

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА СТАЛИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО • НАУКА •

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Научный совет по физико-химическим основам
металлургических процессов

Институт металлургии им. А. А. Байкова

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА СТАЛИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА». МОСКВА 1979

В сборнике представлены обобщающие работы по основным способам повышения качества стали, результаты теоретических и экспериментальных исследований процессов взаимодействия фаз в условиях обработки стали вакуумом, инертными газами, синтетическими шлаками и при кристаллизации стали. Значительное количество статей посвящено теории раскисления и влиянию неметаллической фазы на свойства стали. Представлены результаты исследований по взаимодействию газовых потоков с жидким металлом в условиях современных сталеплавильных агрегатов. Рассмотрены вопросы теории и способы повышения качества стали методами специальной электрометаллургии.

Сборник будет полезен научным сотрудникам и инженерам, работающим в области теории и технологии производства стали и специальных сплавов, а также студентам старших курсов физико-химических и металлургических специальностей.

Ответственный редактор
академик Н. В. АГЕЕВ

Предисловие	3
В. И. Баптизманский. Гидродинамика ванн и массообмен при кислородно-конвертерных процессах	5
Н. П. Лякишев. Металлургическая технология и задачи науки	13
Д. Я. Поволоцкий. Неметаллические включения в стали	25
В. В. Аверин. Применение р.з.м. в металлургии стали	33
Л. Н. Кац, Е. К. Ким, В. А. Григорян. Кинетические закономерности обезуглероживания высокохромистых расплавов в вакууме	40
Д. А. Романович, А. Г. Свяжин, В. И. Явойский. Испарение железа и его сплавов с поверхностно-активными компонентами в вакууме	45
Ю. В. Кряковский, Г. М. Чурсин, С. И. Жульев, В. И. Чухлов, А. Г. Свяжин, В. Н. Лебедев. Исследование процесса дегазации металла при отливке крупных слитков в вакууме	49
Л. А. Смирнов, А. Л. Клейн, В. А. Махницкий, Е. А. Кричевцов, В. Г. Удовенко, С. А. Донской. Рафинирование фосфористых чугунов в кислородных конвертерах емкостью 300 т	55
О. В. Травин, П. И. Югов, В. М. Журавлев, С. И. Паршин, В. П. Мокрова. Термодинамика и кинетика удаления серы из шлаков в газовую фазу	60
Г. С. Герасимова, Ал. Г. Шалимов, Ю. М. Бочков, Ю. П. Галицкий, Ю. И. Сафонов, А. И. Оранжевская. Десульфурация легированных сталей при вакуумной индукционной плавке в тиглях из окиси кальция	65
А. А. Белоусов, Б. М. Лепинских. Применение высокотемпературных гальванических элементов для изучения раскислительной способности сплавов, содержащих щелочноземельные металлы	70
М. Я. Меджибожский. К вопросу об активности закиси железа в шлаковой фазе, насыщенной продуктами раскисления	74
Е. В. Кузьминых, С. И. Попель, К. К. Жданович. Особенности зарождения различных продуктов раскисления в стали	76
В. П. Федотов, Н. И. Виноградов, Е. Б. Жагина. О растворимости кислорода в твердом железе	81
В. А. Уразова, А. Е. Волков, Ю. П. Коннов, В. Т. Борисов, А. И. Духин. Диссоциация и образование окисных включений при нагревах и охлаждении металла	85

В. П. Федотов. Вакуумтермическое рафинирование железа и сплавов железа с кремнием от кислорода и азота в твердом состоянии	90	Л. И. Крупман, А. А. Курдюков, А. Е. Сочнев, Е. Л. Зац, Б. В. Гавронский, Ю. Г. Ярославцев. Внепечное рафинирование жидкой стали шлаками из самоплавких смесей	171
С. А. Близнюков, А. Ф. Вишкарев, А. Р. Камалов, В. И. Явойский. Изменение растворимости кислорода при кристаллизации расплавов железа — кремний	96	С. Е. Волков, С. М. Пупылина. Роль поверхностного натяжения в процессе рафинирования стали от окисных неметаллических включений	176
В. П. Федотов, Е. Б. Жагина. О поверхностном и объемном содержании кислорода в железе	100	И. П. Дубовенко, Д. А. Дюдкин, А. Н. Семенцов, Ю. Н. Дубовенко, О. В. Мартынов. Физические основы кристаллизации непрерывноотливаемого слитка и пути дальнейшего развития непрерывной разливки стали	181
А. М. Якушев, В. А. Кудрин, Б. Л. Косой. Первичные включения при раскислении железа марганцем, кремнием, алюминием и сплавами Mn — Al и Si — Al	104	В. С. Дуб, Н. А. Хлямков, А. С. Лобода, О. Б. Боровский. Влияние примесей на свойства стали в жидком состоянии в процессе кристаллизации	184
В. А. Менделев, Ю. И. Уточкин, В. А. Григорян. Исследование процесса выделения неметаллических включений при введении в расплав сильных нитридообразующих элементов	109	В. Ф. Чистяков, С. М. Полонская, В. П. Пискова, В. В. Аверин. Влияние микролегирования на свойства литой низкоуглеродистой стали	188
А. Т. Кольцов, В. В. Яковлев. Об одном способе описания многофазных дутьевых потоков кислородного конвертера	114	Ю. В. Чернов, В. Н. Мопняга, А. И. Щербаков, В. И. Парамкин, А. Э. Микельсон. Влияние характера вынужденного движения расплава в жидкой ванне при вакуумном дуговом переплаве на структурные особенности слитка	193
В. И. Баптизманский, В. Б. Охотский, А. Г. Величко. Гидродинамика зоны взаимодействия газовой струи с жидкостью	118	А. М. Скребцов, Н. П. Васильковская. Изучение характера движения расплава в жидкой сердцевине слитка стали во время его затвердевания.	197
Д. Я. Свет, В. И. Саяпина, О. И. Бельский, В. В. Левчук, Т. Н. Ежова, А. Ф. Парфинович. Оптимальная пирометрия излучения чугуна и стали	123	П. П. Арсентьев, С. А. Мартынов, Ю. А. Аникин, Г. М. Чурсин. Изменение физических свойств жидкого металла в процессе формирования крупного слитка	201
Ф. А. Дейф, Ю. В. Кряковский, В. И. Явойский. Изучение образования неметаллических включений с помощью локального измерения активности кислорода	127	В. С. Дуб, А. С. Лобода, Н. А. Хлямков, В. В. Красинский, В. А. Литвак, А. В. Горский, Л. К. Пыхтарь, О. Б. Боровский, Г. А. Пименов. Особенности строения крупных кузнечных слитков, отлитых из стали с различным содержанием примесей	206
А. А. Казаков, Ю. В. Матвеев, И. П. Гриневич, А. А. Кандыла, Л. С. Алексеевко, Н. М. Виноградов, А. П. Протасов. Усовершенствованный способ непрерывного измерения активности кислорода в жидкой стали в промышленных условиях	131	Н. В. Летников, В. В. Бирюков, А. А. Захаров, В. Ф. Тужигов, Г. Н. Окорочков, В. Р. Коринец. Исследование способов плазменно-дугового переплава металлов при пониженном давлении	211
К. К. Жданович, Е. А. Упшинский, В. И. Явойский, А. И. Шмырев, Б. М. Зельбет, В. Л. Сафонов. Комплексная технология получения подшипниковой стали	136	А. М. Панфилов, Б. Н. Пойгин, С. И. Попель, А. В. Деев. Регулирование движения капель стали в плаке с помощью электрического тока	213
К. К. Жданович, Е. В. Кузьминых, Н. М. Пермикина. Об участии углерода в процессе раскисления при получении высокоуглеродистых хромистых сталей методом смешения	140	П. А. Черкасов, О. В. Андреева, В. И. Кашин. Раскисление расплавов железа углеродом в условиях плазменно-дугового нагрева	217
П. Я. Агеев, Е. В. Войновский, Г. К. Петров, А. А. Казаков, В. П. Карасев, А. И. Безуглов, Б. Г. Чернов. Исследование поведения кислорода в высоколегированных сталях и сплавах при плавке в вакууме	144	Э. В. Верховцев, И. И. Аншелес, Ю. М. Крут, Н. А. Пономарев, В. Ф. Ситников, А. А. Ежов, С. С. Бакума, С. И. Дьяков, В. М. Зырянов, Ю. В. Лапинер. Изучение кинетики процессов при циркуляционном вакуумировании раскисленной и частично раскисленной стали	221
А. Г. Шалимов, Н. В. Летников, А. Б. Гарчев, Г. П. Окорочков, В. Н. Каринский, Н. П. Поздеев, А. П. Сурин. Металлургические возможности вакуумной плазменно-индукционной печи	147	Г. В. Кунцов, В. И. Явойский, Н. А. Егоров, С. З. Афонин, П. С. Климашин. Механизм взаимодействия струи металла с окружающей средой в процессе разливки различных марок сталей	225
Г. А. Дорофеев. Новые возможности повышения качества сталей из металлизированного сырья	152	М. Н. Кушнир, Б. А. Баум, В. Т. Терещенко, Ю. Т. Дадешкелиани, А. Г. Зубарев, Е. В. Тинькова. Влияние шихтовых материалов на свойства промышленных сталей в жидком и твердом состояниях	228
Ю. Б. Войтковский, Ю. С. Карабасов, С. М. Крейнин, В. М. Чижилова. Реакционная способность топлива в процессах металлизации железорудных монопихт	157	А. Х. Уразгильдеев. Формирование химической неоднородности в процессе кристаллизации расплавов систем Fe—C—X—O	235
Ю. Б. Войтковский, Ю. С. Карабасов, С. М. Крейнин, В. М. Чижилова. Особенности восстановления гематита и магнетита твердым топливом	162		
Г. В. Спинько, В. Н. Фролов, Л. Я. Глускин. О механизме удаления газов и неметаллических включений при обработке жидкой стали галоидными солями	168		

М. Н. Панкратьева, П. А. Черкасов. Определение водорода в металлах методом нагрева в несущем газе	240
Г. Ф. Торхов, В. К. Грановский, Ю. В. Латаш. Влияние параметров плазменно-дуговой плавки на кинетику абсорбции азота сплавами на основе железа	245
Н. Т. Путилов, А. А. Романов, В. В. Рябов, Н. А. Ватолин. Исследование закономерностей кристаллизации стали методом рентгено-спектрального микроанализа	250
В. А. Воронов, Ю. М. Никитин, В. В. Добрадин, Н. В. Пятница. К вопросу выбора оптимальных концентраций раскислителей при выплавке сплавов на основе железа.	254
В. А. Осповия, Ю. П. Судаков, А. В. Зайцев, Г. И. Овчаренко, Л. А. Шапоренко, В. М. Лецинских. Влияние микродобавок на физико-химические свойства и структуру нержавеющей сталей	259
В. А. Денисов, С. Л. Сивков, Н. Н. Власов, Д. К. Бутаков. Кинетика перехода серы из шлака в металл при разливке стали	266

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемый вниманию читателя сборник трудов VIII конференции по физико-химическим основам производства стали объединяет доклады, посвященные исследованиям металлургических способов повышения качества стали.

Инициаторами и организаторами созыва первых конференций по физико-химическим основам производства стали были академики И. П. Бардин и А. М. Самарин. Они определили выбор направления подобных конференций, тематика которых удачно объединяла теоретические и прикладные работы. Сборники предыдущих конференций стали настольными книгами многих поколений отечественных металлургов, источниками оригинальных и важных научных данных, часто служили отправной точкой в развитии дальнейших исследований.

За время, протекшее после VII конференции, которая проводилась в 1967 г., советская наука в области сталеплавильных процессов сделала значительный шаг вперед. Наряду с усовершенствованием известных методов выплавки стали были разработаны и внедрены в промышленность новые способы, например, плазменно-дуговой переплав, применение металлизированного сырья и др. В десятом пятилетии объем выплавки стали достигнет уровня 160—170 млн. т в год. Большое значение имеет сегодня борьба не только за увеличение эффективности производства, повышение производительности сталеплавильных агрегатов, но и за всемерное повышение качества металла. Работы, представленные в данном сборнике, отражают в основном современные направления исследований, связанные с металлургическими способами повышения качества стали и сплавов на стадиях подготовки сырья, плавки в печах, разливки и кристаллизации слитков.

Большая группа работ посвящена исследованию процессов формирования и удаления неметаллических включений при выплавке стали. Рассмотрены способы раскисления металла, взаимодействие металла с огнеупорными материалами, приводящее к загрязнению металла частицами огнеупорных материалов, процессы окисления металла вследствие контакта с атмосферой. Приведен новый материал по способам контроля включений, их классификации, много внимания уделено процессам превращений включений по

ходу плавки, разливки и кристаллизации стали. Тесно увязан с образованием включений вопрос о поведении кислорода в твердом и жидком металле, и в связи с этим рассмотрены такие методы регулирования содержания кислорода в металле, как использование редкоземельных и щелочноземельных элементов для раскисления и применение электрохимических датчиков для контроля окисленности металла. Серьезное внимание уделено процессам вторичного окисления стали при ее разливке из печи и при заполнении изложниц.

Одним из действенных способов получения металла повышенной чистоты и высокого качества, с высоким уровнем механических свойств является применение вакуума при плавке и разливке стали. В сборнике нашли отражение как способы печной, так и внепечной вакуумной металлургии. Проанализированы процессы вакуумного обезуглероживания, дегазации, испарения летучих примесей, применение новых огнеупорных материалов.

В сборнике помещены работы по исследованию плазменно-дуговых способов выплавки стали, касающиеся как технологии процесса, так и возможностей плазменно-дугового переплава. Большое внимание уделено исследованиям процессов кристаллизации стали в изложницах и на машинах непрерывной разливки. Рассмотрены вопросы зарождения кристаллов, процессы массопереноса в ванне кристаллизующейся жидкости, образования химической неоднородности и изменения физических свойств жидкого металла в процессе формирования слитков.

Представляют интерес работы по исследованию гидродинамики ванны, по гидродинамическому воздействию струи окислителя на расплав, по исследованию структуры реакционной зоны и протекающих в ней процессов.

В сборник помещены работы, которые содержат новый, оригинальный материал. Можно надеяться, что данный сборник сыграет положительную роль в развитии научных исследований, направленных на получение металла высокого качества.

ГИДРОДИНАМИКА ВАНН И МАССООБМЕН ПРИ КИСЛОРОДНО-КОНВЕРТЕРНЫХ ПРОЦЕССАХ

В. И. Баптизманский

В последние годы у нас в стране (ИМЕТ им. А. А. Байкова АН СССР, МИСиС, ДМетИ, СМИ, ЖМИ и др.) и за рубежом создан и использован ряд новых методик изучения в натуральных условиях структуры продуваемой ванны, структуры и размеров реакционной зоны, протекающих в ней процессов. Это методики продувки в двухкамерном тигле, продувки в тиглях с прозрачными стенками, с рассецием и визуализацией реакционной зоны, просвечивания ванны с помощью бетатрона, продувки в проточном тигле с отбором содержимого реакционной зоны, различные методы зондирования реакционной зоны и другие. Интересные результаты получены при изучении закономерностей окисления металлических капель (частиц) разных размеров кислородом (методы «взвешенной» капли, треков и др.), которые лежат в основе химических процессов в реакционной зоне и при струйном рафинировании. Познанию процессов взаимодействия кислорода с ванной способствует также использование металлургами в последнее время новейших данных аэродинамики струй, особенно сверхзвуковых (ЖМИ, МИСиС, ДМетИ и др.).

На основе отмеченных выше работ в значительной степени уточнены или установлены особенности взаимодействия струи с ванной в различных условиях, характер процессов, протекающих при продувке, структура продуваемой ванны, структура и размеры реакционной зоны, особенности газовыделения в ванне, могут быть определены размеры реакционных зон промышленных агрегатов. Следует отметить, что отечественная металлургическая наука в этом направлении занимает передовые позиции.

Лабораторные исследования продувки сверху показали возможность трех режимов взаимодействия газовой струи с металлом: открытого кратера (лунки) без разбрызгивания [1], кратера с разбрызгиванием [2] и заглубленной в ванну струи [3]. Эти режимы, особенно первый и третий, резко отличаются по характеру взаимодействия фаз и гидродинамике ванн. Например, при первом режиме струя вызывает движение в ванне только за счет трения (если нет кипения).

Переход от одного режима к другому для жидкостей с малой вязкостью в основном определяется достижением критического

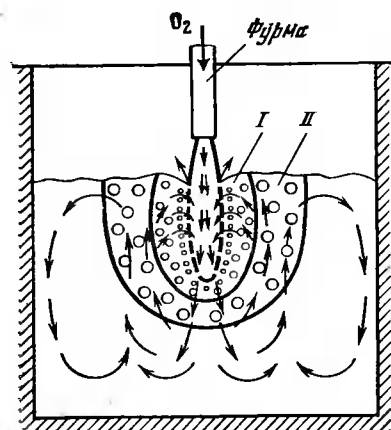


Рис. 1. Схема структуры ванны и циркуляции при обычных условиях продувки сверху

значения критерия Вебера¹ на уровне встречи струи с жидкостью (или в лунке):

$$We_{кр} = \frac{\sigma_{ж}}{\rho_{ж} g L_{кр}^2} = \frac{\sigma_{ж} \rho_{ж}}{g^2 \chi_{кр}} \quad (1)$$

где $\sigma_{ж}$ — поверхностное натяжение жидкости; $\rho_{ж}$ — плотность жидкости; g — ускорение силы тяжести; $L_{кр}$ — глубина лунки при переходе к новому режиму; $h\chi_{кр}$ — динамический напор по оси струи на уровне жидкости при переходе к новому режиму.

Практически для данной жидкости, особенно в случае перехода от первого ко второму режиму (начало разбрызгивания), критерические условия определяются дости-

жением определенного значения динамического напора по оси струи на уровне ванны. Для железоуглеродистых расплавов $h\chi_{кр,1-2}$ составляет $\sim 0,025$ кгс/см², а критическое значение критерия We_{1-2} равно 0,01. Величина же динамического напора в струе на данном уровне определяется в основном положением фурмы относительно ванны и зависит от давления дутья и конструкции сопла. Эти факторы и влияют в практике на достигаемые режимы взаимодействия. Более подробно данный вопрос рассмотрен в работах В. Б. Охотского.

Анализ условий промышленной практики продувки кислородом ванн печей и конвертеров с привлечением данных новейших аэродинамических исследований показал, что обычно промышленная продувка происходит в режиме заглубленной струи (в конвертере на протяжении основной части плавки) и только иногда во втором режиме. В этом анализе учитывалось, что сверхзвуковые струи имеют начальный участок, где массообмен с окружающей средой практически не развивается. Таким образом, для практики продувки наиболее типичен третий режим взаимодействия фаз — глубокого проникновения струй в ванну.

При глубоком проникновении струи в металлическую ванну, как показали исследования в тиглях с прозрачными стенками с использованием киносъемки, в углеродсодержащем металле образуется реакционная зона со сложной структурой, имеющая форму параболоида (рис. 1). Она состоит из центрального, более яркого, чем другие, участка первичной зоны, близкой к овалу формы, где

происходит сжигание подсосываемых объемов металла газообразным кислородом и наблюдаются направленные вниз потоки, и менее яркого периферийного участка, где фиксируется обычно выделение, движение газа вверх и протекают вторичные реакции окисления примесей металла кислородом вносимых сюда окислов железа (вторичная зона). Вовлекаемый в струю кислорода металл, согласно экспериментальным данным, дробится на капли различных размеров, которые, сгорая в кислороде, выполняют функцию основных переносчиков кислорода от дутья к ванне. Наиболее типичными здесь при продувке в режиме заглубленной струи, как показали теоретические расчеты и экспериментальные исследования, являются капли диаметром около 100 мкм.

Отметим, что при струйном рафинировании в крупных установках обычно получаются капли размером более 1 мм. Из теории массообмена известно, что уменьшение размера капель способствует подавлению в них конвективного массопереноса. Согласно расчетам в каплях с размером, типичным для реакционной зоны, конвективный массообмен почти мгновенно подавляется, диффузия происходит по закону жестких сфер (молекулярной диффузии) и горение таких капель в основном лимитируется внутренним массопереносом, особенно в пленке плака, образующейся на поверхности капель. Это способствует развитию тотального сжигания поверхности металлических капель с образованием в качестве первичного продукта окислов железа. Данный теоретический вывод подтверждается результатами экспериментальных исследований. При анализе содержимого, отобранного из реакционной зоны (преимущественно первичной, метод проточного тигля), в шлаке обнаруживается до 85—95% окислов железа, а при сжигании отдельных частиц металла (метод треков) в кислородном потоке в их шлаковой оболочке находится обычно 92—98% $\Sigma (FeO + Fe_2O_3)$. Исследования методом треков четко выявили явление взрыва в значительной части капель, особенно при повышенном содержании углерода в металле, с образованием более мелких частиц.

Все это убедительно свидетельствует о том, что при обычных условиях промышленной продувки в режиме заглубленной струи основным первичным продуктом взаимодействия металла с кислородом являются окислы железа и окисление примесей развивается преимущественно по двухступенчатой схеме. При очень высоком положении фурмы в практике могут иметь место другие закономерности.

В больших каплях, типичных для струйного рафинирования, внутренний конвективный массоперенос развивается интенсивнее и все же большую роль в окислении капель играет внешний массоперенос.

Первичная реакционная зона, как уже отмечалось, представляет собой высокотемпературный участок сжигания металла кислородом. Согласно теоретическим расчетам и расчетам по эксперимен-

¹ Впервые это было показано в работах Б. А. Маркова.

тальным данным на каждую единицу массы кислорода в этой зоне вовлекается в струи 3—6 единиц массы металла. Поэтому первичная реакционная зона действует в ванне как струйный насос, что сказывается на ее циркуляции. Установлено, что при входе в металл струя кислорода как бы разбухает, диаметр образующейся при этом первичной зоны многократно (в десятки раз) превышает диаметр сопла и размер обычно образующейся зоны перемешивания газа с жидкостью. Это может быть связано с интенсивным нагревом струи, взрывом металлических капель в ней и, возможно, с переходом части кислорода струи в пузыри.

Обнаруженное в самое последнее время изменение температуры по радиусу первичной зоны и наличие в ее центре особо яркого участка также косвенно говорит о вероятной сложной структуре рассматриваемой зоны, состоящей, по-видимому, из центральной струйно-капельной части и периферийного пузырькового участка (см. рис. 1). Здесь очевидно, начинаются уже вторичные реакции и наблюдается интенсивное движение металла, особенно в верхних участках.

Размеры первичной реакционной зоны при продувке кислородом сверху, ее глубина и диаметр зависят в основном от первичных параметров, определяющих значения импульса струи, критерия Архимеда, положения фурмы над ванной, содержания углерода в металле и скорости его окисления v_c . С ростом скорости окисления углерода глубина первичной зоны L_1 уменьшается в связи с интенсификацией массопереноса в ванне и улучшением усвоения кислорода, а диаметр зоны D_1 соответственно увеличивается. В литературе приведены формулы для расчета L_1 и D_1 в агрегатах разной емкости.

Внешняя вторичная реакционная зона, как уже отмечалось, отличается более низкой температурой и преимущественным протеканием вторичных реакций окисления примесей. Практически на протяжении всей продувки здесь окисляется углерод, а в начале плавки энергично окисляются кремний и марганец. Это зона кипения и движения металла вверх. Фосфор и сера, как показали исследования, переходят в шлак (если он имеет необходимый состав) преимущественно вне этой зоны в верхних участках шлакометаллической эмульсии. Таким образом, разные компоненты металла окисляются в разных участках продуваемой ванны. На размеры вторичной зоны, образующей контуры суммарной реакционной зоны (см. рис. 1), влияют те же факторы, что и на размеры первичной, причем качественно одинаково. Очень сильно размеры вторичной и суммарной зон зависят от скорости окисления углерода. При уменьшении содержания углерода в металле (особенно менее 0,3%) и снижении скорости его окисления размер (толщина) вторичной зоны уменьшается и постепенно она исчезает. При $[C] < 0,1\%$ реакционная зона включает только первичную и имеет наибольшую глубину L .

После обработки данных горячего моделирования по разным

методикам получены приведенные ниже уравнения для определения максимальных размеров суммарной реакционной зоны:

глубины

$$\frac{L_{\max}}{d} \simeq 2,1 \frac{Ar_0^{0,4}}{1 + \frac{H_{\Phi}}{d60}}, \quad (2)$$

$$L_{\max}(L_{\max} + H_{\Phi} - y_1)^2 = 83 \left(\frac{i}{\rho_m g} \right); \quad (3)$$

диаметра

$$D_{\max} = 3,3 \left(\frac{i}{\rho_m g} \right)^{0,49}, \quad (4)$$

$$\frac{D_{\max}}{L} = 4,5 \left(\frac{i}{\rho_m g L^3} \right)^{0,25}, \quad (5)$$

где d — диаметр сопла; H_{Φ} — высота фурмы над ванной; y_1 — длина начального участка (ядра) струи; ρ_m — плотность металла; i — импульс струи; Ar_0 — величина критерия Архимеда в выходном или критическом сечении сопла. Расчеты L по этим уравнениям дают величины, близкие к глубине ванны промышленных конвертеров.

Участок ванны, находящийся вне реакционной зоны на протяжении основной части продувки, особенно в конвертерах, отличается относительно слабым газовыделением. На основании изложенного выше на рис. 1 приведена схема общей картины циркуляции в ванне при продувке ее сверху кислородом через односопловую фурму с глубоким проникновением струи. Стрелками показано направление потоков. Характерным является уменьшение интенсивности движения от центра к периферии ванны, особенно вне реакционной зоны. Вместе с тем вопрос о размерах периферийной зоны неинтенсивного кипения еще недостаточно ясен. Согласно расчетам D по одним формулам в промышленных конвертерах эта зона имеет значительные размеры и в ванне вероятно образование застойных участков. По другим формулам получается, что в период активного окисления углерода эта зона должна отсутствовать. Данный вопрос требует еще дополнительного изучения. Средние скорости циркуляции металла в основной части конвертерной ванны при обычной интенсивности продувки, по-видимому, составляют менее 1 м/с.

Реакционная зона пульсирует и колебательно перемещается в пространстве. Это особенно относится к центральной части зоны. С помощью скоростной киносъемки продувки металла в прозрачных тиглях (частота до 4000 кадров/с) в последних работах установлено, что при любом способе подвода дутья к металлу (сверху, сбоку и снизу) газовыделение CO из реакционной зоны имеет пульсирующий характер, сопровождаясь периодическим, с частотой примерно 0,1 с, образованием, движением и выделением из ванны больших газовых объемов и всплесков жидкости. Таким

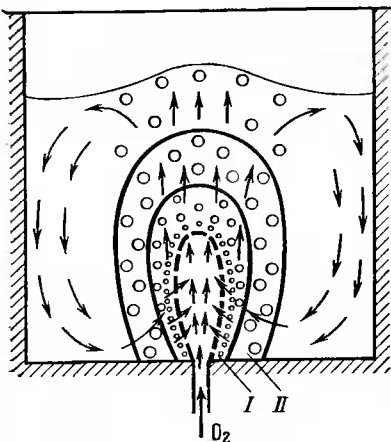


Рис. 2. Схема структуры ванны и циркуляции при донной продувке металла кислородом

образом, гидродинамика реакционной зоны, тепло- и массоперенос в ней имеют импульсный, периодический характер. Данную особенность нужно учитывать и математически описывать процессы на основе этой динамики или на основе среднестатистических данных о размерах реакционной зоны и скоростях движения в ней. Импульсный характер газовыделения из реакционной зоны следует учитывать, например, в разработках теории выноса, выбросов, подъема уровня ванны.

При донной продувке металла кислородом или с вводом кислорода в оболочке топлива получается реакционная зона с такой же формой и структурой, с наличием внешнего и внутреннего участ-

ков, как и при продувке сверху. Влияние основных параметров продувки (диаметра сопла, давления дутья), состава металла, скорости окисления углерода на размеры реакционной зоны в одном и в другом случаях качественно одинаково. Отличие заключается в том, что при продувке снизу длина реакционной зоны больше (на 20—25 %), а диаметр ее меньше, чем при продувке сверху. Наблюдается также иной характер движения фаз (вверх) в центральной части зоны (рис. 2). Это несомненно связано с изменением направления ввода кислорода в ванну и действием архимедовых сил.

По вопросу об относительном влиянии воздействия струи и кипения на перемешивание и массоперенос в ванне мнения исследователей иногда расходятся. В отдельных участках ванны, особенно в центральной части первичной реакционной зоны, рассматриваемое влияние струи может быть определяющим. Ее влияние на движение в ванне возрастает в периоды медленного окисления углерода, т. е. обычно в начале и в конце продувки. Однако на протяжении основной части плавки, когда углерод окисляется интенсивно, в основной части продуваемой ванны перемешивание и массоперенос определяются, очевидно, динамикой газовыделения, скоростью окисления углерода v_c . Это подтверждается рядом фактов и результатами расчетов.

В рассматриваемом случае зависимость коэффициента массопереноса β в ванне от v_c описывается уравнением

$$\beta \simeq k_1 N_{CO}^m = k_2 (T v_c)^m, \quad (6)$$

где N_{CO} — мощность перемешивания ванны пузырями CO; T — температура ванны, °K; m — показатель степени, равный 0,5—0,7.

Анализ уравнения (6) показывает, что коэффициент массопереноса в ванне растет медленнее, чем v_c ($m < 1$), т. е. зависимость имеет затухающий характер. Замедлению роста и общего массопотока может способствовать также переход от пузырькового к каналному режиму движения газовых объемов при увеличении скорости обезуглероживания и интенсивности продувки. Возможность такой ситуации подтверждена экспериментально.

Главной особенностью тепло- и массопереноса в продуваемых ваннах, особенно конвертерных, является неравномерность, изменение их скорости как во времени (по ходу плавки в связи с изменением скорости обезуглероживания), так и в пространстве, т. е. в объеме ванны. От центра ванны или реакционной зоны к периферии интенсивность циркуляции и массопереноса уменьшается, особенно в участках за пределами реакционной зоны (зон). При наличии таких участков в ванне условия массопереноса кислорода, движущегося от центра в области интенсивного перемешивания, и углерода, часть которого поступает в реакционную (вторичную) зону из периферийных слабо барботируемых участков, значительно отличаются. Это способствует повышению значений критической концентрации углерода $[C_{кр}]$, при достижении которой окисление углерода начинает лимитироваться массопереносом данного элемента и происходит вскипание периферийных участков ванны. Развитие данного явления при довольно значительных (0,5—1,5 %) содержаниях углерода убедительно показано в лабораторных установках. В промышленных конвертерах оно проявляется, по-видимому, в виде всплесков v_c и газовыделения в последней трети продувки.

В реакционных проточных ваннах агрегатов непрерывного сталеплавильного процесса конвертерного типа экспериментально установлено и значительное различие (на порядок и более) средних скоростей движения и эффективных коэффициентов диффузии в вертикальном и продольном направлениях. Это несомненно связано с кипением и говорит о решающем влиянии процесса обезуглероживания на перемешивание жидких фаз и перенос примесей к реакционным поверхностям. По-видимому, аналогичная или близкая картина имеет место и в обычных конвертерах, что следует учитывать в теоретических исследованиях. Данное явление способствует развитию химической неоднородности в объеме продуваемых ванн. По данным некоторых исследований эффективные коэффициенты турбулентной диффузии зависят от размеров ванн, уменьшаясь при уменьшении последних.

По вопросу о роли кинетических и диффузионных звеньев в динамике окисления примесей в продуваемых ваннах пока еще существуют различные точки зрения. Однако большинство теоретиков стоит на позициях решающего влияния массопереноса на эту динамику. В исследованиях процесса обезуглероживания это подтверждается отсутствием зависимости между содержанием углерода в металле в широком диапазоне его изменения и ско-

ростью окисления углерода в лабораторных установках и в ваннах агрегатов периодического и непрерывного действия. В последних установлено также определяющее влияние интенсивности обезуглероживания и мощности перемешивания ванны СО на завершенность массообмена между металлом и шлаком, определяемую количественно отклонением системы металл — шлак от равновесия по фосфору, сере, марганцу и другим элементам ($\Delta C_i = C_i - C_{\text{равн}}$). Количественно зависимость выражается уравнением

$$\Delta C_i = \frac{K}{N_{\text{СО}}^a}, \quad (7)$$

где a — показатель степени, очень близкий к единице.

Такое большое значение a не может быть объяснено изменением поверхности контакта фаз при увеличении $v_{\text{С}}$ и говорит о лимитировании процессов окисления данных элементов массообменом. Последнее подтверждается также экспериментально установленным влиянием в сталеплавильных агрегатах непрерывного действия на ΔC_i (показатель завершенности массообмена) вязкости и перегрева шлака, а также значениями кажущейся энергии активации процессов, близкими к величинам диффузии компонентов в шлаке. При удалении шлакообразующих примесей наиболее вероятное ведущее звено — массообмен в шлаке.

В последнее время уточнена также роль шлакометаллической эмульсии, образующейся при продувке, в процессах вспенивания ванн и удаления примесей. Установлено, что вспенивание зависит не только от скорости обезуглероживания металла, но и от физических свойств шлака, его окисленности. Удаление серы, фосфора, марганца и кремния во второй половине плавки зависит от кинетики процессов в эмульсии (находящейся в верхней части ванны), протекающих на поверхности корольков в шлаке, и, по-видимому, капель шлака в металле. И здесь определяющую роль играет массоперенос.

В последние годы выполнен ряд интересных исследований кинетики растворения лома в продуваемых ваннах (ЦНИИЧМ, ЖМИ, ДМетИ и др.), а также других твердых фаз: извести и огнеупоров в шлаке и частиц углерода в металле. Показано, что все эти процессы имеют общую особенность, свойственную сложным гетерогенным процессам, а именно переход по мере роста относительной скорости движения жидкой фазы из области лимитирования процесса звеном внешнего к лимитированию его звеном внутренне-капиллярного массопереноса (или другим звеном). Для каждого твердого материала значения критических скоростей, обуславливающих данный переход, сейчас установлены. Это позволяет существенно уточнить количественную теорию усвоения твердых фаз в ваннах промышленных агрегатов.

