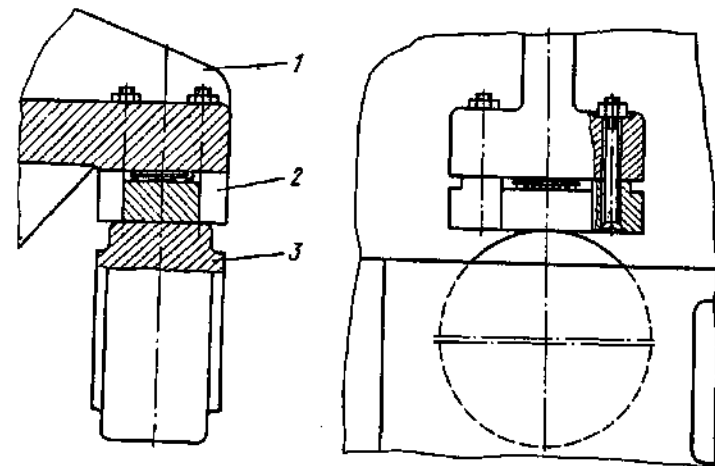


Рис.5. Схема установки мессдозы для замера усилий вытягивания непрерывнолитого сляба из кристаллизатора;
1 - лапа кристаллизатора; 2 - мессдоза; 3 - ролик рычага механизма качания кристаллизатора

¹ Мессдозы смонтированы в бюро экспериментальных работ "Гжурал-мам" (г.Орск).



Рис.6. Осциллограмма изменения усилия вытягивания оляба из кристаллизатора

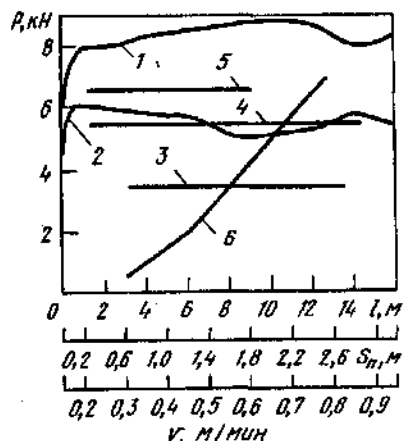


Рис.7 Влияние технологических параметров на величину усилия вытягивания слитка из кристаллизатора:

1 - кристаллизатор сечением 1060x175 с новыми медными штеннями; 2 - то же, после отливки 850 т металла; 3 - 5 - изменение скорости разливки для плоских заготовок сечением 640x150, 820x150, 1060x175 мм соответственно; 6 - изменение параметра заготовки

таллизатора в три раза больше скорости оляба, а движение кристаллизатора вниз происходит синхронно со олябом, т.е. скорость движения кристаллизатора по отношению к движению слитка равна нулю. Усилие вытягивания оляба 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 литой заготовки s_n вызывает увеличение усилия вытягивания (рис.7). При прочих равных условиях усилие вытягивания изменяется в значительных пределах в зависимости от количества разли-

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 200x200 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 литой заготовки (периметра) приведено в табл.5. Средние значения усилий 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.

Усилие 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:

$$v = \frac{P_1}{P} v_1 = \frac{4 s'_n - 3}{4 s_n - 3} v_1 \quad (17)$$

где v - скорость разливки металла в оляб нового сечения; v_1 - скорость разливки металла в оляб освоенного сечения; P_1 - уси-

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

Сечение заготовки, мм	Номер плавки	Марка стали	v_n , м/мин	P , кН
640x150	10212	З3А	0,73	34,3
640x150	10214	З3А	0,73	36,3
810x150	10260	З3А	0,73	46,1
810x150	10262	З3А	0,73	44,2
1060x170	10235	З3А	0,52	63,8
1060x170	10238	Э1А	0,52	61,8
640x150	11046	Ст10	0,73	34,3
780x150	10311	05кп	0,73	46,1
780x150	10313	Ст20	0,73	42,2
780x150	10318	Ст10	0,73	44,2
1060x170	11010	05кп	0,52	63,8
1060x170	11020	05кп	0,52	64,8
1060x170	10229	Э1А	0,52	68,7
820x150	11088	Ст20	0,73	46,1

Примечание. v_n - скорость вытягивания.

где P_x - усилия вытягивания слитка на расстоянии x от мениска; g - гравитационная постоянная;

s_n - периметр слитка нового сечения, м; s'_n - периметр слитка основного сечения, м.

М.Я.Бровманом [13] предложена формула определения усилия вытягивания заготовок различного сечения:

$$P_x = 0,5x^2 \rho g \frac{s_n}{s'_n} \quad (18)$$

где P_x - усилия вытягивания слитка на расстоянии x от мениска; g - гравитационная постоянная.

С целью определения влияния материала рабочих стенок кристаллизатора на усилия вытягивания заготовки из кристаллизатора поверхность рабочих медных стенок кристаллизатора сечением 200x200 мм подвергали термодиффузионному алитированию [13]. Средняя толщина алитированного слоя составляла 0,9 мм. Поверхность алитированного слоя представляла собой твердый раствор алюминия и меди, имела структуру алюминиевой бронзы с микротвердостью 1000-1200. Усилия вытягивания слитка из кристаллизатора измеряли при помощи магнитопругих датчиков трансформаторного типа. На первых двух разливах 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 алитированным стенкам.

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

Размер слитка, мм	1060x175	820x150	780x150	640x150
Усилия давления слитка на сторону вторичного охлаждения, кН:				
дальнюю ¹	828	610	-	512
ближнюю	823	618	578	545
Усилия вытягивания из вторичного охлаждения, кН	299	248	224	201
Скорость разлива, м/мин	0,60	0,75	0,73	0,85
Количество плавки	12	43	14	10

¹ Условное обозначение части вторичного охлаждения, расположенной по отношению к исследователю.

Большие усилия давления на ролики (брусья) зоны вторичного охлаждения требуют создания конструкции зоны достаточно прочной и работоспособной, а столь же большие усилия вытягивания литого слитка из кристаллизатора и зоны вторичного охлаждения требуют наличия в металле литого 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 разливе в чугуновую изложницу и в водоохлаждаемый кристаллизатор подтверждает идентичность процесса 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 $t_{ликв}$; переохлажденная жидкая зона - от границы $t_{ликв}$, 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 соприкасающаяся 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 разливаемого 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 процессы усадки формирующегося слитка в кристаллизаторе, установили, что характер изменения температуры поверхности слитка $t_{пов}$ в кристаллизаторе описывается уравнением

$$t_{пов} = 500 e^{-0,04\tau} - 0,1\tau + 1000, \quad (19)$$

где τ - 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 кристаллизация слитка характеризуется резким падением температуры. В дальнейшем уменьшение температуры поверхности литой 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 стенке последнего, образуется корка твердого металла, которая по мере перемещения вниз увеличивается в толщину. В процессе кристаллизации происходит усадка металла и корка уходит от стенки кристаллизатора с образованием газового зазора между слитком и медной 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 усадке и отделению 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 w_f меньше суммы значений прогиба корочки широких граней под действием охлаждения внутренних слоев оболочки w_B и усадки узких граней Δw при снижении температуры оболочки:

$$w_f < w_B + \Delta w. \quad (20)$$

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 приводит 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 °С. В зоне газового зазора температура поверхности слитка повышается до 1200 °С, что отрицательно влияет на ее прочностные характеристики.

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

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

$$K_x = 1 / \left[(1/\beta_x) + (\alpha_x/\delta_m) + (1/\alpha_w) \right], \quad (21)$$

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

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

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

$$q_n = (t_x - t_1) / \left[(1/\alpha_x) + \Sigma r \right], \quad (23)$$

от медной стенки кристаллизатора к охлаждающей воде

$$q_n' = \frac{(t_1 - t_w)}{\left[(\delta_m/\lambda_m) + (1/\alpha_w) \right]}, \quad (24)$$

где t_x - температура жидкого металла; t_1 - температура внутренней поверхности медной стенки кристаллизатора; t_w - температура охлаждающей воды.

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

$$Q_1 = F_x K_x (t_x - t_w), \quad (25)$$

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

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

$$H_1 = \frac{\Delta t_{\text{пер}} \rho C_{\text{мет}} v}{(t_x - t_w) K_x}, \quad (26)$$

где $\Delta t_{\text{пер}}$ - перегрев металла, °С; 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; $t_x - t_w$ - разность температуры 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, вызванные поступающей в него струей металла, и связанные с ними изменения тепловых потоков, явления 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.Бетева отмечается, что газовый зазор не постоянный и все время меняется, при этом авторы [18] для оценки степени контакта слитка со стенкой кристаллизатора ввели понятие связи уровня, которое устанавливает отношение между периметром стенки кристаллизатора, находящимся в контакте со слитком на данном уровне, и всем периметром:

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

где ϕ - 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

$$q = C_{\text{пер}} (T_{\text{пер}}/100)^n + \frac{F_2 \lambda' (t_{\text{пер}} - t_1)}{\delta (F_1 + F_2)}, \quad (28)$$

где $\epsilon_{пр}$ - приведенный коэффициент излучения для всей поверхности теплообмена, Вт/(м·К); $T_{пов}$ - температура поверхности слитка, К; λ' - коэффициент теплопроводности газовой смеси, Вт/(м·К); δ - величина микровозора, 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

$$Q = \epsilon_{пр1} C_0 \left[\left(\frac{T_{пов}}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_1}{100} \right)^4 \right] F_2 + \frac{\lambda'}{\delta} (t_{пов} - t_1) F_2 + \frac{1}{R_T} (t_{пов} - t_1) F_1 + \epsilon_{пр2} C_0 \left[\left(\frac{T_{пов}}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_2}{100} \right)^4 \right] F_1 + \frac{\lambda'}{\delta} (t_{пов} - t_1) F_1, \quad (29)$$

где $\epsilon_{пр1}$, $\epsilon_{пр2}$ - приведенные степени черноты; C_0 - коэффициент излучения абсолютно черного 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

$$\delta' = \frac{\lambda(t_{пов} - t_1)}{\frac{t_1 - t_2}{(\delta_M/\lambda_M) + (1/\alpha_K)} - \epsilon_{пр} C_0 \left(\frac{T_{пов}}{100} \right)^4} \quad (30)$$

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

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

$$\lambda_T = (2\lambda_{T1} \lambda_{T2}) / (\lambda_{T1} + \lambda_{T2}), \quad (32)$$

где λ_{T1} , λ_{T2} - 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:

$$q_1' = \frac{\lambda_T}{\delta} (t_1 - t_B), \quad (33)$$

$$q_1'' = a_B (t_1 - t_B). \quad (34)$$

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 отводится от слитка охлаждающей водой и паром, получающимся при частичном испарении воды при соприкосновении ее с нагретой поверхностью.

Средний коэффициент теплоотдачи в зоне вторичного охлаждения рассчитывается по формуле

$$a_T = \frac{C_M (i_1 - i_2)}{F(t_{пов} - t_B)}, \quad (35)$$

где C_M - производительность агрегата, кг/с; i_1 - теплоемкость металла на выходе из кристаллизатора, Дж/кг; i_2 - теплоемкость металла на выходе из зоны вторичного охлаждения, Дж/кг; F - поверхность охлаждения, м²; $t_{пов}$ - 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

$$Q_{от} = C_M (i_1 - i_2). \quad (36)$$

Нами выполнены расчеты тепловых потоков в кристаллизаторе №13 сталеплавильного цеха завода А. Размеры кристаллизатора 1,775x1,020x1,5 м, толщина стенок 0,02 м.

Для верхней зоны кристаллизатора общий коэффициент теплоотдачи принимаем $k_x = 1500$ 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 $q_1' = 2320 \cdot 10^3$ Вт/м².

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

По литературным данным [12], 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 $Q_{от} = 3560 \cdot 10^3$ 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 теплоотвѣта. Вторую зону в нижней части кристаллизатора называют зоной нормального теплоотвѣта.

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

считают допустимыми, что приводит к образованию внутренних трещин.

Следовательно, условия формирования слитка при непрерывной разливке менее благоприятны, чем при разливке в изложницы, и для получения литой заготовки без дефектов металл 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) непрерывной 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 на магнитном дефектоскопе участков металла, пораженных трещинами, показало, что в местах трещин обычно располагаются скопления ликвита и неметаллических включений. Металлографические исследования при увеличении в 600 раз нитевидных трещин на непрерывном слитке стали 40Х позволили установить, что эти трещины заполнены преимущественно сульфидными включениями, а также окислами (хрупкими включениями корунда и шпинели, содержащих марганец, хром) [20].

В.А.Ефимов указывает на значительное снижение механических свойств литого металла под действием неметаллических включений [21]. При этом отрицательное влияние особенно проявляется под влиянием следующих параметров: различных коэффициентов термического расширения и усадки включения и матрицы; неодинаковых упругих свойств матрицы и включения; перехода от сферической к многогранной форме включений с острыми вершинами; худшими по форме с точки 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 литого металла

опытных плавок, полученного в лабораторной индукционной печи. Испытания 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.

1. Механические свойства сталей при высоких температурах

Для определения влияния высоких температур на механические свойства пробы отбирали от металла промышленных плавок, разлитых на МНЗ завода А. Сталь марок ЭЗА и СтЗсц выплавляли в 100-т дуговых электропечах; ОВГ2Ю, Зпс, ОВЮ - в кислородных конвертерах; СтЗ, 20Х, ОВЮ - в лабораторных условиях в индукционной печи емкости 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 производства 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 пробы
			количество образцов, шт	маркировка	
909	240x1500	ОВЮ	8/8	1+8	7; 8
907	240x1560	Зпс	8/8	9+16	5; 6
4065	240x1560	ОВГ2Ю	8/8	17+24	1; 2
1184	150x820	ЭЗА	12/12	25+36	9; 10
1169	150x820	СтЗ	12/12	37+48	3; 4

Примечания: 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	СтЗ	12	64-1+64-12	5; 7
65	20Х	12	65-1+65-12	5; 7
66	20Х	12	66-1+66-12	5; 7
67	20Х	12	67-1+67-12	5; 7
72	ОВЮ	12	72-1+72-12	5; 7
73	ОВЮ	12	73-1+73-12	5; 7
74	ОВЮ	11	74-1+74-11	5; 7
75	СтЗ	11	75-1+75-11	5; 7
76	СтЗ	12	76-1+86-11	5; 7

Примечания: 1. В качестве образца использовали круг диаметром 80 мм, длиной 300 мм.

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

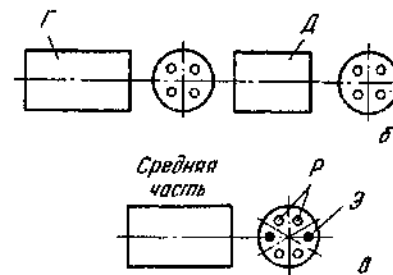
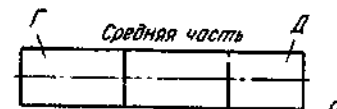


Рис. 8. Схема отбора образцов металла для механических испытаний (Р) и определения неметаллических включений (Э)

металла на четыре заготовки (рис.8,б), из которых вытечивали 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 прокатки 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 СтЗсп, ЗЗА, 20Х, 08Ю, 2пс и 08Г2ФЮ 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 термомпарами с записью на электронном потенциометре КСП-4.

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

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

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

Предел текучести (σ_t^{\pm}) определяли по формуле

$$\sigma_t^{\pm} = P_t / F_0 \quad (38)$$

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

Относительное удлинение после разрыва (δ^{\pm} , %) определяли по формуле

$$\delta^{\pm} = [(l_k - l_0) / l_0] \cdot 100 \quad (39)$$

где l_0 , l_k - начальная и конечная расчетные длины образца.

Относительное сужение при разрыве (ϕ^{\pm} , %) определяли по формуле

$$\phi^{\pm} = [(F_0 - F_k) / F_0] \cdot 100 \quad (40)$$

где F_k - минимальная площадь поперечного сечения образца после разрыва.

Таблица 8 Механические свойства сталей при высоких температурах

Номер плавки	Марка стали	σ_s , МПа			σ_t , МПа		
		700 °С	800 °С	900 °С	700 °С	800 °С	900 °С
65	20Х	91,2	45,1	61,8	80,4	31,4	41,2
66	20Х	90,3	43,2	61,8	81,4	38,3	39,2
67	20Х	121,6	76,5	62,8	91,2	58,9	32,4
75	СтЗсп	55,9	28,9	21,6	48,1	21,1	28,4
76	СтЗсп	52,0	26,5	24,5	43,2	-	26,5
72	08Ю	50,0	25,5	18,6	42,2	23,5	26,5
54	СтЗсп	62,8	36,3	27,5	44,1	22,6	29,4
74	08Ю	54,0	28,0	25,5	48,1	25,6	20,6
73	08Ю	59,8	28,0	24,5	47,1	23,5	23,5
И169	СтЗсп	76,5	36,4	56,9	69,7	28,4	42,2
4065	08Г2ФЮ	137,3	93,2	68,7	125,6	70,6	49,1
И184	ЗЗА	68,7	22,6	9,81	63,8	16,7	-
907	2пс	57,9	-	-	50,0	-	-
909	08Ю	55,9	31,4	23,5	47,1	-	-
					1000 °С		1000 °С
					36,3		30,4
					30,4		23,5
					38,3		28,4
					17,7		-
					18,6		-
					15,7		-
					23,5		-
					20,1		-
					20,6		-
					27,5		-
					37,3		13,7
					-		28,4
					-		-
					-		-
					-		-
					-		-

Продолжение табл. 8

Номер плавки	Марка стали	$\delta, \%$					$\psi, \%$				
		700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1000 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1000 °C
65	20X	42,5	38,6	30,7	37,0	37,0	58,9	87,3	81,1	89,0	89,0
66	20X	69,8	51,3	44,4	51,6	51,6	73,5	52,1	73,3	93,7	93,7
67	20X	25,7	28,5	46,4	46,9	46,9	82,6	34,2	-	95,7	95,7
75	Ст3сп	35,0	64,4	-	-	-	81,8	56,0	20,2	-	-
76	Ст3сп	33,7	60,0	-	-	-	82,1	85,8	31,3	-	-
72	08Ю	43,5	45,0	32,0	-	-	84,0	95,3	-	-	-
64	Ст3сп	43,3	48,0	41,2	-	-	86,9	95,0	77,6	-	-
74	08Ю	42,0	41,0	-	-	-	86,4	69,8	-	-	-
73	08Ю	42,9	54,3	38,0	-	-	87,5	89,1	-	-	-
1169	Ст3сп	53,1	57,8	52,0	51,4	51,4	86,2	65,6	89,9	91,3	91,3
4065	08Г2Ю	54,0	49,6	59,9	62,8	62,8	74,6	46,9	58,8	96,9	96,9
1184	33А	24,0	-	48,0	-	-	-	-	72,3	-	-
907	2пс	35,6	-	-	-	-	75,5	-	-	-	-
909	08Ю	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.9-11.

Для проверки полученных закономерностей были проведены механические испытания на временное сопротивление образцов стали 33А в 7:3 на установке ИМАШ-5С-65. Нагрев исследуемого образца осуществляли пропуская через него электрического тока промышленной частоты низкого напряжения. Для измерения температуры использовали платинородий-платиновые термопары диаметром 0,3 мм, спаяв которые прикрепляли точечной электросваркой к боковой поверхности образца в горячей зоне. Точность измерения и регулирования температуры составляла $\pm 0,5 \%$. Деформирование образцов осуществляли путем принудительного их растяжения со скоростью 9,54 мм/ч. Испытание осуществляли в вакууме порядка 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 3х3 мм. Результаты исследований свидетельствуют о значительном снижении временного сопротивления сталей с повышением температуры от 700 до

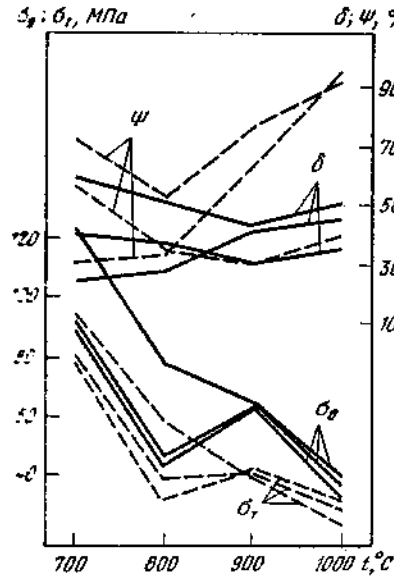


Рис.9. Влияние температуры на механические свойства стали 20X

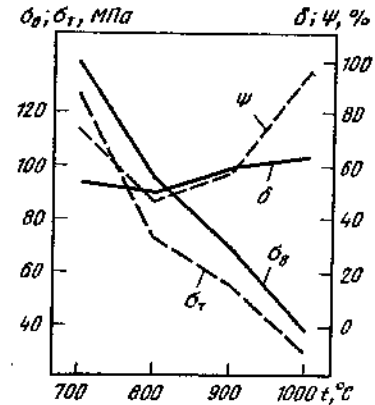


Рис.10. Влияние температуры на механические свойства стали 08Г2Ю

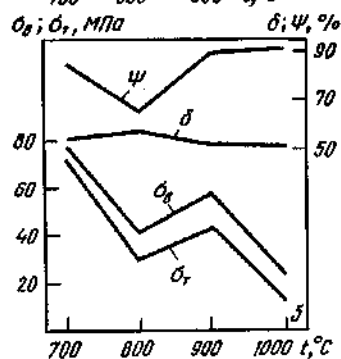
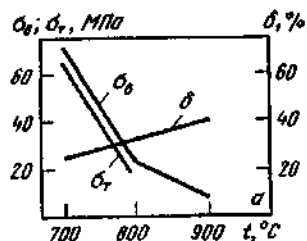


Рис. II. Влияние температуры на механические свойства сталей 33А (а) и 08Ю (б)

800 °С и сравнительно слабом снижении σ_y^* при дальнейшем повышении температуры до 900 °С.

Пластические характеристики сталей δ^* и ψ^* 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 включений^I 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.

^I Анализ неметаллических включений выполнен в ЦНИИЧМ.

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

Марка стали	Номер плавки - номер образца	Навеска растворенной стали, г	Общее количество НВ, %	Состав НВ в металле, %				
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO
33А	75-5	77,78	0,0662	0,0252	0,0342	0,0012	0,0044	0,0013
33А	75-7	72,70	0,0531	0,0153	0,0334	0,0012	0,0026	0,0010
33А	72-5	57,00	0,0694	0,0461	0,0136	0,0011	0,0086	Н.о.
33А	72-7	73,83	0,0658	0,0437	0,0133	0,0007	0,0081	Н.о.
33А	76-5	54,39	0,1136	0,0439	0,0500	0,0114	0,0055	0,0028
33А	76-7	70,14	0,1059	0,0506	0,0408	0,0067	0,0061	0,0017
33А	73-5	69,74	0,0346	0,0113	0,0225	0,0004	0,0003	Н.о.
33А	73-7	65,58	0,0142	0,0041	0,0092	0,0002	0,0006	Н.о.
33А	64-5	40,17	0,0206	0,0087	0,0117	0,0001	0,0001	Нет
33А	64-7	73,99	0,0485	0,0245	0,0196	0,0005	0,0039	Нет
33А	65-5	46,43	0,0356	0,0019	0,0291	0,0006	0,0021	0,0011
33А	65-7	51,70	0,0258	0,0008	0,0241	0,0002	0,0006	Нет
33А	66-5	48,00	0,0312	0,0017	0,0294	0,0001	Нет	Нет
33А	66-7	44,71	0,0365	0,0042	0,0293	0,004	0,0022	0,0002
33А	67-5	49,61	0,0222	0,0008	0,0205	0,0002	0,0006	Нет
33А	67-7	49,13	0,0162	0,0012	0,0240	0,0002	0,0006	Нет

Н.о. - не обнаружено.

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

Оценка включений для стали СтЗсп (п.л. 75-7; 76-7; 64-5)

Основными типами включений являются двойные окислы FeO·Fe₂O₃ в виде иголок. Это светлые или темно-серые включения, имеющие

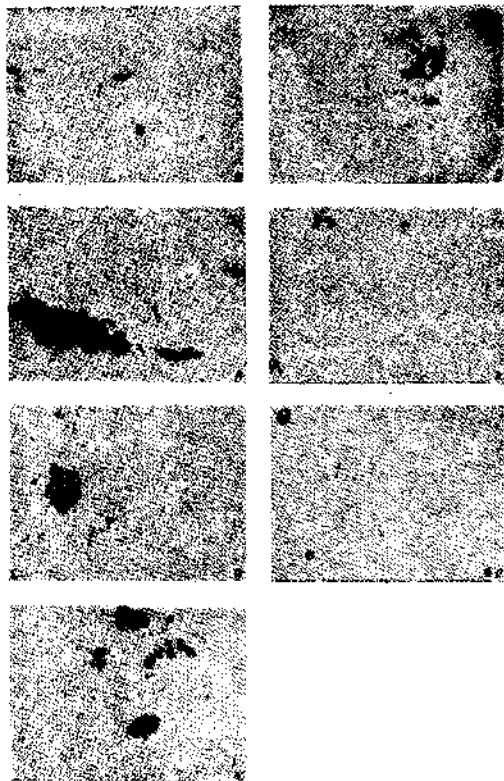


Рис. 12. Неметаллические включения опытных плавов $\text{Ст}5\text{x}500$;
а - в - 76-7; г, д - 75-7; е, ж - 64-5

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 плавов, 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 магнетальным шпинелям ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Эти включения также бывают в виде единичных октаэдрических кристаллов и сростков их, сцементированных стекловидной массой (рис. 12, ж). Отмечены и алмосиликатные глобулы с различной степенью прозрачности (рис. 12, е). Наблюдаются весьма редкие включения сульфидов, возникающие как тугоплавкие зародки оксидных включений, так и имеющие гомогенное происхождение.

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

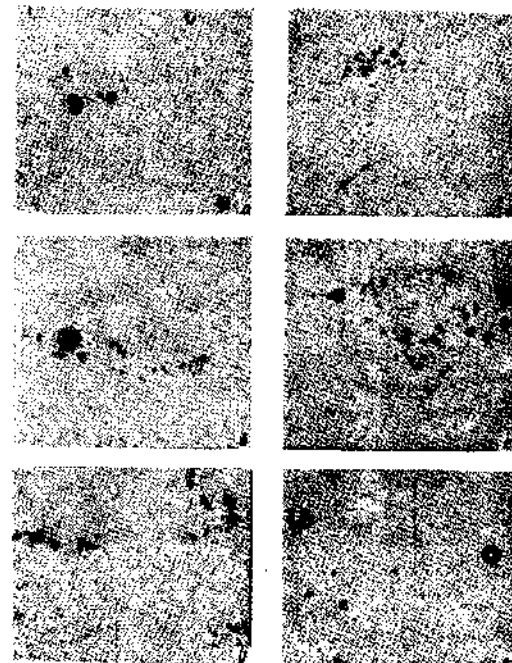


Рис. 13. Неметаллические включения опытных плавов стали 08Ю. $\times 500$;
а - 72-7; б - г - 73-7; д, е - 73-5

представлениям, могли образоваться в результате частичного разрушения глобулярных включений. Отмечены единичные включения нитридов, размером $1 \mu\text{m}$. 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 оксидов, содержащих FeO , MnO , Cr_2O_3

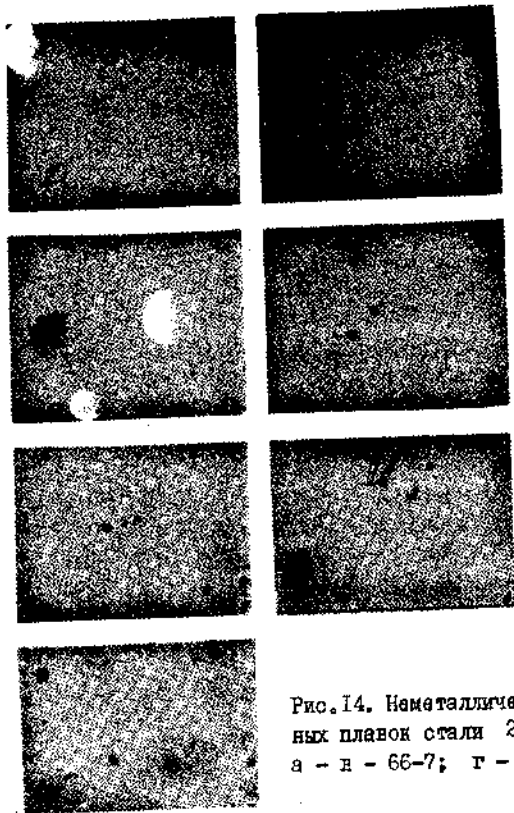


Рис.14. Неметаллические включения опытных плавок стали 20X. x500:
а - в - 66-7; г - ж - 67-5

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

Анализируя данные табл.7-9, нами графически (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 20X, СтЗсп, 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^+ .

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

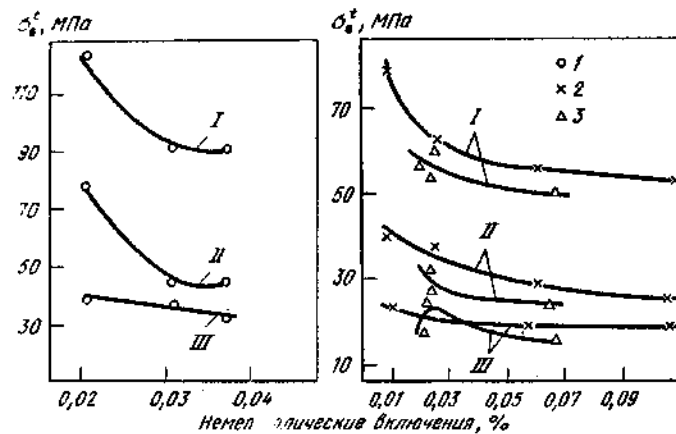


Рис.15. Влияние содержания неметаллических включений на прочностные свойства (σ_b^+) металла при температурах 700(1), 800(II) и 1000°C

1 - сталь 20X; 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 первоочередное значение для изучения особенностей формирования литой 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 (цепочных и кленочных) на механические свойства литого металла как при комнатной температуре, так и при высоких температурах сообщается 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 литых заготовок при разливе металла на МНЛЗ. Одной из таких весьма важных мер является получение металла для разлива на МНЛЗ с низким содержанием неметаллических включений.

В настоящее время вопросам получения необходимого качества металла в сталеплавильных агрегатах для разлива 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 [22] подтверждает, что прогресс в улучшении качества стали предполагает достижение минимальных содержаний нежелательных примесей, максимальной степени чистоты по включением 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 20X и 40X выплавляли так называемым совмещенным процессом. Углеродистый расплав получали в мартеновской печи, легатуру 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 - темплетов с баллом "единица" было 96 %, тогда как темплетов обычного металла - 71 %.