В связи с определяющим влиянием массообмена на явления в сталеплавильных ваннах в последние годы усилились поиски эф-

фективных путей его ускорения, что особенно необходимо обычно в начале и конце плавки в периоды неинтенсивного обезуглероживания. В этом направлении интересны работы по применению акустических и пульсационных воздействий на ванну (ЦНИИЧМ, МНСиС).

Все это вместе взятое очень приблизило нас к созданию обоснованной физико-химической модели кислородно-конвертерных процессов и продувки ванн, научной методики расчета основных параметров (размеров) агрегатов, фурм и дутьевого режима, что очень важно для количественных расчетов тепло- и массопереноса в ваннах, автоматизации процессов. В области теории кислородно-конвертерных процессов главной сейчас, по нашему мнению, является задача количественного уточнения роли некоторых явлений и факторов (например, прямого окисления примесей при различных режимах продувки, шлакометаллической эмульсии в удалении примесей и др.), а также уточнения закономерностей взаимодействия отдельных реакционных зон при многоструйной продувке. Работы в этом направлении позволят решить главную задачу создания достаточно точного математического описания отдельных явлений конвертирования и общей математической модели процессов, необходимой для успешного управления процессами, их автоматизации и совершенствования.

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЗАДАЧИ НАУКИ

Н. П. Лякишев

Черные металлы — основа народно-хозяйственного организма нашей страны. От объемов их производства, сортамента и качества во многом зависят темпы социалистического воспроизводства, ускорение технического прогресса во всех отраслях народного хозяйства.

Решениями XXV съезда КПСС определены основные направления развития черной металлургии в десятой пятилетке. Из них хорошо видны проблемы, которые должны решать научные и проектные институты отрасли.

Решая текущие задачи пятилетки для такой отрасли, как черная металлургия, отличающейся повышенной инерцией, чрезвычайно важно использовать научнообоснованные прогнозы для разработки генеральной линии развития отрасли на дальнюю перспективу. Среди прогнозов черной металлургии основное значение имеет прогноз объемов производства стали на длительную перспективу. Этому вопросу в последнее время ЦНИИЧМ уделяет

большое внимание. Для подготовки прогноза был использован ряд методов, в том числе экстраполяция с уточнением по методу пост-прогноза. На основании данных по фактическим объемам производства стали в СССР явно проявляется закономерность снижения, а в долгосрочной перспективе — и затухания темпов прироста производства стали.

Выявленная закономерность затухания темпов прироста производства стали, помимо общего насыщения народного хозяйства металлом, обуславливается также экономией металла в результате повышения качества и расширения сортамента металлопродукции, модернизации заготовительных производств в машиностроении и капитальном строительстве, совершенствовании проектирования машин, оборудования, зданий и сооружений, а также замены части черных металлов другими конструкционными материалами. Снижения расхода металла можно ожидать при использовании проката из низколегированной стали взамен углеродистой — на 17%, термоупрочненного проката — на 20%, гнутых профилей — на 15%, термоупрочненных рельсов — на 33%, широкополочных балок — на 7%, фасонных профилей высокой точности — на 45%, листового проката с покрытиями — на 43%. Повысится на 20% коэффициент использования металла в машиностроении за счет применения штамповки, прессования, экструдирования, сварных конструкций вместо литья. В 1990—2000 гг., по прогнозам ЕЭК ООН, 8—12% стали будет заменяться алюминием, титаном, пластмассами, прессованным картоном и другими материалами.

Таким образом, прирост производства стали с 2005—2010 гг., вероятно, практически прекратится. Этому будет способствовать и постоянно возрастающий металлический фонд страны.

Как известно, металлофонд исчисляется общим количеством металла в основных и оборотных фондах всех отраслей народного хозяйства, а также у населения. Мировой металлофонд за последние 20 лет увеличился более чем вдвое и составлял в 1975 г. 6,2 млрд. т. Металлофонд в СССР за этот же период увеличился более чем в 4 раза. С учетом менее благоприятных территориальных и климатических условий нашей страны при сопоставлении объем металлофонда на душу населения в СССР должен быть по крайней мере на 15% выше, чем в США. Одним из решающих факторов, определяющих быстрое выравнивание металлофонда на душу населения в СССР и США, является значительное превышение объема выплавки чугуна в СССР по сравнению с США.

Для прогнозирования изменения металлофонда в СССР и США была использована информация за предшествующие пять пятилетий и осуществлена экстраполяция с учетом динамики производства стали до 2000 г. Это позволило установить, что, примерно, к концу 80-х годов металлофонд СССР достигнет уровня металлофонда США и далее будет все более превосходить его. На основании этих расчетов ожидается, что к 2010 г. металлофонд СССР будет больше, чем в США, на 30%, а металлофонд на душу населения —

на 18—20%. Такие изменения металлофонда определяют ресурсы металлолома.

Исходя из реального активного лома для выплавки стали и с учетом того, что неиспользование лома и производство черных металлов за счет добычи руды при наличии лома с народнохозяйственной точки зрения недопустимо, можно определить необходимые ресурсы чугуна. Динамика этих ресурсов без учета и с учетом производства металлизированных окатышей показывает, что выплавку чугуна можно постепенно снижать начиная с 1985—1990 гг., а без производства металлизированных окатышей — с 1990—1995 гг. Это снижение целесообразно осуществлять прежде всего за счет вывода устаревших агрегатов. В соответствии с этим изменяется в сторону уменьшения и объемы добычи руды и производства кокса.

На основании данных о ресурсах лома и чугуна можно рассмотреть характер изменения структуры производства стали в динамике на дальнейшую перспективу. Эта структура отражает следующие тенденции в развитии отдельных процессов производства стали: выплавка мартеновской стали будет постепенно уменьшаться, а кислородно-конвертерной стали сначала повышаться до максимального значения (в 1990—1995 гг.), затем в течение 10 лет практически оставаться на одном уровне, после чего ее необходимо снижать. Выплавка электростали должна возрастать все более быстрыми темпами.

Указанные тенденции изменения структуры производства стали будут благоприятно влиять на повышение эффективности работы черной металлургии в связи со снижением доли чугуна в металлопихте на выплавку стали. С учетом рассмотренных тенденций несколько изменится энергобаланс черной металлургии и соотношение видов используемой энергии. В структуре топливного баланса металлургии кокс и его побочные продукты сейчас составляют более 60%, природный газ — около 24%. На производство чугуна с учетом обеспечивающих производств расходуется 61,2% всего расхода энергии в отрасли.

Вопрос о новых источниках энергии, в частности о применении тепловой энергии ядерных реакторов для черной металлургии, будет решаться в зависимости от соотношения экономических показателей традиционных и новых источников энергии. Пока применение традиционных источников энергии и особенно природного газа для черной металлургии СССР представляется более эффективным. Пятилетним планом и планами на перспективу предусматривается резкое увеличение производства в стране электроэнергии. Следовательно, развитие производства стали по пути выплавки ее в электропечах полностью соответствует направлению развития энергетики.

В свете рассмотренных выше тенденций целесообразно проанализировать развитие металлургической технологии по стадиям производства. В настоящее время в научном и технологическом

плане не прослеживаются принципиальных изменений или коренного усовершенствования доменного процесса. Вместе с тем многие проблемы интенсификации доменной плавки должны найти решение в части исследований и их практической реализации. Помимо увеличения среднего полезного объема доменных печей, необходимо осуществить ряд мероприятий, высокая экономическая целесообразность которых подтверждена отечественной и зарубежной практикой. В частности, это работы по дальнейшему совершенствованию технологии плавки путем использования различных восстановительных газов, комбинированного дутья и дополнительного топлива.

Одновременно с исследованием возможности обогащения дутья кислородом будут определены оптимальные соотношения между природным газом и кислородом при обогащении дутья до 30—35 % кислорода и выше, что обеспечит дальнейший рост производительности и экономии топлива на доменных печах за счет более рационального использования природного газа. Большое значение имеет окончание исследований по применению в доменных печах предварительно нагретых природного и коксового газов и особенно применения горячих восстановительных газов и кислорода без использования атмосферного дутья. Сооружение комплекса для получения и подачи восстановительного газа в доменные печи на НПО «Тулачермет» позволит отработать эту технологию и определить масштабы ее дальнейшего применения.

Целесообразно исследовать также комплексное использование горячих восстановительных газов и металлизированного сырья, что сулит значительный рост производительности и снижение удельного расхода кокса до 300—320 кг/т чугуна. Результаты опытных плавок показали целесообразность применения горячих восстановительных газов, полученных более надежными и экономичными способами, чем предложенные сейчас способы конвертирования природного газа.

Одним из таких способов является отмывка углекислоты колошникового газа, получаемого при работе печи без атмосферного дутья. По сравнению с доменной плавкой на комбинированном дутье с содержанием кислорода 30 % предложенный процесс обеспечивает сокращение расхода кокса на 100—150 кг/т чугуна и снижение расхода природного газа порядка 100 м³/т чугуна. При работе печи на хорошо подготовленном сырье может быть достигнут расход кокса ниже 300 кг/т чугуна.

Тандем — технология доменной плавки, предусматривающая выплавку чугуна одновременно в двух технологически связанных доменных печах, одна из которых работает на металлизированной, а другая — на окисленной шихте с вдуванием высококалорийных колошниковых газов первой печи во вторую. Расчеты показывают, что в среднем по двум печам при работе их по новой технологии по сравнению с обычной, когда вдувается сырой природный газ, дутье обогащается до 35 % кислорода, может быть достигнуто

снижение расхода кокса на 95 кг/т чугуна; увеличение производительности на 10%; снижение приведенных затрат на 1,4 руб/т чугуна; уменьшение расхода природного газа на 65 м³/т чугуна.

Вопросы, требующие глубокой научной проработки на уровне Академии наук: особенности механизма и кинетики горения топлива в доменной печи в условиях высокотемпературного нагрева дутья, больших содержаний кислорода, восстановительных газов, металлизации сырья и, в заключение, создание общей теории доменного процесса с учетом использования всего многообразия современных интенсифицирующих средств.

В области конвертерного производства стали исследовательские работы будут направлены на повышение качества массового производства, расширение сырьевой базы и сортамента выплавляемых сталей, на разработку новых вариантов конвертерного процесса, обеспечивающих повышение выхода годного, уменьшение расхода чугуна, снижение пылевых выделений и более эффективное использование кислорода. С целью повышения качества выплавляемой конвертерной стали намечены исследования по разработке способов повышения интенсивности и глубины протекания процессов рафинирования металла от вредных примесей в ходе конвертерного процесса путем применения рафинирующих шлаковых смесей и обработки шлакометаллической эмульсии окислительными и нейтральными газами, разработке способов раскисления с выделением продуктов в газообразную фазу и последующим легированием уже раскисленного металла; по стабилизации технологии конвертерного процесса, обеспечивающего получение металла стабильного состава и физического состояния, необходимых для условий непрерывной разливки, при производстве легированных сталей.

С целью изыскания возможностей повышения эффективности конвертерного производства будут проводиться исследования с промышленными разработками процессов с донной кислородной и кислородно-топливной продувкой, особенно применительно к переделу специальных чугунов (фосфористого, ванадиевого и др.). Намечается промышленная доработка и внедрение специальных дутьевых устройств, в том числе с обработкой конвертерной ванны акустической энергией, обеспечивающей интенсификацию процесса массообмена, шлакообразования, уменьшение пылевых выделений с отходящими газами. Количество переплавляемого в конвертерах скрапа должно быть определено из расчета рациональных норм по тепловому балансу, не отягощая процесс твердой шихтой. На жидком чугуне без скрапа или с небольшим его содержанием, а возможно и на специально подготовленном (расплавленном) скрапе, более оптимистично просматривается и непрерывный сталеплавильный процесс. Это обстоятельство может ускорить внедрение в практику непрерывных агрегатов, основанных на принципе конвертера.

Для дальнейшего развития кислородно-конвертерного производства и расширения сортамента сталей, производимых этим

методом, необходимо проведение глубоких работ в следующих направлениях.

1. Исследование процессов шлакообразования и хода технологического процесса при переделе маломарганцовистого чугуна.

2. Разработка технологического процесса продувки металла в конвертерах с локализацией реакционной зоны в центре объема жидкого металла и подавление пылеобразования за счет наложения акустического и электростатического полей.

3. Разработка способов глубокой десульфурации металла в сталеразливочных ковшах с обработкой шлаками, поропкообразными материалами и смесями.

4. Разработка системы комплексной автоматизации процессов выплавки стали, включающей процессы раскисления, десульфурации и легирования металла в сталеразливочном ковше.

Первой стадией развития электросталеплавильного производства представляется строительство цехов, оснащенных крупными дуговыми печами емкостью 100, 200 т и более. За последние годы коренным образом изменена технология электроплавки в крупных печах. Электропечь используется сейчас преимущественно для расплавления шихты и проведения окислительных процессов, в том числе дефосфорации; операции же восстановительного характера — десульфурация, раскисление, рафинирование и частичное легирование металла — осуществляются в ковше. Внепечная обработка стали является основным направлением в развитии теории и практики производства высококачественного металла в большегрузных дуговых печах.

Уже сейчас рафинирование металла электропечными восстановительными и синтетическими шлаками при выпуске позволяет выплавлять в крупных дуговых печах легированную сталь различных марок, не уступающую по качеству металлу из печей малой и средней емкости. Положительные результаты получены от обработки металла вакуумом и газами. В дальнейшем эти способы будут совершенствоваться, появятся новые технические решения и конструкции установок, сочетающие преимущества вакуумной и газовой обработки. Помимо обработки металла жидкими шлаками, широкое развитие получает процесс рафинирования стали в ковше порошкообразными реагентами — кальцием, магнием, барием, редкоземельными и другими активными элементами. В этой области в настоящее время ведутся поиски оптимальных решений.

На наш взгляд, многие теоретические аспекты вакуумирования низколегированных нераскисленных и раскисленных расплавов достаточно хорошо выяснены, и здесь немалая заслуга принадлежит Институту металлургии им. А. А. Байкова АН СССР. Однако закономерности обработки легированных и сложнелегированных сталей и сплавов, особенно в сочетании с продувкой расплавов нейтральными и активными газами, раскрыты и сформулированы недостаточно. Было бы целесообразно на основе всестороннего изучения многообразия взаимодействия фаз с учетом реальных

систем, активности веществ и кинетики процессов газометаллургии попытаться разработать стройную теорию рафинирования сложных металлических расплавов и тем самым облегчить решение ряда практических задач.

Представляет значительный интерес дальнейшее изучение взаимодействия твердых и жидких частиц различных веществ (кальций, магний, барий, р.з.м. и т. п.) при продувке с жидкими шлаковыми и металлическими фазами, газами и огнеупорами. Раскрытие и уточнение закономерностей обработки металла в сталеразливочных ковшах порошкообразными реагентами будет способствовать быстрейшему решению одной из главных задач повышения качества рядовой стали различного назначения при минимальных дополнительных затратах.

Немаловажное значение приобретают процессы внепечного окислительного воздействия на легированный металл различных газовых сред в специальных реакторах и вакуумных установках. Это позволяет принципиально изменить технологию выплавки высоколегированных сталей и значительно снизить издержки производства.

Рассматривая развитие электросталеплавильного процесса в плане ориентации на производство массового металла, следует иметь в виду нерешенность проблемы шума, характерного для дуговых печей. С увеличением мощности печей эта проблема будет приобретать все более острый характер.

В последние годы ЦНИИЧМ совместно с Челябинским металлургическим заводом и рядом институтов проводит исследования по разработке процесса плазменной плавки. При использовании в качестве плазмообразующего газа аргона (или другого инертного газа) обеспечиваются чистые условия нагрева, исключающие загрязнение расплава, термодинамически равноценные применению вакуума в отношении рафинирования металла от примесей. При использовании активных газов обеспечивается возможность с достаточно высокими скоростями осуществлять глубокое обезуглероживание сложных расплавов, раскисление их и легирование азотом.

Плазменная дуга является легкорегулируемым низковольтным стабильным в широком диапазоне давлений видом разряда, обладающим высокой удельной мощностью. Мощность уже существующих в настоящее время плазмотронов достигает 4—5 тыс. кВт. Применение плазменной плавки вместо открытой дуговой позволяет резко улучшить условия труда обслуживающего персонала за счет практического полного исключения шума и уменьшения пыле- и газовыделения.

Плазменный процесс позволяет решать ряд технологических задач, которые в настоящее время другими методами решены быть не могут, например, получение сталей с содержанием азота выше равновесного предела растворимости, глубокое рафинирование металла от компонентов с высокой упругостью пара и т. д. Что каса-

ются экономических аспектов замены открытой дуговой плавки на плазменную, то этот вопрос ясен: сейчас она выгодна при производстве высоколегированных сталей за счет уменьшения угара легирующих.

В ближайшие годы предстоит решить ряд проблем по совершенствованию плазменного процесса. Успешно ведутся исследования по созданию плазменного процесса на переменном токе, что позволит упростить электрическую схему и увеличить единичную мощность печи. Созданы предпосылки для разработки системы регенерации газа плазмонесителя и организации замкнутого цикла газа. Все это повысит экономичность процесса и ускорит использование его в сфере производства стали массового сортамента. Проведенные исследования также показали, что металл плазменной плавки благодаря наличию инертной атмосферы по сравнению с металлом открытой дуговой плавки обладает лучшими качественными характеристиками: на 35% в нем ниже содержание кислорода, в 1,5—2 раза ниже балл загрязненности неметаллическими включениями. Следует полагать, что при переходе на плазменный процесс можно поднять общий уровень свойств массового металла.

В соответствии с указанными выше основными теоретическими вопросами, решение которых необходимо для дальнейшего развития методов плазменной плавки, являются:

1. Дальнейшее изучение физики плазмы постоянного и переменного тока.

2. Выявление специфики механизма взаимодействия газ — металл в зоне контакта плазменного разряда (различного вида) с поверхностью металла.

3. Изучение кинетики и термодинамики процессов растворения газов в металлах и шлаках, процессов испарения, раскисления, десульфурации и обезуглероживания при температурах, соответствующих зоне контакта металла или шлака с плазменной дугой (близких к температуре кипения).

4. Изучение кинетики испарения и массообмена в системе газ — металл в широком диапазоне давлений — от 5 атм до 10^{-3} мм рт. ст. с учетом специфики воздействия плазменного разряда (т. е. процессов диссоциации, рекомбинации и ионизации газообразных и парообразных частиц).

5. Изучение физико-химических характеристик шлаковых и металлических расплавов, специфичных для методов плазменной плавки (т. е. получаемых либо применяемых только в плазменных печах).

6. Для методов плазменного переплава особое значение имеет изучение специфики формирования слитка при рассредоточенном нагреве несколькими боковыми электродами. т. е. изучение факторов, определяющих температурное поле в слитке при наличии возможного электромагнитного перемешивания и как следствие характеристики жидко-твердой зоны, форму, распределение и размеры фаз, образование структурных дефектов.

Высокое качество макроструктуры — одно из главных преимуществ металла рафинирующих переплавов. Кристаллизация металла при рафинирующих переплавах протекает в более благоприятных условиях, чем в обычных изложницах. Однако с увеличением скорости переплава или с увеличением сечения слитка эти преимущества теряются. В металле слитка появляются специфические дефекты, механизм возникновения которых неясен. К таким дефектам относится послонная кристаллизация, пятнистая и внеосевая неоднородность, светлый контур и другие. Было бы целесообразным провести фундаментальную работу по исследованию температурных полей в кристаллизующемся слитке рафинирующих переплавов и на этой основе дать описание процесса кристаллизации металла и выяснить механизм и закономерности возникновения макрдефектов.

Проблема получения металла ЭШП с низким содержанием водорода пока не нашла кардинального решения. Было бы весьма полезным выяснить основные закономерности поведения водорода в условиях ЭШП и уже на этой основе внести необходимые коррективы в технологию.

Важность проблемы состоит в том, что металл ЭШП требует более длительной и дорогой противодиффузионной обработки, чем металл ВДП, а в ряде случаев, чем металл обычной выплавки. Более того, некоторые стали подвергаются более дорогому ВДП вместо ЭШП только по причине высокого содержания водорода.

При низкой концентрации кислорода в жидкой стали в условиях рафинирующих переплавов наблюдается диссоциация включений окислов при плавлении расходуемого электрода и повышении температуры металла. Неудаленный кислород взаимодействует с элементами — раскислителями при понижении температуры у фронта кристаллизации, в момент кристаллизации и, видимо, даже в твердом металле. Достаточно полного и точного описания этих процессов нет. Для решения проблемы получения сверхчистых сталей это необходимо.

В связи с развитием качественной металлургии и растущей потребностью в чистой первородной шихте особое значение мы придаем исследованиям по прямому получению железа. В настоящее время имеются предпосылки создания конкурентоспособных процессов прямого получения железа. Эти предпосылки заключаются в том, что: освоена техника глубокого обогащения железных руд; освоена технология получения прочных неокислованных окатышей с содержанием железа более 67%; заложены теоретические основы для разработки процессов получения восстановительных газов, а в дальней перспективе и водорода; создаются мощные электросталеплавильные агрегаты и автоматизированные системы непрерывной загрузки шихты.

Одним из важных факторов, стимулирующих развитие металлургии железорудного сырья и прямого получения железа, в будущем является тенденция создания ядерно-промышленных

комплексов, использующих тепло ядерных реакторов для гидрогазификации угля, пиролиза жидкого топлива, конверсии природного газа, термохимического разложения воды и снабжающих металлургические заводы, помимо электроэнергии, восстановительными газами, а впоследствии и водородом. Уже сейчас стоит задача найти рациональные методы использования больших количеств восстановительных газов и особенно водорода в сфере прямого получения железа и в доменном производстве.

Атомные энергопромышленные комплексы, кроме того, должны производить в качестве побочной продукции синтетический природный газ, в том числе и для черной металлургии. Это направление активно развивается в мире в последние годы и в перспективе, по-видимому, будет одним из основных методов использования низкосортных углей. В целом газообразное топливо, включая восстановительные газы и водород, является наиболее квалифицированным с точки зрения КПД использования для транспорта и экологии. Применение прямого получения железа позволит уменьшить загрязнение воздушного бассейна вследствие ликвидации коксохимических цехов, а также сократить потребность в технической воде.

В длительной перспективе наука должна будет решить вопрос о разработке оптимальных для условий различных регионов СССР технологических процессов прямого получения (на основе шахтных агрегатов, ретортных печей, трубчатых печей, конвейерных машин и комбинированных агрегатов). Необходимо увеличить масштабы производства и единичные мощности установок (до 1—1,5 млн. т. в год), совершенствовать вспомогательное оборудование и разрабатывать новые типы оборудования в соответствии с требованиями технологии прямого восстановления. Строительство и эксплуатация Оскольского завода прояснят многие вопросы проблемы прямого восстановления железа.

Как известно, для последнего десятилетия и дальнейшего развития науки и техники ряда областей характерно возросшее практическое использование высоких температур и давлений, больших скоростей, особо агрессивных сред, сверхнизких температур. В связи с этим на повестку дня остро встал вопрос об изыскании новых средств и способов существенного повышения свойств сталей и сплавов с особым сочетанием свойств прочности, пластичности, коррозионной стойкости и ряда специальных свойств. Решить эти проблемы можно лишь путем перехода на новый повышенный уровень исследований по теоретическому и практическому металлосоведению в частности исследований по фазовым превращениям, использования в качестве легирующих ранее не применявшихся элементов достижений ядерной физики и др.

Для железа теоретически возможный предел прочности равен примерно 2000 кгс/мм². Близкий к указанному уровень прочности (для железа 1340 кгс/мм²) получен на бездефектных нитевидных кристаллах. Другой путь достижения особо высокой прочно-

сти заключается в создании множественных препятствий для элементарных актов пластической деформации за счет легирования и высокой плотности дефектов (дислокаций). При этом максимальный уровень прочности стали ($\sigma_v = 300\text{—}400$ кгс/мм²) уже достигнут на тонкой проволоке. В больших сечениях легированием и термической обработкой (закалка, отпуск) получают стали с пределом прочности 180—200 кгс/мм². Удовлетворительный комплекс свойств с применением в реальных конструкциях при $\sigma_v = 200\text{—}230$ кгс/мм² получен в результате термомеханической обработки на ленте толщиной 0,5—0,7 мм.

Дальнейшее повышение прочности стали до 400 кгс/мм² в сравнительно массивных сечениях возможно за счет пластической деформации мартенсита средой высокого гидростатического давления. Из прошедших широкую экспериментальную проверку в ЦНИИЧМ и других организациях методов повышения прочности стали наиболее перспективным для промышленного освоения является метод термомеханической обработки (ТМО). В настоящее время разработаны и опробованы в промышленных условиях технологические процессы ТМО толстых листов, сорта и ленты.

Для повышения качества стали массового назначения широкое распространение получит контролируемая прокатка, при которой пластическая деформация сочетается с фазовыми превращениями и дислокационными процессами. Развитие этого направления неразрывно связано с дальнейшим углублением теории процессов пластической обработки металлов на базе основных положений теории пластичности, механики сплошных сред и физики металлов, а также с совершенствованием существующих и созданием новых прокатных станов.

Применение этого метода позволит обеспечить народное хозяйство металлом, обладающим высокой прочностью, пластичностью, хладостойкостью и свариваемостью.

В перспективе в широком плане намечается освоить технологические процессы производства стали массового назначения с прочностью 60—65 кгс/мм² и стали повышенной прочности: листовая и сортовая — 200—250 кгс/мм², лента — 250—270 кгс/мм², проволока — 250—300 кгс/мм², прутки (гидроэкструзия) — 300—350 кгс/мм². Ожидается, что до 1990 г. потребуются стали с прочностью до 400—500 кгс/мм². Производство таких сталей возможно только на основе новых методов повышения прочности. Потребуются большие усилия по разработке прокатных станов, средств для нагрева, охлаждения, закалки, правки, резки и отделки проката.

В настоящее время проводятся широкие теоретические, экспериментальные, а также экономические исследования, направленные на интенсификацию процесса непрерывной разливки и на поиск оптимальных вариантов совмещения непрерывной разливки с прокаткой.

Представляется, что основными направлениями фундаментальных исследований в области обработки металлов давлением являются:

1. Воздействие мощных источников энергии (взрыв, электрогидравлический удар, магнитные поля и др.) на обрабатываемый металл и применение их для структурообразования и формообразования, что позволит значительно повысить эффективность процессов обработки. С другой стороны, эти процессы весьма перспективны с точки зрения использования мощных источников энергии для создания металлов с определенными наперед заданными свойствами.

2. Развитие теории обработки металлов давлением, создание обобщенной теории, устанавливающей соотношения между напряжениями, деформациями, временем и температурой в деформируемых телах. К первоочередным задачам относятся: разработка методов решения трехмерных (объемных) задач, определение областей концентрации остаточных напряжений и сдвигов, изыскание схем деформации без нарушения сплошности деформируемого металла.

3. В области исследований физического состояния деформируемых тел целесообразно провести работы по установлению основных характеристик реальных материалов с учетом анизотропности, возникновения и распространения во времени и в объеме деформируемого тела пластических деформаций.

Большое внимание будет уделяться созданию оригинальных технологических процессов для прокатки принципиально новых материалов, таких как порошкообразные и композиционные материалы и др., обработка которых (например, интерметаллидов) другими методами просто невозможна.

В производстве тонкого листа с металлическими покрытиями наряду с традиционными способами будут внедряться новые технологические процессы, такие как вакуумное и термодиффузионное нанесение металлов, электростатический и электрофоретический способ для нанесения порошков металлов и сплавов. Большое развитие получит производство и применение тонколистового проката с полимерными покрытиями. Будут разработаны принципиально новые технологические процессы: полимеризация непосредственно на полосе покрытий из мономеров путем обработки электрическими токами, создание новых скоростных методов сушки, нанесение готовых лакокрасочных композиций в порошкообразном виде без применения летучих растворителей, что позволит устранить загрязнение окружающей среды.

Таким образом, перед металлургической наукой стоят большие задачи, решение которых возможно только при активном участии ученых Академии наук, отраслевых институтов и вузов.

НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В СТАЛИ

Д. Я. Поволоцкий

Неметаллические включения оказывают значительное влияние на качество стали и образование в ней пороков, что вызывает большой интерес к ним со стороны металлургов. Основную массу включений в стали обычно составляют окисные эндогенные включения, образовавшиеся в металле в результате развития процессов раскисления на разных стадиях производства стали и ее охлаждения. Какие из этих включений в условиях сталеплавильного производства остаются в металле и влияют на его качество, является важным вопросом теории и практики металлургии, в значительной степени определяющим направление исследований в этой области.

Окисные включения, образующиеся в жидкой стали. Образование первичных включений в момент присадки раскислителей возможно при условии достижения определенного пересыщения α концентраций раскислителя и кислорода над равновесными вследствие необходимости возникновения новой фазы продуктов раскисления. Согласно исследованию ряда авторов оно должно достигнуть огромных величин. Например, при раскислении алюминием

$$\alpha = \frac{[a_{Al}]_{расч}^2 [a_O]_{расч}^3}{[a_{Al}]_{равн}^2 [a_O]_{равн}^3} = 10^6 \div 10^{14}$$

[1, 2]. Это позволило поставить под сомнение возможность гомогенного образования продуктов раскисления.

Недостаток упомянутых и других исследований необходимого пересыщения заключается в том, что при расчетах принималось образование однокомпонентных зародышей окислов раскислителя, а при обработке экспериментальных данных по диффузионному раскислению в капиллярах концентрации реагирующих веществ определяли без учета реактивного характера диффузии на участке выделения включений. Термодинамический анализ показал, что при образовании новой фазы продуктов раскисления преимущество имеет возникновение двухкомпонентных зародышей [3]. Продукты раскисления первоначально образуются в виде двухкомпонентных флуктуаций, состоящих из окисла раскислителя и закиси железа при сравнительно высоком содержании последней. Часть их растет, и по мере роста состав их смещается в сторону уменьшения содержания закиси железа.

Таким образом, процесс образования двухкомпонентных зародышей продуктов раскисления термодинамически описывается пересыщениями по обоим компонентам. Соответственно этому пересыщение

$$\alpha = \alpha_{R_m O_n}^z \cdot \alpha_{FeO}^{1-z},$$

где $R_m O_n$ — окисел раскислителя; z — доля $R_m O_n$ в зародыше.

С целью определения пересыщений, необходимых для образования продуктов некоторых раскислителей, провели эксперименты по описанной ранее методике [4] диффузионного раскисления в капиллярах. Результаты расчетов, выполненных по этим экспериментам с использованием методики [3, 5], показали, что при исходных содержаниях кислорода 0,1—0,001% и содержании раскислителя 0,1% в случае раскисления алюминием размер критических зародышей составлял 2,19—41,96 молекул, доля Al_2O_3 в которых 0,25—0,62 и $\alpha = 60—120$, а при раскислении кремнием размер зародышей изменялся от 8 до 300 молекул, доля SiO_2 в них 0,49—0,68 и $\alpha = 9—10$.

Следовательно, необходимое для гомогенного зарождения включений пересыщение даже для столь сильного раскислителя, как алюминий ($\alpha = 60—120$), довольно низкое и достигается при обычной практике раскисления. Это позволяет допустить возможность гомогенного образования первичных продуктов раскисления. Реализация такой возможности и, следовательно, образование первичных продуктов раскисления в момент присадки раскислителей подтверждается рядом экспериментальных данных и практикой производства стали.

Определение активности кислорода методом ЭДС в процессе раскисления [6, 7] показало, что сразу после присадки раскислителей уже в течение времени от 20 с до 2 мин она понижается до значений, близких к равновесным. При этом, однако, общее содержание кислорода, определенного методом вакуум-плавления, понижается медленно вследствие постепенного удаления первичных продуктов раскисления. Показательно также, что при работе промышленных вакуумных установок присадка алюминия и даже кремния тотчас прекращает выделение CO, что отражается на ходе кривой давления в камере.

Возникает вопрос, остаются ли первичные включения в металле вплоть до его затвердевания, т. е. переходят ли они в стальные изделия. Правомочность такого вопроса вытекает из того, что всплыванию таких включений не препятствуют твердые образования. Следует, однако, иметь в виду, что удаление включений из жидкой стали определяется не только скоростью их всплывания, но и скоростью массопереноса с конвективными и другими потоками металла [4]. При этом последняя бывает значительно больше, в результате чего включения могут практически неограниченное время оставаться в жидкой стали.

Образование первичных включений и наличие их в твердом металле подтверждается влиянием порядка ввода раскислителей со значительно отличающейся раскислительной способностью на минералогический состав и главное на образование на них отдельных слоев — оболочек разного минералогического состава при одинаковом конечном составе стали [8—10]. Образование первичных продуктов раскисления и переход части из них в твердый металл подтверждается влиянием условий вакуумирования на загряз-

ненность стали включениями. Известно [11], что хороший эффект достигается лишь при вакуумировании нераскисленной стали. Следовательно, при введении в сталь раскислителей образуются первичные продукты раскисления и это затрудняет удаление кислорода в вакууме. Из этого также следует, что первичные включения остаются в металле и, если в какой-то степени не предупредить их образование предварительным вакуумированием, металл получается более загрязненным. Если бы первичные продукты раскисления практически полностью удалялись из металла, то их образование с точки зрения очищения металла было бы столь же эффективным, как и вакуумирование, так как при введении сильных раскислителей содержание растворенного в стали кислорода понижается до 0,002—0,005% и при внепечном вакуумировании на промышленных установках до 0,005% при содержании углерода 0,1% и до 0,002% при содержании углерода 0,5% [11].

Образование и переход в твердый металл вторичных продуктов раскисления, образующихся при охлаждении металла, проследить труднее, так как нельзя выявить их изменение при постоянном составе стали и его изменении, а также влияние вакуумирования. Но в свете изложенного образование и переход их в твердый металл не вызывает сомнений.

Собычно в процессе выдержки стали и ее охлаждения образовавшиеся в жидком металле включения трансформируются, стремясь к равновесию с металлической фазой. Трансформацию неметаллических включений мы наблюдали, например, при раскислении кислородно-конвертерной стали 10 кп в ковше. После присадки ферромарганца образуются глобулярные железокремниймарганцовистые стекла (рис. 1, а). Присадка 0,004% Al не изменила их природу. Увеличение расхода алюминия до 0,017% вызвало образование на поверхности глобулей стекла герцинита (рис. 1, б), а затем корунда (рис. 1, в). Выявленная трансформация неметаллических включений в стали 10 кп соответствует диаграмме систем Fe — Si — Al [12], на которой показано изменение состава этой стали в процессе раскисления (рис. 2).

Авторы работы [10] при изучении микроскопом включений в стали 20Х23Н18 установили обогащение алюминием наружной зоны и преимущественное расположение кремния и марганца во внутренней зоне, что свидетельствует о восстановлении силиката марганца алюминием, растворенным в стали. Исследования [10] показали, что имеющиеся в стали включения в результате восстановления алюминием могут полностью разрушаться с образованием взвеси корунда. Это согласуется с лабораторными исследованиями [4], в которых было последовательно прослежено превращение силикатных включений при взаимодействии их с алюминием в стали.

При изучении пленки оплавленного металла на торце расходного электрода электрошлакового переплава (ЭШП) выявлена сфероидизация силикатных включений (рис. 3, а). В результате

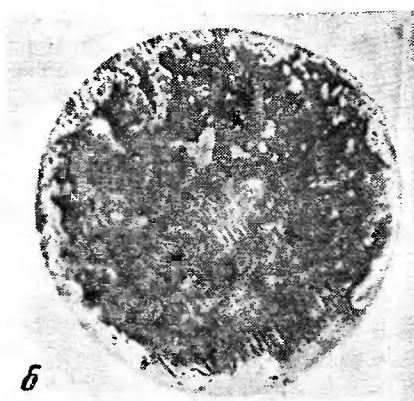
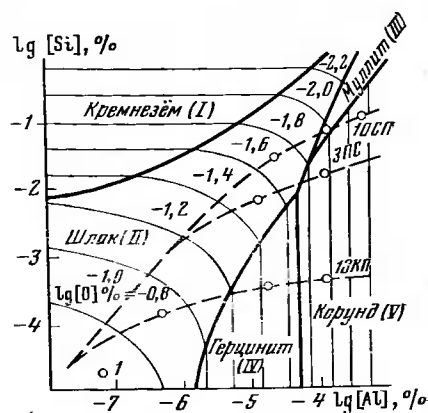


Рис. 1. Трансформация продуктов раскисления стали 10 кп, $\times 500$

а — глобуль бесцветного стекла;
б — герцинит на поверхности глобуля;
в — корунд

Рис. 2. Диаграмма растворимости кислорода в расплаве Fe—Si—Al при 1600°C (стрелками показано изменение состава стали в процессе раскисления)

1 — состав зафиксированных продуктов раскисления



последовательного восстановления этих включений алюминием, восстанавливаемым кремнием из шлака (состав флюса: 40% Al_2O_3 и 60% CaF_2), на них образовались оболочки корунда, а при полном превращении в корунд они растрескивались в результате изменения объема (рис. 3, б).

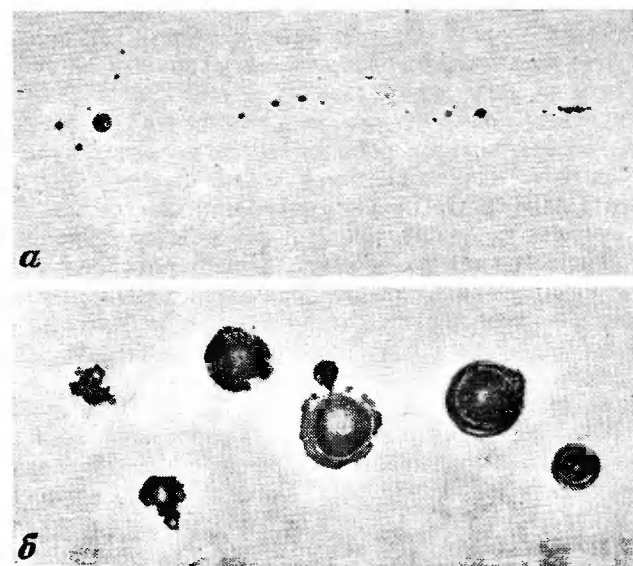


Рис. 3. Трансформация силикатных включений при ЭШП под флюсом АНФ-6
а — сфероидизация включений, $\times 300$; б — восстановление кремнезема алюминием, $\times 1500$

Восстановление раскислителей из шлака может быть причиной последующего образования в продуктах раскисления фаз, характерных для шлака. В наших опытах при вакуумном дуговом переплаве (ВДП) технически чистого железа, когда не было возможности загрязнения металла шлаковыми включениями, в нем появлялись отсутствовавшие после выплавки в дуговых печах емкости 5 т окисные фазы, содержащие магний или кальций. Эти фазы не появлялись лишь тогда, когда исходный металл раскисляли в ковше и в раскисленном состоянии он короткое время взаимодействовал со шлаком и футеровкой. Их появление можно объяснить некоторым восстановлением и растворением в железе магния и кальция, которые при ВДП вследствие ликвидации приняли участие в раскислении.

Подводя итоги рассмотрения включений, образующихся в жидком металле или попадающих в него, следует отметить, что именно эти сравнительно крупные включения (размером более 10 мкм), оставаясь в металле, в основном ответственны за дефекты, по которым бракуется сталь, и они главным образом вызывают заботы металлургов.

Окисные включения, образующиеся при кристаллизации. Образование неметаллических включений продолжается и во время кристаллизации стали, чему способствует ликвация кислорода, а также изменение констант равновесия реакций раскисления. Осо-

бенностью этих кристаллизационных (третичных) включений является то, что в отличие от первичных и вторичных продуктов раскисления они не могут удаляться из металла.

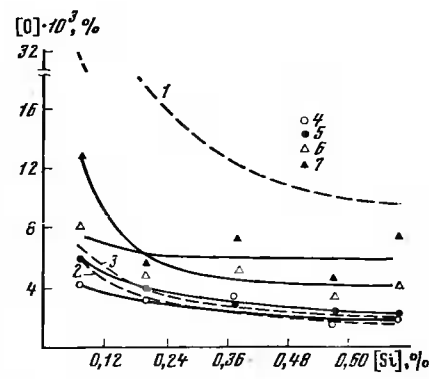
Для изучения поведения кислорода при кристаллизации и охлаждении железа авторы работы [13] непосредственно измеряли его активность в сплавах систем Fe—O и Fe—O—Si в интервале температур 1600—1350° С. Отмечено монотонное понижение активности кислорода между точками фазовых переходов и скачкообразное изменение в этих точках. При переходе железа в твердое состояние происходит резкое понижение активности кислорода, тем большее, чем меньше было кремния (например, 0,006 при 0,44% Si и 0,0012 при 1% Si). Это свидетельствует о развитии процесса раскисления при кристаллизации.

Изучение третичных включений усложняется трудностью отделения их от первичных и вторичных. На вертикальной установке зонного переплава с графитовым нагревателем мы провели эксперименты по отделению третичных включений перемещением зоны расплавленного металла. Опыты показали, что независимо от направления перемещения этой зоны (вверх или вниз) при переплаве нераскисленного восстановленного железа сера и кислород диффундируют в жидкую фазу и выделяются в виде сульфидов железа и вюстита в объемах, кристаллизующихся в конце переплава. При добавлении в железо 0,1% N и 0,4% Ti движение расплавленной зоны вниз приводило к равномерному распределению нитридов по высоте образца, а при движении зоны вверх в месте ее остановки обнаружили скопления грубых нитридов. Это объясняется перемещением образующихся в жидком металле при охлаждении включений нитрида титана в случае, когда совпадают направления движения зоны и всплывания частиц, что позволяет отделять третичные включения, удаляя первичные и вторичные.

Используя эту методику, образцы с продуктами раскисления кремнием подвергали двухкратному переплаву со скоростью 0,65 мм/мин, перемещая расплавленную зону вверх для удаления первичных и вторичных включений. Достижение этой цели подтверждалось тем, что в контрольных образцах имелись лишь включения размером до 15 мкм, а в месте остановки движения зоны обнаруживали скопления всплывших включений. Опытные образцы, не вынимая из установки и отступив от места остановки зоны на 2 см, подвергали третьему рабочему переплаву, перемещая зону вниз со скоростью 5 или 0,65 мм/мин для предупреждения возможности удаления третичных продуктов раскисления. Изучение формы образовавшихся третичных включений силикатов показало, что к концу затвердевания при малых содержаниях кремния (0,07—0,38%) они были жидкими и деформировались кристаллами железа, а при высоких содержаниях (0,57 и 0,70%) твердыми и имели сферическую форму.

По количеству, размерам и составу включений определяли количество связанного кислорода, по изменению константы рав-

Рис. 4. Содержание кислорода в переплавленных образцах
1 — равновесное с кремнием при 1650° С;
2, 3 — расчетное в виде третичных включений при интервале кристаллизации 10 (2) и 30° (3);
4, 5 — фактическое в третичных включениях при скорости движения зоны 5 (4) и 0,65 мм/мин (5);
6, 7 — по данным вакуум-плавления для тех же скоростей



новесия в температурном интервале между ликвидусом и солидусом рассчитали также количество кислорода, который может быть связан во включения. Результаты, приведенные на рис. 4, показали зависимость количества третичных продуктов раскисления от концентрации раскислителя и скорости продвижения фронта кристаллизации. С уменьшением скорости затвердевания почти на порядок количество кристаллизационных включений увеличилось примерно на 25%. Увеличение степени раскисления кремния ведет к уменьшению количества третичных включений.

Последнее экспериментально подтверждает сделанный ранее вывод [13, 14] о целесообразности глубокого раскисления стали для уменьшения количества третичных продуктов раскисления, которые не удаляются из металла.

Образование неметаллических включений в твердом металле. Изучение процессов образования продуктов раскисления в твердом металле (четвертичные включения) началось лишь в последние годы. Большая заслуга в этом принадлежит В. И. Явойскому и его ученикам, которые явились не только пионерами в этой области, но и поставили наиболее обстоятельные исследования.

Изучение поведения в стали методом ЭДС показало [13], что и в твердом металле (система Fe—Si—O) происходит скачкообразное изменение активности кислорода при фазовых превращениях. Во время $\delta \rightarrow \gamma$ превращения она падает, и при этом под электронно-эмиссионным микроскопом наблюдается резкое увеличение количества включений в виде мелкодисперсных точек размером около 0,2 мкм, локализирующихся по микродефектам структуры и по границам зерен.

На всех стадиях раскисления стали, охлаждения жидкого металла, кристаллизации и охлаждения твердой стали происходит образование и трансформация неметаллических включений. Включения, образовавшиеся на всех этих стадиях, частично или полностью остаются в стали и оказывают влияние на ее свойства и образование дефектов. Исследование условий образования, удаления, регулирования состава и формы всех этих включений имеет важное научное и практическое значение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bogdandi L., Meyer W., Stranski J. N. Zur Kinetik der Desoxidation von Stahl mit Aluminium.— Arch. Eisenhüttenw., 1963, 34, N 4, S. 235—241.
2. Гонгадзе Г. А., Мchedlishvili В. А., Самарин А. М. Исследование процесса зарождения окислов в жидком железе при раскислении цирконием, титаном и церием.— Изв. АН СССР. Металлы, 1974, № 2, с. 22—28.
3. Дрозин А. Д., Поволоцкий Д. Я., Рошин В. Е. Исследование термодинамических закономерностей зарождения продуктов раскисления в жидком железе.— Изв. вузов. Чер. мет., 1976, № 12, с. 35—38.
4. Поволоцкий Д. Я. Раскисление стали. М.: Металлургия, 1972. 208 с.
5. Поволоцкий Д. Я., Рошин В. Е., Дрозин А. Д., Сорокин Ю. В. Концентрационные условия зарождения продуктов раскисления алюминием, титаном и кремнием в жидком железе.— Изв. АН СССР. Металлы, 1977, № 2, с. 43—48.
6. Явойский В. И., Лузгин В. П., Вишкареев А. Ф. Окисленность стали и методы ее контроля. М.: Металлургия, 1970. 285 с.
7. Torsell K., Olette M. Influence de la déformation d'anas sur l'élimination des inclusions d'alumine provenant de la désoxidation du fer liquide par l'aluminium.— Rev. met. 1969, N 12, p. 813—822.
8. Кислинг Р., Ланге Н. Неметаллические включения в стали. М.: Металлургия, 1968. 123 с.
9. Waudly P. E., Salter W. J. M., Pickering F. B. Study of the reaction between silicate inclusions and aluminium in molten iron.— J. Iron and Steel Inst., 1973, 211, N 7, p. 486—492.
10. Виноград М. И., Киселева С. А. Формирование и трансформация неметаллических включений в стали.— Сталь, 1976, № 10, с. 899—903.
11. Морозов А. Н., Стрекаловский М. М., Чернов Г. И., Кацнельсон Я. Е. Внепечное вакуумирование стали. М.: Металлургия, 1975. 288 с.
12. Михайлов Г. Г., Вильгельм Е. М. Термодинамический анализ фазовых равновесий в системе Fe—Al—Si—O при высоких температурах.— В кн.: Материалы Всесоюзного семинара в области теории и эксперимента бинарных и многокомпонентных смесей. Краснодар: КГУ, 1976, с. 76—79.
13. Явойский В. И., Блазнюков С. А., Вишкареев А. Ф., Горохов Л. С. Поведение кислорода и окисных включений при кристаллизации и последующем охлаждении стали.— Сталь, 1975, № 1, с. 25—31.
14. Явойский В. И., Вьюнг Минь Тьонг, Горохов Л. С. Раскисление углеродистых и низколегированных мартеновских сталей.— Сталь, 1970, № 3, с. 228—231.

Применение р.з.м. в металлургии черных и цветных металлов имеет характерные направления: 1) применение сплавов элементов цериевой подгруппы (церий, лантан, неодим, празеодим и др.) в их природном отношении; 2) применение отдельных р.з.м. цериевой подгруппы в чистом виде, а также в сплавах с другими элементами; 3) расширение производства и использование иттрия. Для сталеплавильного производства особенно широко представлены работы по первому направлению, что наиболее экономически оправдано вследствие меньшей стоимости сплавов элементов цериевой подгруппы и значительного запаса сырья, являющегося побочным при некоторых видах производства. Как правило, в природном сырье элементы цериевой и иттриевой подгруппы разделены. В настоящее время проводится также широкое опробование иттрия в качестве модификатора стали и спецсплавов.

Физические свойства р.з.м. Свойства основных р.з.м., используемых в металлургической практике, приведены в табл. 1 [1]. Как видно, эти элементы имеют значительные атомные веса, плотность, сравнимую с плотностью стали, и довольно высокие температуры плавления и кипения при относительно невысоком, технологически приемлемом для сталеплавильных процессов давлении пара. Обращает на себя внимание при наличии высокой температуры кипения (3000°С) существенное различие в температурах плавления и значениях упругости пара. С другой стороны, вследствие низких температур плавления и кипения щелочные и щелочноземельные металлы (щ.з.м.) без специальных средств и приемов затруднительно вводить в жидкую сталь, несмотря на целый ряд преимуществ, связанных с распространенностью их соединений в природе и опробованных способов производства в практике.

Таблица 1

Основные свойства р.з.м.

Элемент	Атомный номер	Атомный вес	ρ , г/см ³	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С	Теплота плавления, ккал/г-атом	Теплота сублимации, ккал/г-атом	Давление пара при 1600°С, 10 ⁻³ мм рт. ст.
La	57	138,91	6,466	920	3454	1,482	103,0	1,78
Ce	58	140,12	6,771	798	3257	1,238	111,6	45,70
Pr	59	140,91	6,772	931	3212	1,652	89,1	83,60
Nd	60	144,24	7,003	1016	3127	1,705	77,3	118,00
Y	39	88,90	4,457	1526	3337	2,732	99,6	6,61

Таблица 2
Характеристики соединений р.з.м. с серой, кислородом и азотом

Элемент	Соединение	ρ , г/см ³	$T_{пл}$, °C	$-\Delta H_{298}^\circ$, ккал/г-моль
La	La ₂ O ₃	6,56	2250	428,57
	La ₂ O ₂ S	5,8	1940	
	LaS	5,85	1970	
	La ₂ S ₃	4,98	2100	351
	LaN			72
Ce	Ce ₂ O ₃	6,87	1690	535
	CeO ₂	7,22	1950	260
	Ce ₂ O ₂ S	6,00	1950	430
	CeS	5,98	2450	118
	Ce ₂ S ₃	5,25	1890	300
	CeN			78,2
Pr	Pr ₂ O ₃		2200	436,8
	PrO ₂			232,9
	Pr ₂ O ₂ S	6,2		
	PrS	6,08	2230	
	Pr ₂ S ₃	5,27	1795	
Nd	Nd ₂ O ₃	7,28	2272	432,45
	Nd ₂ O ₂ S	6,5	1990	
	NdS	6,36	2140	
	Nd ₂ S ₃	5,50	2200	282
Y	Y ₂ O ₃	5,05	2415	455,45
	Y ₂ O ₂ S	4,9	2120	
	YS	4,92	2040	
	Y ₂ S ₃	3,32	1900—2410	
	YN			71
Fe	FeO		1380	64
	FeS		1180	23
	Fe ₂ N			3

Взаимодействие р.з.м. с примесями, растворенными в железе

Кислород. Химическое сродство р.з.м. к кислороду высоко и при вводе их даже в предварительно раскисленную сталь образуются окислы р.з.м. В условиях раскисленной стали возможно также взаимодействие растворенных р.з.м. как с продуктами реакций предварительного раскисления, так и с огнеупорной футеровкой (печь, ковш). Это приводит к малой степени усвоения р.з.м. и значительным потерям в окисной фазе. По термодинамике растворов кислорода противоречивость результатов выражена весьма рельефно. Так, например, произведения $a_{Ce}^2 \cdot a_O^3$, полученные расчетным путем с использованием данных о свободной энергии образования окислов из чистых веществ и в процессах растворения кислорода и церия в железе, составляют при 1600° С $3 \cdot 10^{-21}$ [2], что значительно меньше, чем соответствующая величина для $[Al]^2 \cdot [O]^3$ (10^{-14}). Однако непосредственное определение произведения $[Ce]^2 \cdot [O]^3$ приводит к значениям $(2,5 \div 3,5) \cdot 10^{-11}$ [3, 4], что даже больше, чем для $[Al]^2 \cdot [O]^3$. Необычайно высокие произведения получены для церия и лантана при проведении опытов в тиглях из окиси кальция в вакууме, которые соответственно равны $1,8 \cdot 10^{-9}$ и $6,0 \cdot 10^{-10}$ [5].

Как видно, и расчет [2], и эксперимент [3, 4] не определяют реальные условия взаимодействия р.з.м. с растворенным в железе кислородом, которое определяет восстановление алюминия и кремния из огнеупоров. Основной причиной ошибок при расчете является отсутствие учета взаимодействия церия с железом, обуславливающего снижение его раскислительной способности, а в эксперименте — трудность полного отделения окисной фазы с высокой плотностью от металла.

По данным одной из последних работ [5]



что соответствует коэффициентам активности р.з.м. в разбавленных растворах $\gamma_{Ce}^0 = 0,32$ и $\gamma_{La}^0 = 9,1$. Эти данные несколько уточняют расчетную величину $a_{Ce}^2 \cdot a_O^3$ в сторону ее повышения, однако расхождение между расчетными и опытными данными остается значительным. Необходимо принимать необычно большие отрицательные значения параметров e_O^0 (e_O^1) для приведения данных в соответствие.

Сера. Если глубокое раскисление стали возможно производить алюминием или комплексными ферросплавами, содержащими кальций и другие высокорекреационные элементы, то уменьшение концентрации серы связано с необходимостью вовлечения других средств воздействия на жидкий металл. Это обусловлено меньшим сродством высокорекреационных элементов в сере по отношению к

Химические свойства. Основное назначение р.з.м. в металлургии стали заключается в использовании их высокого химического сродства к вредным примесям, растворенным в жидкой стали. Химическое сродство ряда р.з.м. к сере, кислороду, углероду и азоту в сопоставлении со сродством железа по значению ΔH_{298}° (табл. 2) настолько значительно, что не может быть оставлено без внимания (для Al₂O₃ аналогичная величина составляет —400 ккал/моль, что ниже, чем значения для полуторных окислов р.з.м.). Можно отметить и другую характерную особенность поведения р.з.м. в сплавах на основе железа — высокие температуры плавления соединений, образующихся в железе при вводе р.з.м. вместо легкоплавких эвтектик.

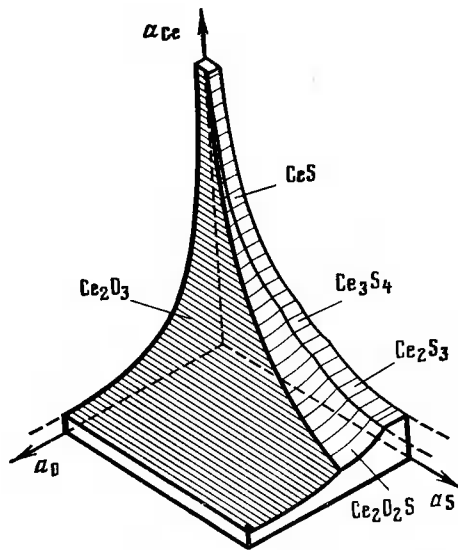
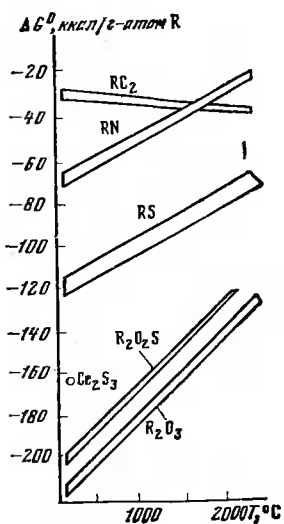


Рис. 2. Изменение свободной энергии в реакциях взаимодействия р.з.м. с некоторыми элементами (кислород, сера, азот, углерод)

Рис. 3. Пространственная диаграмма раскислительной и десульфуризирующей способности р.з.м. [2]

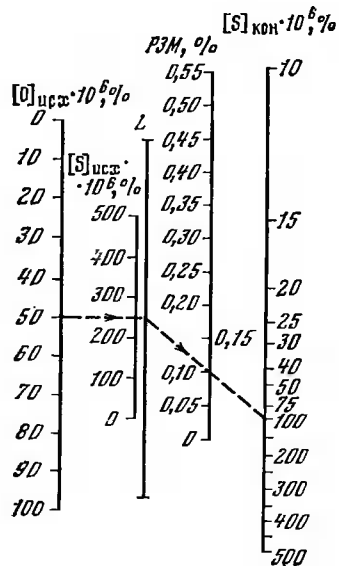


Рис. 4. Номограмма для расчета количества р.з.м. в зависимости от концентрации кислорода и серы [3]

в состав других карбидов. Последнее реализуется при отношении $\text{р.з.м.}/\text{S} > 6$, т. е. когда р.з.м. практически полностью нейтрализуют влияние серы. В температурной области γ -Fe при карбидообразовании поверхностно-активные р.з.м. могут принимать участие в образовании как карбидов цементитного типа, так и даже сложных карбидов [15–17].

Другие элементы. Влияние р.з.м. на примеси цветных металлов подробно изложено в работах [1, 18]. Термодинамические данные о влиянии компонентов стали на активность р.з.м. весьма ограничены и затрудняют прогнозирование их действия в зависимости от состава стали. Отмечается повышение активности лантана, церия под действием марганца ($e_{\text{La}}^{\text{Mn}} = 0,28$; $e_{\text{Ce}}^{\text{Mn}} = 0,13$). Углерод несколько понижает активность церия ($e_{\text{Ce}}^{\text{C}} = -0,077$), но слабо повышает активность лантана ($e_{\text{La}}^{\text{C}} = 0,03$) [9, 16].

В сплавах, содержащих алюминий и р.з.м., необходимо иметь в виду сильное взаимодействие между ними. Так, в разбавленных бинарных растворах р.з.м. в алюминии при 1000°C коэффициенты активности для иттрия, лантана и церия соответственно равны $3,6 \cdot 10^{-7}$; $1,2 \cdot 10^{-7}$ и $9,0 \cdot 10^{-7}$ [19, 20], что не позволяет считать оправданным принятие предположения об отсутствии взаимного их влияния в растворах на основе железа [9].

Вопросам практического применения р.з.м. посвящен ряд работ [3, 21, 22]. Рассмотрена возможность применения номограмм для определения количества вводимых р.з.м. в зависимости от концентрации серы и кислорода в низкоуглеродистых сталях (рис. 4) [3]. Для определения количества р.з.м. соединяют исходные концентрации серы и кислорода прямой линией до пересечения с линией $L-L$, а точку пересечения соединяют с требуемой концентрацией серы в стали. Искомый результат находят в точке пересечения со шкалой р.з.м. Наличие легирующих элементов может существенно повлиять на результат. Особенно неясен вопрос о влиянии легирующих и сопутствующих элементов на активность, р.з.м. и их участие в реакциях рафинирования, а следовательно, на изменение свойств сталей и сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Савицкий Е. М., Терехова В. Ф. Металловедение редкоземельных металлов. М.: Наука, 1975. 272 с.
2. Wilson W. G., Kay D. A. R., Vached A. The use of thermodynamics and phase equilibria to predict the behavior of the rare elements in steel.— J. Metals, 1974, N 5, p. 14–18.
3. Lu W. K., McLean A. Thermodynamic behavior of rare earth elements.— Can. Ironmaking and Steelmaking, 1974, N 4, p. 228–233.
4. Ишигуиро М., Ито М. Влияние редкоземельных элементов на свойства высококачественных слитков.— В кн.: Процессы раскисления и образования неметаллических включений в стали. М.: Наука, 1977, с. 169–182.
5. Fisher W. A., Bertram H. Die Deoxidation, Entschwefelung und Entstickung durch seltene Erdmetalle und Lanthan.— Arch. Eisenhüttenw., 1973, 44, N 2, S. 87–95.
6. Самарин А. М. Физико-химические основы раскисления стали. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 162 с.
7. Buzek Z., Schindlerova V. Vliv skandia, yttria, lanthanu a lery na aktivitu a rozpustnost siry v zezele pri 1600°C .— Hutn. listy, 1974, N 11, s. 784–790.

8. Buzek Z., Schindlerova V. Vliv nekerich na rozpustnost siry v zelee.— Hutn. listy, 1969, N 7, s. 493—497.
9. Ejima A., Suzuki K., Harada N., Sanbongi K. Sulfur equilibria in molten Fe—Ce—S, Fe—La—S, Fe—Ti—S and Fe—Zr—S systems.— Trans. JISI, Jap., 1977, 17, N 6, p. 349—358.
10. Schurmann E., Brankmann Jn. Entschwefelung von Eisenschmelzen bei 1600° C.— Arch. Eisenhüttenw., 1976, 47, N 1, S. 1—3.
11. Аверин В. В., Самарин А. М. К термодинамике растворов кислорода в жидких металлах и сплавах.— Изв. АН СССР. ОН. Metallurgiya и топливо, 1961, № 5, с. 3—8.
12. Vached A., Kay D. A. R. Thermodynamic of rare earth in steelmaking.— Met. Trans., 1976, 7, N 3, p. 375—383.
13. Эллиотт Д. Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. М.: Metallurgiya, 1969. 252 с.
14. Приданцев М. В. Влияние примесей и р.з.м. на свойства сплавов. М.: Metallurgizdat, 1962. 208 с.
15. Wilson W. G., Wells R. G. Identifying inclusions in rare earth treated steels.— Met. Progr., 1973, № 12, p. 75—77.
16. Эджима А., Эми Т., Сузуки К. и др. Критерии для равномерного распределения сульфидов редкоземельных элементов при кристаллизации больших слитков высокопрочной листовой стали.— В кн.: Процессы раскисления и образования неметаллических включений в стали. М.: Наука, 1977, с. 108—127.
17. Luyckz L., Bell G. R., McLean A., Korchinsky M. Sulfide shape control in high strength low alloy steels.— Met. Trans., 1970, N 1, p. 3341—3350.
18. Приданцев М. В., Остапенко Т. В. Влияние р.з.э. на структуру и свойства сталей.— Изв. АН СССР. Металлы, 1974, № 3, с. 136—140.
19. Лебедев В. А., Кобер В. И., Ничков И. Ф. Исследование методом ЭДС термодинамических свойств расплавов La—Al и La—Pb.— Изв. АН СССР. Металлы, 1972, № 2, с. 91—95.
20. Лебедев В. А., Ямищikov Л. Ф., Ничков И. Ф., Кобер В. И., Распониин С. П. Термодинамические свойства сплавов иттрия с висмутом и алюминием.— В кн.: Сплавы р.з.м. с особыми физико-химическими свойствами. М.: Наука, 1975, с. 94—96.
21. Raman A. Uses of rare earth metals and alloys in metallurgy.— Z. Metallk., 1976, 67, N 11, S. 780—790.
22. Ицкович Г. М. Применение редкоземельных металлов для регулирования состава и морфологии неметаллических включений в стали, раскисленной алюминием.— Сталь, 1977, № 2, с. 125—130.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЯ ВЫСОКОХРОМИСТЫХ РАСПЛАВОВ В ВАКУУМЕ

Л. Н. Кац, Е. К. Ким, В. А. Григорян

В последнее десятилетие в массовом производстве нержавеющей стали большое развитие получили внепечные методы обработки высоколегированных расплавов (в том числе процесс вакуумного обезуглероживания), обладающие значительным преимуществом перед широко распространенным способом получения такой стали в дуговой сталеплавильной печи. Максимальное использование преимуществ применения вакуума для рафинирования не-

возможно без глубокого знания закономерностей окислительных процессов в этих условиях. В частности, выбор технологических параметров вакуум-кислородной обработки невозможен без учета кинетических закономерностей окисления углерода в вакууме при взаимодействии газообразного окислителя с расплавом. Кроме того, выявление закономерностей обезуглероживания в условиях вакуума может дать дополнительные сведения о механизме окисления в целом.

Имеющиеся в литературе данные [1—3] по кинетике окисления углерода в условиях вакуума не дают достаточно полного представления о закономерностях протекания этого процесса. Например, данные о влиянии остаточного давления на скорость окисления углерода, полученные в работах [1, 2, 4] с использованием различных методик, носят противоречивый характер. Вместе с тем вопрос о влиянии $P_{\text{ост}}$ на v_{C} представляется важным в том отношении, что показывает, насколько целесообразно варьирование значением $P_{\text{ост}}$ в зависимости от концентрации углерода в металле. В связи с этим в настоящей работе исследовали влияние интенсивности подвода газообразного окислителя $v_{\text{ок}}$ и $P_{\text{ост}}$ на скорость обезуглероживания v_{C} и на концентрацию углерода в момент появления окисной фазы на поверхности расплава.

Опытные плавки проводили в вакуумной индукционной печи по методике, описанной в работе [5]. Окислитель в реакционную камеру подавали сверху через керамическое сопло диаметром 5 мм (высоте подъема сопла над поверхностью металла 100 мм). Основные данные опытных плавов приведены в таблице и на рис. 1. Из рис. 1 видно, что экспериментальные точки в области бесшлякового взаимодействия газообразного окислителя с расплавом хорошо укладываются на прямую линию, что указывает на независимость v_{C} от концентрации углерода в металле. Вместе с тем обнаруживается существенное влияние $v_{\text{ок}}$ на v_{C} (рис. 2, кривая 1), причем зависимость v_{C} от $v_{\text{ок}}$ значительно отклоняется от линейной. Величина $P_{\text{ост}}$ практически не оказывает влияния на v_{C} (рис. 3, кривая 1).