Установлено, что выбор оптимальных вариантов раскисления жидкого металла обеспечивает получение необходимой жидкотекучести его и исключает брак непрерывнолитых слитков 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 разлива 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 разлива на МНЛЗ на большег-

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

Глава 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 разливе 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 разлива 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 носит 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]:

$$\nu = 0,330 \frac{\Delta c / \Delta t}{1,7 \cdot 10^{-2} + 4,25(\Delta c / \Delta t)} \quad (41)$$

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 ($\Delta c / \Delta t \approx 0,01 \%$ /мин), а также газообразным кислородом ($\Delta c / \Delta t \approx 0,025 \%$ /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:

$$W = R \frac{\Delta c}{\Delta t} \pi t \ln \left(1 + 0,1 \frac{H_{\text{ус}} \gamma}{P_0} \right), \quad (42)$$

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

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

Проведенные расчеты для условий кипения металла в электроплавильной 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:

$$L = f(\nu, t, \tau, P), \quad (43)$$

где L - суммарное механическое воздействие на подину; ν - коэффициент турбулентной диффузии; t - температура металла; τ - 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 подины крупных печей, а также получения высокого качества металла (низкого содержания фосфора, неметаллических включений, газов) следует определить условия проведения окислительного периода. Снизить скорость окисления углерода, по-видимому, нецелесообразно. 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, применяя также 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 (г/с·см³) между шлаковой и металлической фазой при прочих равных условиях (для геометрически подобных ванн), уменьшается пропорционально глубине ванны h (см):

$$v = \frac{k}{h} D (c_0 - c_e) \quad (44)$$

где D - коэффициент диффузии, см²/с; h - толщина диффузионного пограничного слоя, см; c_0 , c_e - объемная и равновесная концентрация, г/см³; k - коэффициент, равный для поверхностей раздела шлак - металл и металл - подива 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 u :

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

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 ускоряются процессы 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

Пригодка в печь совместно с металлической шихтой железной руды и известки (известняка) 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 определяло необходимость выполнения работы по выявлению влияния ранней пригодки шлакообразующих на технологические парамет-

ры периодов расплавления и окисления. Шлакообразующие (известь и железную руду) присаживали со второй подивой металлолома 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 изменения температуры ванны, химического состава металла и шлака, содержания газов. На ряде плавок контролировали состав атмосферы печи. Температуру жидкого металла определяли вольфрам-молбденовыми и платина-платинородиевыми термомпарами погружения.

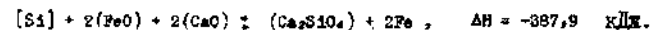
Для выплавки углеродистой стали в печь загружали до 10 % передельного чугуна, остальное - железный лом класса А₂₋₁, А₂₋₂, А₃₋₂. Кроме того, в завалку присаживали 2,0-2,5 % окислителей (железную руду или агломерат) и до 2,5 % (от массы металлошихты) извести. Расход газообразного кислорода в период расплавления составлял около 4 м³/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 м³/т завалки.

Для высокоуглеродистой легированной стали металлошихта состояла из 30 % чушкового чугуна, остальное - отходы прокатных цехов (обрезь листа низкоуглеродистых сталей) и металлолома.

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

С учетом расплавления шлакообразующих основность шлака (c_{CaO}/c_{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:



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

$$K_{Mn} = \frac{a_{(MnO)}}{a_{(FeO)} \cdot [Mn]} \quad (46)$$

Равновесная концентрация марганца в металле может быть рас- считана по уравнению

$$[Mn] = \frac{\Sigma [Mn]}{1 + \frac{55}{71} \frac{u}{100} \gamma_{Mn}} = \frac{\Sigma [Mn] K_{Mn}}{K_{Mn} + \frac{55}{71} \frac{u}{100} (\%O)} \quad (47)$$

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

Содержание фосфора в металле зависит от его исходного содержания в шихте P_{max} , количество шлака Π , его вязкости ν_{Π} , основности S_{CaO}/SiO_2 и содержания закиси железа:

$$[P] = r \left[\frac{CaO}{SiO_2}, (\%O), \Pi, P_{max} \right] \quad (48)$$

При низких значениях углерода ($\leq 0,2\%$ - высокое содержание закиси 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

$$K_p = \frac{a_P^2 a_{FeO}^5 a_{CaO}^3}{a_{P_2O_5}} \quad (49)$$

где a_P ; a_{FeO} ; a_{CaO} ; $a_{P_2O_5}$ - активные концентрации фосфора в металле и компонентов шлака (FeO , CaO , P_2O_5).

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

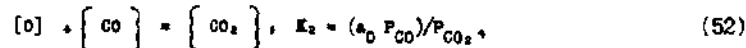
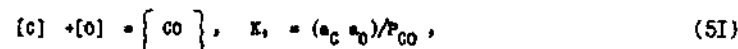
$$a_P = 0,01a\% [P] \quad (50)$$

Активные концентрации компонентов шлака FeO , CaO , P_2O_5 определяются с учетом молярных 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 пенящимся и самотоком идет через порог рабочего окна.

Реакции окисления углерода можно представить в следующем виде:



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 име. вид

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

Значение коэффициентов A и B рассчитаны рядом исследователей.

Как видно из табл. I0, 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 на опытных плавках. Вопросы поведения водорода и азота в жидком 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 жидком железе при атмосферном давлении может быть выражена уравнениями [29]:

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

$$\lg [N, \%] = - \frac{375}{T} - 1,154 \quad (55)$$

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

Таблица IО

Химический состав шихты, %

Стали	C	Mn	Si	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 высокоуглеродистые	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

Примечание. Числитель - химический состав шихты (с учетом чугуна и металлолома) до расплавления; знаменатель - химический состав шихты после расплавления.

Таблица II Химический состав шлага в конце периода расплавления, %

Плав-ки	SiO ₂	CaO	MgO	Fe _{оид}	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 ^с	16,62	35,93	8,60	21,89	21,19	9,13	5,79	4,17	0,05	0,86

^сСреднее 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, Fe₂N, Fe₄N. Углерод понижает растворимость азота в железе и в области аустенитного состояния влияние углерода возрастает с повышением температуры. В железуглеродистых расплавах типа Fe₂C (6,7 % C) азот практически не растворяется.

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

$$1g \frac{a[N_2]}{C} = -5,22[O] + 1g P_{N_2}^{0,5} - 2,42 \quad (56)$$

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

телей. 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	А	Ч
Высота печи, т	100	40
Период плавки, в который происходит окисление углерода	Расплав-	Окисле-
	ление	ние
Число плавок	3	14
[H], 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 проплавки первой завалки	0,0060-0,120
В период за 30-40 мин до конца плавки	0,0030-0,0065
В конце плавки 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 проплавки 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 восстанавливается 0,9-1,5 %

железа от массы металлической садки. Таким образом, расплавление металлослава в большой дуговой электропечи, совмещенное с окислением Si , Mn , P , S , C , 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 [36] 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 не 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 [36], в конвертерной плавке в процессе продувки металла наблюдается зависимость содержания кислорода в металле от окисленности шлага. 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:

$$a_0 = [O] = -0,143[C] + 0,0036(\%O) - 0,23[Mn] + 0,0427, \quad (58)$$

$r_0 = 0,91 \quad \mu = 14,0$

r_0 - коэффициент корреляции; μ - критерий достоверности.

Относительное влияние параметров оценивается: 69% - концентрация углерода в металле, 20% - окисленность шлага ($\%O$), 11% - содержание марганца в металле.

Д.Я.Поволоцкий [36], анализируя исследования свои и других авторов, приходит к выводу, что при очень низком содержании углерода в стали раскисляющее действие его весьма значительно уменьшается и концентрация кислорода в металле определяется составом шлага 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

$$K = P_{CO} / (a_C \cdot a_O). \quad (59)$$

Из этого выражения следует

$$[C][O] = P_{CO} / (K \cdot f_O \cdot f_C). \quad (60)$$

При низких концентрациях в металле углерода и кислорода (разбавленный раствор) коэффициенты активности f_O и f_C - практически постоянные величины.

В температурных пределах $1450-1650^\circ\text{C}$ 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:

$$[C][O] = \text{const}. \quad (61)$$

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, складывается 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 $0,5-1,2\%$ C и отражает преимущественное действие частной реакции $[C] + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$.

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 $[O] + CO \rightleftharpoons CO_2$.

Среднее значение величины произведения концентрации реагентов при 1550°C составит

$$[C][O] = 0,0032. \quad (63)$$

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 двуоксида углерода. Так, если при $[C] = 0,10\%$ $f_{CO_2} \approx 2,5\%$, то при $[O] \approx 0,03\%$ $f_{CO_2} \approx 10,0\%$.

Для определения равновесных концентраций при низком содержании углерода ($< 0,1\%$) с учетом возможности образования CO 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 окиси 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:

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

Фактическая концентрация кислорода в процессе продувки находится в области

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

$$[o]_{\text{р.п}} = \Delta (P_{CO}) [o]_{\text{нас}} , \quad (69)$$

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

$$1g [o]_{\text{нас}} = (6820/T) + 2,734 . \quad (70)$$

Активность закиси железа в шлаке вычисляют по выражению

$$\Delta (P_{FeO}) = \frac{a(d+b)}{(a+b-a)^2} \quad \text{для} \quad e < b/2 , \quad (71)$$

где a , b и e — число молей FeO , CaO , SiO_2 соответственно. При этом под CaO подразумеваем оумку CaO , MgO и MnO .

Для исследуемых условий изменение концентрации кислорода в металле, равновесной со шлаком $[o]_{\text{р.ш}}$ 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 определять из уравнения (рис.16)

$$[o]_{\text{р.ш}} = 0,042 + \frac{0,00202}{[c]} , \quad \eta_p = 0,99 . \quad (72)$$

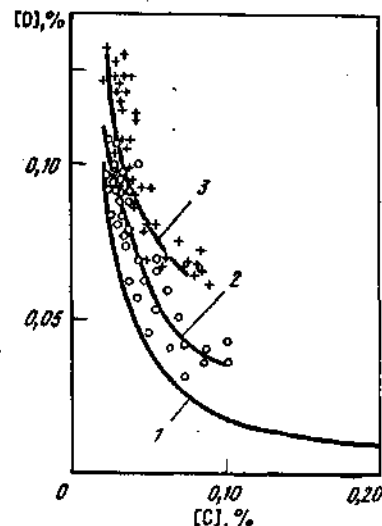


Рис.16. Зависимость окисленности металла от содержания углерода в металле по ходу продувки:

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 количеством шлака $0,12 \text{ т/т}$ металла подчиняются соотношению (рис.16)

$$[o]_{\text{фак}} = 0,0175 + \frac{0,00202}{[c]} , \quad \eta_p = 0,742 . \quad (73)$$

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 закиси 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 фурму, установленную на площадке свода печи. Фурма 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 металлы разливался на МНЛЗ, кроме отдельных опытных разливок в изложницы.

Таблица 12. 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	
	[с]	[о] в образцах проб			[о] _{уо}	(Fe _{оош})	(Сао)
		[о] _н	[о] _{сп}	[о] _н			
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	0,1315	0,1195	38,20	32,2
I-4	0,030	0,1303	0,1108	0,1106	0,1172	36,30	31,8
2-1	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
3-1	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
4-1	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.12 представлены результаты анализа проб металла и шлака, отобранных из четырех промышленных плавов электротехнической стали в окислительный период.

Как видно из табл.12, между содержанием углерода и кислорода в металле, а также содержанием окислов железа в шлаке имеется определенная связь.

Для изучения количественных характеристик зависимости [с], [о] и Fe_{оош} при низких значениях углерода (< 0,1 %) нами выполнено исследование с использованием ЭВМ ЕС1022 при обработке данных 42 плавов (содержание углерода в металле от 0,025 до 0,09 %). Пробы отбирали при вылавке углеродистых (стали 10, 20, Ст1, Ст3)

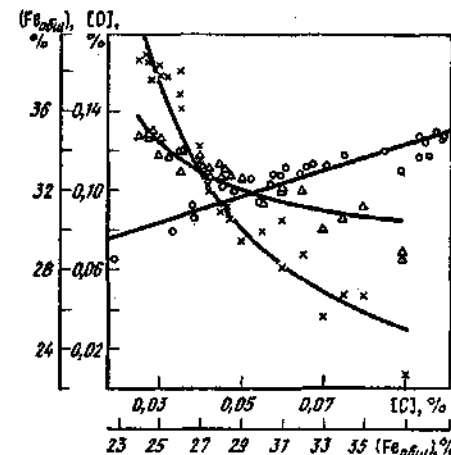


Рис. 17. Парные корреляционные зависимости

и легированных (33А, 31А) в конце окислительного периода (использованы также данные табл.12).

Для определения уравнения множественной регрессии, связывающей величины [с], [о] и (Fe_{оош}), изучили парные корреляционные зависимости этих величин.

Исходя из графического исследования (рис.17) и общих теоретических соображений, было принято, что связь между переменными описывается уравнением

$$[о] = a_0 + a_1 \cdot 1/[с] + a_2 (Fe_{оош}) \quad (75)$$

Парные зависимости между последующими переменными имеют вид:

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

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

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

Исследование парных корреляционных зависимостей говорит о наличии связей между переменными. Парные коэффициенты корреляции имеют значения: $r_{[с],[о]} = -0,96$; $r_{(Fe_{оош})} = 0,94$; $r_{[с],[(Fe_{оош})]} = -0,96$.

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

$$[о] = 0,0623 + 0,0016/[с], \quad (79)$$

$$s_{оот}^2 = 0,000053; \quad r = 118,17;$$

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

$$S_{\text{оот}}^2 = 0,0055; \quad F = 160,58;$$

$$(F_{\text{оот}}) = 16,7136 + 0,5894/[c]; \quad (81)$$

$$S_{\text{оот}}^2 = 2,378475; \quad F = 262,65.$$

Так как значения F -отношений для уравнений (79-81) превосходят табличное 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 $(F_{\text{оот}})$ с $[o]$, имеет вид

$$[o] = -0,0563 - (0,0018/[c]) + 0,0064 (F_{\text{оот}}). \quad (82)$$

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 $(F_{\text{оот}})$.

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 $1620-1650^\circ\text{C}$ и интенсивности продувки $0,45 \text{ м}^3/(\text{мин}\cdot\text{т})$ при изменении количества шлака в печи от $0,04$ до $0,14 \text{ т/т}$ 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-

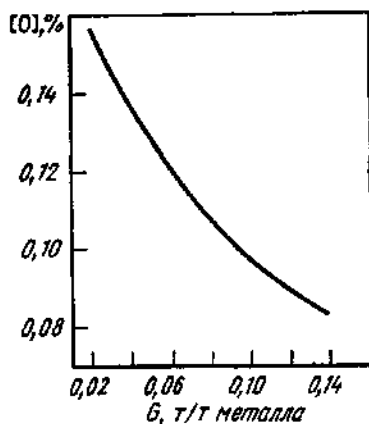


Рис. 18. Содержание кислорода в металле в конце окислительного периода $[c] = 0,030 \pm 0,035\%$ в зависимости от количества шлака S в печи ($S_{\text{оо}}/S_{\text{10}} = 1,9 \pm 2,5$)

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 ($[c] = 0,026 \pm 0,03\%$) и температуры металла ($1620-1650^\circ\text{C}$) выражается уравнением

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

Графическое выражение этой зависимости представлено на рис. 18.

Проведенные экспериментальные плавки с номинальным количеством шлака в печи ($0,11-0,12 \text{ т/т}$ 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 $^\circ\text{C}$..	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

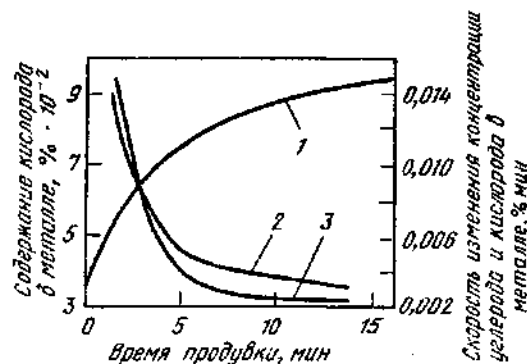


Рис. 19. Изменение содержания кислорода в металле в процессе продувки (1) и скорости изменения концентрации кислорода (2) и углерода (3)

Фактическое изменение концентрации кислорода в металле по ходу продувки приведено на рис.19 (кривая I). Кривая построена на основании данных девяти плавов с близкими исходными данными (содержание углерода, количество шлака, интенсивность продувки, температура). Кривая скорости изменения концентрации кислорода находится в соответствии с изменением скорости обезуглероживания (рис.19, 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 "перекисленность" металла, что позволяет предполагать, что в данном случае мы имеем неравновесную систему металл - шлак по содержанию закиси 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 °C) оптимальна масса шлака 0,10-0,12 т/т металла. Таким образом, выполненные исследования позволили определить взаимосвязь [O] и (Fe_{о.ш.}) 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 жидком 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 $[C] + 1/2 O_{2,газ} = CO + 121,3 \text{ кДж}$.

Кинетические закономерности окисления углерода следует 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 $[C] > [C_{кр}]$, процесс окисления углерода лимитируется массопеременом кислорода. С уменьшением концентрации растворенного углерода до значений меньших, чем $[C_{кр}]$, 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 [21,22] 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 подонных печах и кислородных конвертерах определяет условия окисления углерода в этих агрегатах.

Кинетика окисления углерода в большегрузной дуговой электропечи с продувкой ванны кислородом через водоохлаждаемую фурму имеет свои особенности. Для 100-т печи площадь соприкосновения металла со шлаком равна почти 154 м². Подача кислорода осуществляется через односопловую фурму с отверстием диаметром 0,03 м. Струя кислорода проходит путь 0,3-0,4 м от сопла фурмы 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.

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

5. Средняя концентрация эжектированного 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 дунки 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 м², 3,2 дм³ и 0,7 дм³ для варианта а;
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 в.

11. Приближенная оценка влияния "всучиваемости" 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 металл эжектируется значительное количество газа печной атмосферы. Последнее справедливо для случаев, когда металл и шлак не "всучены" (начало и конец продувки, металл 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 дунки для дуговой печи ДПС-100 (глубина ванны 1,0 м) более предпочтительны при варианте в ($\lambda = 0,59$ м, $s = 0,207$ м², $v = 7,5$ дм³). 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 массоперенос 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 о 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 закиси железа из металла в шлак вследствие наличия неравновесного состояния между металлом и шлаком.

Подсос 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 $(0,11-0,12 \text{ т/т металла})$.

Как показали опыты, продолжительность продувки жидкого металла кислородом в большелужной дуговой печи сокращается при повышении температуры металла перед продувкой (исследование проводили в интервале температур 1550-1590 °C). Лабораторные и промышленные плавки [35] свидетельствуют о наличии "температурного порога" (1450-1500 °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 ρ_0 .

$$\rho_0 = \rho_0 ([\% \text{O}]^{\text{пов}} - [\% \text{O}]^{\text{об}}), \quad (88)$$

где ρ_0 - коэффициент массопереноса кислорода в металле; $[\% \text{O}]^{\text{пов}}$ - концентрация кислорода в поверхностном слое металла; $[\% \text{O}]^{\text{об}}$ - концентрация кислорода в объеме металла.

При продувке металла газообразным кислородом происходит переход кислорода в металл по реакции $1/2 \text{O}_{2,\text{газ}} - [\text{O}] - \Delta H$.

Снижение температуры приводит к повышению $[\text{O}]^{\text{пов}}$ и, следовательно, повышению градиента концентрации $([\text{O}]^{\text{пов}} - [\% \text{O}]^{\text{об}})$ кислорода в металле. Однако и при этих условиях наблюдается понижение скорости окисления углерода и таким образом понижение ρ_0 . В этом случае более сильное влияние оказывает снижение коэффициента массопереноса (ρ_0) кислорода в металле при понижении его температуры до "температурного порога", чем повышение градиента концентрации. С повышением температуры, выше "порога" наблюдается увеличение ρ_0 за счет роста ρ_0 и градиента концентрации. При этом скорость окисления углерода растет, 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):

$$\Delta t = 11 v_{\text{O}_2} - 50 \Delta[\text{C}] + 30 \Delta[\text{Mn}] + 184 \Delta[\text{Si}], \quad (89)$$

где v_{O_2} - скорость подачи кислорода в металл, $\text{м}^3 / (\text{мин} \cdot \text{т})$ садки; τ - время продувки; $\Delta[\text{C}]$ - количество выгоревшего углерода; $\Delta[\text{Mn}]$, $\Delta[\text{Si}]$ - количество окисленного марганца и кремния.

Скорость роста температуры на исследуемых плавках равна в среднем 5 °C/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 плавов) низкоуглеродистой кремнистой стали с окончанием продувки кислородом при достижении температуры металла 1630-1650 °C с целью получения углерода 0,03 % в конце продувки.

Как показала обработка данных этих плавов, только 28 % из них имеют требуемое содержание углерода 0,03 % (табл.13).

Таблица 13. Фактическое содержание углерода в металле после продувки (данные завода А)

t, °C	Содержание углерода после продувки, %		
	0,03	0,04	0,05
1630	1,5	6,2	-
1640	15,0	24,2	3,1
1650	12,3	34,6	3,1

Из вышесказанного 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-

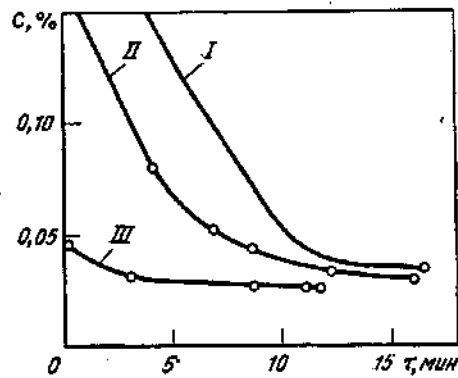


Рис.20. Изменение концентрации углерода в процессе продувки в зависимости от величины начального содержания его перед продувкой при постоянных значениях начальной температуры, относительного количества шлага, интенсивности продувки и основности шлага:
I-III - металлы плавки с различным содержанием углерода

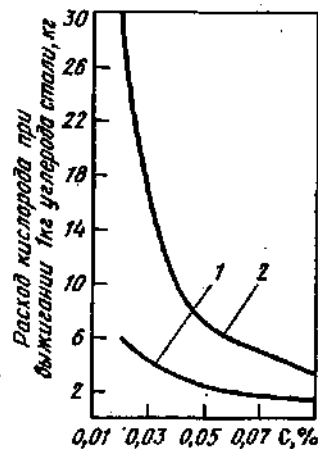


Рис.21. Диаграмма распределения кислорода дутья в процессе окисления углерода до низких содержаний:
I - количество кислорода, расходуемого на растворение в металле; 2 - количество кислорода, расходуемого на растворение в шлаке

$$\lg L = - (6320/T) + 0,734.$$

(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 шлага, 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 шлага $G_{ш}, T$	Кислород, м ³			
	c^H	c^K		ΔO_C	$\Delta(O)_P$	$\Delta(O)_ш$	$\Sigma \Delta O$
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.

$$\tau = (22,4/22) K (\Sigma \Delta O / W), \quad (94)$$

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

Величина $\Sigma \Delta O$ определяется из уравнения материального баланса по кислороду в процессе продувки:

$$\frac{(\% FeO)^H}{100} c_{ш}^H + 4,5 \Sigma \Delta O = 4,5 (\Delta O_C + \Delta(O)) = \frac{(\% FeO)^K}{100} c_{ш}^K. \quad (95)$$

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

Для окисления углерода независимо от концентрации его в ванне требуется кислорода

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

Для увеличения содержания кислорода в металле

$$\Delta(O)_P = \left(\frac{c^H - c^K}{c^H c^K} \right), \quad (91)$$

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

В соответствии с законом распределения для увеличения кислорода в шлаке требуется

$$\Delta(O) = \frac{\Delta(O)_P c_{ш}^H}{4,5 \gamma L \cdot 10^4}, \quad (92)$$

где

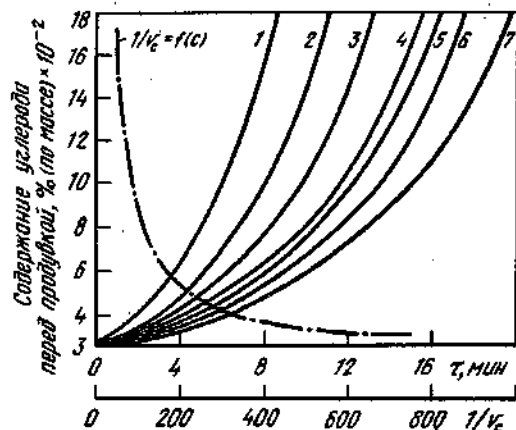


Рис.22. Зависимость между содержанием углерода в металле перед продувкой и временем, необходимым для достижения концентрации углерода 0,03 %, при различных количествах шлака в печи: 1-4 - расчетные кривые при относительном количестве шлака в печи 0,04; 0,06; 0,08 и 0,10 т/т металла; 5-7 - экспериментальные 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)

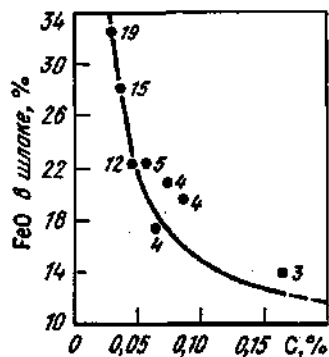


Рис.23. Связь между содержанием углерода в металле и закисью железа в шлаке по ходу продувки металла кислородом

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

$$c_{\text{ш}}^{\text{ж}} = c_{\text{ш}}^{\text{ж}} + 4,54(c) \quad (96)$$

и подставляя (96) в (95), получим

$$\tau_{\text{до}} = \frac{(\% \text{ FeO})^{\text{ж}} - (\% \text{ FeO})^{\text{ж}} c_{\text{ш}}^{\text{ж}}}{4,5(1 - \frac{(\% \text{ FeO})^{\text{ж}}}{100})} + 4,5(40c + a(c)) \quad (97)$$

отсюда для 100-т печи необходимое время продувки равно

$$\tau = \frac{0,7K}{v} \left[\frac{a(\% \text{ FeO}) c_{\text{ш}}^{\text{ж}}}{4,5(1 - \frac{(\% \text{ FeO})^{\text{ж}}}{100})} + 1,33a(c) + a(o) \right] \quad (98)$$

Для условий продувки металла в 100-т печи при относительном количестве шлака перед продувкой 0,12 т/т металла и интенсивности продувки 0,045±0,05 м³/(мин·т) изменение концентрации закиси железа в шлаке по ходу продувки в зависимости от содержания углерода на основании обработки анализа шлака методом наименьших квадратов представляется равенством (см. рис.23):

$$(\% \text{ FeO}) = 7,5 + (0,754/c); \quad \eta_p = 0,95 \quad (99)$$

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:

$$\tau = K \left[41,5 \frac{a(\% \text{ FeO})}{(1 - \frac{(\% \text{ FeO})^{\text{ж}}}{100})} + \left(30,85 + \frac{0,09}{[\% c][\% c]^{\text{ж}}} \right) a(c) + 0,37 \right] \quad (100)$$

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

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

Номер плавки	$\eta, \text{ м}^3/\text{мин}$	$\tau_{\text{расч}}, \text{ мин}$	$\tau_{\text{факт}}, \text{ мин}$	$K = \tau_{\text{расч}}/\tau_{\text{факт}}$
1	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

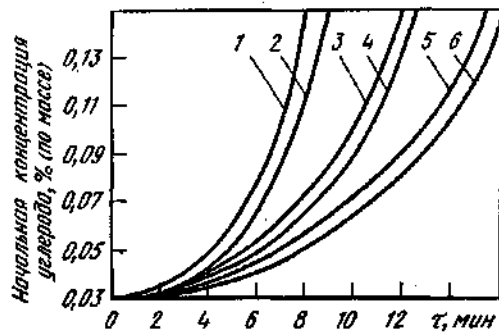


Рис.24. Зависимость длительности продувки от начальной концентрации углерода, температуры начала продувки металла при 1580 (1, 3, 5) и 1600 °С (2, 4, 6) и количества шлака: 1, 2 - $G_{ш} = 4 - 5 \tau$; 3, 4 - $7 - 8 \tau$; 5, 6 - $12 - 13 \tau$

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 равноценно изменению интенсивности продувки. Однако положение кривых для плавов 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 $G_{ш}^{отно} = 0,12 \text{ т/т металла}$ и интенсивностью продувки $v_{уд} = 0,45 \text{ м}^3/(\text{мин} \cdot \text{т})$.

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 номограммам, можно определить необходимое время продувки металла кислородом для получения в конце продувки содержания углерода 0,03%.

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

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. РАФИНИРОВАНИЕ 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 этап 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 плавов 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 разливе такого металла на МНЛЗ. Учитывая производственные условия проведения исследований, марочный состав сталей ограничивался в основном низкоуглеродистым кремнистым металлом (трансформаторная и динамная сталь), углеродистым конструкционным (стали марок 10, 20), редовым углеродистым металлом (Ст1; Ст2; Ст3) и некоторыми другими марками стали (шарикоподшипниковая, релейная).

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 [26,35] 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 сталях 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, образовавшихся в восстановительный период, зависит от количества кислорода, который может присутствовать в металле в этот период. При прочих равных условиях

концентрация кислорода в жидком металле зависит от парциального давления кислорода в атмосфере над уровнем металла $[c] = \sqrt{P_{O_2}}$. При заданном значении P_{O_2} для металла с большим сродством к кислороду характерна более высокая концентрация в нем растворенного кислорода. Вместе с тем, чем больше сродство 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:

$$a_{O(M_1)} = a_{O(M_2-R)}; [\% O]_{M_1} f(O)_{M_1} = [\% O]_{(M_2-R)} f(O)_{(M_2-R)} \quad (101)$$

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 полностью убранный шлак окислительного периода и верхние слои огнеупорной футеровки подины и откосов печи.

Выполненные расчеты и экспериментальные исследования показывают, что содержание кислорода в жидком металле при концентрации $[c]$ в пределах $0,03-0,05\%$ близко к равновесному с этим углеродом и закиью 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 ввода кислорода в печь (см. табл. 12, пробы 3 и 4 плавки 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 $[c]_{(P_{FeO_{общ}})}$, тогда произведение концентраций углерода и кислорода при низких значениях углерода ($[c] = 0,03-0,05$) в интервале температур $1620-1640^\circ C$ будет иметь значение $[c][c]_{P_{FeO_{общ}}} = 0,0029-0,039$.