Полученные закономерности окисления углерода свидетельствуют о внешнеллифузионном контроле процесса обезуглероживания в этом периоде. Важным фактором, указывающим на такой режим реагирования, является независимость v_{C} от $P_{\text{ост}}$. Это следует из приведенного ниже уравнения, полученного исходя из молекулярно-кинетической теории газов [6] с учетом дополнительного сопротивления в газовой фазе, вызываемого стефановским потоком [7]:

$$v_{\text{C}} = \frac{0,0387F}{\delta_r r^2 N_0} \ln(1 + N_{\text{O}_2}^{\text{о}_2}), \quad (1)$$

где $\bar{v}$ — средняя скорость молекул; F — реакционная поверхность; δ_r — толщина диффузионного пограничного слоя в газовой фазе; r — радиус молекулы; N_0 — число Авогадро; $N_{\text{O}_2}^{\text{о}_2}$ —

Основные параметры экспериментальных плавок
($T = 1600^\circ \text{C}$, $Q = 3400 \text{ г}$)

$P_{\text{ост}}, \text{атм}$	$v_{\text{ок}}, \text{нл/мин}$	$\alpha_{\text{ок}}, \text{см/с}$	$[C]_{\text{кр}}, \%$	$[C]_{\text{нач}}, \%$	$v_C, \%/ \text{мин}$	$P_{\text{ост}}, \text{атм}$	$v_{\text{ок}}, \text{нл/мин}$	$\alpha_{\text{ок}}, \text{см/с}$	$[C]_{\text{кр}}, \%$	$[C]_{\text{нач}}, \%$	$v_C, \%/ \text{мин}$
Состав газа: 21% $\text{O}_2 + 79\% \text{N}_2$						Состав газа: 21% $\text{O}_2 + 79\% \text{N}_2$					
0,1	1,65	1400	0,240	0,710	0,0096	0,1	1,20	1020	0,265	0,235	—
0,4	1,65	350	0,370	0,380	—	0,2	1,65	710	0,305	0,665	0,0093
0,2	1,65	710	0,300	0,530	0,0092	0,1	2,50	2120	0,365	0,900	0,0124
0,4	1,65	350	0,370	0,950	0,0087	Состав газа: 100% O_2					
0,1	3,30	2800	0,440	1,275	0,0144	0,1	1,08	920	0,695	1,045	—
0,1	0,85	680	—	0,560	0,0060	0,1	0,87	740	0,610	1,045	—
						0,1	0,70	600	0,515	1,045	—
						0,1	0,50	420	0,375	1,045	—

концентрация кислорода в объеме газовой фазы. Приведенные на рис. 3 кривые 2 и 3, полученные соответственно для условий адсорбционного и химико-кинетического контроля процесса обезуглероживания по соотношениям

$$v_C^{\text{адс}} = \frac{4,63 \cdot 10^{19} F P_{\text{ост}}}{\sqrt{MT}} N_{\text{O}_2}^{\text{об}} \quad (2)$$

$$v_C^{\text{х}} = k_x [C] \sqrt{N_{\text{O}_2}^{\text{об}} P_{\text{ост}}} \quad (3)$$

где M — молекулярный вес; k_x — константа скорости химической реакции, значительно отличаются от экспериментальной зависимости, что свидетельствует в пользу диффузионной концепции лимитирующего звена процесса обезуглероживания.

При выборе оптимального режима проведения процесса обезуглероживания важное значение имеет выявление закономерностей изменения критической концентрации углерода $[C]_{\text{кр}}$ в зависимости от значения некоторых регулируемых параметров. На рис. 3 приведена экспериментальная зависимость $[C]_{\text{кр}}$ от $P_{\text{ост}}$ (кривая 4). Из рис. 3 видно, что с повышением $P_{\text{ост}}$ $[C]_{\text{кр}}$ увеличивается. Причина такого явления достаточно четко проявляется при совместном рассмотрении полученных результатов с кривой равновесных с Cr_3O_4 концентраций углерода при данных составе и температуре металла (рис. 3, кривая 5). Вполне очевидно, что появление окисной пленки на поверхности расплава, указывающее на достижение критической концентрации, при различных концентрациях углерода в металле при изменении $P_{\text{ост}}$ связано с термодинамическими условиями в системе, так как $P_{\text{ост}}$ не оказывает

никакого влияния на диффузионный перенос кислорода в газовой фазе, т. е.

$$[C]_{\text{кр}} = A + [C]_{\text{р}}^{\text{Cr}_3\text{O}_4}, \quad (4)$$

где A — постоянная, не зависящая от $P_{\text{ост}}$. Увеличение $[C]_{\text{р}}^{\text{Cr}_3\text{O}_4}$ с повышением $P_{\text{ост}}$ приводит к аналогичному возрастанию $[C]_{\text{кр}}$. Вместе с тем можно констатировать, что $[C]_{\text{кр}}$ значительно отличается от $[C]_{\text{р}}^{\text{Cr}_3\text{O}_4}$ (рис. 3). Следовательно, можно утверждать, что

Рис. 1. Кинетические кривые окисления углерода в области бесплакового взаимодействия струи окислителя с расплавом (стрелки над кривыми — момент образования окисной пленки)

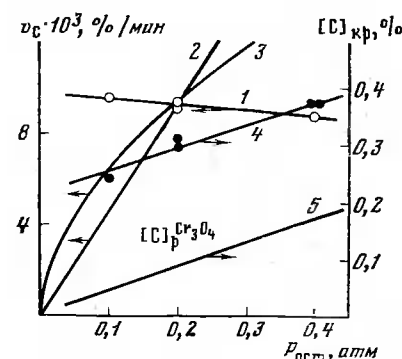
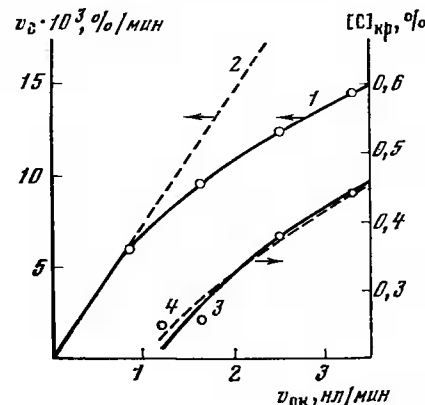
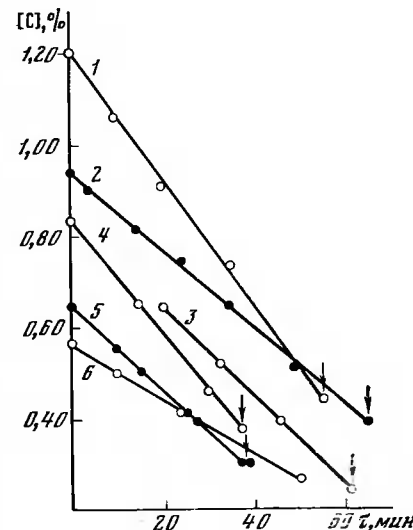
$v_{\text{ок}}, \text{нл/мин}$; $P_{\text{ост}}, \text{атм}$: 1 — 3,30; 0,1; 2 — 1,65; 0,4; 3 — 1,65; 0,1; 4 — 2,50; 0,1; 5 — 1,65; 0,2; 6 — 0,85; 0,1

Рис. 2. Влияние интенсивности подвода воздуха на скорость обезуглероживания v_C и на критическую концентрацию $[C]_{\text{кр}}$

1 — экспериментальные данные; 2 — расчетная кривая при полном усвоении кислорода с образованием CO ; 3 — экспериментальные данные; 4 — расчетная кривая из предположения внешне-диффузионного контроля процесса обезуглероживания при $[C] > [C]_{\text{кр}}$

Рис. 3. Влияние $P_{\text{ост}}$ на скорость обезуглероживания v_C и на величину критической концентрации $[C]_{\text{кр}}$

1 — экспериментальные данные; 2, 3 — расчетные кривые для условий адсорбционного и химико-кинетического контроля процесса по уравнениям (2) и (3) соответственно; 4 — экспериментальные данные; 5 — кривая равновесных с Cr_3O_4 концентраций углерода



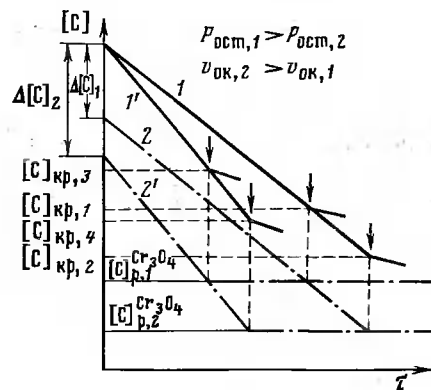


Рис. 4. Схема изменения объемной (1, 1') и поверхностной (2, 2') концентраций углерода во времени и $[C]_{кр}$ в зависимости от $P_{ост}$ и $v_{ок}$ ($[C]_{р,1}^{Cr_2O_3}$ и $[C]_{р,2}^{Cr_2O_3}$ — концентрации углерода, равновесные с окисной фазой, насыщенной Cr_2O_3 при $P_{ост,1}$ и $P_{ост,2}$ соответственно; стрелки над кривыми — момент образования окисной пленки)
1, 2 — при расходе окислителя $v_{ок,1}$; 1', 2' — при расходе окислителя $v_{ок,2}$

причиной появления окисной фазы и снижения v_c при $[C] < [C]_{кр}$ является именно снижение массопотока углерода вследствие уменьшения градиента $\Delta[C] = [C] - [C]_{р}^{Cr_2O_3}$, а не расходование кислорода на параллельное окисление металлической основы [8], т. е. окисление железа или хрома является не причиной снижения v_c , а следствием уменьшения массопотока углерода в металле к реакционной поверхности при $[C] < [C]_{кр}$. При диффузионном контроле процесса обезуглероживания должна наблюдаться корреляция между характером зависимостей v_c от $v_{ок}$ и $[C]_{кр}$ от $v_{ок}$. Экспериментальные данные, приведенные на рис. 2, подтверждают это и служат дополнительным доказательством в пользу диффузионной концепции лимитирующего звена процесса обезуглероживания.

Таким образом, экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, свидетельствуют о диффузионной природе лимитирующего звена как в области бесшлакового взаимодействия газообразного окислителя с расплавом, так и критической концентрации углерода $[C]_{кр}$. На рис. 4 приведена предполагаемая схема изменения концентрации углерода в объеме и на реакционной поверхности высокохромистого расплава при воздействии на него газообразным окислителем при различных значениях $P_{ост}$ и $v_{ок}$. Увеличение массопотока окислителя к реакционной поверхности должно приводить к повышению градиента ($\Delta[C]_2 > \Delta[C]_1$), который должен поддерживаться постоянным в области внешедиффузионного лимитирования при неизменных условиях проведения процесса вплоть до $[C] = [C]_{кр}$. Снижение поверхностной концентрации углерода до уровня $[C]_{р}^{Cr_2O_3}$, зависящего от $P_{ост}$, указывает на достижение критической концентрации $[C]_{кр}$ и начало образования окисной фазы. Величина $P_{ост}$, однако, не влияет на скорость окисления углерода.

Исходя из независимости v_c от $P_{ост}$ можно заключить, что при высоких концентрациях углерода ($[C] > [C]_{кр}$) процесс ва-

куумного обезуглероживания в ковше целесообразно проводить в условиях повышенных значений $P_{ост}$, что не снижает производительности агрегата. При этом, однако, необходимо учитывать, что повышение $P_{ост}$ приводит к пропорциональному увеличению значения $[C]_{кр}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Oeters F., Heyer K. Zur Kinetik des Frischens von Kohlenstoff aus chromlegierten Eischmelzen unter verminderten Druck.— Arch. Eisenhüttenw., 1969, 40, N 5, S. 381—386.
2. Watanabe T., Tohge T. A study on the mechanism of decarburization and the oxydation of chromium for liquid stainless steel under reduced pressure.— Trans. ISIJ, 1974, 14, N 8, p. 425—433.
3. Kuwano T., Maruhashi S., Aoyama Y. Decarburization of molten high chromium steel under reduced pressure.— Trans. ISIJ, 1975, 15, N 7, p. 353—360.
4. Baker L. A., Warner N. A., Jenkins A. E. Decarburization of a lewitated iron droplet in oxygen.— Trans. AIME, 1967, 239, N 6, p. 857—864.
5. Ким Е. К., Кац Л. Н., Григорян В. А. Влияние состава газовой фазы на поведение углерода и хрома в вакууме.— Изв. вузов. Чер. мет., 1977, № 7, с. 59—62.
6. Кикоин А. К., Кикоин И. К. Молекулярная физика. М.: Наука, 1976, 480 с.
7. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1976. 491 с.
8. Шакиров К. М., Попель С. И. О влиянии температуры и окислительного потенциала газовой фазы на величину критической концентрации.— Изв. вузов. Чер. мет., 1972, № 2, с. 12—14.

ИСПАРЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И ЕГО СПЛАВОВ С ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ В ВАКУУМЕ

Д. А. Романович, А. Г. Свяжин, В. И. Явойский

В данной работе исследована кинетика испарения чистого железа, сплавов железо — кислород, железо — сера и железо — углерод при остаточном давлении $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. и температурах от 1590 до 1680° С методом плавки во взвешенном состоянии в электромагнитном поле. Установка (рис. 1) состоит из кварцевой реакционной трубки, охлаждаемой снаружи водой, оптической головки, кварцевого стержня, управляемого магнитом, и вакуумной системы с охлаждаемыми жидким азотом ловушками, диффузионным парортутным насосом, форвакуумным механическим насосом (смазка шлифов — силиконовая).

Порядок опытов был следующий. Образец металла, приготовленного из карбонильного железа, массой 2—3 г помещали на стержень, систему откачивали до остаточного давления $5 \cdot 10^{-5}$ мм

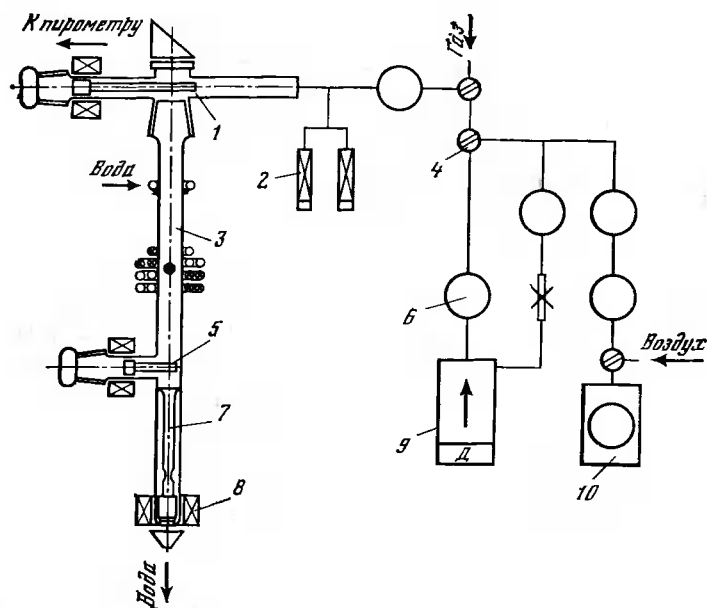


Рис. 1. Схема установки

1 — оптическая головка; 2 — датчики; 3 — реакционная трубка; 4 — кран; 5 — заслонка; 6 — ловушка; 7 — манипулятор; 8 — электромагнит; 9 — диффузионный насос; 10 — форвакуумный насос

рт. ст., стержень с образцом при помощи магнита перемещали в зону индуктора и включали генератор. После разогрева образец переходил во взвешенное состояние, стержень опускали вниз и закрывали сверху заслонкой, перемещаемой при помощи магнита. Металл выдерживали при заданной температуре в течение различного времени (от 0,1 до 7 мин), подносили к капле стержень и сливали на него металл. Температуру измеряли оптическим и цветовым пирометрами, которые градуировали по температуре кристаллизации и плавления чистого железа в условиях опыта. Измеряли уменьшение массы образца за время опыта и количество конденсата, определяли в металле содержание углерода, кислорода и серы до и после опыта и содержание серы и углерода в конденсате. Скорость испарения компонентов расплава определяли по изменению массы и состава металла за время опыта.

В качестве примера на рис. 2, 3 приведены типичные кинетические кривые. Установлено, что скорость испарения железа в вакууме 10^{-4} мм рт. ст. не зависит от содержания кислорода (до 0,19%) и серы (до 0,8%), но зависит от содержания углерода (рис. 4). Полученные результаты находятся в пределах значений, рассчитанных из литературных данных по давлению пара чистого железа. Этот факт свидетельствует о том, что поверхностно-ак-

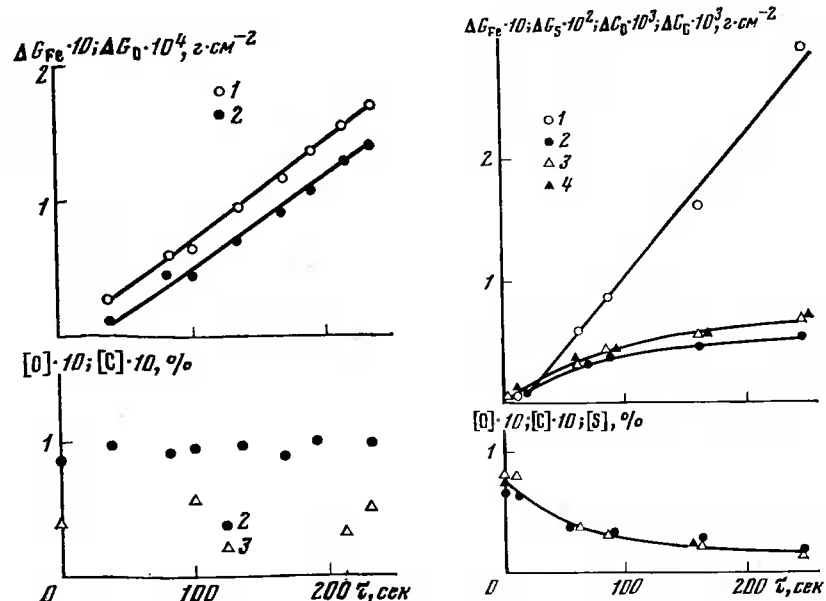


Рис. 2. Испарение сплава железо—кислород при 1600° С

1 — Fe; 2 — O; 3 — C

Рис. 3. Испарение сплава железо—сера при 1650° С

1 — Fe; 2 — O; 3 — S; 4 — C

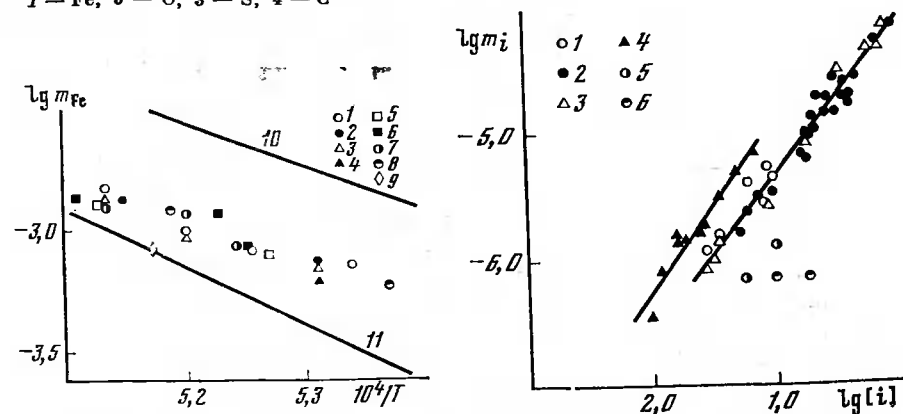


Рис. 4. Зависимость скорости испарения железа от температуры для сплавов систем Fe—O (1—4), Fe—S (5—8) и Fe—C (9)

[O]_н, %: 1 — 0,003; 2 — 0,06; 3 — 0,09; 4 — 0,19; [S]_н, %: 5 — 0,04; 6 — 0,08; 7 — 0,40; 8 — 0,80; [C]_н, %: 9 — 2,0; 10 — данные работы [1]; 11 — данные работы [2]

Рис. 5. Зависимость скорости испарения серы (1—3) и углерода (4) из расплавов железо—сера и кислорода (5, 6) из расплавов железо—кислород
T, °С: 1, 5 — 1680; 2, 4 — 1650; 3, 6 — 1600

тивные компоненты в данном случае не создают каких-либо ограничений для испарения железа.

Скорость испарения серы из сплавов с начальным содержанием серы 0,04; 0,08; 0,4; 0,8% и кислорода 0,07—0,014% практически не зависит от температуры в интервале 1590—1685° С (рис. 5). Зависимость скорости испарения серы от концентрации во всем интервале (0,4—0,8%) может быть аппроксимирована одним уравнением (рис. 5)

$$m_S = (9 \pm 1) \cdot 10^{-5} [S]^{1,26 \pm 0,08}, \text{ г/см}^2 \cdot \text{с.} \quad (1)$$

Во всех исследованных сплавах наряду с серой заметно уменьшается концентрация кислорода (рис. 3). Причем скорость испарения кислорода тем больше, чем больше содержание серы. Отсюда следует, что испарение серы из расплавов железа — кислород — сера в вакууме происходит по двум реакциям:



Отличие суммарного порядка реакций испарения серы от единицы, по-видимому, вызвано одновременным удалением серы из расплава по реакциям (2) и (3). Слабая зависимость скорости испарения серы от температуры и близость суммарного порядка реакции к единице позволяют предположить, что испарение серы проходит в диффузионном режиме.

Испарение кислорода изучено для сплавов железа с 0,003; 0,06; 0,09; 0,19% кислорода при температурах 1600—1675° С. Установлено, что в пределах точности измерений концентрация кислорода в металле остается постоянной. Однако значимые величины скорости испарения кислорода удалось получить лишь для отдельных серий экспериментов (рис. 5) вследствие небольшой величины скорости, соизмеримой с общей погрешностью ее измерения данным методом. Видно, что скорость испарения кислорода из сплавов железо — кислород ниже скорости испарения углерода и серы из сплавов железо — сера при одних и тех же условиях перемешивания расплава. Кроме того, заметно также сильное влияние температуры. Содержание углерода (начальное 0,03%) при испарении сплавов железо — кислород увеличивалось в соответствии с испарением железа, т. е. углерода не испарялся. Содержание серы в этих расплавах было небольшим (0,001%) и практически не изменялось во время опыта. Следовательно, количество испарившейся при этом серы было невелико и не могло повлиять на результаты измерений скорости испарения кислорода. Таким образом, измеренные значения скорости испарения кислорода показывают, что в отсутствие химического взаимодействия с другими компонентами на поверхности кислород может испаряться при постоянной концентрации в металле, т. е. при равенстве состава металла и паровой фазы в процессе испарения.

Этот факт допускает предположение о переходе в газовую фазу или по крайней мере в активированное состояние молекул или комплексов $Fe-O$ с последующим одновременным испарением атома кислорода и атома железа.

Углерод в отсутствие химического взаимодействия на поверхности металла с газовой фазой или с растворенными в металле элементами практически не испаряется. В сплавах с содержанием углерода более 3% вскоре после начала опыта поверхность покрывалась графитом и испарение железа прекращалось. В расплавах железо — кислород концентрация углерода повышалась с 0,03 до 0,04% в соответствии с испарением железа. В расплавах железо — сера — кислород концентрация углерода уменьшалась с 0,03 до 0,01%, по-видимому, за счет взаимодействия с серой. Скорость удаления углерода при этом несколько выше скорости удаления серы (рис. 5) и может быть аппроксимирована уравнением

$$m_C = (3,2 \pm 1,5) \cdot 10^{-5} [C]^{(0,4 \pm 0,3)}, \text{ г/см}^2 \cdot \text{с.} \quad (4)$$

Таким образом, испарение компонентов сложных расплавов в вакууме происходит одновременно по нескольким реакциям и с более высокой скоростью, чем в отсутствие химического взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Связкин А. Г., Вишкарев А. Ф., Явойский В. И. Измерение давления пара жидкого железа с использованием плавки во взвешенном состоянии. — Изв. АН СССР. Металлы, 1968, № 5, с. 67—73.
2. Карасев Ю. А., Цемехман Л. Ш., Вайсбург С. Е. Давление пара железа, кобальта и меди выше температуры их плавления. — ЖФХ, 1971, 45, № 8, с. 2068—2070.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕГАЗАЦИИ МЕТАЛЛА ПРИ ОТЛИВКЕ КРУПНЫХ СЛИТКОВ В ВАКУУМЕ

Ю. В. Кряковский, Г. М. Чурсин, С. И. Жульев,
В. И. Чулков, А. Г. Связкин, В. Н. Лебедев

Получение высококачественных крупных кузнечных слитков для поковок ответственного назначения является сложной проблемой, решение которой в значительной степени зависит от эффективности вакуумной обработки жидкой стали. Отечественный и зарубежный опыт показывает, что при разливке стали в достаточно глубоком вакууме удаляется до 60—80% водорода и на 50—70% снижается содержание неметаллических включений. Однако вследствие ликвации водорода даже в этом случае степень

дегазации оказывается недостаточной, чтобы исключить его вредное влияние в глубинных зонах наиболее крупных поковок.

С целью выявления путей дальнейшего повышения эффективности дегазации металла при вакуумировании был выполнен комплекс исследований в промышленных и лабораторных условиях.

Отливку слитков массой до 140 т кислой хромоникельмолибденованадиевой стали производили в вакуумной камере объемом 100 м³. Механические вакуумные насосы обеспечивали разрежение перед разливкой 1—3 мм рт. ст. Посредством изменения скорости разливки опытных слитков было установлено, что с уменьшением интенсивности отливки остаточное давление в вакуумной камере снижается, а общее количество удаленных окиси углерода и водорода возрастает. Полученные результаты подтверждают положение о целесообразности повышения мощности откачивающей системы для увеличения эффективности вакуумирования.

Для изучения других возможностей снижения остаточного газосодержания были исследованы процессы, происходящие при отливке слитков в вакууме. Прежде всего представляло интерес определить место преимущественного развития процесса дегазации: в струе или на поверхности металла, поднимающегося в изложнице. Изучали характер истечения струи в вакууме. С помощью высокоскоростной киносъемки (4000 кадров/с) было установлено, что при выходе из направляющей трубы в струе отсутствует центральное компактное ядро (рис. 1), на которое указывалось в ряде работ [1—3]. Напротив, основная масса металла была распределена по внутренней поверхности направляющей трубы и струя имела вид полового цилиндра с разрыхленной поверхностью, имеющей значительные разрывы. Падение металла в вакууме сопровождалось газовыделением, что обуславливало обновление поверхности струи и отрыв от нее отдельных капель. При перекрытии струи в процессе отливки отмечено значительное (более чем в 5 раз) уменьшение общего количества выделяющихся газов. Полученные результаты показывают преимущественную роль струи металла в процессе вакуумной отливки, вследствие чего изучение условий дегазации расплава в струе имеет большое практическое значение для интенсификации процесса вакуумирования.

Большинство исследователей [4—8] полагают, что скорость удаления из расплава водорода, азота и кислорода определяется наиболее медленным звеном: массопереносом в диффузионном слое металла или адсорбцией и десорбцией на его поверхности. По данным этих работ величина массопереноса зависит от условий плавки и состава металла. Рассчитать влияние химсостава на величину коэффициента массопереноса практически невозможно, так как неизвестны величины коэффициентов диффузии и вязкость в многокомпонентной среде. Необходимо отметить, что имеющиеся данные получены при плавке в тиглях и неизбежном при этом взаимодействии компонентов на границе металл — огнеупор.

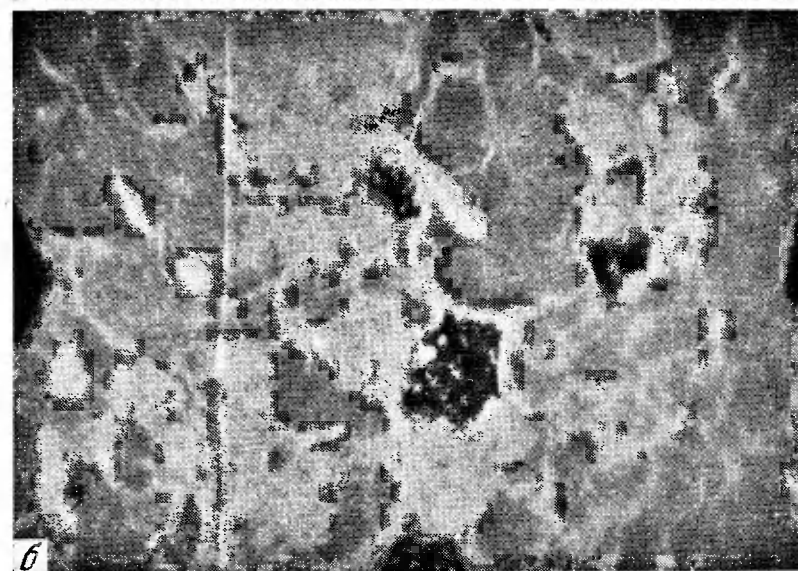
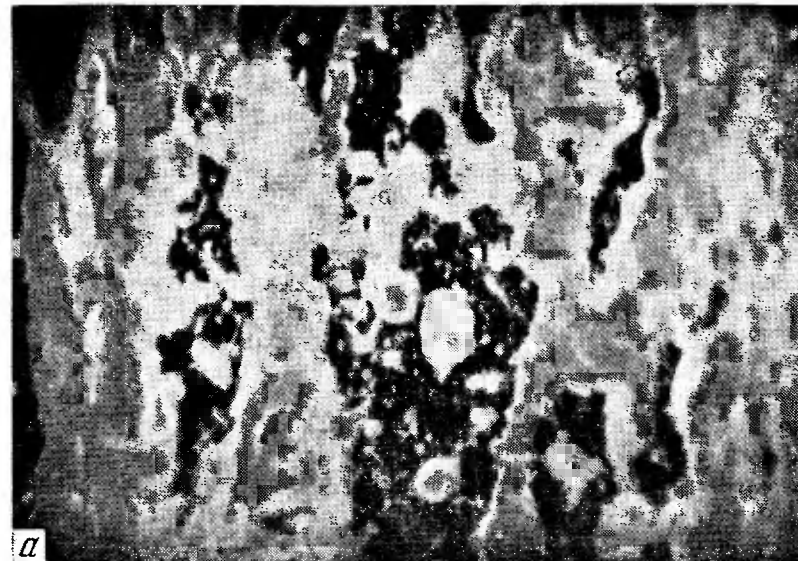


Рис. 1. Вид струи металла при отливке слитков под вакуумом по обычной технологии (а) и с подачей аргона через стопор (б)

Для определения коэффициента массопереноса исследовали дегазацию в вакууме стали 38ХНЗМФА в условиях, приближенных к реальным при вакуумировании струи и капель, образующихся при ее дроблении. Для этого использовался метод плавки во взве-

шением состоянии [9]. Температуру измеряли цветовым пирометром ПИРЭД-3 с точностью $\pm 20^\circ$. Содержание углерода в стали определяли на приборе АН-29, кислорода и водорода и водорода на экскалографе ЕА-1, азота методом Кьельдаля и экстракцией в несущем газе на динамометре «Штроляйн».

Данные по изменению содержания азота и водорода в зависимости от времени выдержки приведены на рис. 2. Средние значения величин [O] и [C] (таблица) значительно выше равновесных, для которых при давлении $p_{\text{со}} = 0,1$ мм рт. ст. и $T = 1700^\circ\text{C}$ произведение $[C] \cdot [O]$ составляет $2,2 \cdot 10^{-8}$. Из кинетических кривых, приведенных на рис. 2, видно, что при дегазации капле расплава в вакууме могут быть получены довольно низкие концентрации водорода ($0,5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$) и азота ($0,005\%$). При этом величина кажущегося коэффициента массопереноса для азота равна $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ см/с}$ для температуры 1600°C , что примерно соответствует данным работы [5] и несколько ниже, чем в работах [4, 8]. Для водорода величина кажущегося коэффициента массопереноса составляет $52 \cdot 10^{-3} \text{ см/с}$, что близко к данным работ [5, 8]. Данные для водорода, по-видимому, менее точные вследствие некоторого его выделения уже в процессе плавления образца.

По аналогичной методике были произведены эксперименты по дегазации металла в среде аргона. Содержание углерода, кислорода и газов в стали менялось подобно их изменению при вакуумировании. Однако конечная концентрация кислорода оказалась ниже, что, вероятно, связано с окислительным воздействием остаточной газовой фазы в условиях вакуума ($0,1 \text{ мм рт. ст.}$). Отмеченное экспериментально окислительное влияние остаточной газовой фазы в вакуумной камере подтверждает целесообразность снижения остаточного давления, а также введение аргона в вакуум. Кроме того, ввод аргона непосредственно в струю, истекающую в вакууме, интенсифицирует процесс дегазации за счет лучшего ее разрыхления.

С этой целью было предложено и опробовано в промышленных условиях введение аргона в струю через полый стопор промежуточного ковша. В процессе отливки контролировали содержание окиси углерода и водорода в отходящих газах с помощью

Зависимость содержания кислорода и углерода от времени вакуумирования

τ , мин	[O] $\cdot 10^3$, %	[C], %	[C] $\cdot$ [O] $\cdot 10^4$	[C] $_p$	[O] $_p \cdot 10^3$
1	5,8	0,35	20,3	0,04	3,2
2	4,5	0,34	15,3	0,01	1,3
3	3,7	0,33	12,2	0,01	0,8
5	3,5	0,315	11,0	0,015	0,2
7	3,5	0,300	10,5	0,015	0,0

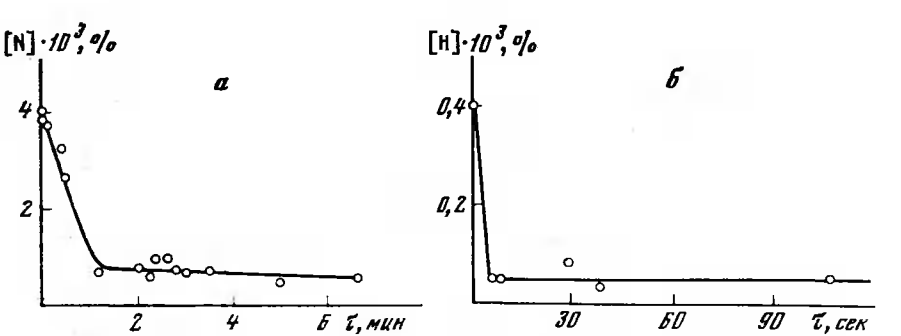
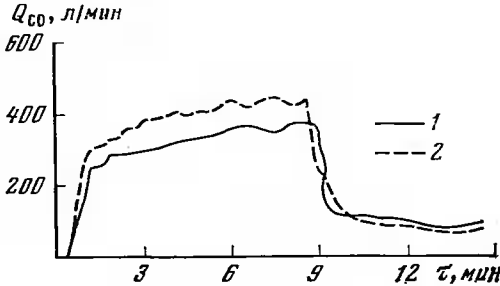


Рис. 2. Зависимость удаления азота (а) и водорода (б) от времени выдержки металла под вакуумом

Рис. 3. Количество окиси углерода, выделившейся при отливке слитков массой 53 т в вакууме по обычной технологии (1) и с подачей аргона через стопор (2)



масс-спектрометра. Пробы на содержание газов отбирали из промежуточного ковша и прибылей сравниваемых слитков. Содержание неметаллических включений определяли на пробах, взятых с прибыльной и донной сторон опытных и сравнительных слитков, методом электролитического растворения. На рис. 3 приведены кривые выделения окиси углерода при отливке слитков в вакууме без введения и с введением аргона в струю. Расход аргона, подаваемого в струю через стопор, составлял 40—70 л/мин. При этом наблюдалось более интенсивное обновление поверхности истекающей струи, о чем свидетельствовала быстро меняющаяся светимость отдельных участков потока, фиксируемых высокоскоростной киносъемкой (рис. 1, б).

Сравнение общих количеств водорода и окиси углерода, удаляемого при вакуумной отливке, показало, что с введением аргона в стопор выделение газов увеличивается на 25—40% по сравнению с обычной отливкой в вакууме. Результаты анализа проб металла подтвердили уменьшение содержания газов в слитках, отлитых с введением аргона в стопор. При этом дополнительно на 40% снижается количество неметаллических включений. Испытание образцов, отобранных из поковок роторов турбогенераторов, показало, что у металла из слитков, отлитых с применением аргона, выше относительное сужение на 4,1—5,9 и 3,3—8,3%, а ударная вязкость на 11,6—29,0 и 1,6—19,6% для продольных и тангенциальных образцов соответственно.

Таким образом, комплексное исследование, проведенное в лабораторных и промышленных условиях, подтверждает, что при дегазации значительная роль принадлежит струе металла, истекающей в вакууме, на эффективность дегазации влияет степень разряжения и окислительное воздействие эвакуированного пространства. Определены количественные закономерности дегазации кислой стали марки 35ХНЗМФА в условиях, наиболее близких к вакуумной обработке струи металла. Разработан и внедрен способ повышения интенсивности дегазации металла в струе аргоном, позволяющий на 25—40% повысить эффективность удаления водорода и на 40% снизить содержание неметаллических включений при улучшении пластических и вязкостных свойств металла готовых изделий ответственного назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов Г. А., Завражин В. Д. Поведение струи жидкого металла в вакууме.— Изв. вузов. Чер. мет., 1970, № 7, с. 47—50.
2. Сузуки К., Танигучи К. Поведение водорода в стали, разливаемой под вакуумом.— В кн.: Взаимодействие газов с металлами. М.: Наука, 1973, с. 182—192.
3. Warner N. A. Stream break-up in vacuum degassing.— J. Iron and Steel Inst., 1969, 207, N 1, p. 44—50.
4. Kraus T. Einführung in die theoretischen Grundlagen der Vakuumbehandlung von Metallschmelzen (Teil II).— Neue Hütte, 1972, 17, N 12, S. 738—743.
5. Ревякин А. В., Кузнецов Л. Б. Кинетика взаимодействия углерода и кислорода в жидких металлах в вакууме.— Изв. АН СССР. Металлы, 1973, № 1, с. 23—29.
6. Кньюппель Г. Раскисление и вакуумная обработка сталей. М.: Металлургия, 1973, 113 с.
7. Связин А. Г., Эл-Гамаль Т., Даль В. Диффузия азота в жидком железе и расплавах железо—кислород.— В кн.: Взаимодействие металлов и газов в сталеплавильных процессах. М.: Металлургия, 1973, с. 51—57.
8. Чурсин Г. М., Связин А. Г., Вишкарёв А. Ф., Явойский В. И. Изменение растворимости и скорости растворения азота в жидком железе.— В кн.: Исследование и пути совершенствования процессов производства стали. М.: Металлургия, 1970, с. 51—57.
9. Шалимов А. Г. Процесс обезуглероживания нержавеющей стали в индукционной вакуумной печи. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1967, вып. 56, с. 59—66.

РАФИНИРОВАНИЕ ФОСФОРИСТЫХ ЧУГУНОВ В КИСЛОРОДНЫХ КОНВЕРТЕРАХ ЕМКОСТЬЮ 300 т*

Л. А. Смирнов, А. Л. Клейн, В. А. Махницкий,
Е. А. Кричевцов, В. Г. Удовенко, С. А. Донской

Впервые в отечественной практике применительно к условиям конвертеров емкостью 300 т была разработана и внедрена технология выплавки стали из фосфористого чугуна одно- и двухшлаковым процессами без оставления конечного шлака [1—4] и проведено более 500 опытных плавов с оставлением в конвертере конечного шлака. Основные особенности технологии — применение только кусковой извести и необходимость получения стали для глубокой вытяжки с содержанием фосфора менее 0,020%. Для условий работы конвертеров с отводом газов без дожигания в камине прежде всего были уточнены безопасные режимы остановки и возобновления продувки при промежуточном скачивании шлака за счет образования достаточного по объему «тампона» из негорючих газов.

При термодинамической оценке реакции обесфосфоривания можно исходить из рассмотрения равновесного распределения фосфора между металлом и сталеплавильным шлаком [5]:

$$\lg \frac{(P)}{[P]} = 2,5 \lg (Fe_{\text{общ}}) + \frac{22\,350}{T} + 0,08 (CaO) - 16. \quad (1)$$

Из уравнения (1) следует, что для успешной дефосфорации следует уменьшить концентрацию фосфора в шлаке и температуру металла и увеличивать содержание в шлаке окислов железа и кальция. Уменьшение концентрации фосфора в шлаке реализуется в случае двухшлакового процесса при спуске фосфористого шлака в первом периоде. Однако при содержании фосфора в чугуне менее 0,6% и P_2O_5 в шлаке менее 7% работали более производительным одношлаковым процессом [1—3]. При содержании фосфора в чугуне более 0,65% в существующих условиях целесообразной оказалась работа двухшлаковым процессом [3, 4].

В реальных условиях реакция дефосфорации далека от равновесия и приближается к нему только при насыщении шлака известью и выгорании углерода до минимальных значений, что имеет место в конце продувочного периода. Это подтверждается зависимостями, которые получены на опытных плавках в конвертерах емкостью 300 т. Сравнение фактического распределения фосфора между шлаком и металлом (рис. 1) с расчетным по уравнению (1) свидетельствует о том, что конечные шлаки одно- и двухшлакового процессов ближе подходят к состоянию равновесия с ме-

* В работе принимали участие Шевченко А. Д., Васильева С. Н., Кусков Н. П., Енин Н. Н., Воронин А. И., Сахаров А. Ф., Бабенко А. А., Кокаренко О. Н., Привалов И. И., Тарновский Г. А., Романов В. И.

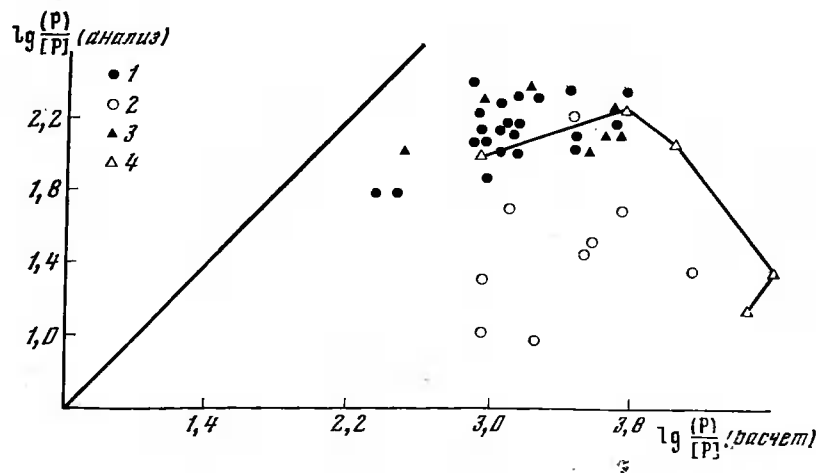


Рис. 1. Сравнение фактического распределения фосфора между шлаком и металлом с рассчитанным по уравнению (1)

1 — одношлаковый процесс; 2 — первый период; 3 — второй период; 4 — промежуточный отбор проб на плавке двухшлакового процесса

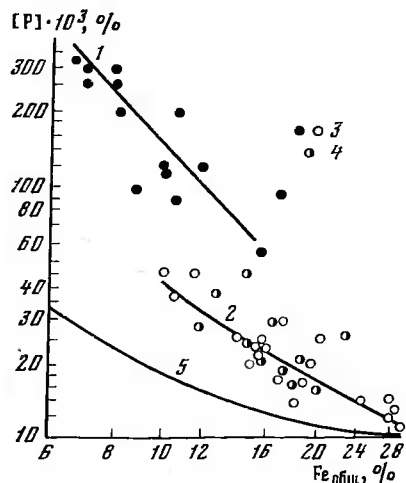


Рис. 2. Зависимость между содержанием фосфора в металле и железе в шлаке

1 — первый период; 2 — второй период; 3 — двухшлаковый процесс; 4 — одношлаковый процесс; 5 — равновесная кривая [6]

таллом, чем в конце первого периода продувки. По мере рафинирования металла наблюдается тенденция приближения к равновесию, как это показано на опытной плавке с промежуточным отбором проб металла и шлака. Зависимость между содержанием фосфора в металле и окислами железа в шлаке (рис. 2) свидетельствует о том, что в конце продувки как одношлакового, так и для второго периода двухшлакового процесса имеет место приближение к равновесной кривой. На этих плавках максимальные значения $Fe_{общ}$ в шлаке (25—30%) соответствовали содержанию фосфора в металле (менее 0,011%) и минимальным концентрациям углерода (0,03—0,10%).

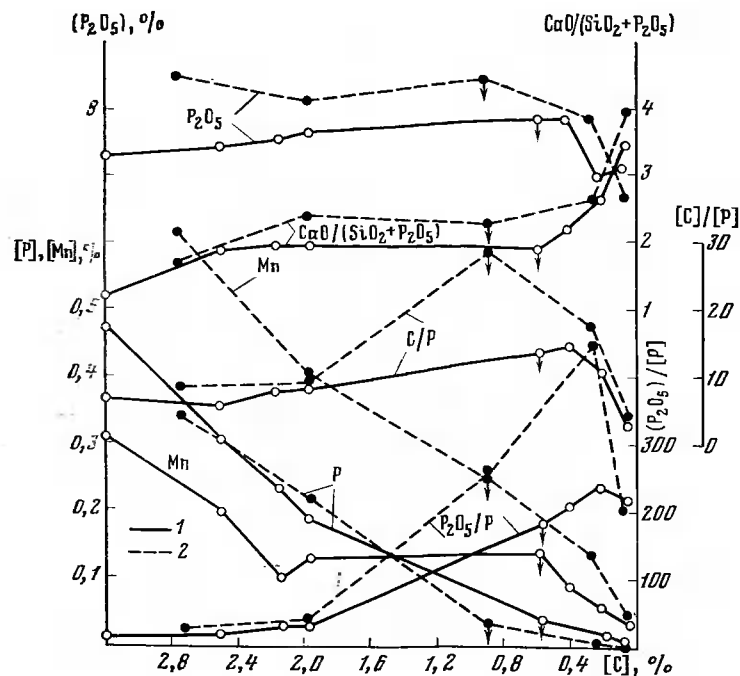


Рис. 3. Особенности дефосфорации по ходу продувки двух шлаков в зависимости от содержания углерода в металле

1 — без оставления шлака; 2 — оставление в конвертере около 20 т конечного шлака

На процесс дефосфорации значительное влияние оказывают кинетические условия, определяемые состоянием конвертерной ванны. Известно, что дефосфорация металла осуществляется главным образом за счет взаимодействия на границе раздела между капельками металла и жидким известково-железистым шлаком в шлакогазометаллической эмульсии, что подтверждено промышленными исследованиями при переделе фосфористого чугуна в конвертерах емкостью 300 т. Учитывая это обстоятельство, внедрен звукометрический контроль хода продувки, позволяющий вести процесс с максимальным количеством эмульсии, не допуская выбросов.

Особенности дефосфорации по ходу продувки в зависимости от содержания углерода в металле иллюстрируются на примере двух шлаков двухшлакового процесса без оставления в конвертере конечного шлака и с оставлением его в количестве около 20 т (рис. 3). При оставлении шлака приводили в неактивное состояние путем присадок в конвертер известняка или сырого доломита. После завалки всего лома шлак почти полностью кристаллизовался. Поэтому в начальный период при содержании угле-

заданное содержание фосфора в металле в конце второго периода:

Область	A	B	C	D
C_I/P_I	>10	6—10	4—6	2—4
$P_{II} \cdot 10^3, \%$	$\frac{13}{9-15^*}$	$\frac{14}{9-20}$	$\frac{19}{13-44}$	$\frac{22}{15-33}$

* В числителе — среднее значение, в знаменателе — пределы.

Для гарантированного получения P_{II} менее 0,020% углерод и фосфор в конце первого периода должны находиться в области B, при этом отношение C_I/P_I не должно быть меньше 6.

Промышленными исследованиями установлено влияние кремния и марганца в фосфористом чугуна на дефосфорацию металла в ходе продувки. Увеличение содержания кремния в чугуне от 0,5 до 1,3% и выше вызывало повышение фосфора в конце второго периода с 0,009—0,010 до 0,020—0,031%, что приводило к увеличению количества плавок с дополнительными додувками. Содержание марганца в чугуне сверх 0,55% оказывало отрицательное влияние на дефосфорацию как для одно-, так и для двухшлакового процессов.

В дальнейшем концентрация фосфора в чугуне будет повышена с 0,6—0,9 до 1,3—1,4%, а содержание кремния и марганца снижено до 0,6—0,7% и ниже, в связи с чем представляет интерес выявление возможности устойчивого получения фосфористых шлаков, пригодных для удобрения почвы. С этой целью провели расчеты по определению пятиокси фосфора в промежуточных шлаках двухшлакового процесса. При основности шлака $CaO/(SiO_2 + P_2O_5) = 1,6-2,4$, содержании окислов железа 10—25% и кремния в чугуне 0,7% пятиокись фосфора в промежуточном шлаке определяется содержанием фосфора в чугуне:

$[P], \%$	0,8	1,1	1,4
$(P_2O_5), \%$	8,5—13,0	11,0—14,5	12,0—16,5

Шлаки с таким содержанием P_2O_5 близки к фосфат-шлакам, что указывает на целесообразность проведения исследований по их использованию в качестве удобрения. Одним из основных показателей качества фосфат-шлаков является растворимость P_2O_5 в 2%-ном растворе лимонной кислоты, которая зависит от минерального состава шлака. Присутствие в шлаке фтора может переводить фосфор в нерастворимые соединения со структурой апатита. В связи с этим должна быть разработана технология выплавки стали без использования плавикового шпата или с его ограничением для получения в шлаке менее 1,5% CaF_2 .

Фосфористые шлаки от опытных плавок с содержанием 4—11% P_2O_5 исследовали с целью выявления возможности использования их в качестве удобрения. Установлено, что в опытных шлаках, содержащих до 1,5% CaF_2 , растворимость P_2O_5 составляла 68—90%. Результаты их испытаний в качестве удобрения пока-

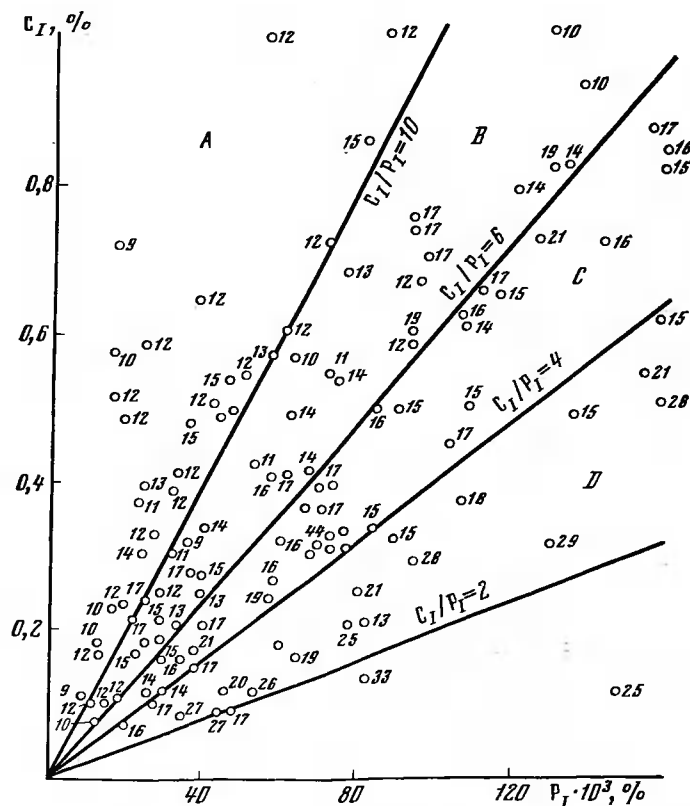


Рис. 4. Зависимость между отношением C_I/P_I и содержанием фосфора в металле в конце второго периода

Цифры у точек — содержание фосфора в металле в конце второго периода, $\times 10^3$

рода в металле более 2,5% основность шлака в обоих случаях примерно одинакова, а затем по ходу продувки при оставлении шлака отмечался опережающий рост основности, несмотря на более низкий расход извести (на 12 т). Содержание пятиокси фосфора на плавке с оставлением шлака более высокое, что является важным фактором при использовании промежуточного шлака в качестве удобрения.

Отношение C/P , отражая превышение концентрации углерода в металле над фосфором, позволяет судить о соотношении скоростей обезуглероживания и дефосфорации — более высокие значения отношения указывают на ускоренную дефосфорацию, как, например, в случае плавки с оставлением конечного шлака (рис. 3). Установлено, что в координатах C_I-P_I имеются области (рис. 4), в которых в зависимости от отношения C_I/P_I обеспечивается

зали, что фосфористый шлак, внесенный в полутонной дозе, давал такую же прибавку урожая, что и двойной суперфосфат, внесенный в одинарной дозе.

По предварительным данным можно предполагать, что фосфористые шлаки могут быть использованы для удобрения почвы в Северном Казахстане, Западной Сибири и Среднем Урале.

Выводы

1. Разработаны и внедрены технологические режимы конвертерной плавки на фосфористом чугуна, обеспечивающие получение низкоуглеродистой стали, в том числе для производства холнокатаного листа, с содержанием фосфора менее 0,020 %.

2. Показана целесообразность продолжения исследований в направлении использования фосфористых шлаков в качестве удобрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов Л. А., Лобачев В. С., Клейн А. Л. и др. Продувка чугуна с повышенным содержанием фосфора в 250-тонных конвертерах.— Бюл. ЦИИИЧМ, 1972, № 23, с. 31—32.
2. Клейн А. Л., Смирнов Л. А., Губенко С. М. и др. Передел чугуна с содержанием фосфора 0,4—1 % в 250-тонных конвертерах.— Бюл. ЦИИИЧМ, 1974, № 7, с. 34—36.
3. Смирнов Л. А., Клейн А. Л., Шумов М. М. и др. Передел фосфористого чугуна в 250-тонных конвертерах одно- и двухшлаковым процессами.— В кн.: Комплексная металлургическая переработка железных руд. Свердловск: УралНИИЧМ, 1975, т. 23, с. 95—107.
4. Клейн А. Л., Смирнов Л. А., Удовенко В. Г. и др. Освоение технологии передела фосфористого чугуна в 250-тонных конвертерах.— В кн.: Комплексная металлургическая переработка железных руд. Свердловск: УралНИИЧМ, 1976, т. 26, с. 76—86.
5. Healy G. W. A new look at phosphorus distribution.— J. Iron and Steel Inst., 1970, 208, N 7, p. 664—668.
6. Кнюппель Г., Отерс Ф. Равновесие фосфор—кислород между жидким железом и фосфатными шлаками, насыщенными известью.— Черные металлы, 1961, № 22, с. 67—82.

ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА УДАЛЕНИЯ СЕРЫ ИЗ ШЛАКОВ В ГАЗОВУЮ ФАЗУ

О. В. Травин, П. И. Югов, В. М. Журавлев,
С. И. Паршин, В. П. Мокрова

Одним из путей уменьшения содержания серы в стали при кислородно-конвертерном переделе чугуна является перевод ее из шлака в газовую фазу. Опыты, проведенные по дожиганию окиси углерода до двуокиси над поверхностью продуваемого кислородом металла, показали возможность повышения степени десуль-

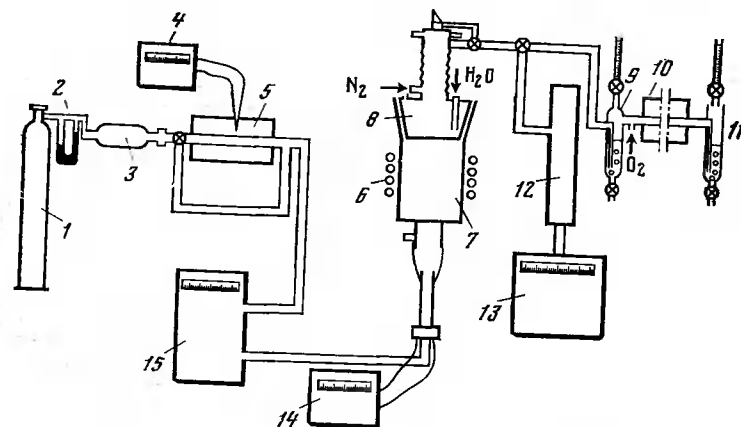


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

1 — баллон со сжатым газом; 2 — реометр; 3 — ловушка с P_2O_5 ; 4 — автоматическая система поддержания температуры; 5 — силитовая печь с углеродом; 6 — высокочастотный индуктор; 7 — реакционная кварцевая колба; 8 — водоохлаждаемый шпиф; 9, 11 — барботеры для титрования; 10 — печь дожигания; 12 — автоматический газоанализатор на серу; 13 — потенциометр типа КСП-14; 14 — автоматическая система поддержания температуры; 15 — газоанализатор на CO_2 .

фурации металла за счет увеличения доли серы, окислившейся из шлака. Следует отметить, что в процессе дожигания окиси до двуокиси углерода повышается окислительный потенциал и температура газовой фазы.

Отсутствие достаточно полных термодинамических и кинетических данных о десульфурации конвертерного шлака газами привело к необходимости проведения дополнительных экспериментальных исследований.

В лабораторных условиях изучали окисление серы из образцов конвертерного шлака, которые выдерживали в атмосфере $CO-CO_2$ при температурах 1600—1800 К. Опыты проводили в закрытой проточной установке, схематически представленной на рис. 1. Навеску исследуемого шлака (около $5 \cdot 10^{-4}$ кг) помещали в платиновую лодочку и подвешивали на специальных тягах, которые позволяли варьировать время пребывания лодочки в реакционной зоне с заданной атмосферой и температурой. Расход газа, подаваемого в печь, изменяли от $2 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ м³/с. Требуемые соотношения окиси и двуокиси углерода в смеси получали путем пропускания двуокиси углерода через заполненную спектрально чистым углеродом печь, находящуюся при заданных температурах. Непрерывный контроль содержания двуокиси углерода в исходном газе осуществляли путем пропускания его через оптикоакустический газоанализатор типа ОА-2209.

Содержание серы в отходящих газах определяли иодометрическим методом и с помощью специально разработанного автома-

тического газоанализатора, работа которого основана на адсорбционном поглощении двуокиси серы водой и измерении электрического сопротивления водного раствора. Система анализа отходящих газов позволяла определить содержание двуокиси серы, выделяющейся в процессе обдува капли шлака различными газовыми смесями, а также серу, присутствующую в газе в другой форме. После поглощения двуокиси серы отходящий газ дожигали в трубчатой печи в токе кислорода с последующей фиксацией вновь образовавшейся SO_2 подометрическим методом. В ходе проведения работы была установлена возможность окисления серы из шлаков не только в виде двуокиси серы, но и в другой форме. Доля серы, удаляющейся в виде паров, по сравнению с удаленной в химически связанном виде, как это было показано опытами с использованием радиоактивной серы S^{35} , пренебрежимо мала и в дальнейшем не учитывалась. Анализ полученных данных показал, что сера из шлака может удалиться в газовую фазу преимущественно в виде двуокиси серы и сероокиси углерода. Соотношение концентраций этих соединений серы зависит от состава газовой смеси, подаваемой в печь, и температуры.

Реакции удаления серы, протекающие на границе раздела фаз шлак—газ, могут быть представлены уравнениями



Состав газа в реакционной зоне определяется реакциями (1) и (2), и равновесие можно установить из рассмотрения суммарной реакции



Константа равновесия последней реакции

$$K_P = \frac{P_{COS} P_{CO_2}^3}{P_{SO_2} P_{CO}^3} \quad (4)$$

сильно зависит от температуры. Температурная зависимость K_P (4) была вычислена из уравнений свободной энергии, приведенных в работе [1]:

$$\lg K_P = + \frac{14600}{T} - 9,0. \quad (5)$$

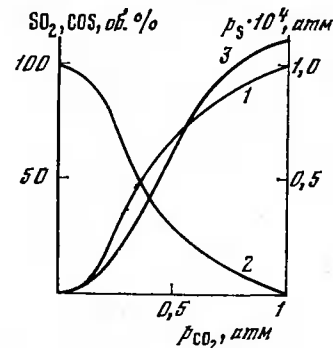
Сопоставление расчетных величин с экспериментальными данными показало, что гомогенная реакция (3) определяет состав газовой фазы.

На рис. 2 приведена зависимость относительного количества удаленной серы из шлака в виде суммы двуокиси серы и сероокиси углерода от парциального давления двуокиси углерода. Количество серы, удаленной при обдуве капли шлака чистой двуокисью углерода к данному моменту времени, было принято за единицу.

Десульфурации подвергали конвертерный шлак состава, %: 55,8 CaO; 20,44 SiO_2 ; 7,43 FeO; 3,88 Fe_2O_3 ; 6,02 MnO; 2,0 MgO; 0,2 S. Наличие окислов железа в конвертерном шлаке оказывает тормозящее влияние на десульфурацию. При содержании двуокиси углерода в газовой смеси, меньшем 15%, может происходить восстановление окислов железа до металлического. Образующаяся пленка железа затрудняет диффузию реагентов, и сера в этих условиях лишь незначительно уходит в газовую фазу.

Рис. 2. Зависимость относительного количества серы, удаленной из шлака, от парциального давления двуокиси углерода в газовой фазе

1 — в виде двуокиси серы; 2 — в виде сероокиси углерода; 3 — суммарное количество удаленной серы в виде SO_2 и COS



Равновесие чистых окислов железа и металлического железа с газовой смесью, состоящей из окиси и двуокиси углерода, изучено в работе [2]. Состав газа при равновесии для температуры 1797 К отвечает отношению P_{CO_2}/P_{CO} , равному 0,2. При конвертерном переделе чугуна соотношение содержаний двуокиси и окиси углерода в полости конвертера в среднем является близким к указанной величине. Как установлено экспериментальными с конвертерным шлаком, при отношении P_{CO_2}/P_{CO} , равном 0,2, доля серы, удаленной в газовую фазу, составляет примерно 5% от возможной за данное время. Таким образом, выбранная длительность лабораторных опытов (10 мин) по удалению серы в газ соответствует условиям окисления серы при конвертерной продувке металла [3]. Повышение окислительного потенциала газовой смеси за счет увеличения концентрации двуокиси углерода приводит к ускорению десульфурации шлака. По достижении 80% содержания двуокиси углерода в газовой фазе скорость удаления серы перестает зависеть от концентрации CO_2 .

По данным работы [4], скорость протекания гомогенной реакции (3) на несколько порядков выше, чем гетерогенной. Поэтому состав газа в реакционной зоне, т. е. вблизи поверхности раздела газа со шлаком, будет отвечать равновесным значениям. Константа равновесия, рассчитанная по уравнению (5) для температуры 1773 К, равна 0,174. Полученное опытное значение константы составляет величину, примерно равную 0,3, что указывает на правильность сделанных предположений о реакциях, описывающих десульфурацию шлака газовыми смесями CO— CO_2 . Для расчета

опытной константы состав газа был взят при содержании двуокиси углерода в смеси 80%. Если использовать для расчета данные о составе газа при других концентрациях CO_2 , то наблюдаются значительные расхождения опытных и расчетных констант равновесия. Этот факт можно объяснить существованием градиента концентраций всех реагентов в реакционном пространстве.

Можно предположить, что при малых концентрациях двуокиси углерода в газе процесс контролируется диффузией серы в шлаке и диффузией окислителя в газовой фазе. В этих условиях объемная концентрация компонентов в газе будет существенно отличаться от концентрации в пограничном слое газа, примыкающем к шлаку. С возрастанием содержания CO_2 в газе процесс десульфурации шлака начинает контролироваться полностью диффузией серы в шлаке к границе раздела фаз. В условиях проведения эксперимента это явление наступает при содержании CO_2 в газе, примерно равном 80%. При столь высоких содержаниях окислителя состав газа в пограничном слое мало отличается от объемного и для расчета константы равновесия по уравнению (4) вместо граничных парциальных концентраций компонентов газа можно взять объемные.

Рассмотрим кинетические характеристики процесса десульфурации шлака газовыми смесями $\text{CO}-\text{CO}_2$. Диффузионный поток серы из объема шлака к границе раздела можно записать в виде

$$G_{\text{шл}} \frac{d(S)}{d\tau} = F \frac{D_{\text{шл}}}{\delta} [(S)^{\text{об}} - (S)^{\text{пов}}] \cdot 10^{-2} \rho, \quad (6)$$

где $G_{\text{шл}}$ — вес шлака, кг; F — поверхность взаимодействия шлак — газ, м^2 ; $D_{\text{шл}}$ — коэффициент диффузии серы в шлаке, $\text{м}^2/\text{с}$; $(S)^{\text{об}}$ и $(S)^{\text{пов}}$ — концентрация серы в объеме и на поверхности шлака, %.

При диаметре лодочки, равном $\sim 1,1 \cdot 10^{-2}$ м, реакционная поверхность шлака равна $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ м^2 . Значение коэффициента массопередачи $D_{\text{шл}}/\delta$ для конвертерных шлаков при 1773 К равно примерно $3 \cdot 10^{-5}$ м/с. Поверхностную концентрацию серы в шлаке в расчете принимали равной нулю.

Приближенная оценка диффузионного потока серы в шлаке, рассчитанного по уравнению (6), дает величину, равную $2,1 \cdot 10^{-8}$ кг/с. Диффузионный поток двуокиси углерода в газе, вычисленный по формуле

$$\frac{dC_{\text{CO}_2}}{d\tau} = F \frac{D_{\text{CO}_2}}{\delta} (p_{\text{CO}_2}^{\text{об}} - p_{\text{CO}_2}^{\text{пов}}) \frac{M_{\text{CO}_2}}{RT}, \quad (7)$$

при p_{CO_2} , равном 10^4 н/м³, составляет $6 \cdot 10^{-8}$ кг/с, что соответствует $1,5 \cdot 10^{-8}$ кг/с удаленной серы.

В формуле (7) D_{CO_2}/δ — коэффициент массопереноса двуокиси углерода в газе, см/с; $p_{\text{CO}_2}^{\text{об}}$, $p_{\text{CO}_2}^{\text{пов}}$ — парциальные величины двуокиси углерода в объеме газа и на границе шлак — газ, атм; R — газовая постоянная, атм/моль·град. Полученные величины диф-

фузионных потоков серы в шлаке и двуокиси углерода в газе по порядку величины равны. При рассмотрении процесса окисления серы было принято, что скорость химической реакции на границе раздела фаз не оказывает тормозящего воздействия. Все полученные опытные данные не противоречат этой точке зрения. Удельная скорость десульфурации шлака при обдуве двуокисью углерода составила $\sim 0,8 \cdot 10^{-6}$ г/см²с, что находится в согласии с данными, полученными в работе [5], где при обдуве шлака кислородом достигнута скорость удаления серы $\sim 1,0 \cdot 10^{-6}$ г/см²с. Величина энергии активации диффузии серы в шлаке найдена равной ~ 35 ккал/моль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пьер Г., Чипман И. Распределение серы между газообразной фазой и шлаками, содержащими закись железа. — Проблемы современной металлургии, 1957, № 3, с. 5—14.
2. Даркен Л. С., Гурри Р. В. Физическая химия металлов. М.: Металлургиздат, 1960. 582 с.
3. Баптизманский В. И. Теория кислородно-конвертерного процесса. М.: Металлургия, 1975. 378 с.
4. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: ИЛ, 1948. 583 с.
5. Григорян В. А., Жуховицкий А. А., Минаев Ю. А. Окисление серы шлака кислородом газовой фазы. — В кн.: Теория и практика интенсификации процессов в конвертерах и мартеновских печах. М.: Металлургия, 1965, с. 134—140.

ДЕСУЛЬФУРАЦИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ ПРИ ВАКУУМНОЙ ИНДУКЦИОННОЙ ПЛАВКЕ В ТИГЛЯХ ИЗ ОКИСИ КАЛЬЦИЯ

Г. С. Герасимова, Ал. Г. Шалимов, Ю. М. Бочков,
Ю. П. Галицкий, Ю. И. Сафонов, А. И. Оржеховская

В Центральном научно-исследовательском институте черной металлургии им. И. П. Бардина исследована возможность выплавки сложнотлегированных сталей в вакуумных индукционных печах с тиглем из плавленной окиси кальция. В литературе имеются данные об эффективности протекания процесса десульфурации в вакуумных индукционных печах с тиглем из плавленной окиси кальция [1, 2]. Однако, имеющиеся данные относятся к сравнительно простым металлическим системам типа чистого железа и двойных сплавов железо — углерод, железо — никель, железо — кремний и т. д. Это не позволяло оценить возможность и целесообразность использования тиглей из окиси кальция для выплавки сложнотлегированных сталей и сплавов.