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 металл 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 жидком 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 закиси железа металлом из подины и откосов. Исследования проводили при выплавке высокоуглеродистой (ШХ15) и низкоуглеродистой кремнистой стали. При электроплавке с двумя 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 отобраны в начале восстановительного периода (после расплавления шлаковой рафинировочной омеси) и в процессе раскисления металла через 20, 40, 60 мин. Среднее содержание компонентов (%) при отборе проб после окислительного периода было следующим:

Марка стали	Количество пробы	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	FeO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
ШХ15	4	66,4	12,0	9,2	6,0	0,94	3,0	0,24	0,6
Э3А	5	57,5	12,0	8,9	1,9	3,3	12,7	-	1,0

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

Содержание закиси железа в верхнем слое подины пропорционально содержанию кислорода в металле (рис. 25). На рис. 26 представлена динамика содержания закиси железа в верхнем слое огнеупоров (глубина 0-10 и 10-30 мм для кремнистой стали Э3А и 0-15 мм - для ШХ15). Как видно из рис. 26, содержание закиси 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-

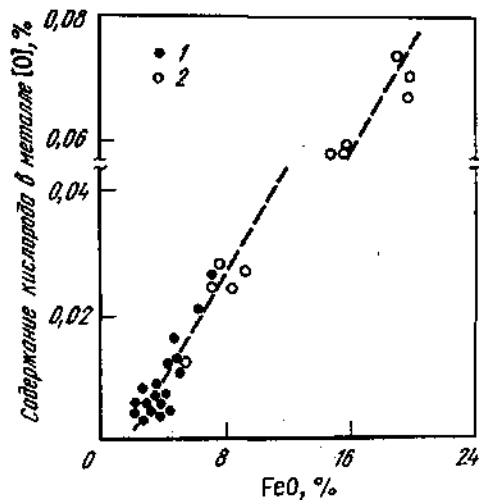


Рис.25. Связь между окисленностью подины (содержание FeO в поверхностном слое огнеупоров) и металла при вылавке стали ШХ15 (1) и Э3А (2) в 100-т дуговых печах

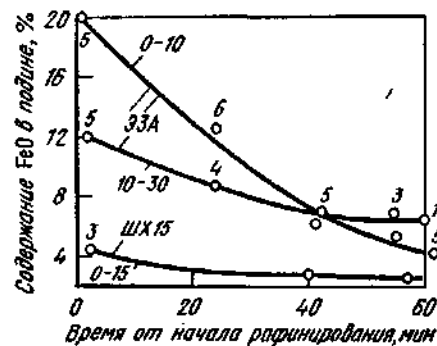


Рис.26. Изменение окисленности подины (содержание FeO в поверхностном слое огнеупоров) по ходу плавки высокоуглеродистой (сталь ШХ15) и низкоуглеродистой (сталь Э3А) металла в 100-т дуговых печах (цифры на кривых - расстояние от поверхности, мм; цифры у точек - число плавков)

талл, что следует учитывать при разработке технологии раскисления металла в печи. Приближенные расчеты при вылавке 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 происходят 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, магнезиовивстит и другие соединения. В соответствии с выполненными расчетами скорость движения железа, насыщенного кислородом, и закиси железа внутри магнезитовых капилляров составляет соответственно 0,028 и 0,015 м/с [30].

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 FeO за счет разрушения верхнего слоя футеровки подины.

Выбор технологии раскисления металла в большегрузной дуговой печи проводили с учетом состояния сталеплавильной ванны перед вводом 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, диамной 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 охлаждающие добавки. Нами при вылавке низкоуглеродистых сталей использован для этих целей чушковый чугун. Дополнительно было исследовано влияние присадки чушкового 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 продувки ванны кислородом на содержание углерода в металле и изменение состава шлага

Условный номер плавки	Кодирование чугуна, %	[C] _д до присадки чугуна, %	[C] _п после присадки чугуна, %	Δ[C] = $\frac{[C]_д - [C]_п}{[C]_п} \cdot 100$	t _ж , °C	t _н , °C	Δt, °C	(% FeO) до присадки чугуна	(% FeO) после присадки чугуна	Δ(% FeO)
I	1,5	0,028	0,033	17,8	1640	1615	25	-	-	-
2	1,5	0,033	0,042	27,0	1650	1620	30	32,83	31,66	-1,17
3	1,5	0,026	0,035	34,6	1630	1610	20	31,59	29,05	-2,54
4	1,5	0,026	0,037	42,5	1635	1610	25	37,90	37,90	0
5	1,5	0,028	0,033	36,0	1650	1630	20	33,55	30,05	-3,50
6	1,0	0,031	0,037	19,3	1645	1620	25	34,20	33,8	-0,4
7	1,0	0,025	0,031	24,0	1655	1625	30	39,80	28,6	-11,2
8	0,7	0,035	0,035	0	1635	1615	20	48,0	49,0	+1,0
9	0,7	0,035	0,035	0	1640	1625	15	38,0	37,0	-1,0
10	0,5	0,030	0,030	0	1635	1625	10	40,0	39,0	-2,0
11	0,5	0,032	0,032	0	1645	1625	20	30,0	27,0	-3,0
12	0,5	0,027	0,029	7,4	1660	1635	15	42,0	42,0	0

Примечание. t_ж - температура конца продувки; t_н - 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 понижают 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 плавки I-4). Это объясняется тем, что при [C] < 0,05 % и высоком содержании закиси 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 металл 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 "перекисленных", где концентрация кислорода значительно выше равновесной с углеродом и закисью 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 ($a_{[O]_ж} > a_{[O]_ш}$) и шлак оказывает раскисляющее действие. Однако большая глубина ванны (~ 1 м) и небольшая удельная поверхность контакта металла со шлаком, а также необходимость непродолжительного контакта жидкого металла с футеровкой печи в восстановительный период определили выбор предварительного раскисления присадкой раскислителей непосредственно в металл. Этот вариант раскисления предпочтительнее и потому, что выполненные нами исследования убедительно показывают, что в большегрузных дуговых печах так называемый "диффузионный" способ раскисления не эффективен, 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 процессах глубинного раскисления.

Состав раскислителей мы определяли, учитывая необходимость получить в стали минимальное содержание продуктов раскисления и наиболее благоприятную их форму и свойства. Такими преимуществами обладают комплексные раскислители $Si - Mn$, $Si - Ca$, $AlSi$ (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 $SiMn$ 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.Поволоцкий [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 [36]. 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 удаляющихся 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 плавов с раскислением 75%-ным ферросилицием в

количестве 3,5 кг/т металла. Всего опытных плавов 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 [26] температура кипения кальция при атмосферном давлении составляет $1140^{\circ}C$. По данным работы [32] - значительно выше $1478^{\circ}C$. Упругость его пара при $1600^{\circ}C$ 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. Приблизительные 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 различия между ферросилицием, содержащим алюминия примерно 2%, и силикокальцием не обнаружено (рис.27). Характер и скорость снижения общего содержания кислорода на всех исследуемых плавках при выплавке низкоуглеродистых сталей ($[C] < 0,05\%$), раскисляемых 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 вызывает образование неметаллической фазы соответствующего состава. По проведенным исследованиям в периферийной зоне формирующихся включений содержание окислов кальция повышается до

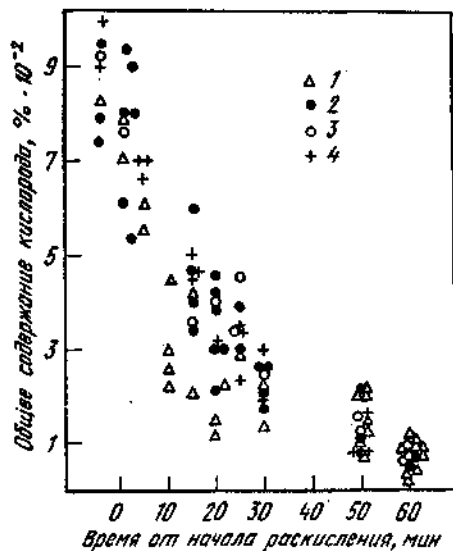


Рис.27. Изменение общего содержания кислорода в металле по ходу раскисления силикокальцием (1-3) в количестве 4, 6 и 2 кг/т стали соответственно и ферросилицием (4) в количестве 3,5 кг/т

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 микроанализатора исследования состава включений показали, что применение в качестве раскислителей алюминия в количестве 0,2 кг/т и 50 % от количества кремния в виде $Zr - Ca$ 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 $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$, которые при температуре металла (1570-1600 °C) находятся в жидком состоянии, укрупняются и всплывают 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 химических

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

$$v = K_1 C_{O_2} C_{R_2} - K_2 C_{O_2 R_2} \quad (103)$$

где K_1 ; K_2 - удельные скорости реакций прямой и обратной; C_{R_2} - концентрация раскислителя; C_{O_2} - концентрация кислорода в металле.

Значение удельных скоростей реакции можно вычислить из уравнения

$$K_2 = \frac{1}{\tau(C_{O_2} - C_{R_2}^*)} \ln \frac{C_{R_2}(C_{O_2} - C_{O_2}^*)}{C_{O_2}(C_{R_2} - C_{R_2}^*)} \quad (104)$$

где $C_{R_2}^*$ - концентрация раскислителя после реакции; $C_{O_2}^*$ - концентрация кислорода после реакции; τ - время реакции.

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

$$v = K_1 C_{O_2} C_{R_2} \quad (105)$$

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

$$K_1 a_{R_2}^x a_{O_2}^y = \gamma_R^x [R]^x \gamma_O^y [O]^y \quad (106)$$

где a_{R_2} , a_{O_2} - активности раскислителя и кислорода в металле; γ_R , γ_O - коэффициенты активностей раскислителя и кислорода; $[R]$, $[O]$ - концентрация раскислителя и кислорода в металле.

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

$$v = 2\alpha n_0 n_1 e^{-E/RT} \quad (107)$$

где $\alpha \approx 1$ - геометрическая вероятность столкновения; $e^{-E/RT}$ - кинетическая вероятность столкновений; n - число столкновений взаимодействующих атомов (за 1 с в 1 см³);

$$n = 2(r_0 - r_1) \left(\frac{2\pi RT}{m_0 + m_1} \right)^{\frac{1}{2}} C_{O_2} C_{R_2} \quad (108)$$

где r_0 и r_1 - радиусы сталкивающихся атомов; m_0 и m_1 - массы сталкивающихся атомов; $m_0 + m_1 / m_0 m_1$ - 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 глобулярных 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, предназначенном для разлива 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 зависят в значительной степени от особенностей присадки легирующих. Из приведенного материала (см. гл. I и II) о влиянии неметаллических включений на качество литых 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 разлива на МНЛЗ.

I. Кинетика и механизм десульфурации металла

До настоящего времени проведено значительное количество исследований [30,31] 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, смещая 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 сульфидная.

По уточненным данным в системе $Fe - S - O$, 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 [31] 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

$$I_s = \frac{[S]}{[S]} = K_s \left[2,6 + 1,6 \frac{(CaO')}{(FeO)} (v' - 2) + 11,0 [\% Mn] \right], \quad (109)$$

где K_s - сумма молярных долей всех компонентов шлака,

$$K_s = (SiO_2) + (MnO) + (P_2O_5) + (FeO) + 0,21 (v' - 2)(CaO'), \quad (110)$$

где v' - коэффициент основности, который определяется по уравнению

$$v' = \frac{[CaO - 4(P_2O_5)]}{[SiO_2]}. \quad (111)$$

(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) шлага, а также $[FeS]$ металла с оксидами CaO , MnO , MgO наиболее вероятно образование сульфида кальция (CaS) .

Выполненные ранее исследования [32] 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

$$[S] \approx 4[o]. \quad (112)$$

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 закиса железа в шлаке ниже 2 % способствует увеличению y_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 $Fe - S - Si$, исходя из геометрии размещения атомов серы в решетке железа, можно определить из уравнения

$$y_S = \frac{1}{1 - 5(N_C + N_S)} \quad (II3)$$

где N_C и N_S - соответственно атомные доли углерода и серы.

Коэффициенты активности серы y_S в тройных системах $Fe - Fe - Si$ можно определять, пользуясь уравнениями, предложенными Б.П.Бурылевым [39]:

$$\lg y_S^C = -2.57 \frac{x_C x_S}{(1-x_S)(1-x_S-x_C)} + 1.87 \frac{x_C}{1-x_C-x_S} + \lg \frac{1-2x_S}{1-2(x_S-x_C)} \quad (II4)$$

$$\lg y_S^{Si} = -2.55 \frac{x_S x_{Si}}{(1-x_S)(1-x_S-x_{Si})} + 3 \frac{x_{Si}}{1-x_S-x_{Si}} + \lg \frac{1-2x_S}{1-2(x_S+x_{Si})} \quad (II5)$$

$$\lg y_S^{Al} = 1.5 \left(\frac{x_{Al}}{1-x_S} + x_{Fe} x_{Al} \right) \quad (II6)$$

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 [39]:

$$\lg y_S = -2.565 - \frac{x_S}{x_{Fe} + x_{Mn} + x_{Al}} + 3.033 \frac{x_{Si}}{x_{Fe} + x_{Mn} + x_{Al}} +$$

$$+ 1.868 \frac{x_C}{x_{Fe} + x_{Mn} + x_{Al}} + 1.517 \frac{x_P}{x_{Fe} + x_{Mn} + x_{Al}} - 2.509 \frac{x_{Mn}}{x_{Fe} + x_{Mn} + x_{Al}} +$$

$$+ 1.506 \frac{x_{Al}}{x_{Fe} + x_{Mn} + x_{Al}} + 1.506(x_{Fe} + x_{Mn}) - 1.6(x_{Fe} + x_{Mn} + x_{Al} - x_S - x_{Si}) - x_C - x_P \quad (II7)$$

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

$$v_S = \frac{a[S]}{a^*} = k_S [S] \quad (II8)$$

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

$$\frac{1}{k_S} = \frac{1}{k_M} + \frac{1}{k_X} + \frac{1}{k_{sh}} \quad (II9)$$

где k_M и k_{sh} - 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 ($w_O < 1.5 \%$) 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-

вержение 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-} и Fe^{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

$$[s] = s_0 / [1 + L_3(b/100)] \quad (I20)$$

где $[s]$ - содержание серы в металле по расплавлению, %; s_0 - содержание серы в металлической шихте, %; L_3 - коэффициент распределения серы; b - количество шлака, % от массы металла.

При выплавке низкоуглеродистых сталей в рассматриваемых условиях ($b = 8+10$ %, $L_3 = 3,0+5,6$) в металле после расплавления должно содержаться 65-80 % s , имеющийся 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: $[FeS] + 3(Fe_2O_3) \rightleftharpoons 7(FeO) + [SO_2] - 442,9 \text{ кДж}$; $[MnS] + 3(Fe_2O_3) \rightleftharpoons 6(FeO) + (MnO) + [SO_2] - 526,6 \text{ кДж}$; $[FeS] + 2(FeO) + 3[Fe] + [SO_2] - 344,9 \text{ кДж}$; $(CaS) + 1,5 O_2 = (CaO) + [SO_2]$; $(CaS) + 3(Fe_2O_3) = (CaO) + [SO_2] + 6(FeO)$.

В ряде работ отмечается двойная роль закиси железа в шлаках мартеновской печи в процессе десульфурации. С одной стороны, закись железа способствует десульфурации, отщепляя ионы кислорода, с другой - увеличение концентрации ионов железа в шлаке согласно уравнениям

$$L_3 = (a_{FeO} a_{S^{2-}}) / (a_{Fe} a_S) \quad (I21)$$

или

$$L_3' = (W_{FeO} + N_{S^{2-}}) / (W_S) \quad (I22)$$

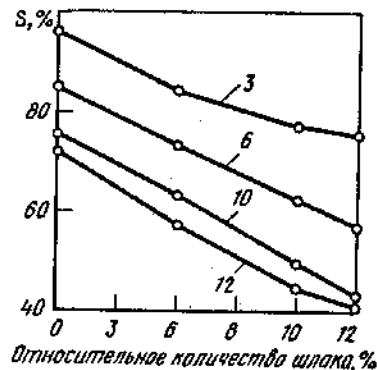


Рис.28. Зависимость содержания серы (за 100 % принято содержание серы в шихте) в расплавленном металле от относительного количества шлака и коэффициента распределения серы между шлаком и металлом (цифры на кривых)

Таблица 17. Распределение серы между металлом и шлаком после продувки ванны кислородом и химический состав шлака

Плавка	K'_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 K'_S , характеризующей распределение серы в производственных плавках, при сопоставлении ее с константой равновесия K_S , подчитываемой по уравнению

$$K'_S = \frac{a(FeS)}{a'(FeS)} = \frac{a_{Fe^{2+}} \cdot a_{S^{2-}}}{x'_S} \quad (123)$$

где x'_S - концентрация серы в металле. По данным А.М.Самарина константа равновесия серы для основных шлаков при 1600 °С равна 0,08. Позднее установлено, что при доводке плавки в мартеновских печах значение K'_S тоже весьма близко к 0,08.

Для определения K'_S в исследуемых условиях выполнили расчеты применительно к системе шлак - металл в дуговой печи в конце окислительного периода. Состав шлака приведен в табл.17

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

Состав шлака, % (по массе), следующий: 44,1 FeO; 6,51 SiO₂; 5,76 MnO; 0,15 P₂O₅; 8,24 Al₂O₃; 29,20 CaO; 6,0 MgO; 0,14 S.

Число молей на 100 г шлака соответственно равно: $n_{FeO} = 0,81$; $n_{SiO_2} = 0,16$; $n_{MnO} = 0,08$; $n_{P_2O_5} = 0,001$; $n_{Al_2O_3} = 0,08$; $n_{CaO} = 0,52$; $n_{MgO} = 0,15$; $n_S = 0,004$; $\Sigma n_{Fe^{2+}} = n_{FeO} + n_{MnO} + n_{CaO} + n_{MgO} = 1,36$; $a_{Fe^{2+}} = 0,81$; $1,36 = 0,45$.

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 18. Изменение содержания серы в металле и шлаке в процессе продувки кислородом

Плавка	[s], %	(s), %	K'_S
A	0,025/0,025	0,14	5,6/ -
В	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	2,4/1,6
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

Примечание. Числитель - до продувки; знаменатель - после продувки; для плавки И-Н - пробы перед продувкой отбирали до присадки известя; продувку начинали сразу после присадки известя.

Число молей ионов кислорода: $n_{O^{2-}} = 1,36 - 2 \cdot 0,16 - 3 \cdot 0,001 - 0,08 = 0,957$; $\Sigma n = n_{O^{2-}} + n_{SiO_2} + n_{Al_2O_3} + n_{P_2O_5} + n_S = 1,222$; $a_{S^{2-}} = 0,004 : 1,222 = 0,0033$; $K'_S = (0,45 \cdot 0,0033) / 0,025 = 0,064$.

В табл.17 приведены значения K'_S для ряда плавки после продувки ванны кислородом и все они имеют значения, близкие к константе равновесия ($K_S = 0,08$), что указывает на невозможность сколь угодно 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 19. Изменение содержания серы в восстановительный период
плавки I-6

Время взятия пробы	Изменение содержания серы, 10 ⁻³ %, плавки					
	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 шлага	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 А-3), количество серы несколько снижается только при наведении перед продувкой нового шлага (плавки И-Н), (табл.18). 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 газобразным 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 плавки электротехнической стали приведено в табл.19. Из табл.19 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 шлага поверхность металла остается покрытой тонким слоем железистого шлага с низкой основностью. После ввода извести при формировании известкового шлага 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 десульфидирующей способности шлага восстановительного периода нами рассчитаны коэффициенты распределения серы для ряда производственных плавки, которые теоретически могут быть достигнуты при составе печного шлага после выпуска металла в ковш. При расчете принимали, что взаимодействие серы, растворенной в металле, с основным шлагом протекает по схеме [s] + (o²⁻) = (s²⁻) + [o], откуда

$$K_0^S = (a_{s^{2-}} \cdot a_{[o]}) / a_{[s]} \cdot a_{(o^{2-})} \quad (124)$$

После ряда преобразований получено уравнение

$$K_0^S = \frac{(s) [o]}{[s] (o)} \frac{\gamma_{(s^{2-})} \gamma_{[o]}^{s_1}}{\gamma_{(o^{2-})} \gamma_{[s]}^{s_1}} \quad (125)$$

где K_0^S - константа равновесия реакции серы и кислорода между металлом и шлагом; для температурного интервала 1570-1680 °С она равна 0,024; $\gamma_{[o]}^{s_1}$ и $\gamma_{[s]}^{s_1}$ - коэффициенты активности кислорода (1,585) и серы (0,52) в жидком металле, учитывающие влияние растворенного кремния (3 %); [o] - содержание в металле кислорода, % (по массе); (o) - подсчитывается из соотношения

$$n_{o^{2-}} = (o^{2-}) / 16 \quad (126)$$

Здесь $n_{o^{2-}}$ - число г-ионов кислорода в 100 г шлага, принимаемое за основность шлага.

Поскольку для основных шлагов $\gamma_{o^{2-}} \approx \gamma_{s^{2-}}$, уравнение (125) может быть решено относительно коэффициента распределения серы в следующем виде:

$$L_s = \frac{(s)}{[s]} = K_0^S \frac{(o^{2-}) \gamma_{[s]}^{s_1}}{[o] \gamma_{[o]}^{s_1}} \quad (127)$$

Содержание растворенного кислорода в металле приняли равным равновесной концентрации его с 3 % α_1 . При расчете константы реакции раскисления кремнием [s] + 2[o] = s10, по уравнению

$$\lg K_1 = (29150/T) + 11,01 \quad (128)$$

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

Расчитанные коэффициенты распределения серы K_0^S после обработки металла печными шлагами в процессе выпуска (в ковше) значительно превосходили фактические K_0^S (табл.20).

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

Плавка	(s^{2-})	I_s^p	I_s^f
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 скачивания 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 мелкоуглеродистых сталей (0,08 - 0,12 % C) 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 расплавлению, 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 плавов, шт	25	30
Продолжительность рафинирования, мин	50-60	100-110
Содержание серы, %		
после расплавления	0,0370	0,0291
после окончания окислительного периода	0,0285	0,0218
в маркировочной пробе	0,0053	0,0047

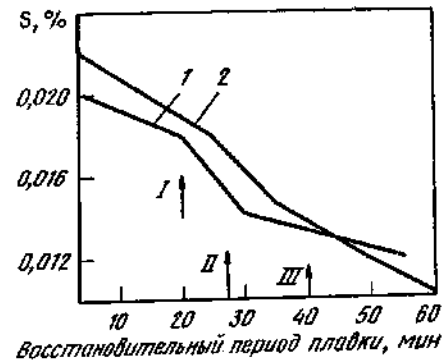
Таблица 21. Изменение содержания серы в процессе выпуска металла из 100-т печи

Динамная сталь			Сталь 030п		
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

Примечание. 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 плавов трансформаторной стали, проводимых под "белым" шлаком в 30-и 100-т печах. При ЭМП в 100-т печи скорость удаления серы в обоих агрегатах получается практически одинаковой. При интенсивном перемешива-

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



101

ние металла со шлаком в процессе выпуска плавки достигается значительный эффект десульфурации в печах различной емкости стали различных марок. Так, при выплавке высокоуглеродистой стали (ШХ15) в 100-т печах коэффициент распределения серы между шлаком и металлом в восстановительный период составил 8 - 26, а в процессе выпуска достигал 70 - 80. При хорошем перемешивании металла на выпуске "белым" шлаком 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 раскисленным основным ($\text{CaO/SiO}_2 = 2,5 + 3,5$) 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 ($\sim 0,01\%$), 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 литой стали избыточных фаз, располагающихся в межкристаллических объемах и по своим свойствам резко отличающихся от матрицы; это неметаллические включения: силикаты, оксисульфиды, сульфиды железа, нитриды и др. [43]. Способ выплавки стали на свежей шихте или переплавом отходов определяли специфические условия наличия в жидком металле легирующих элементов. Известно, что и в первом, и во втором способах выплавки часть легирующих присаживается в завалку или в окислительный период (никель, молибден, ниобий), некоторые легирующие присаживают, как правило, в период раскисления металла (ванадий, кремний, алюминий). Для сталей ряда марок значительное влияние на состав и содержание включений имеет время легирования металла в период раскисления.

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. Опыт 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 легирования	а	Среднее количество		Химический состав Н.В.,					Тип включений, %
		Н.В., %	O_2 , %	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	
Первый	9	0,0071	0,0040	30,3	52,1	2,4	13,3	1,8	36,2/63,8
Второй	8	0,0057	0,0027	45,5	38,7	1,1	13,5	1,2	59,5/40,5

Примечание - количество плавов; в числителе - для для силикатных включений, в знаменателе - для кристаллических.

тельно нагретый до 700-850 °С мульдями, присаживали в печь в начале восстановительного периода после подачи кускового силикокальция. В зависимости от марки стали количество кускового ферросилиция, вводимого 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 металла плавов, 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 плавов, 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 слэбов металла, легированного по первому варианту, получили подкат толщиной 2,4 мм с рваной кромкой на значительном количестве металла. Кромка прокатанной полосы име-

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

Варианты легирования	Количество плавов	Количество рулонов подката	Количество рулонов, обрезанных 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

Примечание. В числителе — количество рулонов; в знаменателе — количество рулонов, % от общего количества.

да вид сложных рваных пелообразного 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 обрез и возвращалось на перелав (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 плавов после раскисления силикокальцием составляет 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 образуются включения, в основном силикатного типа, и общая загрязненность стали ниже, чем в первом варианте.

Наличие в жидком металле кристаллических включений на базе Al_2O_3 увеличивает вязкость стали и вызывает образование пленки на мениске металла в кристаллизаторе. Это приводит к образованию заворотов и микроставоротов пленки, особенно по узким краям слэбов, в результате чего металл, прилегающий к внешней поверхности узких граней, больше загрязнен неметаллическими включениями. Для крупных рванин 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 слэбов в результате заворотов и микроставоротов, что сни-

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

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 слэбах 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 слэбов.

Увеличение продолжительности восстановительного периода на 15-20 мин при легировании металла по второму варианту приводит к увеличению в шлэбе 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 °С [45].

На опытных плавках при легировании в ковше восстановительный период проводили по принятой технологии. После получения раскисленного шлэка ($P_{O_2} < 1,0 \%$) и требуемой температуры металл 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 °С. Сталь, легированную в ковше, переливали через носок в другой ковш со стопором и разливали на МНЛЗ.

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.

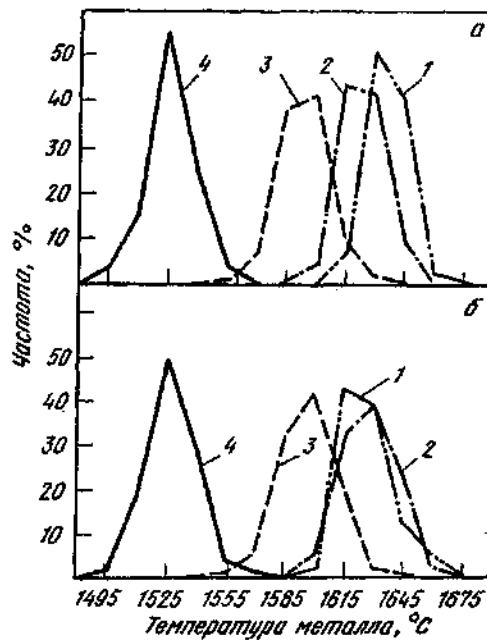


Рис.30. Частотное распределение температуры металла:

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 МНЭЗ в середине разливки

Кривые распределения температур металла плавки 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.

1. Теплоемкость ферросилиция (принимая равной как для твердого, так и для жидкого состояния) $C_{FeSi} = 0,85 C_{Fe} + 0,75 C_{Si} = 0,26 \cdot 0,75 + 0,75 \cdot 0,96 = 0,91$ кДж/кг·К.

Теплота плавления 75 %-ного ферросилиция составляет $L_{FeSi} = 0,25 L_{Fe} + 0,75 L_{Si} = 0,25 \cdot 272,14 + 0,75 \cdot 1637,97 = 1210,47$ кДж/кг.

Расход тепла на нагрев и плавление ферросилиция:

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

$$Q_{FeSi} = C_{FeSi} (T_2 - T_1) + L_{FeSi} + C_{FeSi} \cdot Q_{FeSi}; \quad Q_{FeSi} = 2,129(1600 - 25) \cdot 3,85 + 10550,28 \cdot 3,85 = 10550,74 \text{ кДж/100кг Fe}$$

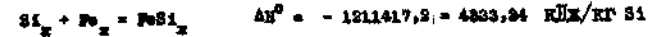
б) температура ферросилиция 700 °С (нагрев в ковше до 600-800 °С):

$$Q_{FeSi} = 2,129(1600 - 700) \cdot 3,85 + 10550,28 \cdot 3,85 = 8185,19 \text{ кДж/100кг Fe}$$

в) температура ферросилиция 1200 °С:

$$Q_{FeSi} = 2,129(1600 - 1200) \cdot 3,85 + 10550,28 \cdot 3,85 = 8426,74$$

2. Количество тепла, выделяющегося при растворении $FeSi$ в жидком металле:



Количество свободного кремния в ферросилиции

$$C_{Si} = 3,85 - 0,25 \cdot 3,85 = (38/50) \cdot 0,25 \cdot 3,85 = 2,41 \text{ кг/100 кг Fe}$$

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

$$Q = 4333,94 \cdot 2,41 = 10441,88 \text{ кДж/100 кг Fe}$$

3. Количество тепла, идущего на нагрев металла и увеличение его температуры:

а) при предварительном нагреве ферросилиция до 700 °С

$$Q = 10441,88 - 8185,19 = 2256,69 \text{ кДж/100 кг Fe}$$

б) при предварительном нагреве ферросилиция до 1200 °С

$$Q = 10441,88 - 8426,74 = 2015,14 \text{ кДж/100 кг Fe}$$

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:

$$\Delta t = (2256,69)/(0,7473 \cdot 100) = 30,2 \text{ }^\circ\text{C}$$

б) предварительный нагрев ферросилиция до 1200 °С:

$$\Delta t = (2015,14)/(0,7473 \cdot 100) = 53,7 \text{ }^\circ\text{C}$$

Как видно из расчета, при легировании стали ферросилицием температура металла повышается за счет выделения тепла при растворении ферросилиция и образовании силицида железа. Так, при предварительном нагреве ферросилиция 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 плавки 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 ферросплавов в обоих случаях одинаково. Достаточно полная равномерность по содержанию кремния в металле плавки, легированных в ковше, достигалась после перелива металла из ковша в ковш (рис.31). Неоднородность по содержанию кремния в пробе металла из первого ковша уменьшалась при использовании для легирования кусков ферросилиция меньших размеров.

Таблица 24. Содержание кремния в маркировочной пробе

Вариант легирования	Количество плавков	Уловение кремния, %	Количество плавков, % с 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.					

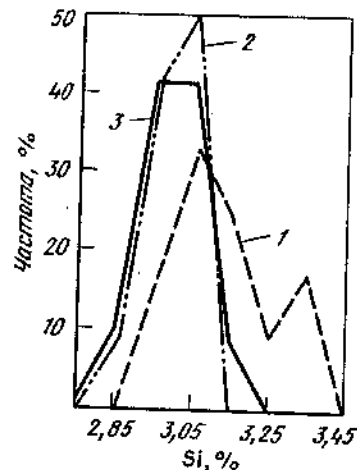


Рис. 31. Частотное распределение содержания кремния в металле плавков с легированием в ковше:
1 — пробы из ковша после выпуска плавки; 2 — то же, после перелива; 3 — маркировочные пробы

Вынесение операции легирования из печи в ковш, сопровождаемое сокращением продолжительности плавки на 20 мин и снижением температуры металла в печи, повлияло на состав получаемых шлаков. Ниже приведены данные^I, характеризующие содержание основных компонентов в шлаке, %

	Проба из печи перед выпуском	Проба из ковша
CaO	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 плавков, проведенных с легированием в ковше (числитель) и 10 плавков — 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 186 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 ванны к моменту раскисления и легирования металла. Выполненные исследования о целях получения стабильного содержания кислорода в металле в конце окислительного периода являются необходимым условием для получения однородного состава ванны 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 микроспектральными методами анализа. Значительных различий по составу включений в металле, выплавленном с легированием в ковше и печи по второму варианту, не наблюдалось. Включения в пробах до легирования были представлены окислительными газами различного состава. Для данного состава металла (кремний 0,3 — 0,4 %, металлический алюминий 0,005 %), по-видимому, равновесной

окажной фазой является кремнекислотное 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 чистотой применяемых ферросплавов. После легирования ферросплавом продукты реакции раскисления обогащаются глиноземом. В пробах после легирования металла, в слэбе, в горчечатаном подкате и холоднокатанном листе (независимо от варианта выплавки) включения представлены самостоятельными кристаллами корунда с показателем преломления $n = 1,760 + 1,767$, цементированного силикатной смесью, единичными зернами кремнекислого стекла и, в основном, силикатным стеклом переменного состава, содержащего окислы различных элементов (титан, кальций и т.д.). Для металла, легированного в печи, было характерно наличие в больших количествах включения $MgO \cdot Al_2O_3$.