Таблица 1

Химический состав исходной и плавленной извести, %

Известь	CaO	MgO	FeO + Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	C	S	P
Исходная	92,41	0,90	0,36	0,40	0,96	0,36	0,10	0,010
Плавленная	97,33	0,95	0,24	0,32	1,03	0,12	0,01	0,008

В настоящей работе исследована эффективность протекания процесса десульфурации при выплавке в вакуумных индукционных печах с тиглем из окиси кальция сталей Н18К9М5, Х20Н32МЗБ и ШХ15. Опытные плавки проводили в тигле емкостью 15 кг. Для футеровки тигля применяли плавленную окись кальция. Усредненный химический состав исходной и плавленной извести приведен в табл. 1.

Оценка степени гидратации показала, что степень гидратации плавленной извести в отличие от металлургической незначительна, это позволяет применять плавленную известь для футеровки тиглей вакуумных индукционных печей.

Как было показано в работе [3], при выплавке технического железа процесс десульфурации в тиглях из окиси кальция имеет место лишь при раскислении расплава алюминием. Аналогичные данные получены в настоящей работе и для сложнoleгированной стали Н18К9М5 при выдержке в тигле из окиси кальция при температуре 1560—1570°С. Как видно из данных, приведенных на рис. 1, процесс десульфурации имеет место лишь при введении в расплав алюминия. При этом на степень удаления серы наибольшее влияние оказало увеличение количества введенного алюминия с 0,05 до 0,15%, а не дополнительное раскиснение расплава углеродом. Раскиснение металла алюминием позволило уже через 7—10 мин снизить концентрацию серы в расплаве с 0,011—0,014 до 0,001—0,002%. Выплавка металла, раскисленного алюминием, в тиглях из окиси магния не приводит к снижению содержания серы.

Определение серы осуществлялось методом инфракрасной абсорбционной спектроскопии на приборе IR-32 фирмы «Леко» (США). Относительное стандартное отклонение при определении концентраций серы до 0,001% составляет 20%, при определении от 0,001 до 0,02% — 10—5% и при определении от 0,02 до 0,05% — 4—2%.

Об определяющей роли алюминия в развитии процесса десульфурации свидетельствуют и данные, полученные при выплавке стали ШХ15 с различным исходным содержанием серы и использованием различных раскислителей. Для выплавки стали ШХ15 использовали чистое железо 008ЖР. Расчетное количество углерода давали в завалку и процесс плавления вели в атмосфере ар-

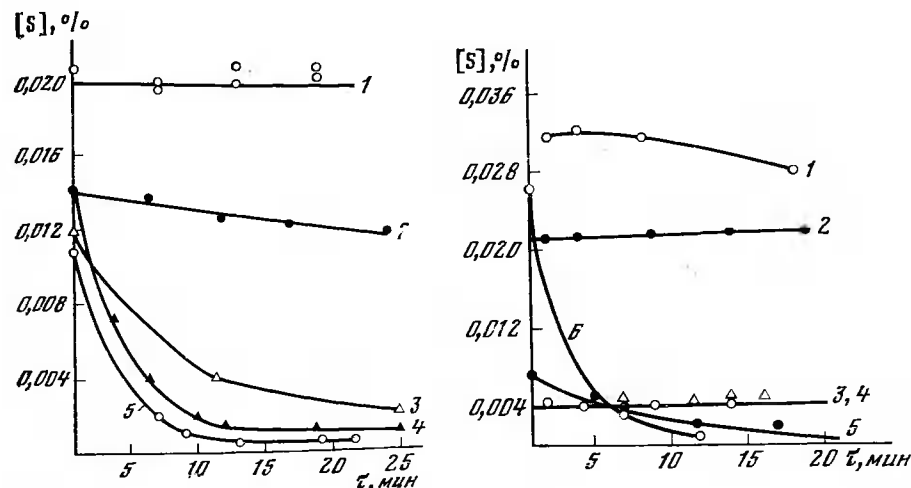


Рис. 1. Влияние раскисления алюминием на процесс десульфурации стали Н18К9М5 в тиглях из CaO и MgO

1 — тигель из MgO, раскисление Al (0,15%); 2 — тигель из CaO, без раскисления алюминием; 3 — то же, раскисление Al (0,05%), C (0,5%); 4 — то же, раскисление Al (0,11%); 5 — то же, раскисление Al (0,15%), C (0,5%)

Рис. 2. Влияние способа раскисления стали ШХ15 на процесс десульфурации в тигле из окиси кальция

1 — раскисление Mn (0,4%) с исходной серой 0,032%; 2 — раскисление Mn (0,4%) и Si (0,35%) с исходной серой 0,021%; 3 — раскисление Mn (0,4%) с исходной серой 0,004%; 4 — раскисление Mn (0,4%) и Si (0,35%) с исходной серой 0,004%; 5 — раскисление Mn (0,4%), Si (0,35%) и Al (0,15%) с исходной серой 0,007%; 6 — раскисление Mn (0,4%), Si (0,35%) и Al (0,15%) с исходной серой 0,025%

гона при давлении 50—70 мм рт. ст. По мере расплавления и уменьшения интенсивности кипения давление понижали до 1,0—0,1 мм рт. ст. После окончания кипения отбирали пробу жидкого металла и металл раскисляли только марганцем (0,4%), марганцем и кремнием (0,4 и 0,35%), а также марганцем (0,4%), кремнием (0,35%) и алюминием (0,15%). При этом перед вводом раскислителей на ряде плавов в металл вводили дополнительное количество серы. Как видно из данных, приведенных на рис. 2, независимо от исходного содержания серы десульфурация стали ШХ15 происходит только при дополнительном раскислении металла алюминием. При этом не установлено влияния концентрации кислорода на степень десульфурации расплава как в присутствии алюминия, так и без него (табл. 2).

При проведении плавов сталей 03Н18К9М5 и ШХ15 не было обнаружено влияние порядкового номера плавки по тиглю на степень десульфурации сталей, причем последняя составляет в среднем на всех плавках 90% (рис. 3).

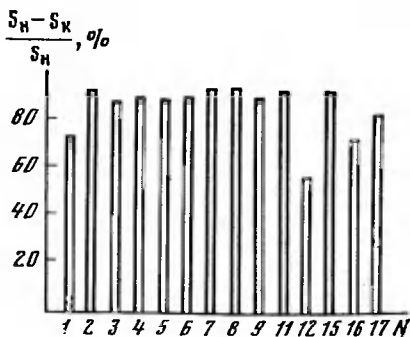


Рис. 3. Влияние порядкового номера плавки по тиглю N на степень десульфурации сталей 03Н18К9М5 и ШХ15

Рис. 4. Десульфурация сталей различного состава, раскисленных Al (0,15%), в тигле из CaO

Марка стали: 1 — 03Х20Н32М3Б; 2 — 03Н18К9М5; 3 — ШХ15

Влияние состава выплаваемого металла исследовали при выплавке сталей 03Н18К9М5, 03Х20Н32М3Б и ШХ15 с примерно одинаковым исходным содержанием серы (0,022—0,027%), раскисленных одинаковым количеством алюминия (0,15%), при постоянной температуре плавки (1560—1570° С). Из данных, приведенных на рис. 4, видно, что степень и скорость десульфурации сталей различного состава при одинаковых условиях выплавки различны. Если при выплавке сталей 03Н18К9М5 и ШХ15 степень десульфурации через 12 мин выдержки жидкого металла достигает 90—95%, то для стали 03Х20Н32М3Б — только 65%.

Таблица 2

Десульфурация стали ШХ15 при различном содержании кислорода

Раскислитель	[O], %	[S], %		Степень десульфурации, %
		начальное	конечное	
Mn	0,0015—0,0020	0,038	0,033	13
Al	0,0018—0,0027	0,025	0,002	92
		0,039	0,002	95
		0,027	0,001	96
Al	0,005—0,006	0,024	0,002	92
		0,012	0,001	92

Повышение степени десульфурации стали 03Х20Н32М3Б достигается лишь при увеличении времени выдержки металла.

Отличие в степени и скорости десульфурации сталей различного состава может быть обусловлено величиной коэффициента активности серы f_S в расплаве. Из-за отсутствия надежных данных о характере влияния кобальта и молибдена на величину f_S в жидком железе принимали, что для стали 03Н18К9М5 $f_S = 1,0$. С учетом данных по влиянию хрома [4] $\lg f_S = 0,019 [\%Cr]$ и углерода [5] $\lg f_S^C = 0,09 [\%C]$ получено для стали 03Х20Н32М3Б $f_S = 0,79$ и для стали ШХ15 $f_S = 2,08$. Таким образом, коэффициент активности серы в расплаве, не являясь фактором, лимитирующим скорость и полноту удаления серы в тиглях из CaO, оказывает определенное влияние на протекание процесса десульфурации. Исследование состава футеровки тигля после проведения 13 плавов стали 03Н18К9М5 показало на увеличение содержания серы и окиси алюминия в поверхностной зоне тигля.

Введение в расплав алюминия не только снижает содержание кислорода в расплаве, что, по данным работ [6, 7], способствует более интенсивному удалению серы, но и оказывает влияние на процесс взаимодействия расплава с футеровкой тигля из CaO. Увеличение концентраций Al_2O_3 и серы в футеровке тигля, изменяющихся по глубине футеровки, свидетельствует о возможности одновременного протекания на поверхности тигля реакций, связанных с образованием CaS и относительно легкоплавких соединений типа $3CaO \cdot Al_2O_3$ и $5CaO \cdot 3Al_2O_3$. Об этой возможности свидетельствует также наличие шлаковой пленки состава, %: 41,2—42,0 CaO; 38,4—40,6 Al_2O_3 ; 9,8—11,5 MgO; 1,2—2,1 FeO; 1,3—2,4 $S_{общ}$, образовавшейся на поверхности расплава в процессе выдержки металла в вакууме.

Полученные в настоящем исследовании результаты хорошо согласуются с данными работы [8], где снижение содержания серы также объясняется образованием на стенках тигля легкоплавкого и жидкоподвижного слоя, представляющего собой $3CaO \cdot Al_2O_3$. Наличие этого слоя подтверждено рентгенографическим анализом.

ЛИТЕРАТУРА

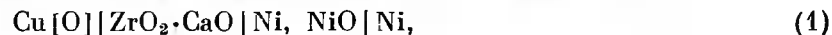
1. *Schöbere A., Holzgruber W., Kahler E.* Herstellung hochwertiger Stähle im Kalktigel. — Arch. Eisenhüttenw., 1968, 39, N 10, S. 741—745.
2. *Струщенко П. В., Путимцев Б. Н., Грацианов Ю. А., Рыльникова А. Г.* Рафинирование железа и железоникелевых сплавов в вакуумной индукционной печи с тиглем из плавленной извести. — Сталь, 1977, № 4, с. 327—330.
3. *Струщенко П. В., Грацианов Ю. А., Путимцев Б. Н.* Применение тиглей из плавленной окиси кальция для выплавки магнитно-мягких сплавов в вакуумных индукционных печах. — Экспресс-информация ЦНИИЧМ, Сер. 20, 1975, вып. 5, с. 1—7.
4. *Griffing N., Healy G.* Sulfur activity in molten iron. — Trans. AIME, 1960, 218, N 5, p. 849—854.
5. *Scherman C., Chipman J.* Physical chemistry of process metallurgy. — Trans. AIME, 1954, 198, N 4, p. 708—811.

6. Fischer W. A., Spitzer H. Die Entschwefelung von Eisenschmelzen mit festem Kalk und Dolomit. — Arch. Eisenhüttenw., 1958, N 9. S. 535—542.
7. Кнунпяц Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. М.: Металлургия, 1973. 311 с.
8. Ototani T., Kataura J., Degawa T. Calcium deoxidation and aluminium desulphurization of liquid Iron and Liquid Iron Alloys with alime Crucible. — J. Iron and Steel Inst. Jap., 1975, 61, p. 2167—2181.

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РАСКИСЛИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ СПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

А. А. Белоусов, Б. М. Лепинских

В настоящее время нашли широкое распространение высокотемпературные гальванические элементы с твердыми электролитами для определения концентрации кислорода в жидком металле [1, 2]. Для изучения кинетики раскисления жидкой меди сплавами Me—Al использовали гальваническую ячейку с твердым электролитом $ZrO_2 \cdot CaO$ и кислородным электродом сравнения $Ni + NiO$. Таким образом, реализовалась гальваническая цепь



электродвижущая сила которой определяется уравнением

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}''}{p_{O_2}}. \quad (2)$$

Для p_{O_2}'' можно записать



$$K_3 = \frac{1}{p_{O_2}}, \quad (4)$$

$$\Delta G_3^0 = -RT \ln K_3, \quad (5)$$

$$RT \ln p_{O_2}'' = \Delta G_3^0, \quad (6)$$

Для парциального давления p_{O_2}'' имеем соотношения

$$\frac{1}{2}\{O_2\} = [O],$$

$$K_7 = \frac{a_O}{(p_{O_2})^{1/2}}, \quad (8)$$

$$\Delta G_7^0 = -RT \ln \left[\frac{a_O}{(p_{O_2})^{1/2}} \right], \quad (9)$$

$$RT \ln p_{O_2}'' = 2\Delta G_7^0 + 2RT \ln a_O. \quad (10)$$

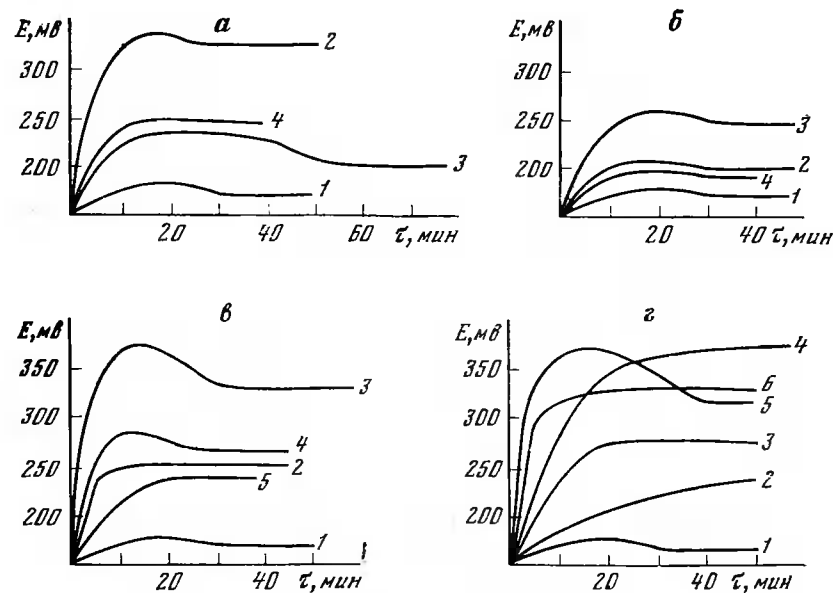


Рис. 1. Изменение ЭДС в процессе раскисления меди сплавами Al—Mg (а), Al—Ca (б), Al—Sr (в) и Al—Ba (г)

а — Mg, %: 1 — 0; 2 — 38; 3 — 53; 4 — 100; б — Ca, %: 1 — 0; 2 — 42; 3 — 73; 4 — 100; в — Sr, %: 1 — 0; 2 — 10; 3 — 45; 4 — 88; 5 — 100; г — Ba, %: 1 — 0; 2 — 20; 3 — 53; 4 — 80; 5 — 93; 6 — 100

Подстановка уравнений (6) и (10) в уравнение (2) позволяет получить связь между активностью кислорода в расплаве a_O и измеренным значением E :

$$RT \ln a_O = -2FE - \Delta G_7^0 + \frac{1}{2} \Delta G_3^0. \quad (11)$$

После расплавления металла и достижения устойчивых исходных потенциалов на поверхность расплава, защищенную атмосферой аргона, помещали раскислитель. В процессе его растворения происходит снижение растворенного кислорода, которое отражается повышением некоторой величины ЭДС ячейки (рис. 1) в начальный момент времени. Следующий участок кривых свидетельствует о завершении этого процесса, постоянство ЭДС во времени характеризует новую неизменную концентрацию кислорода, соответствующую равновесию его в тройном сплаве Cu—Al—Me при данной температуре.

На рис. 1 приведены кривые, характеризующие изменение ЭДС во времени при введении в жидкую медь раскислителей Ca—Al, Mg—Al, Sr—Al и Ba—Al. Идентичность характера кривых свидетельствует о том, что независимо от щелочноземельного элемента процессы раскисления протекают по одинаковому ме-

ханизму. Минимальной раскислительной способностью обладает алюминий. С повышением концентрации щелочноземельного компонента в сплаве остаточное содержание кислорода в меди понижается, однако эта зависимость не линейная.

При помещении лигатуры на поверхность металла происходит ее расплавление и растекание, поскольку температура ее плавления ниже, чем у жидкой меди. Таким образом, поверхность раздела, через которую происходят обменные процессы перехода компонентов сплава в жидкую медь и встречный перенос кислорода к зоне реакции, остается практически постоянной. Поскольку процесс раскисления металла протекает в диффузионном режиме, то поток вещества q через диффузионный слой может быть описан первым законом Фика:

$$q = \frac{D}{\delta} S (c_0 - c_p), \tag{12}$$

где D — коэффициент диффузии, δ — эффективная толщина диффузионного слоя. Для рассматриваемого процесса следует учитывать три потока: q_1 — поток атомов Al в объем расплава; q_2 — поток атомов щелочноземельного металла в том же направлении; q_3 — встречный поток атомов кислорода. Таким образом,

$$q = q_1 + q_2 + q_3. \tag{13}$$

Для q_3 коэффициент диффузии кислорода в жидкой меди выражается уравнением [3]

$$D_O^{Cu} = 6,9 \cdot 10^{-3} \exp \frac{12\,000}{RT}. \tag{14}$$

Разность концентраций $(c_0 - c_p)$ потока должна быть заменена разностью химических потенциалов кислорода в жидкой меди μ_O^{Cu} и в раскислителе μ_O^p . В этом случае уравнение (13) для q_3 можно переписать в виде

$$q_3 = \frac{D_O^{Cu}}{\delta} S (\mu_O^{Cu} - \mu_O^p). \tag{15}$$

Аналогичным образом можно написать уравнения для двух других потоков

$$q_1 = \frac{D_{Al}^{Cu}}{\delta} S (\mu_{Al}^p - \mu_{Al}^{Cu}), \tag{16}$$

$$q_2 = \frac{D_{Me}^{Cu}}{\delta} S (\mu_{Me}^p - \mu_{Me}^{Cu}). \tag{17}$$

В том случае, когда процесс раскисления осуществляется чистыми металлами (Al или Me), соответственно исчезают члены q_2 или q_1 . Приведенные на рис. 1 закономерности позволяют оценить порядок реакции удаления кислорода из жидкой меди.

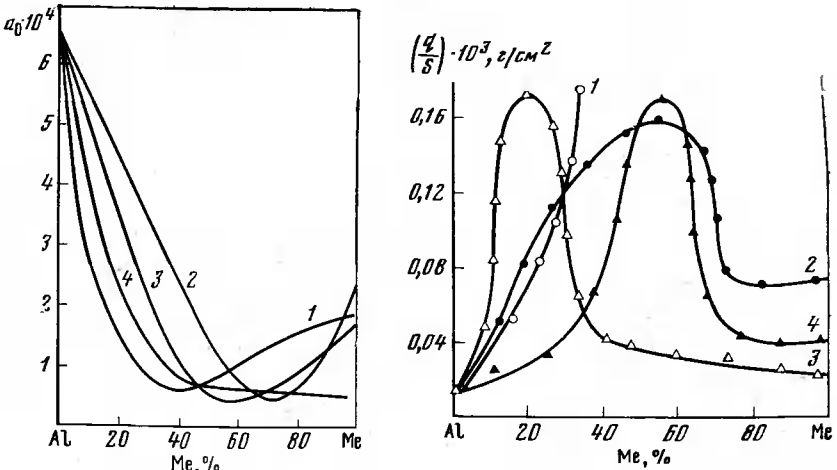


Рис. 2. Активность кислорода в жидкой меди при добавке 0,1% сплавов Al—Mg (1), Al—Ca (2), Al—Sr (3) и Al—Ba (4) при 1300° С

Рис. 3. Изохроны окисления сплавов Al—Mg (1), Al—Ca (2), Al—Sr (3) и Al—Ba (4) при 1300° С и выдержке в течение 40 мин

Продифференцировав уравнение (2) с заменой p_{O_2} на a_{O_2} по времени τ , имеем

$$v_E = \frac{\partial E}{\partial \tau} = - \frac{RT}{4F} \frac{1}{a_O} \frac{da_O}{d\tau}. \tag{18}$$

Скорость удаления кислорода в общем виде можно представить соотношением

$$\frac{da_O}{d\tau} = k S a_O^n, \tag{19}$$

где k — константа скорости; S — поверхность металла; n — порядок реакции. Совместное решение этих уравнений дает выражение

$$v_E = - \frac{RT}{4F} k S a_O^{n-1} \tag{20}$$

или

$$v_E = - \frac{RT}{4F} k S a_O^{n-1} e^{\frac{\Delta E}{RT} (n-1)}. \tag{21}$$

За порядок реакции принимается такое значение n , при котором обеспечивается постоянство значения константы скорости k . В нашем случае для начального участка кривых (рис. 1) линейная зависимость k от поверхности и скорости дегазации получается при $n = 2$, т. е. исследуемая реакция имеет второй порядок.

На рис. 2 приведены изохроны изменения активности кислорода в меди при раскислении ее сплавами Al—Me при выдержке расплава после введения раскислителя в течение 40 мин. Кривые отражают закономерность понижения a_O с повышением концентрации щелочпоземельного металла. Почти на всех кривых, за исключением системы Al—Ba, имеет место минимум активности кислорода, соответствующий составам, содержащим 30—35% Mg, 50—55% Sr и 65—70% Ca в сплавах с алюминием. Эти составы сплавов и можно рассматривать как наиболее подходящие для практического использования по данному свойству. Однако для более полной их характеристики целесообразно использовать также кривые, приведенные на рис. 3, которые отражают окисляемость данных сплавов газовой фазой. По ним можно оценивать степень утара компонентов лигатуры в атмосфере кислорода. Сопоставление соответствующих кривых свидетельствует о том, что имеет место параллелизм между интенсивностью окисления магния лигатуры и глубиной раскисления металла этим сплавом, который следует из термодинамического анализа данных процессов. Вместе с тем наблюдается сдвиг максимумов окисления относительно максимумов остаточного кислорода в металле, который позволяет рекомендовать предложенные сплавы в качестве раскислителей металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Явойский В. И., Лузгин В. П., Вишарев А. Ф. Окисленность стали и методы ее контроля. М.: Металлургия, 1970. 288 с.
2. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. М.: Металлургия, 1966, ч. II. 703 с.
3. Oberg K., Friedman A., Boorstein W., Rapp R. The diffusivity and solubility of oxygen in liquid copper and liquid silver from electrochemical measurements.— Met. Trans., 1973, 4, N 1, p. 61—67.

К ВОПРОСУ ОТ АКТИВНОСТИ ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА В ШЛАКОВОЙ ФАЗЕ, НАСЫЩЕННОЙ ПРОДУКТАМИ РАСКИСЛЕНИЯ

М. Я. Меджибожский

Обычно считают, что в случае, когда концентрация элемента-раскислителя в жидкой стали превышает определенную величину, соответствующую образованию равновесного с металлом шлака, насыщенного продуктами раскисления, закись железа в шлаке исчезает и шлак содержит лишь твердый продукт раскисления, в состав которого входит лишь чистый окисел (кремнезем, глинозем и т. д.) и который не содержит закиси железа.

Предположение об отсутствии закиси железа в шлаковой фазе термодинамически неправильно, так как даже при малом содержании кислорода в металле активность закиси железа в шлаке

$$a_{(FeO)} = \frac{[\% O]}{L_O} > 0, \quad (1)$$

где $[\% O]$ — содержание растворенного кислорода в металле, %; L_O — коэффициент распределения кислорода между шлаком и металлом. Опытные данные показывают, что уже при незначительном содержании кремния в металле (порядка 0,008%) содержание закиси железа в равновесной с металлом шлаковой фазе (около 35% при 1600°С) не обеспечивает получение жидкого силиката железа при температурах сталеплавильного процесса. Например, при 1600°С жидкий силикат железа получается лишь при $(\% FeO) \geq 50\%$. Следовательно, в этих условиях существование жидкой шлаковой фазы, равновесной с металлом, действительно невозможно. Однако это не исключает возможности существования в шлаке твердого раствора закиси железа в кремнеземе или более сложных твердых растворов при совместном раскислении стали несколькими элементами, так как при равновесии металла и шлака (неметаллических включений) должно соблюдаться равенство химических потенциалов закиси железа в обеих фазах:

$$\mu_{(FeO)} = \mu_{(FeO)}^0 + RT \ln a_{(FeO)} = \mu_{[FeO]} = \mu_{[FeO]}^0 + RT \ln a_{[FeO]}, \quad (2)$$

где $\mu_{(FeO)}^0$ и $\mu_{[FeO]}^0$ — химический потенциал закиси железа соответственно в шлаке и в металле при стандартном их состоянии (при $a_{(FeO)} = 1$ м.д. и $a_{[FeO]} = 1\%$). Из уравнения (2) следует, что

$$\ln a_{(FeO)} = \frac{\mu_{[FeO]}^0 - \mu_{(FeO)}^0}{RT} + \ln a_{[FeO]}. \quad (3)$$

Следовательно, даже при весьма малом содержании кислорода в металле шлаковая фаза должна содержать определенное количество закиси железа и при отсутствии жидкой шлаковой фазы должен существовать твердый раствор закиси железа в продуктах раскисления металла.

Необходимо отметить, что в твердом растворе коэффициент активности закиси железа $\gamma_{(FeO)}$ примерно на один порядок меньше, чем в жидких силикатах, что обусловлено меньшей энтропией твердой закиси железа по сравнению с жидкой. Это обуславливает и соответственное снижение условного коэффициента распределения кислорода между шлаком и металлом при образовании твердых продуктов раскисления:

$$L_O = \frac{[\% O]}{(FeO) \gamma_{FeO}}; \quad L'_O = \frac{[\% O]}{(FeO)} = L_O \gamma_{(FeO)}, \quad (4)$$

где L_O и L'_O — соответственно истинный и условный коэффициент распределения кислорода между шлаком и металлом. В связи

Состав металла, %					Состав неметаллических включений, %			
C	Si	Mn	Al	O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO
0,65	0,15	0,87	—	0,008	47,9	28,2	5,6	18,3
0,67	0,14	0,73	—	0,008	47,0	13,0	4,7	35,3
0,65	0,22	0,73	0,02	0,008	16,0	32,0	26,0	26,0
0,67	0,15	0,77	—	0,006	51,4	5,6	3,0	40,0
0,67	0,23	0,75	0,02	0,004	29,8	53,4	8,9	7,9
0,71	0,10	0,76	—	0,010	41,6	7,6	10,0	40,8
0,74	0,18	0,69	0,02	0,006	10,9	80,5	4,3	4,3
0,65	0,18	0,69	0,02	0,005	46,5	47,7	4,5	1,3

с этим даже при глубоком раскислении металла содержание закиси железа в неметаллических включениях (продуктах раскисления) во много раз превышает ожидаемое по расчету распределение кислорода между металлом и жидким силикатом.

При раскислении металла одновременно несколькими элементами продукты раскисления должны содержать не только окисел наиболее сильного раскислителя, но и окислы других элементов, содержащихся в металле. Так, в системе Fe—Al—Si—Mn—O даже при высоком содержании алюминия в металле шлаковая фаза представляет собой не чистый твердый глинозем, а твердый раствор Al₂O₃—SiO₂—MnO—FeO. В таблице приведено несколько примеров, иллюстрирующих изложенное выше положение (состав неметаллических включений определяли электролитическим методом).

ОСОБЕННОСТИ ЗАРОЖДЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ПРОДУКТОВ РАСКИСЛЕНИЯ В СТАЛИ

Е. В. Кузьминых, С. И. Попель, К. К. Жданович

При рассмотрении процесса получения специальных сталей смешением в ковше нераскисленного полупродукта с легирующим и раскисляющим расплавом, который представляет собой разбавленный раствор элементов в жидком железе [1], определенный интерес представляет вопрос о возможности гомогенного зарождения в этих условиях различных продуктов раскисления, состав и свойства которых влияют на качество стали. В данном сообще-

нии сделана попытка оценить интенсивность зарождения ряда включений (FeO₂·SiO₂, SiO₂, FeO·Al₂O₃, 3Al₂O₃·2SiO₂) в сплаве на основе железа, содержащем 1% C, 0,25% Si, 0,015% Al, в зависимости от содержания в нем кислорода. Поскольку жидкий металл и выделяющиеся из него включения представляют собой многокомпонентные системы, то при оценке скорости выделения включений из металла учитывали также флуктуации концентрации раскислителей и кислорода. Учет флуктуаций концентрации вели по методу, описанному в работе [2]: число участков, появляющихся в единицу времени в единице объема n_j , с флуктуациями состава, соответствующего обособляющейся фазе в форме радиуса r , определяется соотношением

$$n_j = \frac{N}{v} \frac{18(n+v)^2}{\pi r^2} DW_n^v,$$

где N — исходная концентрация раствора, определяемая числом частиц в единице объема; v — нормально ожидаемое число частиц в объеме критического зародыша; n — число частиц в объеме критического зародыша в момент обособления; D — коэффициент диффузии; W_n^v — вероятность появления флуктуации концентрации по n частиц из исходного их количества v в рассматриваемом объеме.

Эта вероятность определяется по уравнению Пуассона

$$W_n^v = \frac{e^{-v} v^n}{n!}.$$

Если при обособлении зародыша собираются частицы нескольких видов, то вероятность такого события определяется произведением вероятностей сбора частиц каждого вида

$$W = \prod_{i=1}^k W_{n_i}^{v_i}.$$

Напомним, что теория базируется на следующих допущениях [2]: 1) вероятность попадания одной или нескольких частиц в определенный малый участок объема не зависит от числа атомов, попавших в другие участки; 2) любой атом в таком объеме располагается случайно, независимо от остальных атомов; 3) движение каждой отдельной частицы происходит случайно в том смысле, что оно не зависит от предыдущей ее истории, а также от движения остальных частиц. Допускаем приближенное соблюдение этих условий в жидком металле. Эта теория применялась ранее к оценке интенсивности зарождения включений закиси железа в окисленном металле [3].

Значения межфазной энергии σ_{12} на границе металл—твердое неметаллическое включение, необходимые для оценки критического радиуса зародышей, рассчитывали по уравнению, приве-

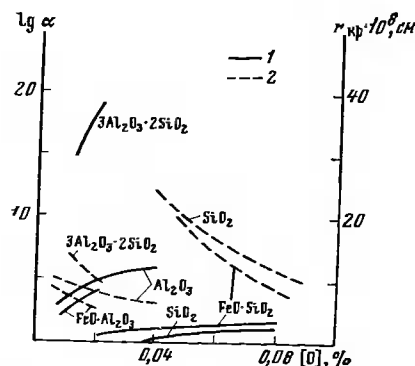
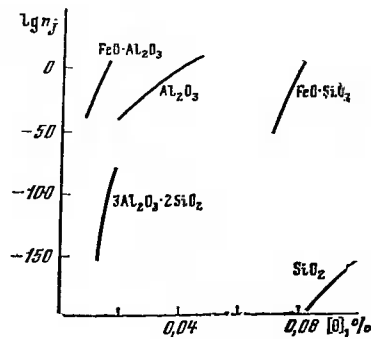
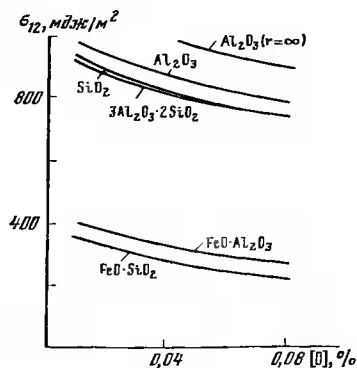


Рис. 1. Межфазная энергия на границе раздела металл—неметаллические включения при 1600°С

Рис. 2. Зависимость интенсивности зарождения различных включений от содержания кислорода в металле при 1600° С

Рис. 3. Пересыщения (1) и критические радиусы (2) включений разного состава

денному в работе [4], как для изотропных сред:

$$\sigma_{12} = -\frac{RT}{\omega'} \ln \sum_{i=1}^k N_i' \left(\frac{C_i''}{C_i'} \right)^{\alpha_i'} - \frac{RT}{\omega''} \ln \sum_{i=1}^k N_i'' \left(\frac{C_i'}{C_i''} \right)^{\alpha_i''},$$

где ω' , ω'' — мольные поверхности металла и неметаллической фазы [4]; N'_i , N''_i — мольные доли i -го компонента в металле и во включении; C'_i , C''_i — объемные концентрации i -го компонента в металле и во включении; α'_i , α''_i — структурные коэффициенты [4].

Межфазное натяжение уменьшается также с увеличением окисленности металла. Результаты расчетов согласуются с установленной экспериментально [4] межфазной активностью этих компонентов на границе металл—шлак. Из расчетов следует, что при равновесии Al_2O_3 с железом, содержащем 0,01—0,08% O, при наличии плоской поверхности раздела между фазами $\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\infty$ почти на 100 мДж/м² больше, чем на границе с зародышем Al_2O_3 критического размера (рис. 1).

Результаты оценки скорости зарождения включений приведены на рис. 2, из которого следует, что интенсивность зарождения включений всех составов растет с увеличением содержания в металле кислорода. Характерно, что скорость зарождения включений, богатых FeO, значительно выше интенсивности образования чистых окислов SiO_2 и Al_2O_3 . Этот результат можно понять в рамках принятой модели зародышеобразования. Вероятность обособления n частиц в объеме зародыша W_n^v весьма сильно уменьшается с увеличением числа частиц раскислителя и кислорода в составе зародыша. Несмотря на то, что пересыщение при выделении зародышей, богатых FeO, меньше, чем для выделения других окислов (рис. 3), радиус зародыша, обогащенного закисью железа, меньше радиуса SiO_2 и Al_2O_3 , так как FeO сильно понижает межфазную энергию включения — металл (рис. 1). Это обстоятельство в сочетании с тем фактом, что при увеличении FeO во включении железо замещает часть частиц раскислителя, а также кислорода, если замещаемый окисел более богат им, чем FeO, приводит к росту интенсивности зарождения железистых включений, что согласуется с выводами работ [5, 6], согласно которым в пересыщенном растворе на основе железа в первую очередь должны возникать зародыши неметаллической фазы, богатой закисью железа.

Зарождение комплексной фазы ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) затруднено по сравнению с зарождением частиц Al_2O_3 , поскольку радиус зародыша состава $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ меньше, чем Al_2O_3 (рис. 2 и 3), из-за большого молярного объема этого соединения. Критические пересыщения $\alpha_{\text{кр}}$ (при $\lg n_j = 0$) по расчету оказались равными $4 \cdot 10^5$ для Al_2O_3 , $2 \cdot 10^2$ для SiO_2 , $3 \cdot 10^3$ для $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 20 для выделения $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$.

В начале смешения нераскисленного полупродукта с лигатурой, когда условия для зарождения кремнеземсодержащих включений наиболее благоприятны, пересыщение металла SiO_2 , по нашей оценке, равно восьми, а $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ — единице. Поэтому гомогенного образования продуктов раскисления металла кремнием при получении подшипниковых сталей смешением, по-видимому, не происходит. Весьма благоприятные условия для гомогенного зарождения в металле глиноземистых частиц возникают при раскислении стали Al . Зарождение частиц Al_2O_3 при содержании в металле 0,02% O может происходить при концентрациях Al , больших, чем 0,05%. Для зарождения $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ требуются

концентрации Al почти на порядок меньшие. Данные, полученные исследованием неметаллических включений в пробах металла, отобранные с разных горизонтов ковша по ходу смешения при получении подшипниковых сталей, по-видимому, качественно подтверждают результаты расчетов. Эндогенные включения в стали представлены главным образом α -корундом, основная масса которого появляется после раскисления алюминием. По данным химического анализа осадка неметаллических включений, полученного электролитическим растворением образцов стали, глиноземная фракция осадка содержит 3,5—4,2% FeO, тогда как в глиноземной фракции, выделенной из электростали, находят лишь следы FeO. Наличие железа в глиноземистых включениях подтверждается также данными микрорентгеноспектрального анализа.

Особенностью процесса смешения является то, что в ковш с раскисленным металлом все время поступает вместе с полупродуктом кислород. Поэтому в металле всегда имеются области с высоким содержанием кислорода и низким алюминием. На поверхности корундовой частицы, попавшей в эту область, могут отлагаться железистые фазы, и наоборот, попадание железистой частицы в область с большим содержанием алюминия должно приводить к полной или частичной замене железа в составе включения на алюминий. Этим, по-видимому, можно объяснить повышенное содержание окислов железа в составе продуктов раскисления металла алюминием.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Жданович К. К., Шмырев А. И., Верховцев Э. В.* и др. Улучшение качества стали ШХ15, выплавленной в мартеновской печи.— *Сталь*, 1972, № 6, с. 505—508.
2. *Миркин Л. М.* Кинетика фазовых превращений в стали.— В кн.: Проблемы теоретического металловедения. М.; Л.: Оборонгиз, 1938, с. 38—69.
3. *Романов А. А., Попель С. И.* Интенсивность зарождения оксидных включений в стали.— В кн.: Физико-химические свойства железоуглеродистых сплавов. Свердловск: Полиграфист, 1968, с. 3—11.
4. *Попель С. И.* Межфазное натяжение металлов на границе с металлическими оксидными и солевыми расплавами: Итоги науки и техники.— В кн.: Теория металлургических процессов. М.: ВИНТИ, 1971, с. 85—104.
5. *Попель С. И.* Вопросы кинетики зарождения и укрупнения неметаллических включений в стали.— В кн.: Физико-химические основы производства стали. М.: Наука, 1964, с. 15—23.
6. *Дрозин А. Д., Поволоцкий Д. Я., Рошин В. Я.* Исследование термодинамических закономерностей зарождения продуктов раскисления в жидком железе.— *Изв. вузов. Чер. мет.*, 1976, № 12, с. 35—38.

О РАСТВОРИМОСТИ КИСЛОРОДА В ТВЕРДОМ ЖЕЛЕЗЕ

В. П. Федотов, Н. И. Виноградов, Е. Б. Жагина

Ранее было отмечено влияние малых содержаний кислорода на свойства чистого железа [1]. Был сделан вывод, что, возможно, для системы железо—кислород до 0,02% O существует какая-то определенная структурная форма нахождения в железе кислорода со своей температурной зависимостью растворимости, а выше этой концентрации кислорода не исключено существование совершенно другой структурной формы [2]. Причем отмеченная критическая концентрация растворимости кислорода (0,02%) в значительной степени должна определяться наличием в железе малых содержаний примесей других компонентов.

Поэтому мы хотели бы обратить внимание на роль газов в металлах как примесных компонентов. Энергетические изменения, например за счет повышения или понижения температуры, приводят к изменению состояния рассматриваемого вещества или системы, безразлично, идет ли речь о чистом веществе или химическом соединении. Но, с другой стороны, каждый атом примеси, например кислород в железе, взаимодействуя с основным веществом, изменяет энергетическое состояние железа, так как вносит свою величину, свой вклад в создание нового уровня энергии электронов отличного, чем он был у вещества беспримесного или с другими примесями, что в свою очередь должно обуславливать изменение свойств вещества, в частности железа.

Возможно, что высказанное является одной из причин, почему до настоящего времени еще не удалось построить точную диаграмму состояния системы железо—кислород, а опубликованные данные по растворимости кислорода в α -, γ - и δ -железе противоречивы [3—6]. Например, в работе [7] показано, что растворимость кислорода в α -железе повышается от 0,008 до 0,029% с изменением температуры от 700 до 900°С (рис. 1). Но, как следует из данных работы [8, 9], более чистое железо содержит меньше кислорода.

Для приготовления образцов использовали карбонильное железо, которое переплавляли в индукционной печи в алундовых тиглях на слитки весом 400—500 г. Поверхность слитков обдирали на токарном станке на глубину 3—5 мм. Затем слитки переплавляли при 1560—1580°С или в атмосфере водорода с последующей выдержкой в атмосфере очищенного гелия, или в атмосфере гелия, чтобы в первом случае получить в литом металле минимальное содержание кислорода, а во втором случае — содержание кислорода 0,08—0,10%. По данным анализа промежуточные образцы железа имели следующий химический состав, %: 0,002—0,007 C; 0,003—0,005 O в случае восстановления в водороде и 0,08—0,10 O без использования водорода; 0,0005—0,0010 N; 0,001 S; 0,004

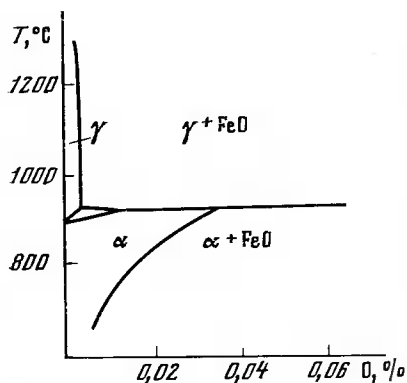


Рис. 1. Растворимость кислорода в α - и γ -железе [7]

Mn; 0,001—0,004 Al; 0,001—0,004 Si; 0,001 Cr; 0,002—0,006 Ni; 0,001 Cu; 0,001—0,002 Mg; P, Ti, V — не обнаружены.

Полученное железо проковывали на прутки, часть которых с 0,003—0,005% O рафинировали методом зонной плавки в прутках диаметром 7—10 мм, а часть с 0,08—0,10% O рафинировали в водороде при 800° С в течение 120—200 ч с последующим отжигом в вакууме (10^{-6} мм рт. ст.) при 600° С. После рафинирования содержание примесей в железе не повышалось, а по некоторым элементам содержание снижалось до уровня, определяемого точностью анализа.

Для экспериментов использовали образцы диаметром 7 мм и длиной от 2 до 16 мм, а также вырезанные на квадрат $5 \times 5 \times 5$ мм в литом и деформированном состоянии. Образцы засыпали предварительно прокаленной при 800° С в течение 24 ч окисью железа, выдерживали при различной температуре в муфельной печи от 38 до 136 ч и послойно, через 2 мм, анализировали на содержание кислорода и азота на установке «Динометр» (плавление в графитовом тигле в токе несущего газа).

Так как растворимость кислорода в железе невелика, то полученные экспериментальные данные представлены в координатах $\lg [O] - 1/T$ (рис. 2). Согласно уравнению Вант-Гоффа, можно найти энтальпию растворения кислорода, которая бы соответствовала процессу $FeO_{\text{тв}} \rightleftharpoons [O]_{\text{Fe}}$. Но, как видно из рис. 2 (кривая 1) и рис. 3, в интервале температур до 900° С кислород почти не растворим в чистом железе. Увеличение растворимости кислорода для образцов железа с повышением температуры (кривая 2) можно объяснить за счет взаимодействия кислорода с возможными дефектами (данные получены на образцах, содержащих в литом состоянии 0,08—0,10% O, прокованных при 1000° С, выдержанных в водороде). Очевидно, величину энтальпии растворения кислорода нельзя вычислять из приведенной выше зависимости, так как в данном случае она не будет постоянной величиной, а обуславливается как наличием примесных компонентов, так и совершенством структуры, т. е. наличием дефектов.

На рис. 4 приведены данные результатов анализа на содержание кислорода образцов железа при постоянном отношении поверхности к весу образца, но продеформированных последовательно с разной степенью обжатия. Как видно, имеет место повы-

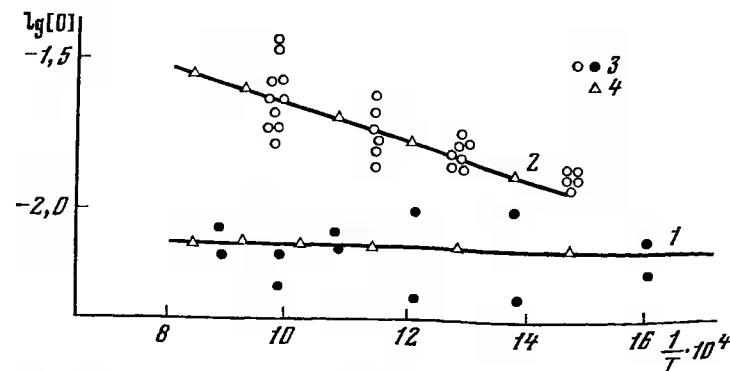


Рис. 2. Изменение логарифма величины растворимости кислорода в зависимости от температуры для литых (1) и кованых (2) образцов; 3 — экспериментальные данные; 4 — расчетные данные

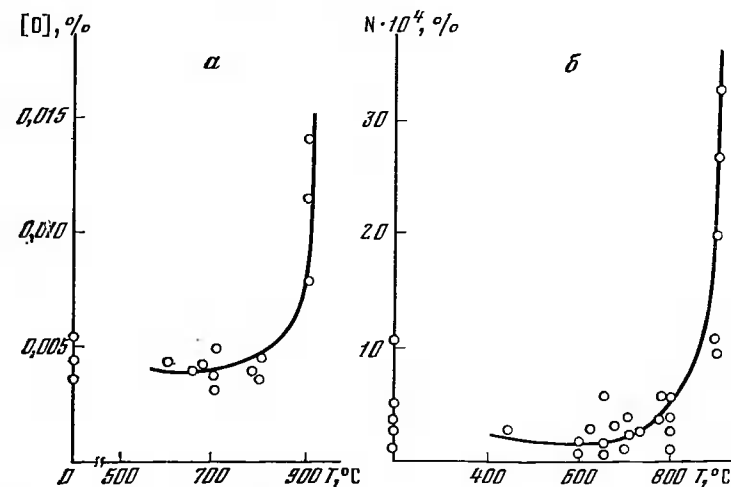


Рис. 3. Температурная зависимость содержания в железе кислорода (а) и азота (б)

шение содержания кислорода и азота в образцах железа с обжатием свыше 70%. Очевидно, существуют критические величины искажения структуры как поверхности, так и объема металла за счет энергетических воздействий внешних и внутренних, до достижения которых химическая активность металла существенно не изменяется, а выше которых возникают активные центры, способные, например в случае деформации со степенью обжатия свыше 70%, к взаимодействию с атмосферным кислородом и даже азотом.

Мы хотели бы обратить внимание, что в области температуры рекристаллизации железа (от 300 до 600° С) в зависимости от наличия примесей происходит некоторое снижение содержания кислорода, очевидно, за счет уменьшения количества дефектов. Если рассматривать дефекты как частицы, способные принимать участие в химических реакциях, то уменьшение количества этих дефектов, например за счет термообработки в тех случаях, когда они были связаны с газовыми примесями, будет обуславливать снижение содержания связанных с ними газов (рис. 3, 4).

Таким образом, на основании полученных данных можно предположить, что содержание газов в твердом металле, в том числе содержание кислорода и азота в твердом железе, определяется совершенством структуры чистого металла, не содержащего примесных компонентов.

В случае наличия примесных компонентов содержание газов в металле будет определяться также условиями взаимодействия этих примесных компонентов с проникающей частицей газа. Причем как при наличии дефектов структуры, так и при наличии примесных компонентов величина растворимости газа в металле будет определяться термодинамическими, а в некоторых случаях, кинетическими условиями возможной реакции между газом и примесными компонентами или между газом и возникающими структурными дефектами. Причем можно, очевидно, рассматривать дефекты как некоторые частицы, способные принимать участие в химических реакциях и тем самым находиться в своеобразном состоянии равновесия. Вследствие этого определяемые содержания, например, кислорода в твердом металле не должны связываться с понятием растворимости в термодинамическом смысле, а характеризоваться как разность несовершенной и совершенной

структур. Причем возможно, что для данной системы, как и в общем случае для любой термодинамически определяемой системы, существует определенная критическая величина как примесных компонентов, так и дефектов, в зависимости от которой будет определяться уровень содержания газов в металле, например кислорода в железе, и температурная зависимость концентрации газов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самарин А. М., Скляренко М. С., Федотов В. П. Метод получения чистого железа и некоторые его свойства.— В кн.: Применение вакуума в металлургии. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 147—151.
2. Самарин А. М., Федотов В. П. Определение величины газовой выделения из сплавов железо—кислород.— В кн.: Физико-химические основы производства стали. М.: Наука, 1971, с. 81—85.
3. Fisher W. A., Ende H. V. Der Sauerstoffgehalt von Weicheisenschmelzen und die Sauerstofflöslichkeit von festem Eisen.— Arch. Eisenhüttenw., 1950, 21, N 9, S. 297—315.
4. Wever F., Fisher W. A., Engelbrecht H. Der Einfluss von Sauerstoff auf Gefüge und Alterung von reinem Eisen.— Stahl und Eisen, 1954, 74, N 23, S. 1521—1526.
5. Dunwald H., Wagner C. Thermodynamische Untersuchungen zum System Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff.— Z. anorg. Chem., 1931, 199, N 4, S. 321—346.
6. Seybolt A. U. Precipitation of iron oxide Fe — O solid solutions.— Trans. AIME, 1954, 200, p. 979—982.
7. Seybolt A. U. Solubility of oxygen in alpha iron.— Trans. AIME, 1959, 215, p. 298—306.
8. Sifferlan R. Influence de la pureté et de la structure du métal sur la solubilité de l'oxygene dans le fer.— Com. rend. Acad. sci., 1955, 240, N 26, p. 2526—2528.
9. Sifferlan R. Sur la solubilité de l'oxygene.— Com. rend. Acad. sci., 1957, 244, N 9, p. 1192—1193.

ДИССОЦИАЦИЯ И ОБРАЗОВАНИЕ ОКИСНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ ПРИ НАГРЕВАХ И ОХЛАЖДЕНИИ МЕТАЛЛА

В. А. Уразова, А. Е. Волков, Ю. П. Коннов, В. Т. Борисов, А. И. Духин

Задача получения сплавов, возможно более чистых по неметаллическим включениям, постоянно находится в центре внимания исследователей. Для разработки новых методов производства, направленных на уменьшение содержания неметаллических включений, необходимо изучение их поведения на различных этапах производства стали в процессе ее кристаллизации.

В данной работе изучали характер образования окисных включений при охлаждении металла из жидкого состояния в зависимости от состава металла и скорости охлаждения. Для проведения исследования выбраны три модельных сплава на основе желе-

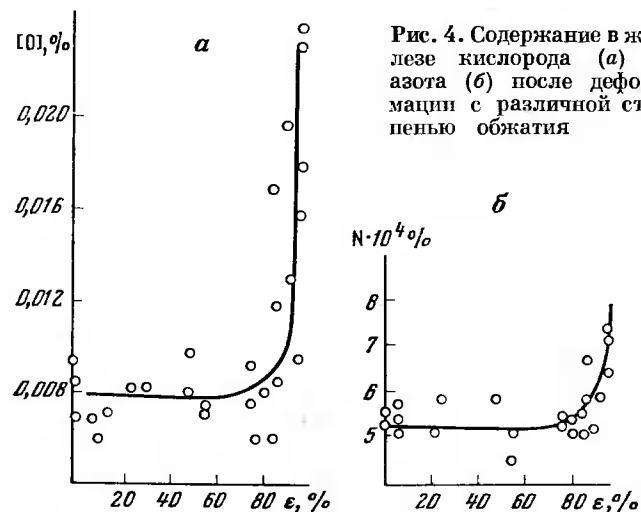
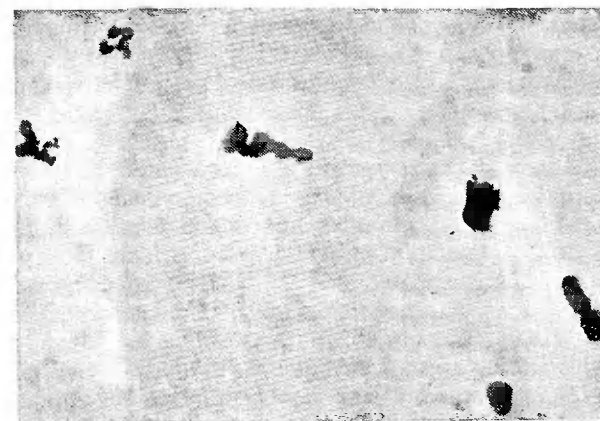


Рис. 4. Содержание в железе кислорода (а) и азота (б) после деформации с различной степенью обжата

Таблица 1

Химический состав (%) и загрязненность металла

Номер плавки	C	S	Al	Si	Mn	O	Состав неметаллических включений	Объемный % неметаллических включений
I	0,28	0,045	0,22	0,01	0,05	0,007	FeS, MnS, Al_2O_3	0,040 0,012
II	0,05	0,008	0,28	0,05	0,05	0,008	Al_2O_3	0,020
III	0,004	0,003	0,01	0,35	0,01	0,003	SiO_2	0,008
IV	0,026	0,016	0,020	0,20	0,20	0,004	Сложные включения: $(Al_2O_3)_x \cdot (SiO_2)_y \cdot (CaO)_z$	0,0051

Рис. 1. Неметаллические включения в исходном металле плавки I, $\times 500$

микроскопический методы анализа. Металлографическое исследование состава включений проводили на микроскопе НЕОФОТ-2 при увеличении 500—1000 в светлом и темном полях, а также в поляризованном свете. Подсчет включений проводили на микроскопе «MEF» на 300 полях зрения при 620-кратном увеличении. При металлографическом исследовании исходного образца плавки I обнаружены кристаллы глинозема отдельно, в виде небольших скоплений и в сульфидной оболочке (рис. 1). При увеличении скорости охлаждения вплоть до 10^5 град/с в металле обнаружены отдельные оксидные и сульфидные включения размером до 4,6 мкм (0,1—0,3% от общего числа видимых включений). Основная масса включений имеет размеры до 1,2 мкм (табл. 2).

Электронно-микроскопическое исследование проводили на микроскопах BS242E и BS-540, микрофракционный анализ — на микроскопе BS-540. В металле, охлажденном со скоростью

Таблица 2

Количество включений на площади 25 мм² (плавка I)

Номер образца	Скорость охлаждения, град/с	Размер включений, мкм						Объемный % оксидных включений	Кислород в оксидных включениях, %
		< 1,2	1,6	2,2	3,2	4,6	6,5		
Исходный	—	—	443	220	83	1	1	0,0119	0,003
1	$5 \cdot 10^2$	142	104	43	29	5	—	0,0043	0,0011
2	$6 \cdot 10^3$	179	64	20	14	4	—	0,0027	0,0007
3	10^4	64	18	6	4	—	—	0,0008	0,0005
4	10^5	134	21	4	6	2	—	0,0012	0,0003

за и образцы промышленной плавки электротехнической стали (табл. 1).

Лабораторный металл выплавляли в индукционной печи емкостью 60 кг с магнезитовой футеровкой под основным шлаком. Полученные литые заготовки использовали как электроды при вакуумном дуговом переплаве (ВДП). В процессе проходило удаление экзогенных шлаковых включений и стабилизация металла по кислороду. Состав неметаллических включений в исследуемых лабораторных плавках, раскисленных алюминием, представлен глиноземом (во включениях обнаружено от 41 до 60% алюминия) и (на плавке с углеродом) Al_2O_3 и сульфидами; на плавке, раскисленной кремнием, — кремнеземом. В образцах промышленного металла обнаружены сложные окислы состава, %: 30—60 Al_2O_3 ; 18—20 CaO; 6—18 MgO; 4,0—8,0 MnO; до 5,0 SiO_2 .

Для расплавления образцов и их закалки из жидкого состояния использовали аргонодуговую печь. Опыты проводили в атмосфере очищенного аргона. Металл плавил и выдерживали в жидком состоянии при температуре 1520—1540° С в течение 3—5 с. После этого дугу выключали и медным водоохлаждаемым молотком расплющивали каплю металла. Вариации скоростей охлаждения достигали различной толщиной подкладок, в связи с этим расплющенные капли имели различную толщину. Градуировка печи по структуре сплава ШХ15 дала возможность связать толщину образца со скоростью охлаждения:

Толщина образца, мм	5,7	2,0	1,2	0,5
Скорость охлаждения, град/с	$5 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^3$	10^4	10^5

Для исследования состава неметаллических включений в плавках с различной скоростью охлаждения был применен металлографический, а также микрорентгеноспектральный и электронно-

$5 \cdot 10^2 - 10^5$ град/с, обнаружено значительное количество неметаллических включений размером $0,04 - 0,20$ мкм. Оксисульфидная фаза представлена в виде удлиненных выделений с размерами до $0,4 \times 2$ мкм.

При нагреве металла до $1520 - 1540^\circ \text{C}$ происходит частичная диссоциация окисных включений. Расчет с использованием термодинамических параметров работ [1, 2] показывает, что при наличии в стали $0,22\%$ Al равновесное содержание кислорода при температуре 1530°C составляет $0,001\%$ и меньше. По другим данным эта величина составляет $0,005\%$ [3]. При повышении температуры до 1530°C часть включений, соответствующая $0,001 - 0,005\%$ кислорода, продиссоциировала. Закалкой из жидкого состояния зафиксированы включения, оставшиеся в жидкой фазе при 1530°C . Поскольку при охлаждении металла с высокими скоростями размеры дендритных ячеек уменьшаются от $100 - 200$ (в исходном металле) до $1,5 - 10$ мкм, размеры выделяющихся при кристаллизации включений составляют доли микрона. Наиболее вероятное место выпадения этих включений — границы соседних осей дендритов. При металлографическом исследовании эти включения обнаруживаются как тонкие линии по границам зерен и как точечные размером $0,04 - 0,60$ мкм.

В образцах металла плавки III, раскисленной только кремнием, также наблюдали измельчение включений. При скоростях охлаждения $10^4 - 10^5$ град/с при просмотре образцов на оптическом микроскопе вообще не было обнаружено окисных включений. Это говорит о практически полной диссоциации включений кремнезема и последующем образовании включений только на заключительных стадиях кристаллизации.

При исследовании закаленных образцов металла плавки II, кроме включений глинозема, обнаружены глобулярные включения. В исходном металле таких включений практически не было. Микрорентгеноспектральным анализом установлено наличие в этих включениях от $0,9$ до $3,0\%$ Si. После закалки существенно измельчения включений не произошло (табл. 3).

Отсутствие в металле заметного количества третичных включений свидетельствует о том, что в данном случае практически весь кислород при $1520 - 1540^\circ \text{C}$ находится в виде окисной фазы. Это объясняется меньшей растворимостью кислорода в отсутствии углерода. Кроме того, наличие в металле кремния и незначительного количества примесей (кальция, магния) привело к образованию сложных глобулярных включений, термодинамический потенциал которых при высоких температурах меньше потенциала простых соединений. Закалка образцов электротехнической нелегированной стали также не привела к измельчению окисных включений, хотя было обнаружено небольшое количество пленочных включений (рис. 2). Не отмечено также изменения состава окисных включений. Можно считать, что в этом случае продиссоциировало незначительное количество включений и включения:

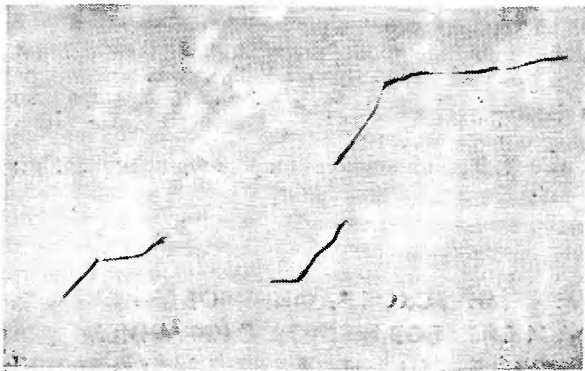


Рис. 2. Оксидные включения в электротехнической нелегированной стали, $\times 500$ (закаленный образец, пленочные включения)

такого состава термодинамически устойчивее простых включений и при высоких, и при низких температурах.

Таким образом, наличие в стали даже незначительного количества нескольких элементов-раскислителей обуславливает образование устойчивой при высоких температурах окисной фазы. В этом случае основное количество включений составляют первичные и вторичные. При одном элементе-раскислителе, даже таком, как алюминий, при нагреве металла до $1520 - 1540^\circ \text{C}$ происходит диссоциация значительного количества окисных включений. Размеры образующихся при кристаллизации включений зависят от параметров дендритной структуры, которые определяются условиями охлаждения металла.

Таблица 3

Распределение окисных включений по размерным группам (в % от занимаемой площади)

Средний размер включений, мкм	Скорость охлаждения, град/с						
	Исходное состояние	$5 \cdot 10^2$	10^4	10^5	$5 \cdot 10^2$	10^4	10^5
	Глинозем				Глобулы		
1,2	20,4	18,9	15,1	12,4	2,6	2,3	2,4
1,6	22,8	30,1	23,9	19,0	10,0	10,6	6,7
2,2	24,5	28,9	22,4	25,2	27,2	29,1	14,1
3,2	6,6	11,1	15,0	18,1	32,7	25,8	56,4
4,6	7,3	10,1	18,2	15,7	22,9	13,8	20,4
6,5	9,1	—	5,2	—	4,5	8,6	—

1. Эллиот Д. Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1969. 252 с.
2. Лузгин В. П., Фишкарёв А. Ф., Явойский В. И. Определение активности кислорода в расплавах Fe — C — O методом ЭДС. — Изв. вузов. Чер. мет., 1963, № 5, с. 65—71.
3. Явойский В. М. Теория процессов производства стали. М.: Металлургия, 1967. 792 с.

ВАКУУМТЕРМИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА И СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА С КРЕМНИЕМ ОТ КИСЛОРОДА И АЗОТА В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

В. П. Федотов

Вопросам рафинирования металла от газов посвящено значительное количество исследований. В этом плане широко используется вакуум для рафинирования жидкого металла посредством понижения давления газовой фазы и создания условий для протекания реакций, способствующих рафинированию расплава от газообразующих компонентов. В некоторых случаях, возможно, целесообразнее проведение процесса рафинирования металла от газов в твердом состоянии, а именно в тех случаях, когда термодинамически и кинетически возможно осуществление процесса в твердом состоянии. Для этого необходимы сведения о форме нахождения газов в твердом металле и механизме процесса рафинирования.

Ранее нами была показана возможность рафинирования в твердом состоянии железа и сплавов железа с кремнием от азота и кислорода [1], но не понятны были причины этого явления. Нам кажется объяснимой возможность этого процесса. Величина растворимости кислорода в твердом железе весьма незначительна [2—4]. Причем, возможно, надо говорить не о растворимости, а о содержании кислорода в твердом железе в зависимости как от примесных и легирующих компонентов [5], так и от структурных дефектов. В последнем случае растворимость в чистом металле может быть определена как разность содержаний компонентов в металле с несовершенной и совершенной структурой [4]. Например, в зависимости от концентрации кислорода в железе и предыстории получения образца кислород в твердом железе меняет формы присутствия при концентрациях 0,02; 0,08 и 0,16% соответственно. Указанные выше критические концентрации кислорода будут изменяться в ту или иную сторону в зависимости от наличия примесных и легирующих компонентов в железе [5]. Далее мы пришли к выводу, что кислород размещается преимущественно на поверхностях раздела, как внешних, так и внутренних, образованных границами зерен, фаз, структурных дефектов [6]. Определяе-

мое содержание газов в металле в том случае, когда нет отдельного определения объемного и поверхностного содержания, будет зависеть от предыстории получения образца и фактической величины и электронно-энергетического состояния указанных выше поверхностей. В случае, когда энергетические изменения не достигли критических величин и не привели к существенным изменениям электронно-энергетического состояния поверхностей, например к образованию новых поверхностей, концентрация газов, например кислорода в железе, не увеличивается с повышением температуры железа в контакте с окислами железа, но если изменить электронно-энергетическое состояние этих поверхностей сверх какого-то предела, то имеет место процесс взаимодействия железа даже с атмосферным кислородом и азотом воздуха [7], т. е. создается электронно-энергетическое состояние поверхностей материала, позволяющее протекание таких реакций, которые не реализуются в обычных условиях.

Таким образом, если газообразные компоненты в металле располагаются преимущественно на поверхностях раздела, как внешних, так и внутренних, то в зависимости от электронно-энергетического состояния этих поверхностей и характера взаимодействия газообразных компонентов на этих поверхностях возможен процесс вакуум-термического рафинирования металлов и сплавов.

В данной работе мы попытались уменьшить возможное влияние «масленного вакуума» или избежать его за счет использования в процессе вакуум-термической экстракции только паро-ртутных насосов [8]. Абсолютная чувствительность установки $8,3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$, величина поправки на холостой опыт $8,3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$ за 60 мин, а при нагреве печи (кварцевой трубки) до 800°C — $1,63 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3$ за 60 мин. На этой установке представляется возможность определения физической адсорбции, характеризующейся относительно низкими теплотами адсорбции, химической адсорбции, когда энергия в слое адсорбированных атомов газа не превосходит энергию диссоциации сложных газовых молекул, а также исследовать адсорбционную способность материалов при заданной температуре, используя изменение показания манометра и калиброванные объемы газа напуска.

Для изготовления образцов использовали порошковое восстановление в водороде железа и кристаллический кремний. Порошковое железо переплавляли в индукционной печи в алундовых тиглях в атмосфере гелия. Поверхность слитков сдирали на наждачном камне и зачищали напильником для удаления абразивного материала. Приготовленные таким способом слитки железа с соответствующими добавками кремния переплавляли при 1560 — 1580°C в индукционной печи в атмосфере гелия в алундовых тиглях на слитки весом 300 — 350 г . Выплавленные слитки проковывали на прутки диаметром 12 мм и обдирали до диаметра 8 мм .

Содержание кремния определяли химическим методом, содержание кислорода и азота — методом несущего газа на установке

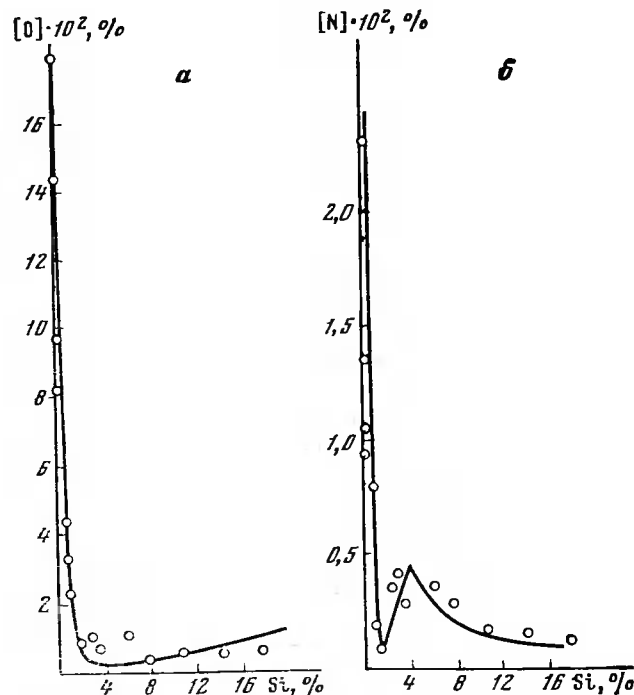


Рис. 1. Содержание в образцах кислорода (а) и азота (б) до эксперимента

«Динометр», величину газоотделения — на установке, описанной выше [8]. Содержание углерода в этих сплавах было 0,002—0,004%. В исходных образцах концентрации кислорода и азота (рис. 1) превышали равновесные значения для расплавов железо — кремний при 1600° С [9].