Содержание неметаллических включений в слэбах на пяти плавках с легированием в печи и на тринадцати плавках с легированием в ковше и обработкой сланком при повторном переделке составило 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 плавки 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 разливе его на МНЗ и горчич прокате. При легировании металла кремнием, алюминием и другими элементами, образующими совместно с кислородом устойчивые окисные включения, содержание кислорода в металле перед вводом легирующих прямо пропорционально содержанию включений. Состав включений также зависит от содержания кислорода в металле. Легирование в ковше кремнистых сталей имеет ряд несомненных преимуществ, так как снижает продолжительность нахождения жидкого металла в печи, и 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 условиям разлива металла на МНЗ. Указанная проблема решается по нескольким направлениям (совершенствование технологии выплавки, внепечной обработки, разлива металла).

Анализ литературных данных и выполнение 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 литом металле. О влиянии ЭМП на кинетику физико-химических процессов, протекающих в жидкой ванне дуговой печи, проведено и опубликовано немного работ, что можно объяснить, по-видимому, широким развитием процессов "ковшовой 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, возникла необходимость систематизировать данные по этому вопросу.

Электромагнитное перемешивание жидкого металла в дуговых печах использует 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 разлива на 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 применили 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 [44,47]. Кроме этого, получены достаточно убедительные данные о влиянии продолжительности ЭМП на содержание в жидком металле кислорода, водорода, азота и неметаллических включений.

1. 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 ПСЭН-Г-400 размером 4,0 x 2,415 x 0,745 м и массой 20 т, установленного на лопатке печи в 45-60 мм от днища ванны; двух питающих генераторов типа УП-105 мощностью 280 кВ·А и напряжением 140 В каждый; двух электромагнитных усилителей типа ЭМУ-110, питающих обмотки возбуждения генераторов КИ-105; реостатного преобразователя типа РП-11, переводящего постоянный ток и напряжение в ток высокой частоты (0,50 - 1,03 Гц) и питающего этим током обмотки управления ЭМУ; приводного синхронного двигателя типа ДС-1506-6 мощностью 480 кВ·А; пускорегулирующей и измерительной аппаратуры. Генераторы, питающие обмотки плоского статора, имеют сдвиг во времени между напряжениями (токами), равный углу 90°. 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 желобу. Завихрение металла приводит к перемещению металла также в горизонтальной плоскости.

Установленный в соответствии с проектом режим 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 большойгрузной дуговой печи. Исследовали сталь марок ЗЗА, ЗЗА, 10 и 20. Проведено 64 опытные плавки, в том числе 16 плавки без ЭМП. В процессе проведения опытных плавки определяли температуру металла, состав металла и шлама, 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 ВА-1 фирмы "Balzers".

Содержание азота определяли химическим методом при растворении стружки исследуемого образца в пробах, отобранных для анализа на водород и на 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 на кислород проводили методом вакуум-плавления из проб, отобранных в разъемную чугунную наложницу, 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 лямонтного поплава 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

Примечание. 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 силикокальциевого сплава, 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 технологичность 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: I) 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 продолжительностью не более 5 мин.

Опытный режим, приведенный в табл.26, разработан экспериментально. Проведенный ряд плавки с большей 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 большегрузовой 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 на рис.32 и табл.28, содержание серы перед выпуском металла из печи значительно ниже на плавках, проведенных с ЭМП по опытному режиму. В полученном металле эта разница сокращается за счет удаления серы в процессе выпуска металла совместно со шлаком в ковш.

В процессе исследований измеряли 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 [43], показали, что при ЭМП процесс усреднения металла по температуре протекает быстрее, чем при перемешивании железными гребками

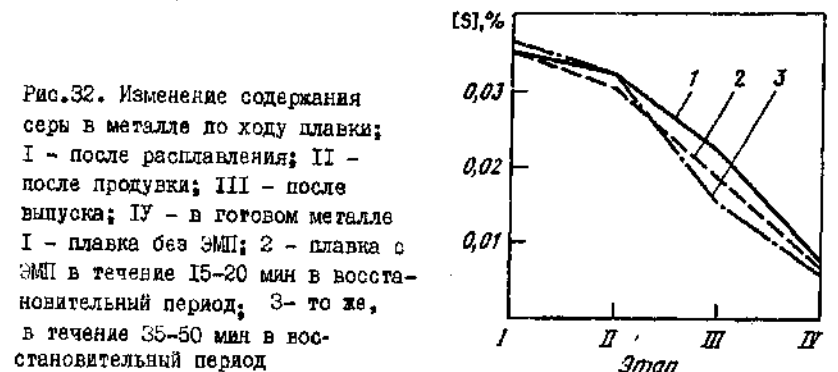


Таблица 28. Влияние электромагнитного перемешивания на десульфурацию металла в восстановительный период при производстве низкоуглеродистой кремнистой стали

Вариант исследования	Количество удаленной серы, %	Степень десульфурации металла, %		Скорость удаления серы, %/ч
		до	после	
Без ЭМП	0,010	32,0	32,0	0,015
Проектный	0,012	38,0	38,0	0,018
Опытный	0,016	50,0	50,0	0,024

Таблица 29. Температура электротехнической стали по глубине ванны

Вариант исследования	Количество плавки, шт	Температура металла, °C на глубине, мм				Перепад температур, °C
		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 плавки, 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 разливки 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-

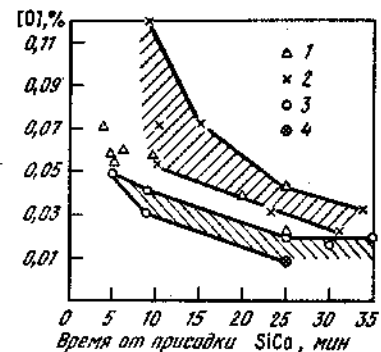
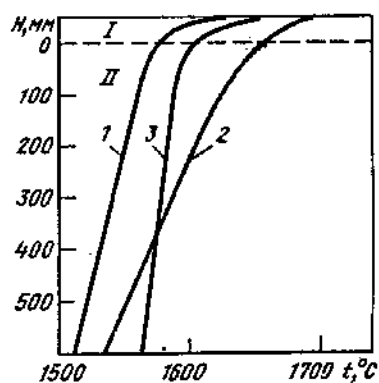


Рис. 33. Эпюры распределения температуры металла и шлака по глубине ванны Н 20-т дуговой печи:

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

кальция 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 опытному 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 включений в металле (трансформаторная сталь)

Вариант исследования	Количество плавков, шт	Содержание неметаллических включений, %	Состав неметаллических включений, %	
			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 плавков, шт	Получено, %			
		годного	брака	обрез	"пояса"
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 плавки 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

включений в металле

включений, %		
SiO ₂	MnO	FeO
14,10	3,0	3,2
16,70	1,60	1,10
19,10	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 шлага; III - раскисление силиконоальцием; IV - присадка извести и шлага; V - выпуск; 1-4 - номера плавков



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 шлага до выпуска) от продолжительности работы ЭМП (сталь Э3А)



восстановительный период, в то время как на плавках с перемешиванием увеличение азота в стали не наблюдается (табл.32)

Снижение содержания газов и неметаллических включений в металле при ЭМП обеспечивает 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 раскисления 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.

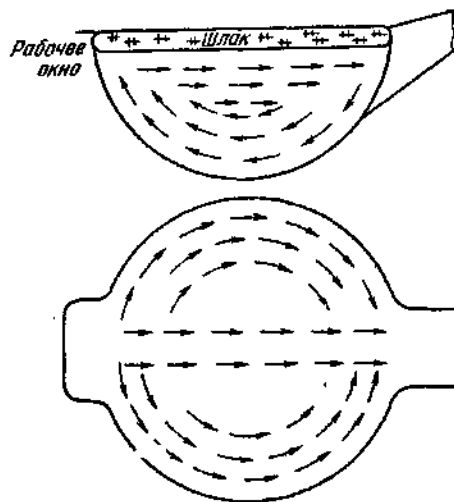


Рис.37. Схема перемещения металла в дуговой электропечи при ЭМП жидкой ванны

Скорость передвижения металла в период рафинирования изменяется в пределах 30–50 см/с. Характер перемешивания схематически представлен на рис.37. Слои металла, расположенные у подины (нижние слои), перемещаются вверх, проходят под раскисленным шлаком ($\gamma_0 < 1,0 \%$), 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 период 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 $u_L = 30+40 \text{ см/с}$ (сила тока статора 1500–1600 А), движение его происходит в турбулентном режиме и характеризуется критерием Рейнольдса

$$Re = (u_L \rho) / \eta \quad (129)$$

где u_L – линейная скорость потока; ρ – определяющий линейный размер (высота слоя металла); ρ – плотность металла; η – коэффициент вязкости.

Для исследуемых условий при $u_L = 30+50 \text{ см/с}$, $\rho = 20+90 \text{ см}$ значения $Re > 100 \text{ 000}$. Наличие шероховатостей и неровностей подины и откосов увеличивает турбулентность потока металла.

Присадка кускового комплексного раскислителя силикокальция при перемещении металла обеспечивает быстрое распределение раскислителя в объеме ванны. В данном случае механизм образования продуктов раскисления несколько иной, чем в спокойном металле. Непрерывное перемещение металла обеспечивает доставку с большой скоростью кислорода и раскислителя в зону реакции. Акт химической реакции осуществляется, как только атомы оказываются в оловом поле друг друга. В исследуемых условиях при ЭМП жидкого металла значительно возрастает количество соударений атомов, так как существенно увели-

чивается распределение раскислителя в объеме металла, растет скорость реакции раскисления. Число соударений z , происходящих в $1 \text{ см}^3/\text{с}$, можно определить по уравнению

$$z = n_1 n_2 (r_1 + r_2)^2 \left\{ \exp \left[\left(\frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} \right) \right] \right\}, \quad (130)$$

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

$$z = z_0 \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) \left(1 + \frac{E}{RT} \right), \quad (131)$$

где z_0 - общее число столкновений атомов; E - энергия активации.

Если энергия участвующих в реакции частиц равна или превышает энергию активации E , то эти столкновения приводят к химической реакции. Выполненные расчеты для реакций типа $\text{Fe} + \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ при температуре около 1570°C показали, что каждое столкновение частиц является эффективным и акт 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. Увеличение зародышей приводит к уменьшению их удаленной 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]

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho \frac{d}{\mu} (G_1 - G_2) + 4 \pi r^2 \sigma_{sp}, \quad (132)$$

$$G_1 - G_2 = - RT \ln K_p, \quad (133)$$

где μ - молекулярная масса выделяющегося вещества; d - плотность выделяющегося вещества; K_p - константа реакции раскисления; $\sigma_{sp} = \sigma_{\text{м-ж}}$ - критическая величина межфазного натяжения, полученная в результате образования поверхности раздела металл - зародыш включения; r_{sp} - критический размер зародыша, при превышении которого зародыш становится устойчивым.

Для последующих условий критический размер зародыша можно определять по формуле

$$r_{sp} = \frac{2\sigma_{\text{м-ж}}}{RT \ln K_p d}. \quad (134)$$

Выполненные С.И. Поцелем расчеты свидетельствуют о том, что зарождение новой фазы - продуктов раскисления происходит при определенном пересыщении стали регулирующими компонентами. Степень пересыщения стали (n/n_0) раскислителем и кислородом, необходимому для образования зародыша, можно определять по уравнению [26]

$$\ln \frac{n}{n_0} = \frac{2\sigma_{\text{м-ж}}}{RT} \left(\frac{\sigma_{\text{м-ж}}}{RT \ln n} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (135)$$

где k - константа равновесия реакции образования продуктов раскисления; n - частотный фактор.

Количество энергии, расходуемое на образование зародыша радиусом r , можно определить из уравнения

$$E = \frac{4\pi r^3}{3} \sigma_{\text{м-ж}}. \quad (136)$$

Уравнение зарождения новой фазы имеет вид

$$J = \Delta G - \frac{dG}{dt}. \quad (137)$$

Здесь ΔG - изменение термодинамического потенциала при образовании зародыша

$$\Delta G = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_{\text{м-ж}}^3 \mu^2}{\rho^2 R^2 T^2 (\ln n/n_0)}, \quad (138)$$

где μ - молекулярная масса выделяющегося вещества; ρ - плотность вещества; R - газовая постоянная;

$$\Delta = \pi' \left(\frac{\sigma_{\text{м-ж}}}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2v}{\sigma_{\text{м-ж}}} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{RT}{h}. \quad (139)$$

Здесь π' - число атомов на поверхности зародыша критического размера; π - 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]:

$$J = \Delta G - \frac{16\pi v^2 \sigma_{\text{м-ж}}^3}{3k^2 T^2 \ln^2(n/n_0)}, \quad (140)$$

где J - число зародышей, возникающих в единицу времени в 1 см^3 ; v - объем, приходящийся на один атом исходной фазы; k - константа Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$; n/n_0 - пересыщение расплава.

В соответствии с уравнением (140) на интенсивность зарождения новой фазы основное влияние оказывают степень пересыщения по сравнению с равновесием n/n_0 , межфазное натяжение $\sigma_{\text{м-ж}}$ и температура T .

Выполненные П.А.Агаевым расчеты интенсивности образования продуктов раскисления показали, что образование включений с $\sigma_{м.в} = 0,1 + 0,2 \text{ Н/м}$ (в составе включений содержится химически активные по отношению к металлу компоненты) происходит самопроизвольно при небольших пресращениях. При $\sigma_{м.в} = 0,7 \div 1,0 \text{ Н/м}$ и более (включения, полученные при раскислении алюминием, кремнием, кальцием и другими сильными раскислителями) $r_{кр}$ увеличивается и необходимо уже десятикратное и более пресращение.

В дуговой печи при раскислении как кусковым силикокальцием, так и порошком ферросилиция в локальных объемах у поверхности соприкосновения кусков и частиц раскислителя с металлом происходит значительное пресращение раскислителя, что способствует образованию зародышей включений. При ЭМП в зонах пресращения раскислителем постоянно обновляется объем металла и происходит эффективная подача кислорода в эти зоны. Образовавшиеся зародыши 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 рафинировании 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 $\sigma_{м.в}$ возрастает в результате формирования четкой поверхности новой фазы, по мере установления равновесия между маточным раствором и новой фазой. Следовательно, зарождение новой фазы может происходить при небольших значениях межфазной энергии $\sigma_{м.в}$, и значительного пресращения раскислителя на этом этапе не требуется.

В исследуемых условиях продукты раскисления имеют достаточно высокое $\sigma_{м.в}$ (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

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}, \quad (I41)$$

где Γ — избыток числа молей кислорода в поверхностном слое по сравнению с числом его молей в объеме; $d\sigma/dc$ — изменение поверхностного (межфазного) натяжения с концентрацией. При ЭМП мелкие жидкие включения, не агрегировавшие внаком, попадают с движущимся металлом в места, обогащенные кислородом (нижние участки у подины), 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 укрупнения включений. В результате приосдки 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 наблюдается столкновение жидких частиц продуктов раскисления с твердыми частицами. При этом может происходить "растворение" (поглощение) твердой частицы жидкой в результате наличия неравенства

$$\sigma_{м.в} < \sigma_{м.в} \quad (I42)$$

Межфазная энергия между двумя частицами продуктов раскисления $\sigma_{м.в}$ значительно меньше, чем между металлом и включением $\sigma_{м.в}$. Этот процесс В.И.Яввойский назвал 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 соприкасавшихся 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 частичек в объеме металла (массопереносом коагулянтов, взвешенных твердых частичек).

По данным Т.Р.Кройт скорость перкинетической коагуляции определяется из выражения

$$V_{1,2} = 4\pi n_1 n_2 (D_1 + D_2) (r_1 + r_2), \quad (I43)$$

где n_1, n_2 — концентрация частиц коагулянтов; D_1, D_2 — константы массопереноса частиц (при очень мелких частицах — константы скорости диффузии этих частиц); r_1, r_2 — радиус коагулирующих частиц.

Следует отметить, что при броуновском движении наблюдается перемещение частичек весьма малого размера ($10^{-5} - 10^{-7} \text{ м}$) и время, необходимое для укрупнения зародышей, зависит от вязкости металла и исходной концентрации коагулянтов.

Необходимое время для уменьшения количества частичек в два раза можно определить по уравнению

$$\tau = 1/(8\pi D_0 c_0 r_0), \quad (I44)$$

где n_0 - общее число частиц в растворе на 1 см^3 в начале процесса коагуляции.

В приведенных уравнениях (I43) и (I44) лимитирующим звеном процесса коагуляции является скорость массопереноса (в данном случае - скорость диффузии частичек). Коэффициент массопереноса для турбулентного движения пропорционален скорости потока:

$$D_0 = \mu r, \quad (I45)$$

где D_0 - 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 отталкивание между собой и коагуляцию.

Ортокинетическая коагуляция даже в спокойной ванне имеет значительно большие скорости, чем перикинетическая, так как в этом процессе участвуют направленно перемещающиеся (например в результате действия гравитационного поля) частицы различных размеров и различных плотностей. Разность скоростей ортокинетической и перикинетической коагуляции можно определять по соотношению

$$\frac{V_0}{V_p} = \frac{v(r_1 + r_2)^2 (dn/dx)}{2kt}, \quad (I46)$$

где V_0 , V_p - скорости ортокинетической и перикинетической коагуляции; dn/dx - градиент скорости движения частиц в направлении x ; r_1 , r_2 - сумма радиусов двух значительно различающихся по объему частиц.

Несложные расчеты показывают, что ортокинетическая коагуляция играет решающую роль в укрупнении включений, размер которых характерен для металла (3-10 мкм). Перикинетическая коагуляция наблюдается при укрупнении мелких включений (0,1 мкм). Скорость ортокинетической 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 на ранее образованных включениях имеет наименьшее значение, если включения того же состава и строения, что и зародыши новой фазы. Эти данные подтверждаются в работах [26, 20]. После образования устойчивых зародышей первичных включений (так называемом продуктах раскисления, полученных 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 определить по уравнению

$$r = \sqrt{r_0^2 + 2vD_0(c_p - c_n)t}, \quad (I47)$$

где r_0 и r - радиусы включений вначале и по истечении времени t ; D_0 - коэффициент диффузии компонента в расплаве и на поверхности включения; c_p , c_n - концентрация компонента в расплаве и на поверхности включения; 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

$$t = \frac{1}{k} \left\{ \ln [n]_{\text{нач}} - \ln [n]_{\text{рем}} \right\}, \quad (I48)$$

$$k = \frac{z}{\mu} z \beta_n, \quad (I49)$$

где $[n]$ - концентрация удаляемой примеси из стали; $\beta_n = D_0/z$ - коэффициент массопередачи; z - гетерогенная поверхность, на которой происходит зарождение новой фазы.

Следовательно, в соответствии с уравнением (I40) продолжительность протекания укрупнения включений при гетерогенном процессе на поверхности этих включений зависит от коэффициента массопередачи и разности концентраций примесей в отале 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 электродке

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 обеспечивает образование жидких продуктов раскисления, которые укрупнились и удалились из металла. По мере увеличения в металле раскислителя и снижения концентрации

кислорода жидкие включения превращались в твердые, сохраняя глобулярную форму.

Рассмотрим, какое влияние оказывает ЭМП на удаление из металлов продуктов раскисления и газов. Экспериментально установлено, что при электромагнитном перемешивании металла количество включений в металле уменьшается. При ЭМП 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 всплывания 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 ЭМП (направление движения металла от рабочего окна). Отсчет начнем 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 подины; в) движение металла у подины; г) движение металла вверх к рабочему окну.

Наиболее благоприятные условия всплывания наблюдаются при движении металла вверх к рабочему окну и под слоем раскисленного шлака. Неблагоприятные условия для всплывания частиц при движении металла вниз у выпускного отверстия и в нижних слоях металла.

Результирующую скорость v_p всплывания продуктов раскисления можно выразить следующим уравнением в векторной форме: для случаев а, в и г

$$\vec{v}_p = \vec{v}_1 + \vec{v}_2 \quad (150)$$

для случая б

$$\vec{v}_p = \vec{v}_1 - \vec{v}_2 \quad (151)$$

Уточненная формула всплывания частицы в спокойном металле имеет вид

$$v_p = \sqrt{(\rho_M - \rho_T / 18\eta) a} \quad (152)$$

где ρ_M и ρ_T — плотность металла и всплывающей частицы; a — диаметр частицы; η — динамическая вязкость среды.

Скорость движения частицы v_1 определяется скоростью движения металла v_L :

$$\vec{v}_1 = v_L \quad (153)$$

Чтобы неметаллическое включение всплывало в верхние слои при ЭМП, результирующая скорость должна быть больше нуля, что мы и имеем для случаев а, в, г:

$$v_p = v_L + \sqrt{(\rho_M - \rho_T / 18\eta) a} \quad (154)$$

Если учесть, что в наших условиях в первый период раскисления силикокальцием и порошками ферросилиция и алюминия образуются жидкие продукты раскисления, скорость всплывания частиц v_p в этот период следует определять по уравнению

$$v_p = \frac{2}{3} \frac{(\rho_M - \rho_T) a}{\eta} \cdot \frac{\eta + \eta' + \rho_1}{2\eta + 3\eta' + 3\rho_1} \quad (155)$$

где ρ_1 — коэффициент торможения всплывающей частицы, вызываемый процессами адсорбции:

$$\rho_1 = \frac{2}{3} \frac{\Gamma_{\text{адс}}}{\sigma C_0} \frac{dC}{dL} \quad (156)$$

Здесь $\Gamma_{\text{адс}}$ — равновесная адсорбция, происходящая при поверхностной активности вещества C_0 ; dC/dL — суммарная скорость адсорбции, определяемая как разность скоростей адсорбции и десорбции поверхностно-активного вещества.

Результирующая скорость всплывания жидких продуктов раскисления будет равна для случаев а, в, г

$$v_p = v_L + \frac{2}{3} \frac{(\rho_M - \rho_T) a}{\eta} \cdot \frac{\eta + \eta' + \rho_1}{2\eta + 3\eta' + \rho_1} \quad (156)$$

Таким образом, наиболее результативными по условиям всплывания 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 всплывания складывается из двух сил, приложенных к частице в одном направлении (г); обогащенные кислородом частицы легко укрупняются в результате движения (а, г); наличие сил адгезии шлакового покрова к частице, удерживающих частицу в шлаковом слое на границе шлак — металл.

Неблагоприятные условия всплывания частиц при ЭМП 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. Явояский [30] приводит уравнение скорости движения металла, при котором будут всплывать частицы, имеющие плотность даже выше плотности металла:

$$v_{\text{мет}} = 9,38 \sqrt{\frac{a^2 \rho_M (\rho_M - \rho_{\text{вкл}})}{\rho_{\text{вкл}}}} \quad (157)$$

При разности плотностей ρ_m и $\rho_{шлак}$, равной 1 г/см^3 , и $r_{шлак} = 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ скорость движения металла всего $0,24 \text{ см/с}$ обеспечивает всплывание 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 $30\text{--}40 \text{ см/с}$ подшлаковый слой металла полностью заменяется новыми порциями металла в среднем через 20 с (диаметр рабочего пространства ванны на уровне металла $7,0 \text{ м}$). За этот промежуток времени происходит ряд взаимосвязанных физико-химических процессов. Кислород из металла в соответствии с законом распределения в определенном количестве экстрагируется 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 всплывают (в зависимости от размеров, места расположения и других причин) и захватываются шлаком.

Подшлаковая зона металла, обедненная кислородом, содержащая определенное количество продуктов раскисления и элементов-раскислителей перемещается в нижние слои ванны, где обогащается кислородом за счет кислорода подины и отбросов, а также соседних слезов металла. В это время происходят процессы образования продуктов раскисления, изменения состава их, обогащения кислородом. Затем этот слой, обогащенный кислородом, ускоренный другими слоями металла при турбулентном движении, перемещается снова в верхние слои ближе к раскисленному шлаку. В течение 35 мин (время присадки раскислителей) металл обновляется под раскисленным шлаком более 100 раз, что равноценно 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 турбулентности 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:

$$\delta = 3(\eta/\gamma)^{1/2} \sqrt{\gamma^2/\omega_2} \quad (158)$$

где η - кинематическая вязкость; x - линейный размер обтекаемого слоя. При увеличении ω_2 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 MnO , как правило, имеют

значительную межфазную энергию на границе с металлом. По составу эти включения близки к составу шлака, поэтому

$$\sigma_{m-з} > \sigma_{z-з} < \sigma_{m-ш} \quad (159)$$

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 $3\text{--}4$ 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 ванны в восстановительный период, содержится меньше газов, чем в металле, выплавленном без ЭМП при прочих равных условиях.

Учитывая, что в восстановительный период металл покрыт основным известковоосновитным шлаком слоем $70\text{--}100 \text{ мм}$, рассмотрим условия проникновения газа в металл через этот слой. Свойства такого шлака, его сорбционная способность по отношению к водороду, газопроницаемость оказывают существенное влияние на прирост водорода в металле в восстановительный период.

Растворимость водорода в основных и кислых шлаках впервые была исследована в работах В.И. Явочкинского. Согласно данным этих исследований в жидком шлаке основная часть водорода находится в окисленной форме (вероятно в форме ионов OH^-). В основных шлаках растворение водяного пара происходит по схеме: $\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} + \text{O}^{2-} = 2\text{OH}^-$.

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 (увеличении доли CaO) шлака растворимость водорода в шлаке увеличивается и активность паров воды в шлаковом расплаве определяется активностью в нем CaO :

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = K \sqrt{a_{\text{CaO}}} \quad (160)$$

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

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 см^2 поверхности шлака в 1 с :

$$v = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}, \quad (161)$$

где n — число частиц данного газа в 1 см^3 атмосферы печи; k — постоянная Больцмана; T — температура, К; m — масса частицы.

Диссоциацию молекул газа можно оценить из уравнения

$$n_1 = n_{01} e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (162)$$

где n_0 — 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: $\text{H}_2^{\text{г. фаз}} + \text{O}^{2-} = 2\text{OH}^-$.

2. Массоперенос в слое шлака ионов OH^- к поверхности раздела фаз шлак — металл.

3. Передача водорода из шлака металлу на поверхности раздела фаз: $2\text{OH}^- = \text{O}^{2-} + [\text{O}] + 2[\text{H}]$.

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 движения 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 $35 \pm 65 \text{ }^\circ\text{C}$. 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: образованию раствора газа в металле; образовании прочного химического соединения между газом и металлом; образованию 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

$$\frac{dV}{dt} = D_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (163)$$

где D_0 — постоянный множитель; V — объем адсорбируемого газа.

Кинетику перехода газа из атмосферы печи в жидкий металл можно выразить уравнением [аз]

$$\frac{1}{k_2} = \frac{1}{(1/D_1) + (1/k_{ал}) + (1/D_2)}, \quad (164)$$

где k_2 — суммарный коэффициент скорости перехода газа в раствор; D_1, D_2 — коэффициенты массопереноса молекул в газовой фазе и атомов газа в металле; $k_{ал}$ — коэффициент скорости адсорбционно-кинетического звена процесса.

Большинство исследователей приходят к выводу, что $k_{ал}$ 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 (163), а следовательно, и увеличению скорости перехода газа в раствор (164). Концентрация растворенного водорода в чистом железе определяется уравнением (в интервале температур $0-1745 \text{ }^\circ\text{C}$):

$$[\text{H}]_{\text{Fe}} = K_{\text{Fe-H}} \sqrt{P_{\text{H}_2}}. \quad (165)$$

Константа равновесия процесса растворения $K_{\text{Fe-H}}$ определяется для жидкого металла из уравнения

$$1,5 K_H = - (1590/T) - 1,71 . \quad (166)$$

Константы растворимости водорода в жидком железе определяли также М.М.Карнауков и А.Н.Морозов. По их данным

$$1,5 K_H = - (1745/T) - 1,72 . \quad (167)$$

Следовательно, с повышением температуры металла верхних слоев в печи без ЭМП при прочих равных условиях имеется более заметный прирост водорода в металле в восстановительный период.

В литературе недостаточно подробно описаны физические законы зарождения газообразной фазы внутри гомогенной жидкости. Зарождение газовых пузырей со при окислении углерода жидкой ванне соответствует модели образования зародышей пузырей других газов, в том числе и водорода. Мы не будем подробно рассматривать этот вопрос, отметим лишь некоторые его аспекты. Огнеупорная поверхность откосов и поданы шероховатая и плохо смачиваемая, имеет микропоры, капиллярные каналы, волосные трещины, не заполненные металлом. В этих микропорах - трещинах при определенных условиях накапливаются зародыши газовых пузырей, происходит постепенный рост пузырька. Движение металла при ЭМП способствует открытию зародышей пузырька от поверхности раздела металл - подана.

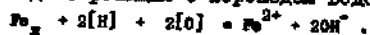
Для стабильного существования выделывшегося из металла газового пузырька необходимо наличие следующих условий

$$P_r = P_{атм} + \rho_{ш} h_{ш} + \rho_{м} h_{м} + (2\sigma/r), \quad (168)$$

где P_r - давление газа в пузырьке; $P_{атм}$ - атмосферное давление в печи; $\rho_{ш}$ и $\rho_{м}$ - плотность шлака и металла; $h_{ш}$ и $h_{м}$ - толщина слоя шлака и металла над пузырьком; σ - поверхностное натяжение металла; r - радиус пузырька.

При ЭМП 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 $h_{мет}$).

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 частичек. Значительное электросопротивление шлаков приводит к созданию внутри шлака электрического поля, способного поддерживать неравномерное концентрационное поле ионов гидроксидов OH^- . Концентрация OH^- на границе шлак - металл значительно выше, чем на границе шлак - газовая атмосфера, при этом может происходить реакция с переходом водорода из металла в шлак:



При ЭМП жидкого металла, когда протоны водорода H^+ приобретают совместно с металлом направленное движение, процесс перехода водорода из металла в шлак может происходить более активно, чем в результате плавки без ЭМП.

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 ЭМП в восстановительный период электроплавки наблюдается более активное поглощение азота металлом, чем при плавке без ЭМП. Проведенные нами исследования [47] показали, что заметного увеличения прироста азота в металле при ЭМП по сравнению с металлом, выплавленным без ЭМП, не наблюдается. Увеличение поглощения азота металлом при ЭМП следует ожидать при работе ЭМП в режиме скачивания 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 МНЗ 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 разливке металла на МНЗ 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 непрерывной заготовке при прожигании каналов дозирующих устройств, приводит к образованию значительного количества обрести годного металла при порезке заготовки на заданные размеры. Общие потери металла могут составлять 3-5 % от массы жидкого металла, поданного для разлива 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 стенках.

Рассмотрим случаи зарастания каналов, происходящие при оптимальной температуре металла.

Исследования по изучению явления зарастания каналов дозирующих устройств при непрерывной разливке проведено немного, природа 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 изложницы такой проблемы практически почти не существует, так как каналы стаканов прожигаются кислородом после налива нескольких изложниц, что не вызывает никаких последствий. Этот вопрос перенос 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.

1. Влияние материала огнеупорного стакана на зарастание каналов

Зарастание стаканов изучали на двухручьевых МНЛЗ завода А при отливке заготовок 0,62 x 0,82 x 0,15 м углеродистых спокойных, кипящих и легированных кремнистых сталей. Металлы 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 °С сжиганием смеси доменного и коксового газов.

Так как опыты проводили в промышленных условиях, дозирующие устройства (стаканы) имели диаметр канала на 20-30 % превышающий необходимый, полученный расчетным путем. В процессе разливки легированной кремнистой стали наблюдалось зарастание рабочих каналов стаканов. При разливке 100-т плавки стаканы прожигали кислородом 4-5 раз.

Для исключения влияния других факторов на последующие стаканы испытания производили при параллельной работе двух различных видов стаканов. Определяли количество зарастаний в течение разливки, наб-

Таблица 34. Характеристики исследуемых стаканов и вставок

Название	Содержание, %		Огнеупорность, °С	Температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °С	Какая-то по-рность, %	Какая-то плотность, г/см ³
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃				
Шмотные стаканы СП-14, СП-29 ^{№1}	34,87	1,45	1710	1370	19,6	1,96
Шмотные стаканы СП-14 ^{№2}	36,90	-	1700	1375	16,1	2,10
Высокотемпературные вставки	72,07	1,00	-	-	17,0	-
Шмотные стаканы СП-29 ^{№3}	35,03	1,44	1710	1410	20,4	1,95

^{№1} Диаметр стакана 30 мм, изготовлен с помощью пластичного прессования.
^{№2} Диаметр стакана 32 мм, изготовлен с помощью полусухого прессования.
^{№3} Изготовлен с помощью полусухого прессования с пропиткой смолы.

Таблица 35. Показатели состояния шамотных стаканов промежуточного коша при разливе кремнистой стали

Стакан	Температура, °С	Начальный диаметр канала, мм	Среднее число прожиганий за разливку	Средний износ, мм, при		Среднее количество жидкого металла, разливаемого через стаканы, т	Число испытанных стаканов	
				с прожиганием	без прожигания			
СП-29 с магнетитовой вставкой	>1900	30	2,3	2,50	1,50	0,65	40	50
СП-29, пропитанный смолой	1710	32	2,5	5,25	-	-	39	6
СП-29 с высокоглиноземистой вставкой	>1800	26-28	2,1	1,60	0,75	0,31	36	40
СП-14 пластичного прессования	1710	30	2,2	4,25	1,95	1,40	35	22
СП-14 полусухого прессования	1710	32	1,5	2,60	1,60	1,30	40	24

Примечание. Для стаканов со вставками огневую прочность приведены для вставок.

лицами организацию струи, осматривали и замеряли каналы после разливки.

Для выявления влияния материала стакана на зарастание каналов были исследованы высокоглиноземистые, 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 плавов выплавляли и разливали по одной технологии. Результаты исследований показали, что высокоглиноземистые, 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 составляло 1,5 при разливке 40 т металла. Параллельные разливки 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 плавов 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 раскислении жидкой ванны силикокальцием. Значительное количество MgO в составе продуктов осаждения при разливке электротехнических сталей связано с содержанием в неметаллических включениях магнезиальных шпильей.

Проведены микроскопические исследования поверхностных слоев каналов дозирующих устройств, изготовленных из различных материалов. В контактом слое высокоглиноземистой вставки выявлены две зоны: внутренняя (рабочая) и наружная. Наружная зона толщиной 15 мм

Таблица 36.

Химический состав, %, контактного слоя между

Огнеупор	Сталь	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO
Высокоглинозе- мистая вставка - дозатор	Электротехни- ческая	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	Электротехни- ческая	13,40	51,48	20,04	Следы	11,96
Циркониевый стакан	То же	14,80	22,50	20,16	0,04	11,78

*I Указано содержание K₂O + 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 огнеупору, состояла из смеси призматических кристаллов корунда размером 0,1 x 0,01 мм и хорошо выраженных октаэдрических кристаллов магнетитовой шпинели 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 шпинели увеличивалось, зерна ее становились мельче и с менее совершенными гранями, появлялась 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 идиоморфных кристаллов шпинели 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 ^{II}
	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 разливе из металла тугоплавкие высокодисперсные кристаллические соединения типа шпинелей, муллита и корунда. Рассмотрим механизм процесса зарастания каналов дозирующих устройств при разливе на МНЛЗ.

Взаимодействие жидкой стали с материалом канала стакана начинается с накопления у поверхности огнеупора мелких тугоплавких неметаллических включений эндогенного происхождения. Сцепление неметаллических включений с поверхностью огнеупорного материала канала возможно при соблюдении неравенства

$$\sigma_{B-O} \Delta S_{B-O} > \sigma_{B-M} \Delta S_{B-M} + \sigma_{M-O} \Delta S_{M-O} \quad (169)$$

где σ_{B-O} , σ_{B-M} , σ_{M-O} - соответственно удельная свободная поверхностная энергия на границе включение - огнеупор, включение - металл, металл - огнеупор; ΔS_{B-O} , ΔS_{B-M} , ΔS_{M-O} - изменение поверхности на соответствующих границах.

Так как $\Delta S_{B-O} = \Delta S_{B-M}$ для случая $\Delta S_{M-O} = \Delta S_{B-M}$, изменение свободной энергии процесса сцепления огнеупора и включения можно выразить уравнением

$$\Delta Z = \sigma_{B-M} + \sigma_{M-O} - \sigma_{B-O} \quad (170)$$

Включения на поверхности огнеупора стакана испытывают воздействие со стороны металла. Сила этого воздействия F , вызванного

трением поверхностных слоев металла, для ламинарного потока может быть выражена известной формулой:

$$F = 3\eta(\Delta u/\Delta x), \quad (171)$$

где S — площадь контактирующей поверхности; η — вязкость металла; $\Delta u/\Delta x$ — градиент скорости по сечению. В данном случае формула примет вид

$$F = S_{\text{вкл}} \eta(\Delta u/\Delta x), \quad (172)$$

где $S_{\text{вкл}}$ — площадь включения, контактирующая с металлом; Δu — скорость движения металла на расстоянии Δx от поверхности включения.

Следовательно, с одной стороны, сила взаимодействия F включения с потоком металла будет определяться площадью включения, нормальной к вектору скорости при постоянном ее значении, и вязкостью металла. С другой стороны, включение удерживается силой его сцепления с огнеупором F_0 .

При условии, когда $F > F_0$, включение будет оторвано от поверхности и увлечено потоком. При этом совершится работа w , которая зависит от работы адгезии неметаллического включения к огнеупору:

$$w = \sigma_{\text{адг}} (1 - \cos\theta), \quad (173)$$

где θ — краевой угол смачивания включения металлом на границе с огнеупором.

Чем больше работа адгезии, тем при прочих равных условиях труднее оторвать включение от огнеупора. Наиболее сильное сцепление включения с огнеупором будет в случае минимального смачивания металлом, т.е. при большом угле смачивания θ . Экспериментальное определение краевых углов смачивания стальной подкладок из Al_2O_3 , MgO , SiO_2 показало, что они были соответственно равны $134-146$, $118-136$ и $98-120^\circ$, т.е. нужно совершить наибольшую работу, чтобы оторвать от огнеупора включение глинозема. Из вышеприведенного вытекает следующая зависимость:

$$\Delta h/\Delta t = \tau[(\% Al_2O_3 + \% MgO) \cdot F_0/F]. \quad (174)$$

Изменение толщины корочки $\Delta h/\Delta t$, другими словами скорость зарастания канала стакана, зависит от количества неметаллических включений, минимально смачиваемых металлом (Al_2O_3 , MgO) и отношения силы сцепления неметаллического включения с поверхностью огнеупора с силой взаимодействия потока в канале стакана.

Можно представить следующие варианты взаимодействия неметаллических включений, содержащихся в стали, с огнеупором канала стакана: I) образуется контактный слой из тугоплавких включений эндогенного происхождения, богатых Al_2O_3 , с большим углом смачивания металлом и большой силой сцепления с огнеупором, что приводит к за-

растанием канала стакана; 2) на поверхность огнеупора из металла поступает включение эндогенного происхождения, но имеющие минимальный угол смачивания θ , т.е. включения на основе SiO_2 или включения, находящиеся при температуре разливки металла в жидком состоянии, 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. Малкие кристаллические включения глинозема неправильной формы имеют лучшие условия для того, чтобы удержаться на стенке канала.

Межфазное взаимодействие металла и включений может измениться в широких пределах; оно связано с термодинамической стойкостью окислов. Чем меньшей термодинамической устойчивостью (и соответственно меньшим углом смачивания) обладает окисел, тем меньше он будет отлагаться на поверхности канала стакана.

В зависимости от изменения величины изобарного потенциала реакции взаимодействия кислорода с катионом окислы можно расположить в ряд по уменьшению их термодинамической устойчивости и соответственно по степени влияния на затягивание каналов дозирующих устройств: Si_2O_7 , Al_2O_3 , SiO_2 , MnO , FeO .

В некоторых работах [31,32] указаны причины зарастания каналов в процессе разливки стали, связанные с наличием в металле алюминия и его окислов. Так, в работе [30] предполагается включение в канале стакана реакции восстановления алюминием жидкой стали окислов огнеупоров по реакции: $SiO_2 + 4/3Al[Fe] = Si[Fe] + 2/3Al_2O_3$.

Авторы работы [31] приходят к выводу, что, вероятно, одной из причин зарастания стаканов является адсорбция продуктов раскисления, особенно Al_2O_3 из жидкого металла на поверхности каналов стаканов.

По тем же данным исследование стружки, снятой в разных зонах литника, показало, что в случае разливки с зарастанием каналов стаканов общее содержание неметаллических включений в первой зоне его в 9 раз больше, чем в первой зоне литника плавки, разлитой без зарастания канала. Кроме того, химический анализ продуктов "налета" с поверхности литника показал, что на металле плавки, разлитых с зарастанием каналов, содержание Al_2O_3 в "налете" в 4 раза больше, чем на металле плавки без зарастания каналов. Авторы работы [32] исследовали поверхностный слой канала магnezитового стакана после разливки через него металла, раскисленного 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

микронзонда и рентгеноструктурного анализа. При этом установлено, что в составе порошка преобладают частицы аллюминатов ($MgO \cdot Al_2O_3$, $CaO \cdot 2Al_2O_3$, $CaO \cdot Al_2O_3$) и глинозема.

3. Особенности производства стали, обеспечивавшие разливку ее на МНЗ с минимальным зарастанием каналов дозирующих устройств

Из приведенных ранее исследований установлено, что основным условием, обеспечивающим разливку металла на МНЗ без зарастания или с минимальным зарастанием 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 промежуточный ковш.

Для предотвращения зарастания 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 позволит 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 порошком 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 порошком ферросилиция 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	15,63	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 плавков по балльной оценке количества шлака в кристаллизаторе в зависимости от продолжительности раскисления

Балл	Количество шлаков при продолжительности раскисления, мин		
	15-18	20-24	30-40
1	1	1	2
2	2	4	4
3	2	1	1
4	1	1	-
5	1	-	-

держание закиси железа в шлаке перед легированием на плавках металла, полученных по первому варианту, выше.

Металл плавков, раскисленных по второму варианту (30-40 мин), содержал меньше шлаковых частиц на мениске металла в кристаллизаторе, снизилось количество прожиганий кислородом каналов стаканов промежуточного ковша.

Таблица 39

Показатели разливки на МНДЗ металла, легированного по последующим вариантам (ЭМП в обоих вариантах 10 - 15 мин по проектному режиму)

Вариант легирования	Количество плавков	Среднее количество прожиганий стаканов	Технологическая обрезь металла на разливке, %			
			"полюса"	завороты корки	шлаковины	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 мензике металла в кристаллизаторах при разливке металла на МНДЗ 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 МНДЗ опытного металла наблюдалось более интенсивное зарастание каналов промежуточных ковшей при плавке легированных сталей в начале восстановительного периода, количество прожиганий каналов стаканов кислородом также было больше, увеличилось 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 натяжения на границе металла и включения, новыми исследованиями [26,30] не подтверждается.

Проведенные экспериментальные исследования [26] по определению скорости всплывания продуктов раскисления алюминием, кремнием и редкоземельными металлами показали, что скорость всплывания 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 составляла 0,4 мм/мин. Полученные результаты объясняются неправильной формой включений корунда. Действительно, частицы корунда имеют сложную неопределенную форму (пластинки с неровными концами, фигуры неправильной формы и т.д.). Частицы, имеющие неопределенную форму, в процессе движения стремятся занять положение, при котором сопротивление жидкого металла F_M всплыванию этой частицы имеет максимальное значение:

$$F_M = -6\pi\eta r_0 v \quad (175)$$

Формула Стокса для всплывания включений неправильной формы имеет вид

$$v_0 = \frac{2}{9} \frac{\Phi^2 (\rho_M - \rho_B)}{\eta_M x} \quad (176)$$

где ρ_M , ρ_B - плотность металла и включений соответственно; x - коэффициент формы, который следует учитывать при седиментации частиц неопределенной формы:

$$x = r_0 / r_c \quad (177)$$

где r_0 - эквивалентный радиус, равный радиусу шара с объемом, равным объему данной частицы; r_c - седиментационный радиус шара с той же плотностью и скоростью оседания.

Для шарообразных частиц $x = 1,0$, а для включений корунда, имеющих неопределенную форму, $x = 6,0$.

Сопротивление жидкого металла всплыванию частиц неопределенной формы можно выразить уравнением

$$F_M = -0,692 \Phi^2 (\rho_M - \rho_B) \quad (178)$$

Если учесть, что при раскислении кремнием образуются силикаты размером до 15 мкм, а скорость их всплывания 15,6 мм/мин, очевидно, что в спокойной ванне включения глинозема чрезвычайно медленно всплывают по сравнению с силикатами. По данным работы [26], в спокойной ванне включения глинозема всплывают в 4-8 раз медленнее силикатных.

Таблица 40. Качественные показатели электротехнической стали, и разлитой на МНЛЗ

Вариант исследования	Количество плавов	K _с , шт	K _п , %	Выход годного, %	Отходы металла при разливке, %	
					брак	обрезь
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

Примечание. K_с - 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, магnezийных 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 опытному 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 каналов стаканов в среднем на плавку с 3,6 до 0,37, увеличился выход годного на 3,1 %, количество плавов, 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 % плавов, 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 % плавов, а всего плавов с прожиганиями было 95 %.

Содержание Al₂O₃ 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-

выплавленной в 100-т дуговой печи

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_п - количество плавов

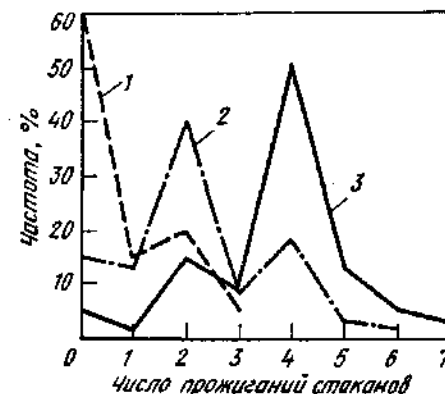


Рис.38. Частотное распределение плавов по числу прожиганий стаканов промежуточного ковша:

1,2 - плавка с ЭМП; 35-40 и 15-20 мин до легирования соответственно; 3 - плавка без ЭМП

чения на основе SiO₂. 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 [28]. 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 Al₂O₃ понижается более чем в 3 раза [24].

Мы уже рассматривали (раздел третий, гл. I) характер перемешивания металла в дуговой печи при ЭМП, определяли скорость перемещения металла в зависимости от силы тока, направление передвижения и связанные с этим процессы зарождения, укрупнения и удаления из металла продуктов раскисления. При этом мы определяли, что при ЭМП перемешивание металла происходит в турбулентном режиме. Потоки металла из нижних слоев выносятся на поверхность продукты раскисления к границе раздела шлак - металл, где происходит адгезия их шлаком. Активно захватываться шлаком будут продукты раскисления на основе глинозема, имеющие высокое межфазное натяжение на границе включения с металлом.

При наличии неравенства

$$\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3} > \sigma_{\text{SiO}_2} \quad (179)$$

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 подице. В этом случае захват частиц глинозема потоком металла вниз будет происходить менее интенсивно, чем частичек 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 включению 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 металл - шлак; 2) переход границы раздела фаз.

Крупные включения (> 10 мкм) достаточно полно удаляются из металла под действием сил выталкивания и конвективного массопереноса. Перенос мелких включений на границу раздела металл - шлак осуществляется в основном движущейся жидкостью. С увеличением интенсивности перемешивания (до некоторого предела) возрастает частота столкновений, происходит укрупнение частичек. При этом скорость перемещения частичек 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 границы 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 $\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, σ_{MnO} , σ_{SiO_2} 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 МНДЗ. 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 жидкий металл, 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.

Глава I. ВНЕПЕЧНАЯ ШЛАКОВАЯ ОБРАБОТКА

Обработка стали пачным или синтетическими шлаками различного химического состава при выпуске из сталеразливочного агрегата или при переливе из ковша в ковш практикуется в черной металлургии продолжительное время.

Нами выполнены исследования с целью отработки технологии дополнительного (повторного) рафинирования легированной стали пачными известковосиликатными шлаками системы $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - MgO + \text{флюс}$. В качестве флюса приняли CaF_2 . Кроме этого, выполнено исследование по обработке нераскисленного металла, полученного в кислородном конвертере, синтетическими шлаками состава $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - MgO$ совместно с жидкой легатурой, приготовляемыми монопроцессом в дуговой сталеплавильной печи.

Как в первом, так и во втором вариантах опытный металл разливали на МНЛЗ.

В связи с тем, что дальше будет рассмотрено улучшение качества металла за счет внепечной 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 (Ca, Si, Al, Mg, Fe, P, S, Ti и др.).

В настоящее время существуют две теории строения жидких металлургических шлаков - молекулярная и ионная. Согласно первой, наиболее полно разработанной Г.Левисом, жидкие шлаки состоят из отдельных молекул окислов (CaO , SiO_2 , MgO , Al_2O_3 и др.) и соединений из этих окислов ($2CaO \cdot SiO_2$, $CaO \cdot Fe_2O_3$, $4CaO \cdot Fe_2O_3$).

Отдельные молекулы окислов, называемые "свободными", а также их соединения располагаются в жидком шлаке беспорядочно и находятся в постоянном хаотическом движении, при этом между ними существует подвижное химическое равновесие. Химически активными по отношению к жидкому металлу являются "свободные" окислы.

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 шлага имеют преимущественно ионную связь в результате электролитической диссоциации молекул на ионы. Расплавленный шлаг является раствором простых и сложных ионов, при этом большинство частиц находится в виде катионов (Ca^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} и др.) и простых и комплексных анионов (O^{2-} , S^{2-} , F^- , SiO_4^{4-} , $Al_2O_7^{4-}$, AlO_2^- , PO_4^{3-} и др.).

В работах В.А.Ванюкова 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 энергии взаимодействия различных ионов равны между собой.

Исходя из представления о полной электрической диссоциации молекул в жидких шлаках, М.А.Темкин предложил схему упорядоченного расположения ионов в результате действия электростатических сил между ними и ввел понятие совершенного ионного раствора, для которого характерно следующее упорядочение в расположении ионов. Термодинамическая активность каждого вещества (CaO , MgO , FeO и др.) в таком растворе равна произведению активностей ионов, на которые это вещество диссоциирует:

$$a_{CaO} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{O^{2-}} \quad (I\text{B})$$

а активность каждого вида ионов в растворе равна

$$a_{Ca^{2+}} = n_{Ca^{2+}} / \sum n_i \quad (I\text{B}1)$$

где $n_{Ca^{2+}}$ - доля ионов Ca^{2+} ; $\sum n_i$ - доля всех катионов в шлаке.

Най показавли 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 неравноценности ионов появляется теплота Δh , и избыточная энтропия смешения Δs , что не учитывается теорией совершенных ионных растворов.

В.А.Ковалуров, учитывая особенности строения жидких шлаков, разработал так называемую теорию регулярных ионных растворов, в которой ионам 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
Mg	1,2	MgS	1,3	27	MgO
Ca	1,0	CaS	1,5	32	CaO
Na	0,9	Na ₂ S	1,6	35	Na ₂ O

Примечание. 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 окисленном шлеме ближайшими соседями любого катиона являются ионы кислорода. Теплоемкость регулярного ионного расплава состоит из теплоемкостей 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 шлемами.

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 многотомных ионов. Высокие значения поверхностного натяжения жидких окисных шлагов (0,3 - 0,5 Н/м) подтверждает отсутствие в них незаряженных частиц, которые витализировались бы в поверхностный слой и снижали величину поверхностного натяжения шлага в несколько раз.

Для сложных силикатных расплавов, в которых неприменимы формулы регулярных растворов, позднее был предложен вариант взаимосвязанного приближения. Этот вариант учитывает небольшие различия в энергии взаимодействия между одновременными атомами обусловленные особенностями структуры.

В.И.Ягобинский приводит примеры, свидетельствующие о наличии ионов в шлаговых расплавах. Именно ионы, а не электронейтральные молекулы, представляют собой простейшие структурные единицы, обра-

в сульфидных 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

сены и кислорода,

зующие шлам. Электропроводность жидких шлагов, возможность подвергать их электролізу подтверждают существование заряженных частиц - ионов в жидких шлагах. По тем же данным наличие в шлаговых расплавах комплексных анионов объясняется тем, что энергии связи внутри каждого из таких анионов существенно выше, чем между катионами и этими анионами, поэтому комплексные анионы диффундируют как единые частицы. Установлено, что вязкость шлага определяется размерами и структурой анионов. С укрупнением комплексных анионов, возрастанием их количества (повышение кислотности шлагов) увеличивается вязкость шлагов при постоянной температуре. Радиусы анионов, образующих кислые шлаг, 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 шлагов.

Реальные металлургические шлаг в большинстве своем отклоняются от рассмотренных схем идеального и совершенного ионных растворов, в которых предложены чисто ионные связи. Установлено, что только ковалентная связь образуется между атомами элементов, значительно различающихся величиной электроотрицательности.

Теорию частично диссоциированного ионного раствора предложил Н.М.Чуйко. Он привел, что окислы типа MeO в жидком шлеме полностью распадаются на ионы Me^{2+} и O^{2-} , а кремнезем и фосфорный ангидрид находится в нем в виде недиссоциированных соединений Me_2SiO_4 , Me_2SiO_6 , $Me_2(PO_4)_2$, P_2O_5 .

И.И.Борнацкий [39] выполнил расчет доли ионной связи в сульфидных и окислах металлов, входящих в состав основных шлагов (табл. 4I).

Как видно из приведенных расчетов, доля ионной связи для FeO составляет 12-13 %, затем постепенно увеличивается для других сульфидов и для CaO составляет 35-47 %. Значение ионной доли (степени ионности химической связи) для окислов соответствующих металлов значительно выше.

По данным О.А.Борина, шлаковый расплав состоит преимущественно из ионов и доля энергии ковалентных связей составляет лишь несколько процентов от общей энергии связей в шлаке.

Общепризнанной в настоящее время является ионная теория строения шлага, согласно которой существование свободных и связанных окислов не отрицается.

2. Рафинирования в ковше раскисленного (электротехного) металла шлагами системы $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - MgO + CaF_2$

Как уже было отмечено (см. табл.20), расчетные коэффициенты распределения серы между металлом и шлаком после обработки металла раскисленным (безжелезистым) электротехным шлаком в процессе выпуска из печи значительно превосходят фактические ($I_S^P : I_S^0 \approx 2 + 6$). Анализ этих данных, а также изучение производственных шлаков позволили сделать вывод, что рафинирующая способность такого электротех-

Таблица 42. Изменение температуры металла при повторной и непрерывной разливке электротехнической стали

Способ обработки	Количество в ковше	Средняя температура жидкого металла, °C				Средний $\Delta T_{2-3} = T_2 - T_3$
		T_1	T_2	T_3	T_4	
Перелив в вакууме	18	1665	1652	1571	1514	13
Перелив через насос	24	1646	1631	1585	1530	16
Обычные плавки	25	1620	1598	-	1543	22

Примечание. T_1 - температура в печи перед выпуском; до перелива; T_2 - температура в ковше после перелива; T_3 - температура в промежуточном ковше; ΔT_{1-2} - температура при выпуске; ΔT_{2-3} - температура при переливе; ΔT_{3-4} - температура при разливке.

ного шлага при совместном сливе шлага и металла из печи используется не полностью.

На заводе А проведены исследования и разработана технология повторной шлаковой обработки металла в ковше пачными шлагами системы $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - MgO + \text{флюс}$. Исследовали два варианта повторной обработки металла шлагами: перелив из ковша в ковш в вакууме (вакуум-шлаковая обработка); перелив из ковша в ковш без вакуума (перелив через насос 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; микроструктура литого металла; влияние интенсивности перемешивания при переливе на качество литого металла.

При вакуум-шлаковой обработке сталеразливочный ковш с металлом и шлаком подается в открытой вакуум-камере, где установлен второй ковш. С помощью специального устройства (сифона) или через насос из первого ковша во второй переливает 60-70 % шлага 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 мм, после чего металл из первого ковша переливает во второй

шлаковой обработке

перепад температуры, °C	
$\Delta T_{1-2} = T_1 - T_2$	$\Delta T_{2-3} = T_2 - T_3$
81	57
46	55
-	65

T_2 - температура в ковше

в течение 7-10 мин через воронку или промежуточную емкость, установленную на крышке вакуум-дампы.

Повторная обработка электропечным шлаком при переливе через носок ковша без вакуума отличается простотой исполнения. Металл совместно со шлаком, слитый в ковш без стопора, переливается в другой ковш со стопором в течение 2-4 мин (шлак переливается во второй ковш с первыми порциями металла).

Температурный режим плавки высокоуглеродистых электротехнических сталей, обработанных шлаком по различным вариантам, приведен в табл. 42. Максимальное снижение температуры металла наблюдается при вакуум-шлаковой обработке (81 °С), при переливе через носок ковша потери тепла почти в два раза (46 °С).

Усредненные результаты, полученные при анализе плавки, проведенных по обоим вариантам, показывают, что в процессе шлаковой обработки и непрерывной разливки металла происходит увеличение содержания в шлаке SiO₂ и Al₂O₃ за счет растворения футеровки ковша, соответственно снижается основность шлака (табл. 43).

Средний химический состав стали после обработки не изменяется, за исключением содержания серы (табл. 44). Результаты десульфурации металла при обоих вариантах шлаковой обработки представлены в табл. 45. Степень десульфурации 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 плавки 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 плавки (рис. 39). Скорость десульфурации 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 десульфурющей способности шлаков, а следовательно высокого значения коэффициента распределения, необходимы также и благоприятные термодинамические условия процесса. В соответствии с ионной теорией отщепления шлаков I₂ можно определить по уравнению:

$$I_2 = K_0^5 \frac{(x \cdot o^{2-})_y (s)_y (o^{2-})}{(x \cdot o)_y (o)_y (s^2-)} \quad (B2)$$

Как видно из уравнения (B2), коэффициент распределения серы между шлаком и металлом зависит от химического состава металла и шлака. Чем выше содержание o²⁻ (высокосиловый шлак) и чем ниже активность кислорода в металле, тем выше I₂.

Таблица 43.

Изменение среднего химического состава, % шлака при шлаковой обработке и непрерывной разливки электротехнической стали

Период отбора проб	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	FeS	S	CaO/SiO ₂
Вакуум-шлаковой перелив, количество плавки 16								
Перед выпуском из печи	54,21	16,63	16,15	6,08	0,56	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 окончательной разливки	48,05	27,60	18,01	8,70	0,45	0,10	0,31	1,56
Перелив через носок ковша, количество плавки 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	51,36	20,60	17,14	7,30	0,61	0,11	0,24	2,48
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 плавки	C	Mn	Si	P	S	Mg	Cu	Al
Вакуум-шлаковой	16	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
Общая (для сравнения)	20	0,042	0,12	3,06	0,009	0,0054	0,07	0,12	0,028

Примечание. Содержание хрома в металле всех плавки 0,04 %.

Таблица 45. Среднее значение показателя десульфурации
обработанной шлаком

Способ обработки	Колл- чество шлаков	Содержание серы в шлаке, %			Содержание серы в металле, %	
		в печи перед выпуском	в ковше до пе- релива	в ковше после перелива	в печи перед выпуском	в ковше до пе- релива
Вакуум-шла- ковая	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

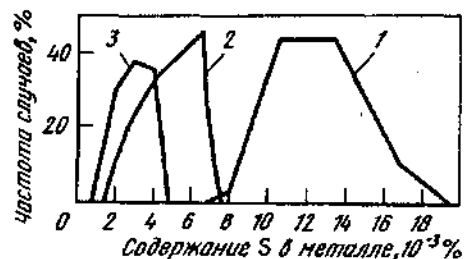


Рис.39. Частотные кривые
распределения серы в метал-
ле:
1 - пробы из печи перед
выпуском; 2,3 - пробы из
ковша после выпуска и пос-
ле вакуумно-шлаковой обра-
ботки

Зависимость физических характеристик шлага (температуры плавления, вязкости, поверхностного и межфазного натяжения) от химического состава шлага установлена рядом исследований. В то же время и

Таблица 46. Содержание кислорода в электротехнической стали,

Способ обработки	Коллч- ство шлаков	Содержание кислорода, % · 10 ⁻³				Изменения при выпус- ке металла
		в печи перед выпус- ком	в ковше до обра- ботки шлаком	в ковше после обработ- ки шла- ком	в середи- дне раз- ливки	
Вакуум- шлаковая	18	8,3	4,39	3,82	2,49	3,91/47,0
При переливе	14	6,56	4,28	3,02	2,40	2,28/34,6

Примечание. В числителе - абсолютное значение;

электротехнической стали,

металла,	Степень десульфурации, %		
	в ковше после перелива	при вы- пуске	при пере- ливе
общая	0,0021	66	60
	0,0028	50	53

физические, и химические характеристики шлагов оказывают решающее влияние на величину I_2 .

Влияние на степень распределения серы I_2 и других факторов, в том числе и химического состава металла, уже было рассмотрено (см. раздел второй, гл.Ш). Следует только отметить, что наряду с другими факторами в исследуемых условиях в металле содержится значительное количество раскислителей. Они определяют низкое содержание кислорода и высокую активность серы в металле, а интенсивное перемешивание и высокая степень амальгирования шлага в металл создают условия, обеспечивающие не только большую площадь соприкосновения 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 выдеж- ке 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 шланговой обработки и нагревательной ванны стали

Способ обработки проб	Количество проб	Материал проб	Среднее количество неметаллических включений, %			Изменение содержания неметаллических включений, %							
			Силиций	Алюминий	Простые окислы	Всплывающие включения	Сложные окислы	Всплывающие включения	Простые окислы	Всплывающие включения	Общее		
Через носок ковша	5	7	0,00413	0,00276	0,00054	0,00475	0,00790	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
		07	0,00187	0,00088	0,00114	0,00042	0,00433	45,3	31,9	211,0	87,8	54,7	
		9	0,00087	0,00094	0,00069	0,00030	0,00281	21,1	34,2	128,0	63,1	35,6	
		И	0,00177	0,00039	0,00044	0,00011	0,00272	14,1	14,7	81,7	23,2	44,4	
Вакуум-шлаковая	9	7	0,00455	0,00307	0,0011	0,00076	0,00954	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
		07	0,00222	0,00186	0,0006	0,00028	0,00300	48,8	60,1	51,3	38,3	52,5	
		9	0,00104	0,00086	0,00081	0,00037	0,00310	22,9	28,0	69,2	51,3	32,5	
Обычные плавки	12	И	0,00109	0,00083	0,00042	0,00026	0,00259	28,9	28,9	35,9	35,1	27,0	
		7	0,00109	0,00172	0,00142	0,00011	0,00650	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
П р и м е р	7	И	0,00164	0,00094	0,00112	0,00042	0,00412	46,9	53,4	78,9	423,0	62,0	
		И	0,00355	0,00050	0,00055	0,00015	0,00475	101,3	24,2	39,2	147,0	75,0	

Проба 7 - из ковша после выпуска из печи; проба 07 - после перелива металла, обработанного шлаком; проба 9 - в середине разлива; И - в литом металле.

Отобранные в различные периоды плавки пробы на содержание в металле азота позволили установить отсутствие сколько-нибудь заметного влияния шлаковой обработки на содержание азота 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 и содержанию азота в металле после выпуска.

Уменьшения 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 темлятов литейных слэбов. Из табл. 47 видно, что неметаллические включения в металле плавов, предназначенных для повторной шлаковой обработки, выше, чем на 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 в плавке снижение включений наблюдается при совместном переливе шлака и металла через носок ковша. В среднем удаляется включений из металла 32-37 %. 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 ассоциации шлаком продуктов раскисления металла. В последующих условиях при экстракционном раскислении металла в дуговой 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 достигает равновесия, и при повторном переливе в шлак из металла дополнительно переходит кислород. Итенсивному удалению гетерогенных продуктов раскисления из металла в шлак при перемешивании способствует высокое межфазное натяжение на границе металл - включение и металл - шлак, высокая адгезия включений и шлаку.

В ковшных условиях после ввода летучих металлов в металл концентрация кислорода в металле весьма низкая ($< 0,01\%$), концентрация раскислителя (3,0 % [Si]) высокая, продукты раскисления (SiO_2 , Al_2O_3 и др.) находятся в металле в твердом состоянии. Известно, что такие продукты раскисления имеют высокое межфазное натяжение на границе с металлом, что играет определяющую роль в рафинировании этого металла от продуктов раскисления при перемешивании его со шлаком. Действительно, чем больше межфазное натяжение $\sigma_{\text{м-в}}$ и $\sigma_{\text{м-ш}}$, тем больше убыль свободной энергии процесса слияния включений с жидкими

шлака. Кроме этого, известно, что близкие по химическому составу включения и шлак обладают высокой адгезией друг к другу, и в этом случае условия рафинирования весьма благоприятны.

Металлографические исследования состава неметаллических включений позволили выявить четыре основные группы включений: простые силикаты почти чистого кварцевого стекла; сложные силикаты; алюмосиликаты; включения кристаллического типа (шпинели, мелкий корунд, нитриды титана).

В металле плавов, подвергнутых повторной шлаковой обработке, наблюдаем 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 наименьшим. Независимо от варианта обработки размер неметаллических включений уменьшался на всех этапах процесса. Размер крупных включений оставался 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 отливочного ковша в середине разлива, преобладали включения размером 2,5 - 6,0 мкм. Включения такого размера наблюдали и в литом 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 плавов, подвергнутых повторной шлаковой обработке, происходит снижение всех видов неметаллических включений. В процессе шлаковой обработки и последующей выдержки металла в ковше при разливе происходит очищение его от простых и сложных силикатов и алюмосиликатов.

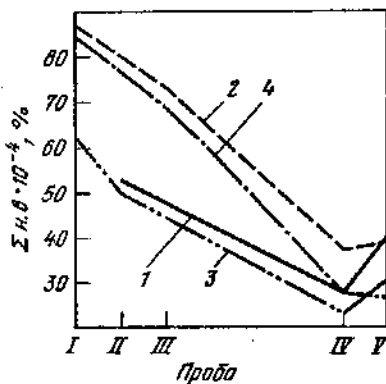


Рис. 40. Изменение суммарного содержания неметаллических включений Σ н.в. во время пребывания металла в ковше при разливе:

I - проба из печи перед выпуском; II, III - пробы из ковша перед и после вакуумирования; IV, V - пробы из струи в середине разлива и из литого металла; 1 - 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 литых сплавов

Способ обработки	Количество плавов	Средняя температура металла в промежуточном ковше, °C	Количество плавов, %	
			с обычной структурой	с глобулярной структурой
Вакуум-шлаковая	53	1509	36	64
Перелив через носок	9	1616	23	77
Обычные плавки	23	1539	100	0

Проведенные исследования различных вариантов выпечной обработки (вакуумирование в ковше, перелив и вакуум-шлаковая обработка) указывают на перспективность способа вакуум-шлаковой обработки, при котором содержание неметаллических включений в литом металле получается более низким, чем при других из названных способов (рис. 40). Аналогичные результаты получены другими исследованиями [55].

Макроструктура литого металла, обработанного шлаком, практически не отличается от макроструктуры металла обычных плавов. Однако литой металл плавов с пониженной температурой металла после повторной шлаковой обработки имеет глобулярную структуру (табл. 48).

Для определения влияния интенсивности перемешивания при повторной шлаковой обработке на качество металла на опытных плавках изменяли продолжительность перелива от 6 до 1 мин, что соответствовало изменению скорости перелива v_n от 17 до 100 т/мин. Высота падения струи металла на всех опытных плавках была одинаковой и составляла 5 м в начале перелива и 1 м в его конце. Шлаковый режим исследованных плавов был достаточно стабильным. Различия в среднем химическом составе шлаков сравнительных плавов было несущественно (табл. 49). При температуре выпечной 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 w_k или мощности струи $N_{от}$ в момент встречи ее с поверхностью шлака в нижнем ковше.

Таблица 49. Изменение среднего химического состава, % шлака и показателя деаульфурации в зависимости от скорости перелива при повторной шлаковой обработке

v_p , г/мин	Проба	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	CrF ₂	S	CaO/SiO ₂	[S], %	I_p
100 (6)	а	23,7	46,5	13,7	4,7	0,90	8,8	0,13	1,96	0,0200	6,5
	б	24,0	44,6	15,3	6,0	0,85	9,1	0,23	1,86	0,0052	44
	в	25,3	43,0	14,8	7,2	0,48	8,3	0,29	1,69	0,0025	166
50 (7)	а	23,2	47,5	13,5	4,7	0,90	9,2	0,12	2,05	0,0185	6,5
	б	24,1	44,9	15,1	5,3	0,56	8,8	0,23	1,86	0,0049	48
	в	25,0	42,5	15,2	6,7	0,49	8,6	0,28	1,70	0,0026	107
33 (4)	а	23,4	47,5	13,7	4,9	0,81	8,8	0,12	2,03	0,0195	6,1
	б	23,6	44,5	16,3	5,8	0,68	8,5	0,24	1,89	0,0052	46
	в	25,1	41,2	13,3	6,3	0,53	8,6	0,28	1,64	0,0029	97
25 (2)	а	24,1	48,5	12,6	3,6	1,05	9,3	0,13	2,01	0,0210	6,2
	б	26,0	45,6	13,9	4,2	0,25	9,1	0,22	1,75	-	-
	в	26,6	43,1	14,5	5,6	0,38	8,6	0,27	1,62	0,0030	91
20 (1)	а	24,4	43,7	16,5	5,8	0,58	7,8	0,12	1,79	0,0200	6
	б	24,5	43,6	16,2	7,7	0,61	7,2	0,24	1,78	0,0050	48
	в	25,5	39,6	12,8	7,3	0,67	7,0	0,28	1,50	0,0028	100

Примечание. а - из печи перед выдувом; б - из ковша после выдува; в - из ковша после повторного перелива перед разливкой; v_p - скорость перелива (в скобках - число плавов).

Таблица 50. Содержание неметаллических (НВ), шлаковых (ШВ) включений и азота ([N]) в металле опытных плавов, 10^{-3} % (проб из струи в середине разливки в зависимости от интенсивности перемешивания при повторном переливе)

v_p , г/мин	$N_{стр}$, 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	11,38	Нет	9,6
17 (3)	8,2	6,90	2,75	1,23	10,97	"	9,4

Примечание. ПС и СС - простые и сложные окислы; АС - алумосиликаты; v_p - скорость перелива (в скобках - число плавов); $N_{стр}$ - мощность струи.

При равномерном сливе эти величины связаны с высотой падения и соотношениями:

$$dH_p = g \tau^2, \quad (183)$$

$$dH = (m/g) a \tau, \quad (184)$$

где m - масса металла; τ - продолжительность перелива металла; g - ускорение свободного падения.

При указанных условиях падения суммарная кинетическая энергия, переданная шлаку и металлу в нижнем ковше 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 плавов)



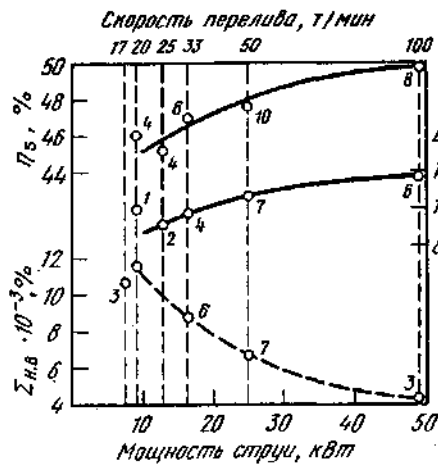


Рис. 42. Влияние интенсивности повторной шлаковой обработки на частоту стали по сере (степень десульфурации $\Sigma_{S,в}$ и коэффициент распределения серы L_s) в неметаллических включениях $\Sigma_{н,в}$ (цифры у точек - число плавок)

Опытный металл выплавляли по принятой в цехе технологии. Температуру замеряли вольфрам-реиневыми термоспарами погружения после выпуска металла в перед разливкой. Как видно из рис. 41, потери температуры металла возрастают с увеличением продолжительности перелива. Перепад температуры от выпуска плавки до разливки 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 $v_p = 100$ т/мин. Согласно нашим измерениям, равновесный коэффициент распределения серы L_s^0 для кремнистой стали и шлаков такого типа составляет 140-180. Следовательно, интенсивная повторная обработка шлаком, приближая систему металл - шлак к равновесию, резко увеличивает степень использования рафинировочных 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 v_p снижается главным образом количество простых силикатов и алумосиликатов, однако перелив очень мощной струей увеличивает загрязненность стали частицами эмульгированного шлака. Количественное содержание азота в стали, перелитой 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 металл. Для эффективного рафи-

нирования металла необходимо создать большую поверхность контакта металла и шлака, что обеспечивается путем эмульгирования в металл мелких капель шлака. В наших опытах изменяли интенсивность перемешивания путем изменения скорости перелива, что обеспечивало изменение энергии удара струи металла о дно ковша, поверхность металла и шлака в нем, а также изменение работы эмульгирования шлака в металл.

Работа, затрачиваемая для эмульгирования шлака в металл, может быть определена по уравнению

$$W_{э.л} = W_{д} - W_{с} = \sigma_{д} - \sigma_{н} - \sigma_{н-н} \quad (185)$$

где $W_{д}$ и $W_{с}$ - работа отрыва и когезии соответственно.

Однако, как показали опыты, чрезмерное дробление шлака может привести к запутыванию частичек шлака в металл. Здесь, кроме механического запутывания весьма мелких частичек шлака, могут проходить процессы перерождения этих частичек в результате ассимиляции продуктов раскисления. При этом изменяется их состав и свойства. По своим характеристикам указанные частички 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 металл в результате изменения свойств в процессе ассимиляции включений.

В ряде работ [56, 57] приведены данные, которые подтверждают необходимость получения капелек 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 частичек оказывает процесс перемешивания. Так, в спокойной ванне с учетом толщины разделительного слоя вероятность встречи V_c определяется по уравнению

$$V_c = 4v_{1,2} r [2 + K'(\sigma_{н-н}/\sigma_{д})^{1/2}] c_1 c_2 \quad (186)$$

где $v_{1,2}$ - 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 частичек V_n к вероятности встречи частичек в спокойной среде V_c можно определить по уравнению

$$\frac{V_n}{V_c} = \frac{\pi v_{1,2} (dv/dx)}{2kr} \quad (187)$$

где dv/dx - градиент скорости.

При определенных условиях (диаметр частицы 10^{-3} см) отношение v_p/v_c может быть равно значению 10^5 , 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 металл; мощность струи, определяющей эффективность перемешивания, и размер частичек эмульгированного шлака.

3. Рафинирование в ковше нераскисленного (конвертерного) металла шлаками системы $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - MnO$ с одновременным раскислением и легированием жидкими легатурами

Выполненные ранее исследования [36], а также практика работы ряда заводов подтвердили целесообразность обработки мартеновской стали в ковше синтетическими известково-глиноземистыми шлаками.

В работах [38-40] показана возможность использования в шихте синтетических шлаков менее дорогих и дефицитных материалов: оксидов, нефелина, доменного шлака и других.

Получены положительные результаты обработки в ковше мартеновского металла синтетическими известково-силикатными шлаками [41]. 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 легатур для раскисления и легирования металла, полученного в конвертере, было опробовано на металлургическом заводе 3 [42]. В результате применения жидких легатур улучшилось качество металла, снизился отход и сократился брак [43].

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) современным процессом конвертер - дуговая электропечь.

Расплавляя в вагранке чушковый чугун, получали жидкий чугун для конвертера. Химический состав чугуна перед началом продувки следующий: 3,85 - 4,15 % C ; 0,58 - 1,14 % Mn ; 0,20 - 1,10 % Si ; 0,020 - 0,078 % S ; 0,10 - 0,12 % P.

Продукку 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 % C ; 0,05 - 0,30 % Mn ; 0,01 - 0,075 % Si ; 0,012 - 0,054 % S ; 0,008 - 0,025 % P.

Приведем техническую характеристику дуговой сталеплавильной печи для выплавки легатур и синтетического шлака:

Номинальная масса садки, т	3,0
Диаметр ванны по порогу, мм	1720
Глубина ванны до порога, мм	400
Полный объем печи до пят, свода м ³	3,4
Мощность трансформатора, кВ·А	1800

Футеровка подины и стен печи магнезитовая, свода - хромомagneзитовая.

В качестве составляющих легатуры использовали передельный чугун, отходы легированных сталей, ферросплавы в зависимости от марки выплавляемой стали. Масса легатуры составляла 10-18 % от общей массы плавки (900-1000 кг для сталей 17Г2С и 28Г2СФБ, 1700-1900 кг - для стали 65ХГС).

Завалку в дуговую электропечь всех составляющих легатуры, кроме ферросплавов, проводили в один прием. После расплавления составляющих легатур присаживали ферросплавы, частично снимали шлак (до 70 % от общего количества) и вводили новый шлак, присаживали в печь 300 кг известки, 80 кг шихтового боя, 120 кг боксита и 30-50 кг плавикового шпата. После расплавления получали шлак следующего состава: 40,8 - 56,4 % CaO ; 11,0 - 19,0 % SiO₂ ; 8,5 - 18,0 % MgO ; 18,1 - 29,0 % Al₂O₃ ; 0,71 - 2,15 % FeO.

Химический состав легатур для стали разных марок приведен в табл. 51.

Недостающее количество кремния вводили в ковш присадками 45 %-ного ферросилиция перед выпуском в него легатуры и шлака. Жидкую легатуру совместно со шлаком выпускали в сталеразливочный ковш,

Таблица 51. Химический состав, %, легатур, полученной в дуговой печи ДСП-3А

Сталь	C	Mn	Si	Другие
17Г2С	1,15 - 1,40	11,0 - 14,0	0,3 - 0,6	-
28Г2СФБ	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, синтетического шлама и стержня десульфурации металла

Номер клянки пробы	Химический состав металла, %					Химический состав окислительного шлама, %						AS, %	[O], %
	C	Mn	Si	S	P	CaO	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
42391	I	0,03	0,15	0,03	0,014	-	-	-	-	-	-	-	0,023
	2	2,50	13,80	-	-	45,5	12,0	14,0	17,0	-	-	23,0	-
	3	0,30	1,85	0,62	0,008	-	-	-	-	-	-	-	-
5384	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	-	-	-	-	-	-	-	-
53176	I	0,07	0,14	0,02	0,064	-	-	-	-	-	-	-	0,043
	2	-	-	-	-	53,06	14,1	13,2	12,5	-	-	43,0	-
	3	0,22	1,40	0,56	0,031	-	-	-	-	-	-	-	-
5284	I	0,03	0,07	0,04	0,023	-	-	-	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	-	44,8	10,6	10,3	8,6	-	-	48,0	-
	3	0,74	5,20	0,28	0,012	-	-	-	-	-	-	-	-
5286	I	0,04	0,19	0,03	0,042	-	-	-	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	-	48,0	11,5	9,3	20,9	-	-	42,5	-
	3	0,70	0,90	0,34	0,020	-	-	-	-	-	-	-	-

204

Продолжение таблицы 52

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II		I2
										II	I2	
52120	I	0,06	0,13	0,02	0,028	-	-	-	-	-	-	0,017
	2	-	-	-	-	55,2	15,2	11,0	18,7	-	-	57,0
	3	0,33	0,99	0,26	0,012	-	-	-	-	-	-	0,0026
52146	I	0,03	0,01	0,03	0,024	-	-	-	-	-	-	0,052
	2	-	-	-	-	46,0	9,50	11,0	10,1	-	-	54,0
	3	0,77	1,11	0,69	0,011	-	-	-	-	-	-	0,0065
52150	I	0,04	0,05	0,02	0,033	-	-	-	-	-	-	0,057
	2	-	-	-	-	49,3	8,60	11,0	11,4	-	-	63,0
	3	0,71	0,96	0,66	0,014	-	-	-	-	-	-	0,0044
52159	I	0,13	0,13	0,03	0,012	-	-	-	-	-	-	0,040
	2	-	-	-	-	43,4	16,6	11,0	18,0	-	-	50,0
	3	0,77	1,15	0,76	0,006	-	-	-	-	-	-	0,0081
22163	I	0,03	0,04	0,02	0,017	-	-	-	-	-	-	0,039
	2	-	-	-	-	48,6	8,75	-	15,0	-	-	71,0
	3	0,71	1,04	0,81	0,005	-	-	-	-	-	-	-
52375	I	0,16	0,20	0,01	0,024	-	-	-	-	-	-	54,0
	2	-	-	-	-	49,1	14,0	13,1	17,2	-	-	-
	3	0,68	0,72	0,20	0,011	-	-	-	-	-	-	-

Примечание. Проба I - химический состав полупродукта; проба 2 - состав жидкой легатуры; проба 3 - химический состав готовой стали.

который подавался затем к конвертеру. Подготовленный в конвертере литейный расплав выпускали в этот ковш на литейный шлак и литейную.

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 52120, 52146, 52150, 52163, 52375).

При обработке синтетическим шлаком системы $CaO - Al_2O_3$ марганцевых сталей массой 100 т по данным работы [36] установлена зависимость десульфурации металла от содержания углерода в металле:

$$[S] = -0,0056[C] + 0,0146, \quad \lambda = 0,34. \quad (188)$$

Известно, что углерод, так же как кремний и алюминий, повышает активность серы в металле, повышает активность кислорода и соответственно способствует увеличению I_S .

В результате математической обработки экспериментальных данных установлена зависимость степени десульфурации от основности шлака

$$y = [(CaO) + (MgO)] / (SiO_2), \quad (189)$$

$$y = 8,453x - 3,350, \quad R_{xy} = 0,89.$$

Установлена зависимость степени десульфурации от основности шлака $\lambda = CaO/SiO_2$ без учета MgO :

$$y = 11,359x - 6,576, \quad R_{xy} = 0,86. \quad (190)$$

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 определением содержания CaO и SiO_2 , и уже по ним судить о десульфурующей 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

$$y = 0,460x + 0,003, \quad R_{xy} = 0,83. \quad (191)$$

В дуговой печи с магnezальной футеровкой содержание MgO в шлаке получается в результате перехода его из футеровки печи. При формировании синтетического шлака системы $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - MgO$ в агрегате с другой футеровкой в состав шлака присаживают материал, содержащий MgO [61].

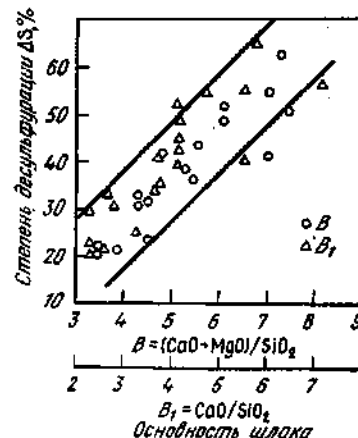


Рис.43. Зависимость степени десульфурации металла от основности шлака

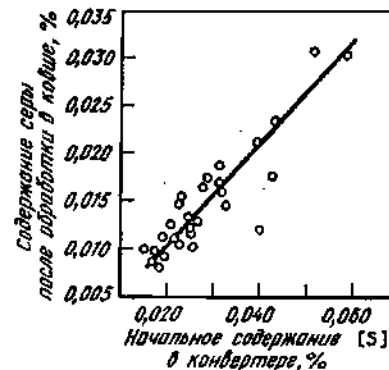


Рис.44. Зависимость содержания серы в металле после обработки синтетическим шлаком от исходного содержания ее в литейном металле до обработки

Проведенные эксперименты позволили определить время выдержки шлака в печи, а также необходимую температуру его для получения номинального 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 °С 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-3А с магnezальной футеровкой

Группа	Количество плавков	Температура шлака, °С	Выдержка в печи, мин	Содержание MgO в шлаке, %
А	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 десульфуризирующего свойства синтетического шлага не менее важной характеристикой является его рафинирующая способность, которая зависит также от степени насыщения шлага 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 % MnO. Опробовали способ дополнительного снижения содержания FeO в шлаке. При выпуске шлага из дуговой печи присаживали алюминий в количестве до 2 % от массы шлага на струю. При этом получали 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

$$y = 2,540x + 0,015, \quad R_{xy} = 0,43. \quad (192)$$

Низкое значение коэффициента корреляции свидетельствует о наличии других факторов, влияющих на процесс (степень перемешивания, количество конвертерного шлага, 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 непрерывных 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 % (определяли металлографическим способом).

Известно, что скорости десульфурации и раскисления металла зависят от скорости массопереноса атомов (или ионов) серы и кислорода от поверхности контакта металл - шлак в объеме шлага. Подробно этот вопрос рассмотрен нами ранее (см. раздел второй, гл.V).

При перемешивании в ковше углеродистого расплава с жидкими лигатурами, 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 в 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	%
17Г20	2,0	9,8	8,0	18,0
28Г20Б	1,5	7,1	3,4	16,0
65ХГС	1,04	8,0	7,5	15,0

рода, 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 ассимиляции продуктов раскисления шлаком идет не одновременно. В микрообъеме, где протекают эти процессы, имеется определенная "очередность": 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 микрообъемах, их связь между собой и если рассматривать всю массу реагентов, то можно условно говорить и об одновременности этих процессов.

Нами исследованы степень угара 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

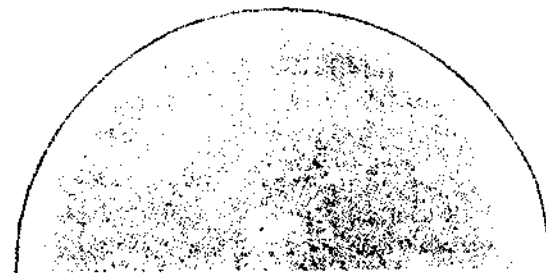


Рис.45. Серный отпечаток непрерывной заготовки диаметром 440 мм из стали 28Г20Б



Рис. 46. Макроструктура непрерывнолитой полой заготовки с наружным диаметром 440 и внутренним 130 мм из стали 17Г2С

стали при использовании твердых раскислителей [62]. Угар ферросилиция также невелик — 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 шлага из конвертера и перемешивание металла с лигатурой происходило под шлаком, имеющим низкое содержание закиси железа.

Металл опытных плавов разливали на МНЗ в заготовки: круг диаметром 440 мм и полую заготовку с наружным диаметром 440 мм и внутренним 130 мм. Металл всех плавов был разлит с использованием устройства для защиты от вторичного окисления и подвода струи под мениск металла в кристаллизаторе с использованием шлаковых смесей различного состава в зависимости от марки разливаемой стали.

Поверхность заготовок опытного металла была хорошего качества, без трещин, уклин и шлаковых включений. На рис. 45, 46 приведены оерные отпечатки и макроструктура литых заготовок стали различных марок, выплавленной по опытной технологии. На всех профилях и независимо от марок стали осевая ликвация не превышала балла 2, трещины и точечная ликвация отсутствовали.

На стали марки 17Г2СФ, выплавленной в конвертере обычным способом и разлитой на непрерывнолитые заготовки сечением 240 x 1710 мм на металлургическом заводе А [63], отмечена порочность трещинами до 27 % поверхности заготовок.

Как показывают расчеты, при удалении указанных дефектов терится с окатиной до 1,0 % металла.

4. Технологические особенности и организация производства качественной стали в конвертерном цехе с МНЗ

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.

Жидкий чугун подается к конвертерам из миксерного отделения, где установлены три миксера емкостью 2500 т каждый. Металлом железнодорожными платформами в специальных металлических емкостях (совках) подается к конвертерам со скрапорядочного цеха без перегрузки.

Сталеразливочные ковши, краповое и другое оборудование рассчитаны для металла плавки массой 350 т.

Для получения жидких лигатур и синтетического шлага в составе цеха предусмотрен (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 № I завода А (могут быть и другие варианты).

В составе участка предусмотрено: краповое оборудование для погрузки в корзины и завалки в печь металлошхты, 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, доокисления, загрузки в печь ферросплавов, шлакообразующих, заправочных материалов и другое оборудование.

Организация производства в условиях конвертерного цеха по предложенной схеме

Продолжительность плавки в конвертере 36 мин, разливка на МНЗ одной плавки 72 мин (проектные данные для конвертерного цеха завода А).

Один конвертер выдает плавки на две МНЗ, где металл разливает по схеме "плавка на плавку". Постоянно в работе, как и обычно, два конвертера и четыре МНЗ. Один конвертер находится в ремонте или в резерве. Из трех работающих МНЗ — 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 составит 144 мин.

Например, конвертер № 1 готовит плавку углеродистого расплава для получения легированной стали, которая подается для разливки на МНЛЗ № 1, а вторую плавку - обычную углеродистую - для разливки на МНЛЗ № 2 и т.д. Сталеразливочный 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 № 1 в течение 15 мин и разливают 72 мин. Следующую плавку из углеродистой стали выпускают из конвертера № 1 через 36 мин и отправляют на МНЛЗ № 2. Продолжительность выпуска, транспортировки и разливки аналогичны первой плавке. Печь ДСП-1 выдает лигатуру и шлак в сталеразливочный ковш для получения третьей плавки легированной стали из конвертера № 1, и ковш с этой сталью подается на МНЛЗ № 1 к моменту окончания разливки первой легированной плавки. Четвертая плавка углеродистой стали из конвертера № 1 подается на МНЛЗ № 2 к окончанию разливки второй плавки из конвертера № 1. Печь ДСП-2 через 144 мин выдает лигатуру и шлак для пятой плавки легированной стали из конвертера № 1 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 плавки 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 еут).

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 трансформаторами мощностью 25 мВ·А каждый, можно получать в течение года 2,0 млн. т легированной стали по качеству на уровне выплавленной 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 производствах и шлама при огневой и других способах зачистки)

оставляет 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 практически 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 включает на полную мощность, начинается расплавление. Подводящая 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 жидкий 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 MnO из футеровки и других примесей из шихты получим II,3 - II,5 т шлака следующего состава: 53,0 - 55,0 % CaO ; 10,0 - 13,0 % SiO_2 ; 18,5 - 20,5 % Al_2O_3 ; 6,5 - 8,5 % MgO ; 7,0 - 7,5 % CaF_2 ; 1,0 - 1,5 % P_2O_5 .

После проведения химического анализа проб металла при необходимости присаживают дополнительно ферросплавы. Температура металла (лигатуры) в печи перед выпуском 1630-1650 °С.

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 металлолома 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 металлолома (23 т) определяется согласно приведенным расчетам.

I. Общее количество тепла $Q_{об}$, необходимое для нагрева I т металлолома до температуры плавления и перегрева жидкого металла до 1630–1640 °C: $Q_{об} = Q_1 + Q_2 + Q_3$. Здесь Q_1 – количество тепла, необходимого для нагрева I т металлолома до температуры плавления $t_{пл}$. Определим Q_1 :

$$Q_1 = C_m(t_{пл} - t_{нар}),$$

где $c_m = 0,46$ кДж/(кг · °C) – теплоемкость металла.

$$Q_1 = 0,46 \cdot 1000 (1530 - 20) = 695000 \text{ кДж.}$$

Величина Q_2 – количество тепла, необходимого для фазового перехода (плавление). Определим Q_2 :

$$Q_2 = q_{ф.п.}$$

где $q_{ф.п.} = 270$ кДж/кг;

$$Q_2 = 270 \cdot 1000 = 270000 \text{ кДж.}$$

Величина Q_3 – количество тепла, необходимого на перегрев металла до 1640 °C. Определим Q_3 :

$$Q_3 = C_m(t_{перег} - t_{пл}),$$

где $t_{перег} = 1640$ °C; $c_m = 0,71$ кДж/(кг · °C).

$$Q_3 = 0,71 \cdot 1000 (1640 - 1530) = 78100 \text{ кДж.}$$

Общее количество тепла:

$$Q_{об} = 695000 + 270000 + 78100 = 1043100 \text{ кДж.}$$

II. Расход тепла на нагрев I т известки (CaO) до температур 1630–1640 °C:

$$Q = C_m(t_{перег} - t_{нар}),$$

где $c_m = 0,75$ кДж/(кг · °C).

$$Q = 0,75 \cdot 1000 (1640 - 20) = 1215000 \text{ кДж.}$$

Следовательно, за счет экономии тепла, полученной от снижения расхода известки в конвертере, можно увеличить количество металлолома на каждую плавку: $(1215000:1043100) \cdot 10 = 11,7$ 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, %					$\delta_{пл}$	L_p	[O], %	[N], %
	C	Mn	Si	P	S				
17Г2СФ	0,09	0,16	0,03	0,018	0,028	—	77	0,068	—
	0,18	1,38	0,66	0,021	0,006	0,46	—	0,007	0,0123
14ХГС	0,08	0,19	0,02	0,014	0,031	—	62	0,077	—
	0,15	1,03	0,59	0,018	0,008	0,49	—	0,009	0,0098
17Г2САФ	0,08	0,26	0,03	0,012	0,025	—	108	0,080	—
	0,20	1,48	0,71	0,016	0,005	0,54	—	0,0065	0,0102

Примечание. 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 стэнд МНЛЗ занимает 15 мин. За это время определяют химический состав металла в ковше, при необходимости проводят корректировку этого состава дуванием в ковш порошкообразных ферросплавов.

Разливку легированной стали осуществляют на МНЛЗ № I по ранее принятой технологии.

На металлургическом заводе А в конвертерном цехе 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 разлива на МНЛЗ по этой схеме включает следующие этапы: получение жидкого известково-глиноземистого шлака в шлакоплавильной печи и выпуск его в сталеразливочный 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).

Из всего разнообразия факторов, влияющих на эффективность рафинирования металла при внепечной 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 десульфурации 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.1). Экспериментально были определены десульфурующие 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 ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaF ₂	PbO	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
12	58,3	8,9	23,7	12,2	6,6	1,47	2,5
13	48,1	17,6	13,0	17,9	3,3	1,94	3,7
14	44,0	9,5	37,5	9,0	-	0,28	1,2
15	40,2	12,0	35,0	13,3	-	0,36	1,1

дорогих и дефицитных материалов и используют при получении легированных высококачественных сталей; экспериментальные шлаки выбранного состава содержат значительное количество примесей ($SiO_2 + MgO < 20\%$), могут быть приготовлены с использованием недорогих и недефицитных бокситов, а также других минералов в дуговых печах с предварительно расплавленной жидкой литатурой и, следовательно, их можно использовать для внепечной обработки сталей массового сортамента.

Шлаки выбранного состава с содержанием $SiO_2 + MgO < 20\%$ мало изучены, особенно с содержанием $SiO_2 + MgO > 12\%$. 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 изменении 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-3А) при проведении экспериментальных шлаков. Шлаки 14-15 - известково-силикатные типа доменных с основностью немногим более 1. Эти шлаки специально подготовлены из доменных шлаков и отличаются от доменных низкой концентрацией серы ($O.II = 0,18\%$).

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 плавления 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 1525-1535 °C [56]. 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 плавления

ния их повышается. По исследованиям С.Г.Воинова, А.Г.Шалимова и др. [56] 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 °С, а шлак, содержащий 48,5 % CaO ; 41,5 % Al_2O_3 ; 5 % SiO_2 и 5 % MgO . — при температуре 1295 °С. По тем же исследованиям при-меси 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 силикатного шпата на температуру плавления известково-глиноземистого шлака было изучено в ряде других работ. Получены аналогичные результаты.

В известково-силикатных шлаках системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ — флюс 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 °С. Следует отметить, что такие шлаки с содержанием до 12 % MgO имеют сравнительно невысокую температуру плавления (1305 – 1380 °С). 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 данным уравнения (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 [66, 67]. 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 электролитного 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 спаям 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 навеской 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 реперных веществ (соли KCl , K_2SO_4 , MgSO_4). Начало плавления флюса фиксировали по точечновенти острейшим углам или границам 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 WETZLAR (ФРГ).

Составными частями прибора являются микроскоп с нагревательной печью и встроенный гальванометр. Температура нагрева печи до 1650 °С. Пробу шлака для исследования изготавливали 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 x 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 фотографий, сделанных с помощью установленной фотокамеры ИЛСА. 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 SiO_2 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 1–4) обеспечивает 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 °С).

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 плавления

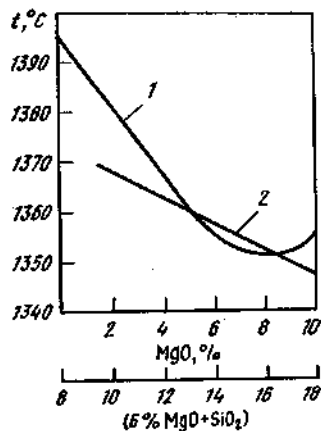


Рис. 47. Температура плавления шлаков системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$ в зависимости от концентрации: 1 — MgO в шлаке при постоянной концентрации CaO и SiO_2 ; 2 — SiO_2 в шлаке при постоянной концентрации CaO и MgO .

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 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \approx 2 + 2,3$ 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 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,0 + 1,2$ и низким содержанием серы (0,11–0,18 %). Содержание Al_2O_3 и MgO в этих шлаках колеблется в пределах 9–13 % каждого компонента. Это типичные доменные шлаки, которые в жидком состоянии продували кислородом в 10-т конвертере с донным дутьем. Температура плавления указанных шлагов 1320–1380 °C, что является одним из достоинств этих шлагов. Проведенные исследования подтверждают возможность получения из доменных шлагов синтетических шлагов с низким содержанием серы (в доменных шлаках содержание серы 1,5–2,5 %) для десульфурации и рафинирования чугуна и стали.

2. Вязкость исследуемых шлагов

Наряду с температурой плавления вязкость является важной физической характеристикой расплавленных шлагов. Увеличение вязкости шлагов с 0,15 до 0,45 Па·с сопровождается уменьшением полной поверхности раздела металла со шлаком примерно на 30 % [58].

До настоящего времени проведено много исследований вязкости шлагов различных систем, влияние ряда факторов на величину вязкости шлаговых расплавов (температуры плавления, химического состава), а

также зависимости активности основных компонентов и всего шлакового расплава от величины вязкости при температурах сталеплавильных процессов.

В работах [58, 59] исследовано влияние окиси магния на вязкость доменных шлагов различных систем. Анализ выполненных работ показывает, что содержание MgO в доменных кислых шлаках в пределах 8–20 % способствует получению низкой вязкости этих шлагов. Увеличение содержания MgO (более 20 %) приводит к повышению вязкости доменных шлагов, 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 шлагов этих систем повышается.

При изучении вязкости электропечных шлагов системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ флюс получены различные выводы о влиянии окиси магния на этот показатель расплавов. Г.С.Ершов [70] приходит к выводу, что содержание 8–12 % MgO в шлаках не влияет на вязкость. Дальнейшее увеличение концентрации MgO приводит к значительному повышению вязкости шлагов.

Достаточно полно изучены физические характеристики известково-глиноземистых шлагов 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 шлагов повышается при увеличении CaO и Al_2O_3 соответственно выше 56 и 42 %. При температурах обработки металла 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 шлагов 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 увеличивается SiO_2 происходит за счет снижения концентрации Al_2O_3 , то вязкость шлагов повышается незначительно. Введение в известково-глиноземистый 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 — до содержания MgO , равного 9 %.

По данным С.В.Михайликова и Г.С.Ершова добавление SiO_2 вместо Al_2O_3 в известково-глиноземистый 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, оказывающих 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 алумокислородных 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 $\text{Al}_2\text{O}_7^{2-}$, AlO_2^- 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 одноатомных ионов в шлаке увеличивается.

Изучение вязкости исследуемых нами шлаков (см. табл. 56) проводили в лабораторных условиях. Вязкость шлакового расплава измеряли с использованием ротационного вискозиметра ЭИИ-57. Градуировку вискозиметра проводили с помощью расторового 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-реинжевой 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 содержат до 10 % MgO и 10 % SiO_2 , являются достаточно жидкоподвижными при температурах внешней обработки жидкой 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-глиноземистый шлак во всех рассматриваемых интервалах концентрации SiO_2 и MgO . При этом первые добавки MgO уменьшают вязкость шлаков более резко, чем последующие, а

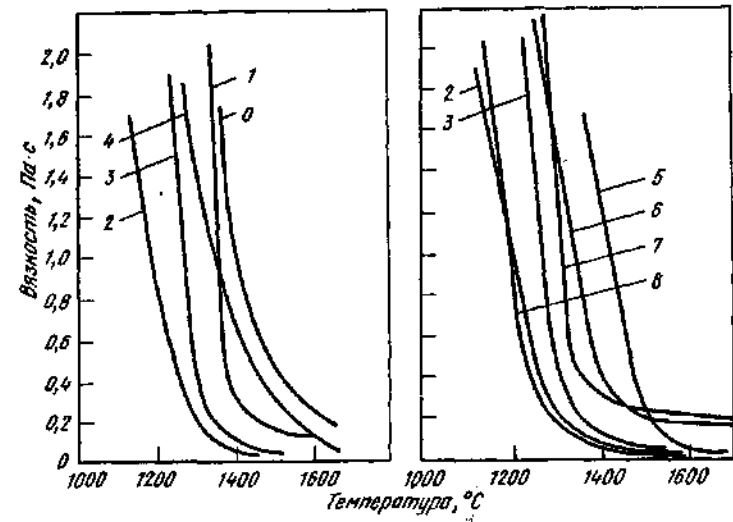


Рис. 48. Температурная зависимость вязкости шлаков системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$ (цифры на кривых - номера шлаков)

начиная с 6 % MgO вязкость шлаков постоянно увеличивается, хотя и остается ниже, чем вязкость известково-глиноземистых 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 структур и температуры плавления. Разжижающее действие небольших концентраций MgO на изучаемую систему, выявленное в данной работе, подтверждается ранее рассмотренными литературными данными [56] и обусловлено уменьшением количества алуминатных анионов. Дальнейшее повышение доли MgO в шлаке вызывает повышение вязкости, так как в данном случае начинает действовать температурный фактор (в шлак присаживается весьма туго-

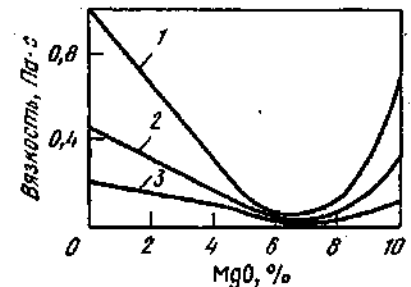


Рис. 49. Влияние концентрация MgO на вязкость шлаков системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$ при температурах 1400 (I), 1500 (2), и 1600 °C (3)

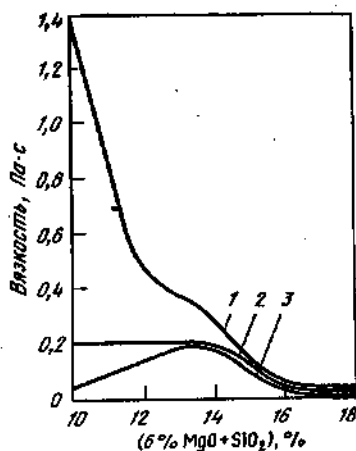


Рис. 50. Влияние концентрации (6 % $MgO + SiO_2$) на вязкость шлаков системы $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - MgO$ при температурах 1400 (I), 1500 (2) и 1600 °C (3)

плавкий окисел). 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 °C, а шлаки 7, 8 (см. рис. 48) имеют вязкость 0,3 Па·с при температурах расплава соответственно 1380 и 1280 °C. С увеличением концентрации SiO_2 при постоянном значении основных окислов ($CaO + MgO = 61\%$) в шлаках рассматриваемой системы вязкость расплава уменьшается в интервале температур 1400-1600 °C. В рассмотренной системе шлаки 2, 3, 7, 8 сохраняют низкую вязкость даже при температурах 1300-1350 °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).

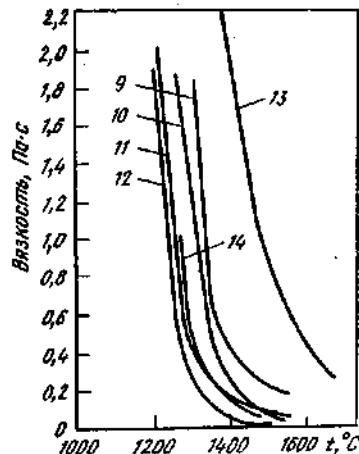


Рис. 51. Температурная зависимость вязкости известково-силикатных шлаков. Цифры кривых - номера шлаков

Известково-силикатные шлаки различной основности имеют свои особенности при рассмотрении их характеристик вязкости. Так, шлаки 9 и 12 (рис. 51) в основном отличаются содержанием CaF_2 (шлак 12 содержит 6 % CaF_2 , шлак 9 не содержит CaF_2). 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 °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 жидкий шлак - жидкий металл, так как наряду с другими физическими свойствами определяют эмульгирующую способность шлака в металле, интенсивность образования зародышей окисных 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 ассимиляции включений капельками шлака, эмульгированного в металл.

Эффективность рафинирования металла от серы и неметаллических включений, как мы уже рассматривали, зависит от степени эмульгирования шлака в металл, интенсивности перемешивания шлака и металла, т.е. от способности шлака создавать в металле дисперсную эмульсию.

Эмульгирующая способность шлака оценивается работой, затраченной на эмульгирование шлака, $W_{эм}$ и зависит от величины адгезии W_A шлака к металлу и когезии шлака W_K :

$$W_{эм} = W_A - W_K = \sigma_{ш} - \sigma_{ш-м} - \sigma_{м-ш}. \quad (194)$$

Как известно, для увеличения $W_{эм}$ следует снизить $\sigma_{ш}$ и $\sigma_{ш-м}$. Однако $\sigma_{ш-м}$ можно понизить только путем присадок, которые растворяются и в шлаке и в металле и являются поверхностно-активными на границе металл - шлак (FeO , MnO , S , C). Применение этих присадок исключено по известным причинам, поэтому повышать эмульгирующую способность шлака следует только добавками, понижающими поверхностное натяжение $\sigma_{ш}$. Для шлака системы $CaO - Al_2O_3$ такими добавками являются CaF_2 , $CaCl_2$, SiO_2 .

Для удаления имеющихся в стали включений важное значение имеет

процесс соединения их с эмульгированными каплями шлака, а также ассимиляция всплывающих частиц шлаком.

Изменение удельной свободной энергии системы в процессе слияния включений с каплями шлака выражается уравнением

$$\left(\frac{\sigma F}{\sigma S}\right)_{\text{пр}} = \sigma_{\text{ш-ж}} - \sigma_{\text{ж-ж}} - \sigma_{\text{ж-ст}} \quad (195)$$

где F - свободная энергия; S - энтропия.

Для самопроизвольного протекания процесса необходимо, чтобы

$$\frac{\sigma F}{\sigma S} < 0 \quad \text{или} \quad \sigma_{\text{ш-ж}} < \sigma_{\text{ж-ж}} + \sigma_{\text{ж-ст}} \quad (196)$$

Следовательно, ассимиляция включений эмульгированным шлаком тем вероятнее, чем больше значение $\sigma_{\text{ж-ж}}$ и $\sigma_{\text{ж-ст}}$.

С учетом термодинамики процесса необходимо иметь максимальное 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 $\sigma_{\text{ж-ж}}$ и химического состава шлака на поверхностное натяжение $\sigma_{\text{ш}}$.

Влияние химического состава известково-силикатного шлака на поверхностное натяжение $\sigma_{\text{ш}}$ при 1600°C описывается линейным уравнением:

$$\sigma_{\text{ш}} = 310 + 38x_1 - 38x_2 - 16x_1x_2 \quad (197)$$

где $x_1 = \text{CaO/SiO}_2$; $x_2 = \text{CaF}_2$.

Следовательно, $\sigma_{\text{ш}}$ зависит от основности шлака и количества фтористого кальция. Увеличение основности на 0,5 единиц увеличивает $\sigma_{\text{ш}}$ на 15-45 МДж/м^2 , добавка 3% CaF_2 снижает $\sigma_{\text{ш}}$ примерно на 40 МДж/м^2 .

В результате увеличения содержания MgO с 5,9 до 23,5% в известково-силикатных шлаках величина $\sigma_{\text{ш}}$ заметно возрастает. Присадка в такие шлаки хлористого кальция в количестве 3% снижает $\sigma_{\text{ш}}$, дальнейшее увеличение CaCl_2 не влияет на величину поверхностного натяжения. По тем же данным в шлаках типа доменных величина $\sigma_{\text{ш}}$ зависит от содержания MgO .

В работе [36] выполнен обзор исследований о влиянии химического состава шлака на межфазное натяжение $\sigma_{\text{ж-ж}}$ и сделаны выводы, что возможное колебание в содержании основных компонентов синтетического известково-глиноземистого шлака не оказывает практического влияния на $\sigma_{\text{ж-ж}}$ и гидродинамику эмульгирования шлака в металле. Не оказывает влияние на $\sigma_{\text{ж-ж}}$ и добавки в шлак Mn_2O и CaF_2 .

Известково-силикатные шлаки системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

Таблица 57. Межфазное натяжение железа на границе с окисной фазой, содержащей FeO , при температуре 1560°C

Состав шлака, %						Межфазное натяжение $\sigma_{\text{ж-ж}}$ МДж/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 МДж/м^2 . Повышение содержания MgO в известково-силикатных шлаках до 20% вызывает уменьшение межфазного натяжения на границе со сталью ПХ15 и 20Х2Н4А.

В этих сталях с ростом величины работы когезии шлака $W_{\text{ж}}$ наблюдается рост $W_{\text{ж}}$. 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 $\sigma_{\text{ш}}$ на 20-25%. Величины $W_{\text{ж}}$ и $W_{\text{ж}}$ уменьшаются в результате ослабления сил связи между шлаковыми частицами, что обеспечивает улучшение эмульгирования шлака в металл 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 ПХ15, 30ХГСА, 40ХНМА. В зависимости от температуры и химического состава шлака и металла $\sigma_{\text{ж-ж}}$ колеблется от 550 до 1300 МДж/м^2 . Для известково-силикатных шлаков, а также сталей ПХ15 и 20Х2Н4А при 1600°C величина $\sigma_{\text{ж-ж}}$ составляет соответственно 1135 и 875 МДж/м^2 .

Значительное влияние на $\sigma_{\text{ж-ж}}$ и $\sigma_{\text{ж-ж}}$ оказывает кислород, растворенный в металле и находящийся в шлаке в виде окислов FeO и MnO . С увеличением содержания кислорода в металле повышается содержание FeO в шлаке, при этом насыщается закисью железа его поверхностный слой, который соприкасается с поверхностным слоем металла.

В работе [36] приведены данные о влиянии содержания закиси железа в известково-силикатном шлаке на межфазное натяжение металл-шлак при температуре 1560°C . Повышение концентрации закиси желе-

за резко снижает межфазное натяжение $\sigma_{\text{м-ш}}$, при этом первые порции FeO влияют сильнее последующих (табл. 57).

Присутствие CaS и серы в шлаке и в металле снижает межфазное натяжение на границе металл - шлак [72].

Межфазное натяжение $\sigma_{\text{м-ш}}$ между шлаком и сталью ПХТ5 снижается с 1250 до 500 МДж/м² при увеличении CaS в шлаке. При этом $\eta_{\text{ш}}$ становится больше $\eta_{\text{м}}$, что приводит к загрязнению стали шлаковыми включениями. Сера из металла и шлака вытесняется в поверхностные слои на границу раздела металл - 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 вводит 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 $\sigma_{\text{ш}}$ рассчитывали по формуле

$$\sigma_{\text{ш}} = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} (P_{\text{ш}} / P_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (198)$$

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).

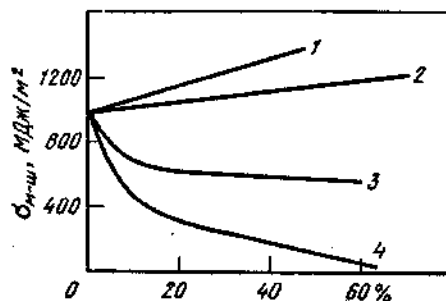


Рис. 52. Влияние компонентов шлака на межфазное натяжение на границе металл - шлак: 1 - Al₂O₃; 2 - CaO; 3 - FeO; 4 - FeO

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 металл - шлак определяли методом лежащей капли оксидного расплава на поверхности жидкого металла. По сравнению с другими (рентгено съемка, обращенного капилляра или массы капля одной жидкости, отрывающаяся в другой [73]) принятый нами метод является наиболее простым в воспроизводстве и надежным по результатам. Величину $\sigma_{\text{м-ш}}$ определяют с учетом данных о поверхностном натяжении соприкасающихся фаз и с краевом углом их контакта из уравнения, которое отвечает равновесию всех сил, действующих тангенциально на межфазных поверхностях:

$$\sigma_{\text{м-ш}} = (\sigma_{\text{м}} - \sigma_{\text{ш}} \cos \alpha) \sqrt{1 + \left(\frac{\sigma_{\text{ш}} \sin \alpha}{\sigma_{\text{м}} \cos \alpha} \right)^2}, \quad (199)$$

Таблица 58. Поверхностные характеристики системы металл - шлак при температуре 1550 °С

Номер шлака	α	$\sigma_{\text{ш}}$, МДж/м ²	$\sigma_{\text{м-ш}}$, МДж/м ²	$\eta_{\text{ш}}$	$\eta_{\text{м}}$
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
11	35	320	1065	640	565
12	35	400	1010	800	700
13	51	490	1070	980	730
14	-	-	1125	580	475
15	-	-	1135	580	465

Примечания. 1. $\sigma_{\text{ш}}$ Для всех случаев составляет 1310 МДж/м². 2. Измерения проводили на стали 17Г2СФ.

где σ_m и σ_n — поверхностное натяжение металла и шлака; α — краевой угол смачивания; σ_m и α определяли экспериментально; σ_n находили по литературным источникам.

В табл. 58 представлены поверхностные характеристики шлаков I-8, близких по составу к известково-глиноземистым с содержанием $SiO_2 + MgO$ до 20 %, и электропечи — шлаков, полученных в 3-т дуговой сталеплавильной печи на жидкой шпатуре с содержанием марганца до 8 % и кремния до 1 %. Приведены характеристики шлаков типа доменных (I4-15).

Как видно из табл. 58, выявить четкую зависимость влияния добавок MgO или MgO или SiO_2 на межфазные свойства не представляется возможным. Однако на шлаках 0-4 заметно, что добавление к системе $CaO - Al_2O_3$ окиси магния снижает σ_m с 400 до 330-340 $МДж/м^2$. На шлаках 5-8 небольшое понижение σ_m наблюдается за счет увеличения доли SiO_2 , имеющего меньшую энергию связи катиона с кислородом.

Полученные экспериментальные данные о влиянии MgO и SiO_2 на поверхностное натяжение шлаков подтверждаются литературными данными [74, 75].

Глава III. ВАКУУМИРОВАНИЕ И ОБРАБОТКА НЕЙТРАЛЬНЫМИ ГАЗАМИ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА ВНЕ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО АГРЕГАТА

Широкое развитие в сталеплавильном производстве получили внепечные способы рафинирования металла — вакуумирование, обработка нейтральными газами и ряд их разновидностей, в том числе подача порошкообразных компонентов в газовой струе.

Известно несколько вариантов внепечного вакуумирования металла:

1. Вакуумирование объемов жидкого металла. По этому варианту вакуумируют металл в ковше, а также в специальных камерах. Это так называемые порционный (ДН-процесс) и циркуляционный (V_n -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.

Продукка 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 продукки жидкого металла используют газы: аргон, азот, окись

углерода. Наиболее широкое применение получил аргон, азот используют в сталях, где он не ухудшает качества металла. Разработаны и осуществляются на практике комбинированные процессы внепечного рафинирования жидкого металла — вакуумирование объема и одновременное перемешивание металла продувкой инертными газами или электромагнитным перемешиванием. Широкое распространение получает процесс рафинирования металла порошкообразными компонентами в токе газа-носителя. Для этих целей в основном используют нейтральные газы.

Основное назначение внепечной 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.

Продукку 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 внепечного рафинирования 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 МНЛЗ.

I. Внепечное вакуумирование жидкого металла

Суть рафинирования 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 внепечного рафинирования получил достаточно широкое распространение. Вакуумной обработке подвергают стали, к эксплуатационным свойствам которых предъявляют повышенные требования. Недостатком этого способа внепечного рафинирования стали является наличие значительных теплотерь. В зависимости от способа вакуумирования температура жидкого металла может снижаться на 40 — 100 °С. С учетом потерь тепла стали при разливке на МНЛЗ жидкий металл в сталеплавильном агрегате необходимо перегревать на 70-130 °С. Это отрицательно влияет на показатели сталеплавильного передела в целом. В настоящее время ведутся поиски таких способов внепечного рафинирования металла, предназначенного для разливки на МНЛЗ, 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 Енакиевском 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 нас-

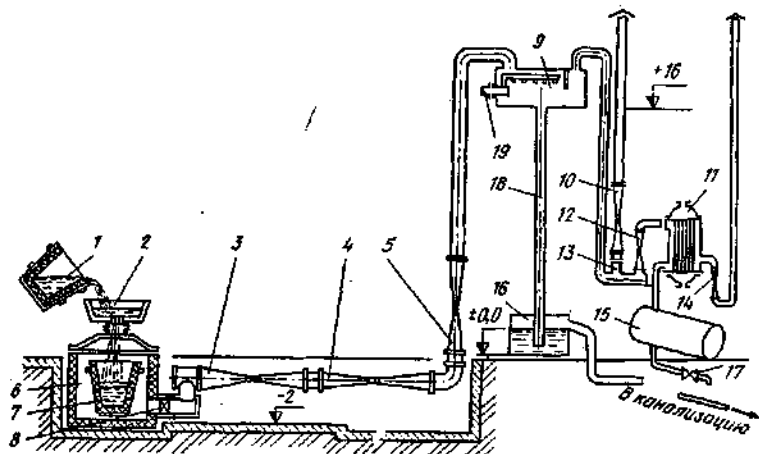


Рис.53. Схема установки для вакуумирования с одной ниткой парожеткорного насоса:

1 - ковш с металлом; 2 - промежуточный ковш; 3, 4, 5 - парная, 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 труб

тоящее время получили порционный и циркулярный способ 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 РЕН-30 и РЕН-60. Позже начали сооружать установки с высокопроизводительными парожеткорными насосами. На рис.53 приведена схема парожеткорной установки. Установка состоит из парожеткорного насоса НЗВ-450ХХ0,5 и вакуумной камеры объемом 150 м³. Парожеткорный насос состоит из четырех самостоятельных технологических ниток производительностью 112,5 кг/ч воздуха каждая при остаточном давлении 66,7 Па. Вакуумная камера соединена с парожеткорным насосом двумя вакуум-проводами. Диаметр вакуум-провода рассчитывали из условий скорости течения 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 парожеткорного 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 пара 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 разбрызгивания воды).

Вакуумирование раскисленного и нераскисленного жидкого металла

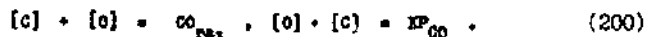
Процессы вакуумирования жидкого металла требуют определенных затрат, поэтому необходимо вакуумировать стали только таких марок, которые приобретают существенное улучшение качества после вакуумирования.

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 МНПЗ. 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 вспенивание шлака, затем продолжалось достаточно спокойное кипение, которое длилось 5-6 мин, затем кипение прекращалось. При вакуумировании струи металла на крышке 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 отсоединяли от насосной станции.

В процессе исследования вакуумированию в ковше и переливом было подвергнуто 158 плавов, 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 плавов, 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 раскисления металла углеродом, так как раскислительная способность углерода в вакууме возрастает:



Константа равновесия K определяется из выражения

$$K = \frac{P_{CO}}{[C] \cdot [O] \cdot f_C \cdot f_O} \quad (201)$$

Учитывая значения f_C и f_O , константа равновесия составит

$$1g K = 1g P_{CO} - 1g[C] - 1g[O] + 0,19[г C] \quad (202)$$

или

$$1g K = (2975/T) + 1,06 \quad (203)$$

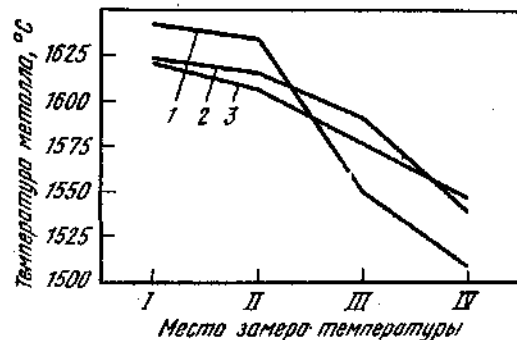


Рис.54. Температура жидкой стали вакуумированной и обычной перед подачей металла в кристаллизатор:

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, раскислительная способность углерода растет. Проведенные исследования по вакуумированию низкоуглеродистой кремнистой (электротехнической) стали в ковше, а также в струе показали, что реакция раскисления металла углеродом практически не протекает. Выполненные расчеты [76] подтверждают, что реакция раскисления 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

$$[O] = \sqrt{(3,6 \cdot 10^{-5} / Si) \cdot (3,46 \cdot 10)^{-3}} \quad (204)$$

Реакция $[C] + [O]$ может идти только в случае, если концентрация растворенного кислорода превышает равновесную с углеродом:

$$K = \frac{P_{CO}}{[C] \cdot [O] \cdot f_C} ; \quad [O]_{факт} = \frac{1}{K} \cdot \frac{P_{CO}}{[C]} \quad (205)$$

где P_{CO} - давление CO в зародыше.

Легко установить, что фактическая концентрация O_2 ниже равновесной, поэтому реакция $[C] + [O] = CO_{газ}$ в этих условиях невозможна.

Таким образом, теоретические и экспериментальные данные подтверждают нецелесообразность промышленного вакуумирования в ковше и в струе 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 XI7, X23N18 и др. При вакуумировании переливом (струей) наблюдается удаление из металла водорода и кислорода в пределах до 30 %. В некоторых работах [76] приняты к выводу, 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 (выщербины, выколы и поперечные трещины в головке). Главная причина образования таких дефектов - наличие окислений оксидных включений и газов. Флокены - один из дефектов рельсовой стали. Основным условием получе-

ния нефиокеночувствительной стали является снижение содержания в ней водорода.

Механизм удаления газов, как известно, объясняется тем, что растворенный в жидкой стали газ диффундирует в готовые пузырь оксидов углерода, а также к поверхности раздела атмосфера вакуумной камеры — металл. 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]:

$$1g[H] = - (1750/T) - 1,88 + 1g P_{H_2} \quad (206)$$

$$1g[N] = - (376/T) - 1,15 + 0,5 1g P_{N_2} \quad (207)$$

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 $T = 1873$ K) и определяется по уравнению [77]

$$[O]_L = (3,3 \cdot 10^{-6} P_{CO})/[C], \quad (208)$$

где $[O]_L$ — равновесная с газовой фазой концентрация кислорода на поверхности расплава, %; P_{CO} — давление над расплавом.

При вакуумировании жидкого металла изменение концентрации кислорода в нем определяется уравнением

$$- \frac{d[O]}{dt} = K_0 \frac{F}{V} ([O] - [O]_L), \quad (209)$$

где K_0 — коэффициент массопередачи кислорода в металле, м/с; F/V — отношение поверхности к объему, m^{-1} .

Как видно из уравнения (208), с увеличением вакуума (снижение P_{CO}) снижается равновесная концентрация кислорода в расплаве $[O]_L$.

При соблюдении вышеприведенных режимов вакуумирования рельсовой стали в ковше содержание водорода в жидком металле снижается с 4,81 — 5,25 до 2,36 — 3,0 $cm^3/100$ г, содержание кислорода уменьшается в среднем на 59 %, неметаллических включений — на 48–57 %, длина строчек оксидов по шкале УралНИИЧМ составляет не более I 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 выпечной обработки и вакуумированной в ковше:

Элемент	Водород	Кислород
Содержание после обработки:		
без выпечной	5,5 $cm^3/100$ г	0,0074 %
после вакуумирования в ковше .	2,66 $cm^3/100$ г	0,0037 %

Следовательно, вакуумирование в ковше рельсовой стали снижает содержание водорода до уровня, исключая образование флокенов, эффективно рафинирует металл от кислорода и неметаллических включений.

В настоящее время выполнен ряд исследований по вакуумной обработке нераскисленного металла (кипичной 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. Выпечной 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 с участием автора проведена 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]. Пробны 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 и 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 оксидов 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 металл. При нали-

Таблица 59. Изменение содержания углерода, кислорода и азота в наэксикленном металле при вакуумировании его в ковше

Рос. хШ	[с], %	Снижение содержания [с], % после вакуумирования	[с], %	Снижение содержания [о], % после вакуумирования	[н], %	Снижение содержания [н], % после вакуумирования
	0,53	0,12/0,07	41,6	0,046/0,006	87,2	0,030/0,017
0,53	0,07/0,03	57,2	0,035/0,015	57,2	0,017/0,015	11,8
0,80	0,15/0,09	40,0	0,034/0,005	85,9	0,015/0,013	13,3
1,33	0,15/0,10	33,3	0,011/0,005	54,5	0,023/0,013	43,5
1,20	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
1,07	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

Примечания. В числителе - значение, полученные перед вакуумированием, в знаменателе - после вакуумирования.

Таблица 60. Состав и температура металла до и после вакуумирования кремнистой низкоуглеродистой стали

Номер плавки	Химический состав металла, %							Температура металла, °С
	С	Мн	Р	Si*	S	[о]	Δ _{сж}	
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
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

Через 10 мин после вакуумирования

*Условная кремния составила в среднем 84 %.

чки нераскисленного шлага в ковше в процессе вакуумирования полного расколнения металла за счет углерода достичь невозможно и необходимо присаживать небольшое количество сильного раскислителя (алюминия).

По данным работи [78] вакуумированный металл отличается от невакуумированного повышенными пластическими свойствами и ударной вязкостью при положительных температурах и температурах ниже 0°C ; порог хладломкости у невакуумированного металла наблюдается при 0°C , а у вакуумированного при -20 ; -40°C . 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 выплаивали в 100-т дуговых печах. В окислительный период при продувке жидкой ванги кислородом достигали содержания в металле углерода $0,03 - 0,035\%$, содержание кислорода составляло около $0,091\%$. Температура металла перед выпуском составляла $1650 - 1660^{\circ}\text{C}$. После продувки кислородом металл выпускали в бессточный ковш. В другой ковш со стопором загружали 65% -ный ферросилиций, нагретый до $700-800^{\circ}\text{C}$, на 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 $3,47$; $0,75$; $0,49$ 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 продолжают и в настоящее время. В современных цехах с высокопроизводительными сталеплавильными агрегатами и МНДЗ представляются перспективными способы вакуумирования жидкого металла в процессе разливки его на МНДЗ. В ряде предложенных способов предусматривается вакуумирование жидкого металла в промежуточных ковшах МНДЗ 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 слоя жидкого металла в вакуум-камере, расположенной между сталеразливочным и промежуточным ковшами [79]. Технологи-

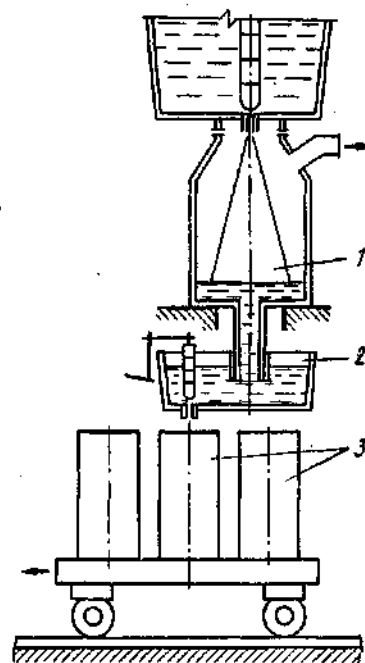


Рис.56. Схема опытной установки поточного вакуумирования:
1 - проточная вакуум-камера; 2 - промежуточный ковш; 3 - изложница

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 МНБЗ. 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 устанавливается на горловину вакуум-камеры. Из промежуточного ковша сталь выпускают в изложницы, расположенные на тележке. Перемещением тележки последовательно наполняют 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 выполняются в следующем порядке. Ковш с жидким металлом подают к установке. После стыковки днища с проточной вакуумной камерой (предварительно разогретой) начинают пропуск металла в промежуточный ковш. После затопления торца металлопровода в полости камеры плавно понижают 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.6I. 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, получили значительное обогащение 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 полупокройных 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 6I. Изменение содержания элементов в спокойной стали при поточном вакуумировании (установка предприятия Т)

Номер плавки	[O], %	[N], %	[C], %	Степень рафинирования, % к исходному	
	$\Delta[O]$	$\Delta[N]$			
1	$\frac{0,037}{0,022}$	-	$\frac{0,40}{0,40}$	41	-
2	$\frac{0,039}{0,011}$	$\frac{0,010}{0,009}$	$\frac{0,47}{0,47}$	75	10
3	$\frac{0,031}{0,007}$	$\frac{0,010}{0,009}$	$\frac{0,45}{0,45}$	77	10
4	$\frac{0,008}{0,005}$	$\frac{0,015}{0,010}$	$\frac{0,45}{0,44}$	28	33
5	$\frac{0,012}{0,005}$	$\frac{0,011}{0,008}$	$\frac{0,42}{0,43}$	58	27
6	$\frac{0,010}{0,008}$	$\frac{0,008}{0,007}$	$\frac{0,33}{0,33}$	20	13

Примечание. 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 полупокройной стали были проведены серии из 10 плавки на стенде завода А и 12 плавки - 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 расчетного 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 периферном слое, закрывающем торец металлопровода вакуум-камеры. На первой стадии экс-

204

Таблица 62. Изменение состава стали при вакуумировании в потоке

Тип стали	Давление, кПа	Момент отбора проб, мин	Содержание элементов, %				= [% C] [% O]
			C	Mn	O	N	
Полуспокойная, без алюминия	2,0-2,6	В*	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
		В**	0,13	0,53	0,028	0,020	0,0036
			0,12	0,53	0,012	-	0,0014
Кипящая	1,3-1,5		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

Примечание. В - пробы (исходные из сталеразливочного ковша перед вакуумированием, остальные - из промежуточного ковша по ходу вакуумирования.

* Содержит 0,16 % Si,
 ** Содержит 0,09 % Si.

периментов данному 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 $[\% C][\% O]$ 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-

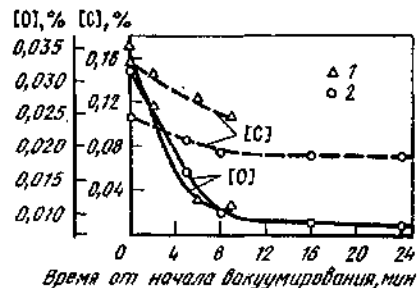


Рис.56. Вакуумное раскисление металлов в потоке:
 1 - обработка полуспокойной стали (остаточное давление 2,0-2,6 кПа); 2 - обработка кипящей стали (остаточное давление 3-4 кПа)

нию из металла кислородом. Это можно объяснить участием в процессах кислорода воздуха, натекающего 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, возникающей 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 сильных раскислителей. Относительно просто эта задача решается при использовании алюминия; его можно вводить непрерывно или периодически в промежуточный ковш или в кристаллизатор (изложницу), используя проволоку или гранулы.

Для всех видов внепечного 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 °C. Если учесть, что обычная разливка на МНЛЗ сопровождается перепадом температуры (30-40 °C), то дополнительные потери не превышают 35-40 °C. Известно, что более жидкоподвижный вакуумированный металл можно разливать при пониженной температуре и, следовательно, перегревать металл в плавильном агрегате необходимо только на 15-25 °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 констру-

кции устройства и малые затраты на реализацию процесса способствуют быстрому внедрению его в промышленное производство. В работе [80] приведены данные, свидетельствующие о том, что продувка стали аргоном способствует снижению 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 [81], 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 [82] обобщен опыт заводов по промышленному внедрению технологии рафинирования 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 ЭОХГСА - на 45 %; стали 4Х9С2 - на 42 % (среднее по семи плавкам) [82]. В последние годы опубликованы работы [83,84], 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 пузырьках 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 больше продолжительность пребывания их в металле, тем более полно происходит удаление газа из металла, так как удельная поверхность газ - металл, через которую удаленные газы диффундируют в пузыри, резко возрастает. Неметаллические включения удаляются из металла при продувке нейтральным газом вследствие флотирования на них воздействия пузырьков этого газа и интенсивной циркуляции металла в ковше.

Стационарный процесс продувки жидкого металла в ковше нейтральными газами, согласно теории равномерностей, описывается уравнениями [84]:

$$L = f (K_0; W_0; F_r), \quad (210)$$

$$R_0 = W_0' / v, \quad (211)$$

$$W_0 = \frac{2W_0^2 c}{\rho d} = \frac{2W_0^2}{\rho d^2} = \frac{2Q^2}{\rho d^2} \quad (212)$$

$$F_r = \frac{W^2}{\rho d} = \left(\frac{2}{3}\right)^2 \frac{1}{\rho d} = \frac{Q^2}{\rho^2 d} \quad (213)$$

Здесь L - степень рафинирования металла; W - скорость подъема пузырьков в жидкости, м/с; d' - диаметр пузырьков, м; ν - кинематическая вязкость стали, м²/с; ρ - плотность, кг/м³; a - диаметр капилляра, м; σ - поверхностное натяжение, Дл/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 [81] установлена следующая зависимость:

$$k = r \left(\frac{h}{d'} \cdot \frac{Q}{v} t \right), \quad (216)$$

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 вычислять по уравнению

$$\Delta H = z([H]_0 - [H]_1) \sqrt{\frac{2P}{\pi d}} \cdot \frac{V' H}{d' H} r^2, \quad (217)$$

где $[H]_0$ - начальная концентрация водорода в металле при $t = 0$, моль/м³; $[H]_1$ - концентрация водорода в металле на поверхности пузырька, равновесная с концентрацией водорода в пузырьке, моль/м³; z - 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 определять по формуле, предложенной Н.М.Чуйко и А.Г.Рабисовичем:

$$[H]_x = \frac{[H]_0}{0,0865 \frac{c}{P} [H]_0 + 1}, \quad (218)$$

где $[H]_0$ - количество водорода, которое необходимо удалить; G_r - расход инертного газа.

Количество вдуваемого газа G_r 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]

$$G_r = \frac{q}{\epsilon} \left[\frac{1}{[H]_0} - \frac{1}{[H]_1} \right], \quad (219)$$

где ϵ - к.п.д. продувки инертным газом.

По данным работы [62] к.п.д. расхода газа для дегазации перекисленного 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 люфобных твердых включений на поверхности пузырей может происходить при условии

$$\sigma_{r,b} \Delta \omega_{r,b} < (\sigma_{m,b} \Delta \omega_{m,b} + \sigma_{r,m} \Delta \omega_{r,m}). \quad (220)$$

Здесь $\sigma_{r,b}$, $\sigma_{m,b}$, $\sigma_{r,m}$ - коэффициент поверхностного натяжения на границе газ - включение, металл - включение, газ - металл; $\Delta \omega_{r,b}$, $\Delta \omega_{m,b}$, $\Delta \omega_{r,m}$ - изменение величин соответствующих поверхностей раздела:

$$\Delta \omega = \sigma_{r,m} (1 + \cos \theta_{r,m}), \quad (221)$$

где $\Delta \omega$ - изменение потенциала процесса адгезии твердых частиц к поверхности пузыря.

Чем больше угол смачивания θ и соответственно меньше будут смачиваться металлом включения, тем лучше прилипание включений к пузырям 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 оксидов железа в шлаке. По данным работы [64] связь между количеством удаленных из металла при продувке аргоном в ковше неметаллических включений (ИВ) и содержанием закиси железа (FeO) в шлаке можно определить по уравнению

$$[\text{ИВ}] = 100 - 71,2 (\text{FeO}). \quad (222)$$

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 емкости 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 трубки заменяют через 2-3 продувки (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 м³/ч, продолжительность - от 6 до 25 мин, расход аргона 0,04 - 0,05 м³/т, средняя удельная интенсивность продувки 0,004 - 0,007 м³/(т·мин). В процессе продувки аргоном через фурмы, погружаемые сверху в металл, находящийся в сталеразливочном ковше, его температура усредняется. В результате усреднения температуры в сталеразливочном ковше снижается разность температур металла в процессе разливки. Продувка аргоном позволяет снизить величину перепада температуры между началом и серединой разливки в два раза (3,5 - 16 и 11 - 35 °С).

В результате продувки металла в ковше аргоном количество шлаков, разливаемых в оптимальном интервале температур (1520-1540 °С), увеличивается с 43 до 73 % для стали СтЗсп и с 53 до 76 % - для стали Г7Г1С. 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 закиси железа в шлаке. Содержание азота при продувке аргоном практически не снижается, содержание водорода уменьшается с 4,5 - 8,5 до 3,5 - 6,0 см³/100 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 поперечных 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 пунциязтом; б) с толщиной слоя шлака выше 80 мм (отсечку шлака не производили).

224

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 содержание включений в готовой стали меньше, чем до продувки аргоном.

Влияние длительности продувки на содержание неметаллических включений (НВ) в готовых заготовках определено на стали И7Г2АФ:

Средняя длительность продувки, мин	Количество шлаков	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 снижению содержания включений в металле.

Таким образом, массовое производство конвертерной стали с продувкой в ковше аргоном перед разливкой на МНДЗ 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 выпечной 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 МНДЗ. 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 вылавляли в конвертере емкостью 10 т с верхним дутьем. В процессе выпуска металла в ковш шлак отсекали и в ковш присаживали смесь извести и плавикового шпата (3:1). Расход смеси составлял 0,4-0,6 % от массы металла. Анализ шлаков 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, исключая образование флокенов, и позволяют получать металл с низким содержанием кислорода, а следовательно, и неметаллических включений.

Непрерывнолитные заготовки сечением 260x320 мм прокатывали на рельсах 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 ггаринских образцов подтвердило данные статочных 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.

Рафинирование 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 введения порошкообразных реагентов в дуговые печи для дефосфорации, науглероживания, раскисления, легирования, десульфурации подробно изложены в работах [56, 57]. По данным этих работ для ускорения всех процессов, протекающих при газопорошковой обработке жидкого металла в печи, рекомендуется использовать один унифицированный тип пневмонагнетателя, позволяющий регулировать концентрацию порошка в струе газа в пределах 0-40 кг/м³. На дуговых печах емкостью более 40 т рекомендуется использовать две фурмы 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 введения их в металл в токе газообразного кислорода, активно или нейтрального газов.

Обработку жидкого металла в ковшах газопорошковыми реагентами применяют в основном для десульфурации, стабилизации химического состава, снижения содержания газов и включений.

Вдувание порошков в жидкий металл обеспечивает более полное рафинирование металла по сравнению с продувкой только нейтральными газами. При современном уровне теоретических и технологических разработок этого процесса все трудности преодолены, что подтверждается практикой работы ряда заводов.

Наиболее распространенный способ введения порошкообразных материалов приведен в работе [58]. Различные конструкции установок, основанных на этом способе, состоят из следующих основных элементов: бункера-дозатора той или иной конструкции, водоохлаждаемой или неводоохлаждаемой фурмы для ввода газопорошковой смеси в металл, системы КИПА, 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 надежным 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 [59] показано, что улучшение пластических свойств и значительное уменьшение анизотропии свойств прокатанного листа оказались выше, чем можно было ожидать в результате снижения содержания серы. Объясняется это тем, что оксидные включения при обработке стали кальцийсодержащими материалами преобразуются в недеформируемые глобулярные алкминаты 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 карбидом кальция в потоке аргона. При работе такого устройства особая трудность заключалась в подаче порошкообразного реагента к выходному отверстию фурмы без толчков с минимальным количеством газаносителя и незначительным колебанием давления. В случае неравномерной подачи порошкообразного реагента свободно висящая фурма раскачивается, вследствие чего ее огнеупорный кожух разрушается. Глубина погружения фурмы 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.57. На рис.58 приведена схема лабораторной установки. Основным элементом, определяющим надежность работы системы, является

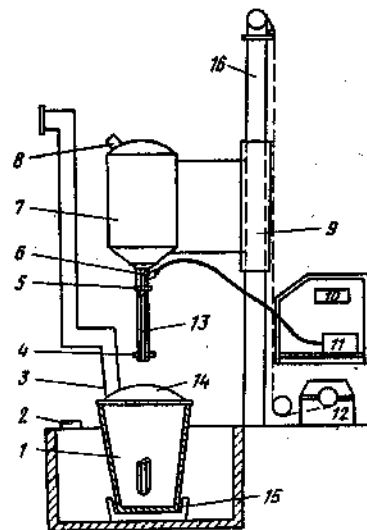


Рис.57. Схема установки по обработке стали карбидом кальция в потоке аргона:

1 - ковш; 2 - трап; 3 - вытяжная труба; 4 - наконечник фурмы; 5 - уплотнительное устройство; 6 - штуцер; 7 - бункер; 8 - воронка с засыпным устройством; 9 - подвижная тележка; 10 - расходомер; 11 - рама; 12 - электродвигатель; 13 - фурма; 14 - крышка; 15 - наплавщик; 16 - колонна

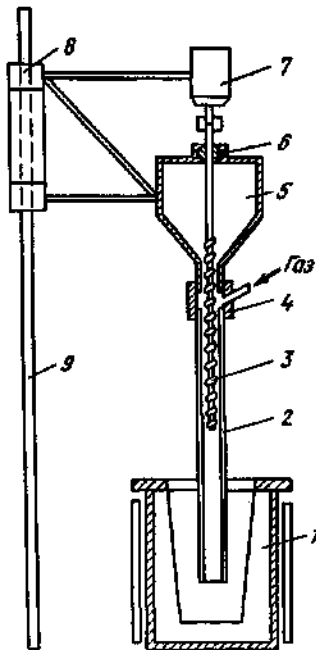


Рис. 58. Схема лабораторной установки:

1 - индукционная печь; 2 - кварцевая трубка; 3 - шнек; 4 - уплотнительное соединение; 5 - бункер; 6 - сальниковая набивка; 7 - электродвигатель; 8 - подвижная рама; 9 - опорное устройство

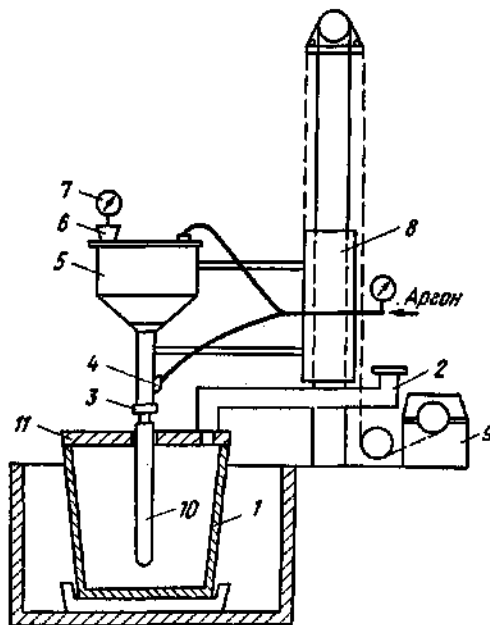


Рис. 59. Схема полупромышленной установки по обработке стали в ковше порошкообразными реагентами:

1 - ковш; 2 - вытяжная труба; 3 - уплотнительное соединение; 4 - штуцер; 5 - бункер; 6 - засыпное устройство; 7 - манометр; 8 - подвижная тележка; 9 - электродвигатель; 10 - бурма; 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 трубки 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 противодействия, предотвращающего попадание металла внутрь полой трубки. В данном случае достигается минимальный расход 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 ($[\text{C}] < 0,08 \%$) 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

$$[s] + [Ca] = (CaS).$$

(223)

при высоких содержаниях растворенного кислорода в металле (порядка 10^{-3} %) может образоваться в основном только CaO : $[O] + [Ca] = (CaO)$.

Для такого процесса термодинамические условия образования (CaS) могут быть реализованы лишь в локальных объемах у границы раздела металл - газовый пузырь при наличии в нем паров кальция. Соединение CaS вместе с пузырем выносятся из металла в шлаковую зону. Чтобы соединение CaS ассимилировалось и удерживалось шлаком, что опосредствует процессу десульфурации, необходимо иметь определенные условия. В шлаке должна присутствовать свободная окись кальция и должно быть низкое содержание закиси железа. Кроме того, необходимо иметь низкую концентрацию кислорода в металле.

Для успешной десульфурации металла в процессе продувки его кальцийсодержащими реагентами под основным шлаком необходимо предельно возможное полное раскисление металла и шлака. В практических условиях при продувке металла, вылавленного в мартеновских печах и конвертерах, необходимо обеспечить полную отсечку 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

1. Зубарев А.Г., Гладышев Н.Г. - Получения, 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, N2, p. 73-74.
3. Мурасов Ф.М., Гирский В.Е., Есвицина В.А. и др. - Проблемы стального слитка: Науч. тр. / МЦМ СССР. М.: Металлургия, 1974, № 5, с.673-676.
4. Явойский В.И., Близинов С.А., Горохов А.С. и др. - Проблемы стального слитка: Науч.тр./ МЦМ СССР. М.: Металлургия, 1974, № 5, с.184-190.
5. Близинов С.А., Вишарев А.Ф., Горохов Л.С. и др. - Проблемы стального слитка. Науч.тр./ МЦМ СССР. М.: Металлургия, 1976, № 6, с.31-37.
6. Явлов 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. Шварев Я.К., Вихлевши В.А., Полянов В.А. и др. - Разливка стали в слитки и их качество: Науч.тр./ МЦМ СССР. М.: Металлургия, 1978, № 7, с.78-82.
9. Явойский В.И., Вишарев А.Ф., Горохов Л.С. и др. - Проблемы стального слитка: Науч.тр./ МЦМ СССР. М.: Металлургия, 1978, № 7, с.73-77.
10. Ямада 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 В.П., Гладышев Н.Г. и др. - Проблемы стального слитка: Науч.тр./ МЦМ 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./ МЦМ СССР. М.: Металлургия, 1974, № 5, с.619-622.
16. Сладкоштан В.Т., Потанин Р.В., Суладзе О.Н. и др. Непрерывная разливка стали на радиальных установках. М.: Металлургия, 1974. 286 с.
17. Ковяхин А.П., Шабальников Г.П., Трячун Н.В. и др. - Проблемы стального слитка: Науч. тр./ МЦМ СССР. М.: Металлургия, 1974, № 5, с.642-647.

18. Анименко 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. Морозенский Л.И., Митяев Д.А. - Проблемы стального слитка: Науч.тр./ МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1969, № 4, с.590-594.
20. Явойский В.И., Горохов Л.С., Близнюков С.А. и др. - Проблемы стального слитка: Науч.тр./ МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1976, № 6, с.384-388.
21. Баранова В.Н., Наконечный Н.Ф., Таранов В.Ф. и др. - Проблемы стального слитка: Науч. тр./ МЧМ СССР. М.: металлургия, 1976, № 6, с.320-325.
22. Вуннебергер Г.К., Янобих Х. - Черные металлы, 1981, № 14, с.30-39.
23. Даль В. - Черные металлы, 1981, № 14, с.20-30.
24. Подвиднов 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., Янобше 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. Раскисление стали. М.: Металлургия, 1972. 208 с.
27. Зубарев А.Г. Интенсификация электроплавки. М.: Металлургия, 1972. 209 с.
28. Чуйно Н.М., Мошквич Е.И., Парвязко 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.В. - Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И.Менделеева, 1971, т.ХУІ, 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. Прохоренко К.К. Рафинирование стали. Киев: Техника, 1975. 192 с.
34. Книжко М.П., Афанасьев С.Г. Кислородно-конвертерный процесс. М.: Металлургия, 1974, с.46-47.
35. Григорян Е.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1979. 255 с.

36. Явойский В.И., Левин С.А., Баптизмаский 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. Черная металлургия, 1969, № 7, с.38-44.
38. Попель С.И. - Изв. вузов. Черная металлургия, 1968, № II, с.53-61.
39. Борняцкий 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. Steilmetz E. - Archiv Eisenhüttenwesen, 1972, Bd.43, N 2, s.151-158.
42. Попова Н.В. Десульфурация стали. М.: Металлургия, 1965. 96 с.
43. Гольдштейн Я.Е., Чуватина С.Н., Шматко М.Н. и др. - Производство электростали: Науч. тр./ МЧМ СССР М.: Металлургия, 1975, № 4, с.152-161.
44. Салауткин В.А., Дялин С.Н., Капустин А.Д. и др. - Черная металлургия, Бюл. НТИ, 1967, вып.24, с.33-36.
45. Экспресс-информация. Черная металлургия, 1969, № 33, с.1-7.
46. Пахомов А.И. - Новая техника и технология в сталеплавильном производстве: Науч.тр./ ЛПИ. 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 Э.Е., Бфроймович Ю.Е. Дрожилов А.А. и др. - Информация ин-та "Чарметинформация", 1967, сар.6, инф. № 16, 8 с.
49. Ицнович Г.М. - Сталь, 1973, № 7, с.590-616.
50. Книппель Г.Н. Раскисление и вакуумная обработка стали. М.: Металлургия, 1973. 267 с.
51. Шенченко В.П., 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./ ЧПИ. Челябинск: ЧПИ, 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. Ойнс Г.Н., Соколов Т.А., Зуев И.М. и др. - Сталь, 1965, № 8, с.711-715.
55. Ожиганов Е.С., Леванто М.А. - Сталь, 1970, № I, с.34-35.

204

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. Воинов С.Г., Шалимов А.Г., Косой Л.Ф. и др. Рафинирование стали синтетическими шлаками. М.: Металлургия, 1970. 464 с.
59. Комельков В.К., Шрер Г.Б., Цибульников А.И. и др. - Черная металлургия. НТИ, 1975, № 3, с.34-36.
60. Чуйко Н.М., Перемязов А.Г., Иванов В.Т. и др. - Изв. АН СССР. Металлы, 1975, № 3, с.19-23.
61. Соколов Г.А., Кунгуров В.М., Сергеев А.Г. и др. - Сталь, 1975, № 7, с.594-597.
62. Колганов Г.С. - Сталь, 1973, № 4, с.113-115.
63. Ромец В.А., Крамоновский С.В. - Технико-экономический анализ кислородно-конвертерного производства. М.: Металлургия, 1973. 510 с.
64. Куликов В.О., Колганов Г.С., Смоляренко Д.А. и др. - Сталь, 1975, № 6, с.499-503.
65. Манохин А.И., Уманец В.И., Кохлов В.И. и др. Напряженная разливка стали: Науч. тр./ МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1973, вып.1, с.62-66.
66. Евсеев П.П., Слинкова Л.И., Филипов А.Ф. и др. - Изв. вузов. Черная металлургия, 1966, № 1, с.74-79.
67. Клейн А.Л. - В кн.: Экспериментальная техника и методы высокотемпературных измерений. М.: Наука, 1966, с.51-57.
68. Жило Н.Л., Большакова Л.И. - Изв. вузов. Черная металлургия, 1967, № 6, с.28-33.
69. Янубцинер Н.М., Манчинский В.Г., Панюшин Л.А. - Сталь, 1968, № 3, с.202-204.
70. Ершов Г.С. - Изв. вузов. Черная металлургия, 1967, № 8, с.11-14.
71. Янушев А.М., Еднерал Ф.П. - Производство стали и стального литья: Науч.тр./ МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1968, вып.6, с.63.
72. Мавишвили 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. Научное думна, 1968, с.176-180.
74. Бобкова О.С., Петухов В.С. - Теория металлургических процессов: Науч.тр./ МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1967, вып.50, с.30-32.
75. Чучмарев С.К., Есин О.А., Камышов В.М. и др. - Изв. вузов. Черная металлургия, 1967, № 1, с.16-19.
76. Соколов Г.А. Вспечное рафинирование стали. М.: Металлургия, 1977, 206 с.
77. Кнйппель Г. Раскисление, вакуумная обработка: Ч.1 Пер. с нем. М.: Металлургия, 1973. 311 с.
78. Лукутин А.И., Новин Л.М., Самарин А.М. и др. - Информация ин-та "Черметинформация", 1968, сер.6, инф. № 6, 14 с.
79. А.с. 295607 (СССР)/ Соколов Г.А., Зубарев А.Г., Долгов М.В. и др. Опубл. в БИ, 1971, № 8, с.23.
80. Шнаеров Я.А., Чуйко А.И., Огрызкин 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., Бармотин И.П., Власов И.И. и др. Рафинирование стали инертными газами. М.: Металлургия, 1975. 232 с.
83. Чуйко Н.М., Перемязов А.Г., Даничев Р.В. и др. Вспечные способы улучшения качества стали. Киев. Техника, 1978. 128 с.
84. Барнацкий И.И., Мачкин В.И., Живченко В.С. и др. Вспечное рафинирование чугуна и стали. Киев. Техника, 1979, 168 с.
85. Кудрин В.А. Металлургия стали. М.: Металлургия, 1981. 488 с.
86. Сидоренко М.Ф. Теория и практика продувки металла порожками. М.: Металлургия, 1973, 304 с.
87. Сидоренко М.Ф. Теория и практика продувки металла порожками. 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. Mison kindzoku gakkai Kaiho - Bull. Soc. Inst. metals, 1978, v.17, N 1, p.56,60.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Раздел первый. Физико-химические и теплофизические процессы в металле при разливе его на МНЦ	6
Глава I. Особенности технологических процессов непрерывной разливки и влияние их на качество металла	6
1. Вторичное окисление металла, неметаллические и шлаковые включения в нем при разливе на МНЦ	7
2. Непрерывное движение литой 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
1. 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 разлива на МНЦ	48
Глава I. Окисление жидкого металла газообразным кислородом в большихгрузных дуговых печах	49
1. Особенности сталеплавильных процессов в большихгрузных дуговых печах	50
2. Технологические особенности периода расплавления 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 большихгрузных дуговых печах	79
1. Состояние сталеплавильной ванны перед раскиснением металла	79
2. Выбор способа раскиснения и состава раскислителей	83
Глава III. Процесс десульфурации и легирования металла в большихгрузных дуговых печах	90
1. Кинетика и механизм десульфурации 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 большихгрузных дуговых печах на его качество	111
1. 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
1. Влияние материала огнеупорного стакана на зарастание каналов	I 136
2. Состав продуктов осаждения и механизм зарастания каналов	139
3. Особенности производства стали, обеспечивающие разливку ее на МНЦ с минимальным зарастанием каналов дозирующих устройств	144
Раздел четвертый. Повышение качества непрерывнолитого металла за счет выпечных способов рафинирования	152
Глава I. Выпечная шлаковая обработка	152
1. Краткие сведения о строении жидких шлаков	152
2. Рафинирование в ковше раскисленного (электропечного) металла шлаками системы $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - MgO - CaF_2$	156
3. Рафинирование в ковше нераскисленного (конвертерного) металла шлаками системы $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - MgO$ с одновременным раскислением и легированием жидкими легатурками	170
4. Технологические особенности и организация производства качественной стали в конвертерном цехе с МНЦ	179
Глава II. Физико-химические характеристики экспериментальных шлаков	184
1. Температура плавления шлаков	185
2. Вязкость жидких шлаков	188
3. Поверхностное и межфазное натяжение шлаков	193

204

Глава III. Вакуумирование и обработка нейтральными газами жидкого металла вне сталеплавильного агрегата	198
1. 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

204

А. Г. ЗУБАРЕВ

**ТЕОРИЯ
И ТЕХНОЛОГИЯ
ПРОИЗВОДСТВА
СТАЛИ
ДЛЯ
МНЛЗ**

**ТЕОРИЯ
И ТЕХНОЛОГИЯ
ПРОИЗВОДСТВА
СТАЛИ
ДЛЯ МНЛЗ**



«МЕТАЛЛУРГИЯ»