В табл. 1 приведены данные о количестве и составе выделившегося газа после выдержки образцов железа при 10⁻⁴ мм рт.ст. при 625° С в зависимости от времени выдержки и содержания кремния в железе. Как видно из этих данных, в области небольших содержаний кремния в железе (до 1% Si) имеет место повышенное выделение водорода и азота. При этом содержание кислорода, а также двуокиси углерода в составе выделившихся газов незначительно. Затем, повышая температуру до 750° С, замерили количество выделившегося газа в тех же условиях. Отмеченная зависимость сохраняется и при этой температуре, т. е. в области содержаний до 2% Si наблюдается повышенное газоотделение водорода, азота и кислорода (в форме двуокиси углерода). Характер газоотделения из тех же образцов при 800° С аналогичен описанному выше.

Таблица 1

Количество выделившегося газа (см³/100 г) после выдержки при 10⁻⁴ мм рт. ст. при 625° С

Номер образца	Si, %	Время выдержки, мин					Выделилось к концу выдержки			
		5	10	15	20	25	N	O	H	Всего
02	0,10	1,38	0,55	0,14	0	—	0,83	0	1,24	2,07
01	0,13	1,85	0	0	—	—	0,92	0	0,93	1,85
05	0,18	2,77	0,69	0,55	0,14	—	2,05	0	2,09	4,14
05	0,18	4,10	0	0	0	—	2,05	0	2,05	4,10
10	0,70	2,05	0,35	0,35	0	—	0,48	0,07	2,2	2,75
10	0,70	1,72	0,35	0,00	—	—	0,62	0	1,45	2,07
20	2,09	1,73	0,69	0,35	0	—	1,52	0,07	1,18	2,77
40	3,50	1,35	0,14	0	—	—	0,95	0	0,54	1,49
80	7,72	0,65	0,32	0	—	—	0,13	0,45	0,39	0,97

Далее мы провели эксперименты на новых исходных образцах того же состава продолжительностью 18 ч при 920° С. В данной серии экспериментов определено содержание кислорода и азота до и после опыта методом несущего газа на установке «Динометр».

Как следует из данных, приведенных в табл. 2 и на рис. 2, 3, в области содержаний кремния 1—2% имеет место экстремальное нарушение изотермы выделения кислорода и азота во время выдержки образцов при 920° С в вакууме. Была приготовлена серия образцов с содержанием кислорода и азота в исходном состоянии на порядок ниже, чем в образцах после 18 ч выдержки при 920° С и 10⁻⁴ мм рт.ст. Образцы были получены из слитков, переплавленных в атмосфере аргона в индукционной печи в алуноводовых тиглях, которые предварительно были выплавлены в тех же условиях, но в атмосфере водорода с добавкой заданного количества кремния. Другими словами, мы предполагали проверить, идет ли дальнейший процесс рафинирования этих сплавов во время вакуумной обработки в твердом состоянии и каков характер газоотделения. Эксперименты проводили при 10⁻⁴ мм рт. ст. и 920° С (табл. 3). Как видно, и в этом случае имеет место изменение изотермы газоотделения для кислорода и азота в области содержаний кремния до 2%. Эксперименты по рафинированию железа и сплавов системы железо — кремний при более высокой температуре (1320° С) были проведены ранее [1].

Таким образом, мы исследовали образцы сплавов системы железо — кремний, содержащие в исходном состоянии как концентрации кислорода, превышающие равновесные значения для жидкого состояния при 1600° С, так и концентрации кислорода на порядок ниже этих значений, и наблюдали снижение содержания

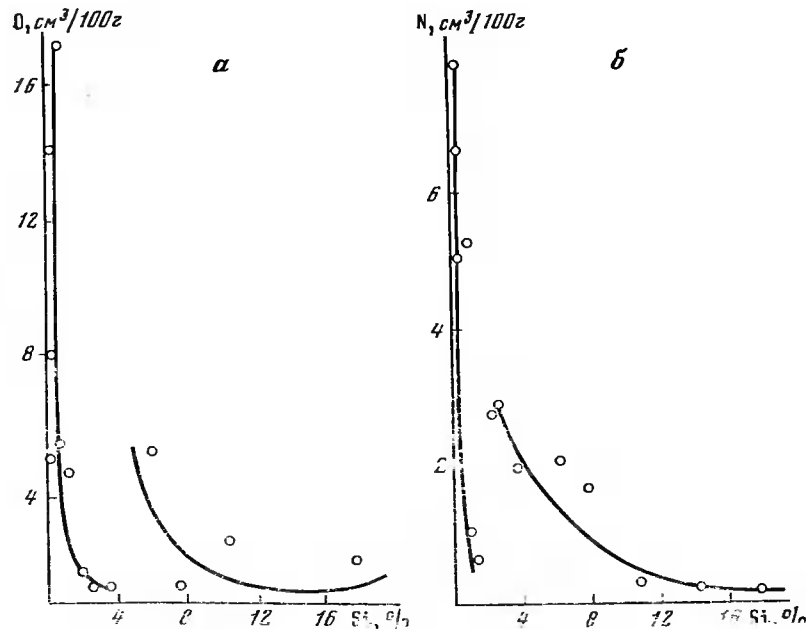


Рис. 2. Количество выделившегося кислорода (а) и азота (б) при 920° С

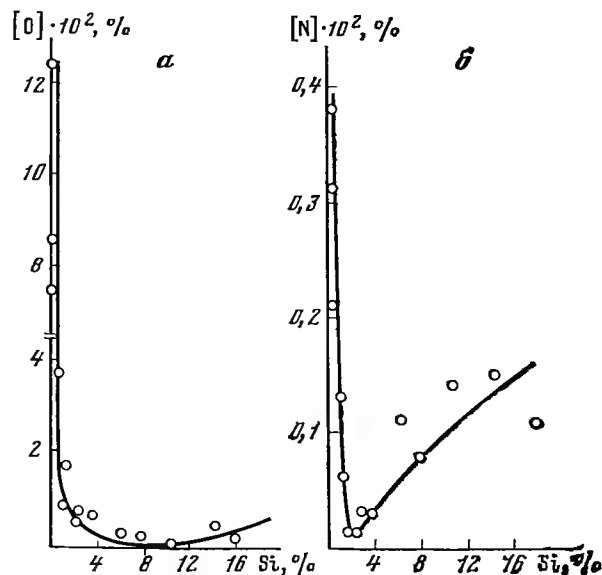


Рис. 3. Содержание в образцах кислорода (а) и азота (б) после выдержки при 920° С и 10⁻⁴ мм рт. ст. в течение 18 ч

Таблица 2

Изменение содержания кислорода и азота в железе после выдержки образцов при 920° С

Номер образца	Исходное состояние				После выдержки при 920° С, 18 ч		
	Si, %	[O] · 10², %	[N] · 10², %	Вес образца, г	[O] · 10², %	[N] · 10², %	Вес образца, г
00	0,01	18,00	2,30	—	0,80	0,10	—
02	0,10	14,40	1,35	393	12,40	0,38	392
01	0,13	9,73	1,04	390	8,58	0,21	422
05	0,18	8,13	0,94	389	7,40	0,31	401
10	0,70	4,39	0,79	397	3,60	0,13	576
17	0,90	3,34	0,19	239	0,89	0,06	312
06	1,30	2,29	0,09	328	1,62	0,01	435
20	2,09	0,85	0,35	391	0,59	0,01	383
30	2,54	0,97	0,40	396	0,77	0,03	398
40	3,50	0,69	0,28	407	0,51	0,03	404
60	6,14	0,98	0,37	304	0,23	0,11	280
80	7,72	0,34	0,29	1152	0,14	0,08	427
100	10,65	0,43	0,18	541	0,04	0,14	481
140	14,30	0,45	0,18	371	0,46	0,15	375
180	17,84	0,49	0,14	632	0,19	0,11	255

Таблица 3

Изменение содержания кислорода и азота в железе после выдержки образцов в вакууме

Номер образца	Исходное состояние				После выдержки при 920° С, в 10 ⁻⁴ мм рт. ст., 7 ч			Выделилось, см³/100 г	
	Si, %	[O] · 10², %	[N] · 10², %	Вес образца, г	[O] · 10², %	[N] · 10², %	Вес образца, г	O	N
0	0,002	0,43	0,106	1099	0,39	0,116	1049	0,3	—
1	0,89	0,33	0,096	1117	0,30	0,077	1071	0,2	0,16
2	1,60	0,25	0,072	1074	0,24	0,039	1026	0,07	0,26
3	2,70	2,50	0,075	1070	2,17	0,012	1043	2,2	0,50
4	3,80	0,27	0,067	1072	0,19	0,010	1048	0,6	0,46
5	5,70	1,80	0,059	1078	—	0,008	1029	—	0,41

кислорода и азота после вакуум-термической обработки указанных выше сплавов в области температур от 625—1350° С.

Мы это явление объяснили тем, что растворимость в объеме твердого металла весьма незначительна, например, даже для чистого железа. Причем содержание кислорода в чистом железе почти не изменяется в диапазоне температур существования α- и γ-же-

леза. Газообразные компоненты в твердом металле находятся в микропорах, а в общем случае — на внешних и внутренних поверхностях раздела, заполняя объемы, образованные этими поверхностями и вступая в соответствующее взаимодействие с этими поверхностями и присутствующими там примесями и легирующими компонентами. Следовательно, при определенных условиях имеется возможность дегазировать эти поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самарин А. М., Федотов В. П. Растворимость азота в расплавах железа и кремния. — В кн.: Физико-химические основы металлургических процессов. М.: Наука, 1959, с. 144—154.
2. Sifferlan R. Influence de la pureté et de la structure du métal sur la solubilité de l'oxygène dans la fer. — Com. rend. Acad. sci., 1955, 240, N 26, p. 2526—2528.
3. Sifferlan R. Sur la solubilité de l'oxygène. — Com. rend. Acad. sci., 1957, 244, N 9, p. 1192—1193.
4. Федотов В. П., Виноградов Н. И., Жагина Е. Б. О возможности насыщения кислородом твердого железа за счет взаимодействия с его окислами. — В кн.: Тезисы докладов VIII конференции по физико-химическим основам производства стали. М.: ИМЕТ АН СССР, 1977, ч. II, с. 71—72.
5. Федотов В. П., Самарин А. М. Определение величины газоотделения сплавов железо — углерод, железо — кислород. — В кн.: Физико-химические основы производства стали. М.: Наука, 1971, с. 81—85.
6. Федотов В. П., Жагина Е. Б. О поверхностном и объемном содержании кислорода в железе. — В кн. Тезисы докладов VIII конференции по физико-химическим основам производства стали. М.: ИМЕТ АН СССР, 1977, ч. II, с. 78—79.
7. Федотов В. П., Виноградов Н. И., Жагина Е. Б. Степень деформации и содержание кислорода и азота в железе. — В кн.: Тезисы докладов VIII конференции по физико-химическим основам производства стали. М.: ИМЕТ АН СССР, 1977, ч. II, с. 77—78.
8. Муджири Т. Г., Федотов В. П., Кекелидзе М. А., Самарин А. М. Установка для изучения кинетики газоотделения материалов при нагреве в вакууме. — В кн.: Техническая информация: Металлургия. Тбилиси: Ин-т науч.-техн. информ. и пропаганды при Комиссии СМ СССР по науке и технике, 1968, № 4, с. 1—8.
9. Куликов И. С. Раскисление металлов. М.: Металлургия, 1975. 504 с.

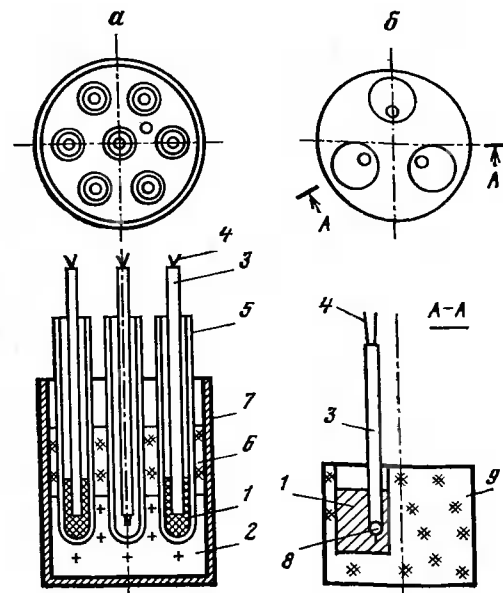
ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ КИСЛОРОДА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗО — КРЕМНИЙ

С. А. Близиных, А. Ф. Вишкарёв, А. Р. Камалов, В. И. Явойский

В процессе производства стали из-за существа самого технологического процесса расплав непременно загрязняется кислородом, присутствие которого, как правило, ухудшает свойства выплавляемого металла. Поэтому в технологии выплавки предусматривается операция раскисления, снижающая содержание

Рис. 1. Конструкции электрохимических ячеек для исследования активности кислорода в системе железо—кремний

- 1 — исследуемый раствор или смесь $Me-MeO$;
- 2 — электрод сравнения;
- 3 — защитная соломка;
- 4 — термопара или потенциальный ввод;
- 5 — колпачок из MgO или Al_2O_3 ;
- 6 — молотый алунд;
- 7 — алундовый тигель;
- 8 — обмазка из электрокорунда;
- 9 — ячейка



растворенного кислорода до минимального уровня, определяемого термодинамическими условиями и природой элемента раскислителя. Однако при кристаллизации расплава и дальнейшем его охлаждении выделяются оксидные включения, которые не могут быть удалены в принципе. Эти включения, располагаясь по границам зерен и в самом теле зерна, ослабляют в большой степени силы сцепления, являются концентраторами механических напряжений. Следовательно, исследование количественных закономерностей выделения оксидных включений при кристаллизации и дальнейшем охлаждении представляется весьма актуальным с точки зрения управления служебными свойствами сталей.

Изучение политемperaturной растворимости кислорода проводили электрохимическим методом [1]. Этот метод исследования физико-химических свойств имеет свои трудности, которые, не являясь принципиальными, значительно осложняют интерпретирование результатов. Во-первых, это непостоянство доли ионной проводимости твердого электролита в ходе изменения температуры расплава и поликристалла, а также зависимость ее от парциального давления кислорода в исследуемом веществе и электроде сравнения. Во-вторых, доля ионной проводимости может изменяться из-за чисто механических причин. Например, при кристаллизации расплава, если последний располагается вокруг колпачка из твердого электролита, в нем возникают микротрещины, заполняемые атомами металла посредством газовой или поверхностной диффузии, что приводит к шунтированию ионного тока в электролите. Эти причины вынуждают принимать специальные меры.

В первую очередь сюда относятся конструктивные. Можно избежать возникновения микротрещин или уменьшить их отрицательное влияние, если расположить исследуемое вещество таким образом, чтобы изменение его линейных размеров при вариациях температуры не вызывало сжатия или, наоборот, расширения стенок из твердого электролита. Это будет достигнуто если металл находится внутри колпачка из твердого электролита или в отверстии шайбы из окисла, как показано на рис. 1. Кроме того, можно увеличить толщину стенки. Однако последнее значительно повышает требования к измерительным приборам из-за возрастания внутреннего сопротивления элемента, которое и в обычных стандартных колпачках из окиси алюминия достаточно велико — около одного килоома при 1600°С. Далее, необходимо подбирать материал электрода сравнения таким, чтобы он обеспечивал стабильное парциальное давление кислорода, не взаимодействовал с применяемым твердым электролитом, имел хороший контакт с последним. Развиваемое давление кислорода электродом сравнения должно быть возможно близким к исследуемому. Это снижает погрешность от различия давлений в электродах, вносимую долей ионной проводимости электролита.

Нами разработаны конструкции, приведенные на рис. 1, а, б, обеспечивающие выполнение изложенных требований. Использование двух электродов сравнения позволяло измерять долю ионной проводимости при изменении температуры в ходе опыта, а наличие нескольких колпачков или ячеек повышало информативность каждого эксперимента. В качестве электродов сравнения применяли смеси $\text{Cr} - \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Mo} - \text{MoO}_2$, а также воздушный углеродный электрод. Твердым электролитом служила окись алюминия или магния в виде колпачков, шайбы изготовляли из магнезитового кирпича с последующей пропиткой в растворе нитрата магния и отжигом при 800—850°С. Наилучшую стабильность доли ионной проводимости обеспечила конструкция, приведенная на рис. 1, б.

В экспериментах использовали синтетические сплавы железо — кремний, выплавленные из карбонильного железа класса В-3 и полупроводникового кремния в вакууме. Исследования активности кислорода проводили в печи сопротивления типа ТВВ-4 в атмосфере гелия с вольфрамовым нагревателем или в обычной атмосфере с графитовым. Возникающую ЭДС активности записывали одновременно с сигналом вольфрам-ренийовой термопары ВР5/20 на двухкоординатный потенциометр ПДП4-002 с входным сопротивлением 1 МОм.

Результаты измерений при охлаждении сплавов железо — кремний в зависимости от концентрации кремния в растворе приведены на рис. 2. Видно, что при последовательном снижении температуры активность кислорода также снижается, но при фазовых переходах наблюдается резкое изменение уровня активности. Полученные данные позволили вычислить константу раскисления

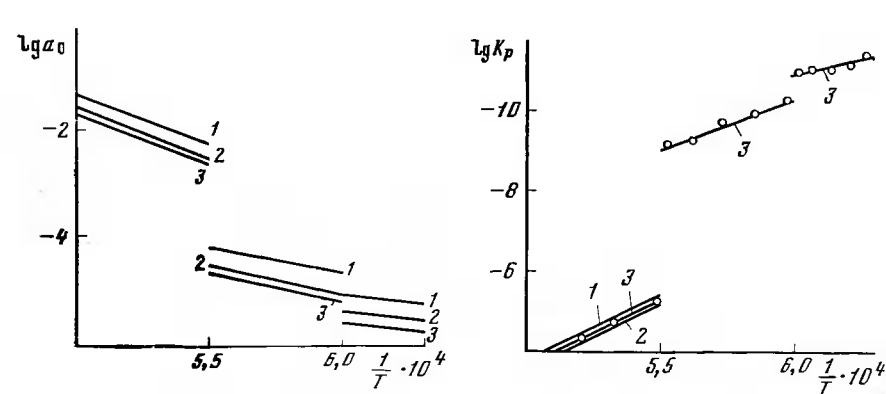


Рис. 2. Политермы активности кислорода в зависимости от содержания кремния в растворе

Si, %: 1 — 0,12; 2 — 0,63; 3 — 1,20

Рис. 3. Зависимость константы раскисления кремнием от температуры

1 — [2]; 2 — [3]; 3 — настоящая работа

в интервале 1600—2000 К. Сопоставление найденных значений константы с литературными данными для области жидкого раствора расхождения не показывает. Такое хорошее совпадение является своего рода репером для областей существования δ - и γ -железа, для которых константа раскисления найдена впервые (рис. 3).

Аналитическое выражение константы раскисления имеет вид

$$K_P \begin{cases} a_{\text{Si}} a_{\text{O}}^2 = -30388/T + 11,549 & T > 1809 \text{ К}, \end{cases} \quad (1)$$

$$K_P \begin{cases} [\text{Si} \text{ \%}] a_{\text{O}}^2 = -23150/T + 3,620 & 1809 > T > 1675 \text{ К}, \end{cases} \quad (2)$$

$$K_P \begin{cases} [\text{Si} \text{ \%}] a_{\text{O}}^2 = -4548/T - 8,235 & T < 1675 \text{ К}. \end{cases} \quad (3)$$

Полученные выражения несут некоторую скрытую информацию. Для перехода от парциального давления кислорода над исследуемым расплавом к активности кислорода в нем мы воспользовались данными работ [4] о энергии растворения кислорода, т. е. перехода из газовой фазы в металл. За стандартное состояние принят 1%-ный гипотетический раствор кислорода в чистом железе. В уравнениях (2) и (3) мы использовали значения не активности, а концентрации кремния в растворе, так как ограниченная точность экспериментальных данных не позволила вычислить коэффициент активности кремния в твердых растворах.

Для жидких растворов найдено значение параметра взаимодействия первого порядка кремния по кремнию $e_{\text{Si}}^{\text{Si}} = 0,19 \pm 0,10$ (при доверительной вероятности 95%). Значительная ошибка обусловлена точностью определения доли ионной проводимости приращенной керамики.

В заключение отметим тот факт, что наблюдаемый скачок на рис. 2 и 3 не является лишь следствием разрывности уравнений энергии растворения кислорода в железе в точках фазовых превращений, т. е. следствием метода обработки экспериментальных данных. При переходе из жидкого состояния в твердое, то же наблюдается и при $\delta \rightarrow \gamma$ превращении: избыточный несвязанный кислород выделяется из раствора и связывается кремнием в нейтральную форму. После этого при дальнейшем охлаждении раствора активность кислорода непрерывно снижается, как в δ -, так и в γ -железе. Следовательно, процесс раскисления в твердом растворе продолжается. Абсолютное количество кислорода, которое выделяется при фазовых переходах и между ними, можно легко определить из аналитической зависимости константы раскисления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Явойский В. И., Вишкареев А. Ф., Лузгин В. П. Окисленность стали и методы ее контроля. М.: Металлургия, 1970. 288 с.
2. Куликов Т. С. Раскисление металлов. М.: Металлургия, 1975. 503 с.
3. Эллиот Д. Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1969. 252 с.
4. Swisher I. H., Turkdogan E. T. Solubility, permeability and diffusivity of oxygen in solid iron.— Trans. AIME, 1967, 239. p. 426—431.

■

О ПОВЕРХНОСТНОМ И ОБЪЕМНОМ СОДЕРЖАНИИ КИСЛОРОДА В ЖЕЛЕЗЕ

В. П. Федотов, Е. Б. Жагина

Известно, что уже при комнатной температуре свежезачищенная поверхность железа покрывается весьма тонкой окисной пленкой, структура которой соответствует Fe_2O_3 [1]. При температуре выше 100°C толщина пленки настолько возрастает, что она определяет возникновение цветов побежалости от светло-желтого до темно-синего; окислы состоят из Fe_3O_4 и Fe_2O_3 [2]. Следовательно, на поверхности железа всегда имеется пленка окислов железа. Имеются работы по определению толщины этой пленки. Например, окисные пленки окрашены в цвета побежалости при толщине от 40 до 500 нм. При толщине свыше 500 нм пленки имеют постоянную окраску, зависящую от химического состава. На основании того, что толщина этих пленок незначительна, делается вывод о слабом влиянии поверхностной концентрации на определяемое содержание, например, кислорода в железе. В идеальном случае это так. Но в действительности концентрация элементов на поверхности будет определяться энергетическим состоянием по-

верхности, а вклад в определяемое содержание элемента в образце — соотношением поверхности к весу образца.

Таким образом, определяемое содержание какого-либо элемента в образце можно представить следующим выражением в том случае, например, как для кислорода, когда имеет место эффект поверхностного взаимодействия, а используемый метод анализа не позволяет разделять отдельно определять поверхностное и объемное содержание:

$$[\% \text{O}] G_0 = x G_x + y S \cdot 10^2, \quad (1)$$

где $[\% \text{O}]$ — определяемое содержание кислорода, %; G_0 — общий вес образца, г; G_x — вес образца без поверхностного слоя, г; S — величина поверхности, см^2 ; x — содержание кислорода в объеме образца, %; y — содержание кислорода на единице поверхности, г/см^2 . Для цилиндрического образца

$$G_x = \pi (r - \delta)^2 (h - 2\delta) \gamma_{\text{Me}}, \quad (2)$$

$$G_S = [\pi \delta (r - \delta) (h - 2\delta) + 2\pi r^2 \delta] \gamma_S, \quad (3)$$

$$G_0 = G_x + G_S, \quad (4)$$

где r — радиус образца без толщины поверхностного слоя, см; h — его высота, см; δ — толщина поверхностного слоя, см; γ_{Me} , γ_S — удельный вес материала образца или пленки, г/см^3 .

Легко показать, что уравнение (1) имеет два линейных участка, а именно

$$[\% \text{O}] \approx x + y \frac{S}{G_0} \quad \text{при } r \gg \delta, \quad (5)$$

$$[\% \text{O}] \approx \frac{y}{\delta \gamma_S} 400 \quad \text{при } r \approx 0. \quad (6)$$

Следовательно, используя уравнение типа (5) и (6) и экспериментальные данные по определению содержания какого-либо элемента, например, кислорода, азота, углерода и т. д., при разном отношении поверхности к весу образца можно оценить объемное содержание элемента, концентрацию его на поверхности и толщину поверхностного слоя.

При этом геометрическая величина поверхности, возможно, не будет отвечать фактической величине поверхности из-за наличия микропористости. Принимая некоторые допущения, например, о толщине поверхностного слоя, образовавшегося в результате процессов физической адсорбции или химического взаимодействия, из уравнений (5) и (6) можно оценить фактическую величину поверхности или микропористости.

Были подготовлены несколько серий образцов железа одного и того же химического состава [3] с разным содержанием кислорода (от 0,002 до 0,18%); поверхность образцов тщательно зачищали, и из металла одной серии (постоянная концентрация кислорода) нарезали образцы с разной высотой h . При этом исходили из то-

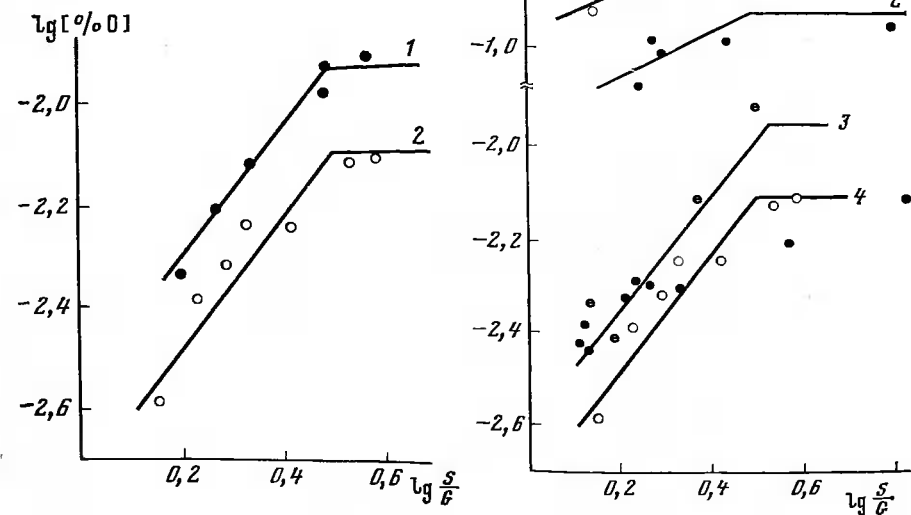
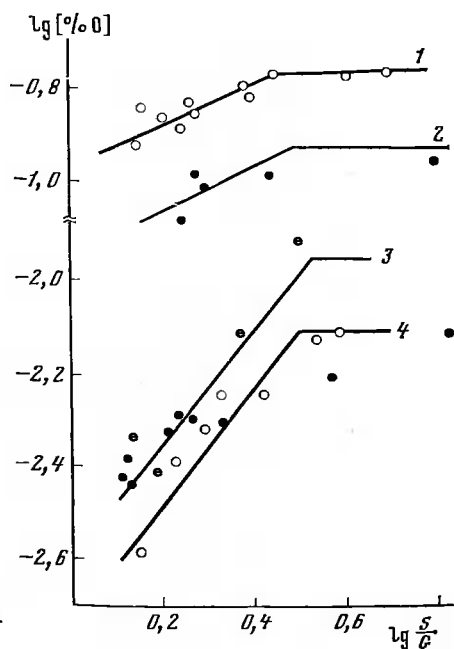


Рис. 1. Зависимость содержания кислорода в железе от величины отношения поверхности к весу для кованого (1) и литого (2) образцов

Рис. 2. Зависимость содержания кислорода в железе от величины отношения поверхности к весу для образца карбонильного железа, переплавленного на воздухе (1), карбонильного железа, переплавленного в вакууме (2), технически чистого железа (3) и литого (4)



го, что если мы будем анализировать один и тот же образец (цилиндрический), но в первом случае высотой h_1 , а во втором — высотой h_n , то отношение величины поверхности к весу образца можно вычислить из соотношения

$$\frac{S_n}{G_n} : \frac{S_1}{G_1} = \left(1 + \frac{r}{h_n}\right) \frac{h_1}{r + h_1} \quad (7)$$

Из уравнения (7) видно, что для одного и того же цилиндрического образца это соотношение будет существенно изменяться в зависимости от высоты образца.

Результаты анализа на содержание кислорода методом плавления в графитовом тигле на установке «Динометр» приведены на рис. 1 и 2. Некоторые из этих данных в области низких концентраций кислорода перепроверены на установке фирмы «Леко». Из этих данных определяли содержание кислорода в объеме x и на поверхности y , а также толщину поверхностного слоя δ , которые равны соответственно для литого образца — $x = 4 \cdot 10^{-5} \%$; $y = 1,9 \cdot 10^{-5} \%$ г/см²; $\delta = 1,6$ мм; для кованого образца — $x \leq$

$\leq 2 \cdot 10^{-3} \%$; $y = 3,0 \cdot 10^{-5}$ г/см²; $\delta = 2,0$ мм; для технически чистого железа — $x \leq 1,0 \cdot 10^{-3} \%$; $y = 2,10^{-5}$ г/см²; $\delta = 2,3$ мм; для карбонильного железа, переплавленного в вакууме, — $x = 3,0 \cdot 10^{-2} \%$; $y = 63 \cdot 10^{-5}$ г/см²; $\delta = 0,6$ мм; для железа, переплавленного на воздухе, — $x = 8,0 \cdot 10^{-2} \%$; $y = 107 \cdot 10^{-5}$ г/см²; $\delta = 0,7$ мм.

Из приведенных на рис. 1 и 2 данных следует, что определяемое содержание кислорода в образце пропорционально отношению величин поверхности к весу образца, если концентрация кислорода не достигла некоторого критического содержания. В том случае, когда концентрация кислорода в образце выше некоторого критического содержания, она пропорциональна корню квадратному из отношения величин поверхности к весу образца. Если принять, что толщина окисной пленки не превышает 40 нм, то фактическая величина поверхности на несколько порядков выше геометрической поверхности. Это и высказанные выше утверждения можно принять, если поверхность понимать как границу раздела не только внешнюю, но и внутреннюю, в том числе образованную границами зерен. В этом случае, например, кислород будет располагаться по границам зерен, в том числе вступая в контакт с дефектами или с обособленными примесными компонентами.

Таким образом, определяемое содержание какого-либо элемента в образце, в том случае, когда имеет место эффект поверхностного взаимодействия, а используемый метод анализа не позволяет раздельно определять объемное и поверхностное содержание, будет обуславливаться энергетическим состоянием объема металла и общей или фактической поверхностью, в том числе предисторией образца, дефектностью структуры и способом подготовки образца к анализу. Управляя этими факторами, можно получать сплавы с заданным комплексом свойств, создавая заданное энергетическое состояние поверхности и тем самым способствуя или предотвращая процессы поверхностного и объемного взаимодействия, равновесные или не равновесные, в том числе и по границам зерен.

В зависимости от геометрических размеров образцов будет изменяться величина отношения поверхности к весу образца, например, для цилиндрического образца при постоянном диаметре в соответствии с уравнением (7), а для кубических образцов при стороне квадрата, равной a , выражением

$$\frac{S_n}{G_n} : \frac{S_1}{G_1} = \frac{a_1}{a_n} \quad (8)$$

Этот фактор следует учитывать при анализе полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nelson N. R. Primary oxide films on iron. — J. Chem. Phys., 1937, 5, N 4, p. 252—259.

2. Winterbottom A. B. Optical studies of the oxidation of iron at temperatures in the range 20—265° C.— J. Iron and Steel Inst., 1950, 165, N 5, p. 9—22.
3. Федотов В. П., Виноградов Н. И., Жагина Е. Б. О возможности насыщения кислородом твердого железа за счет взаимодействия с его окислами.— В кн.: Тезисы докладов VIII конференции по физико-химическим основам производства стали. М.: ИМЕТ АН СССР, 1977, ч. II, с. 71—72.

ПЕРВИЧНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ ПРИ РАСКИСЛЕНИИ ЖЕЛЕЗА МАРГАНЦЕМ, КРЕМНИЕМ, АЛЮМИНИЕМ И СПЛАВАМИ Mn—Al и Si—Al

А. М. Якушев, В. А. Кудрин, Б. Л. Косой

Несмотря на большое число экспериментальных работ, многие процессы, идущие при раскислении стали, изучены недостаточно и трактуются предположительно, в особенности это относится к процессам роста и формирования продуктов раскисления. В настоящей работе изучены изменения формы и размеров включения на начальной стадии раскисления и выявлены, в частности, не отмечавшиеся ранее особенности роста продуктов раскисления марганцем.

В качестве раскислителей использовали металлический марганец, сплавы железо — кремний (55%Si), марганец — алюминий (15%Al и 60% Mn), кремний — алюминий (15%Al и 60%Si) и ферроалюминий (30%Al), выплавленные из чистого железа, первичного алюминия, металлического марганца и кристаллического кремния. Состав сплавов был подобран таким образом, чтобы их температуры плавления были близкими. При раскислении марганцем и кремнием их расход составлял соответственно 0,8 и 0,6% по расчету; при раскислении ферроалюминием и комплексными сплавами количество вводимого алюминия было 0,15%, марганца и кремния — по 0,6%.

Опытные плавки проводили в печи сопротивления Таммана. Навеску железа массой 135 г, содержавшего около 0,08%O и следы прочих примесей, расплавляли в тигле из Al_2O_3 . После выдержки металла при температуре 1600° C в течение 10 мин в тигель на вольфрамовой проволоке вводили раскислители. Затем из тигля периодически отбирали пробы металла засасыванием в кварцевую трубку диаметром 6 мм, которую погружали в металл на глубину около 5 мм. На двух плавках, проведенных по каждому варианту раскисления, отбирали пробы через 4—5; 8; 15; 30 и 60 с и 2; 3; 4; 6 и 9 мин после ввода раскислителя. Полученные пробы разрезали вдоль продольной оси и изготавливали шлифы для металлографического исследования включений. Дополнительно на шлифах, соответствующих 15-й секунде, после ввода раскислителей определяли состав включений, характер-

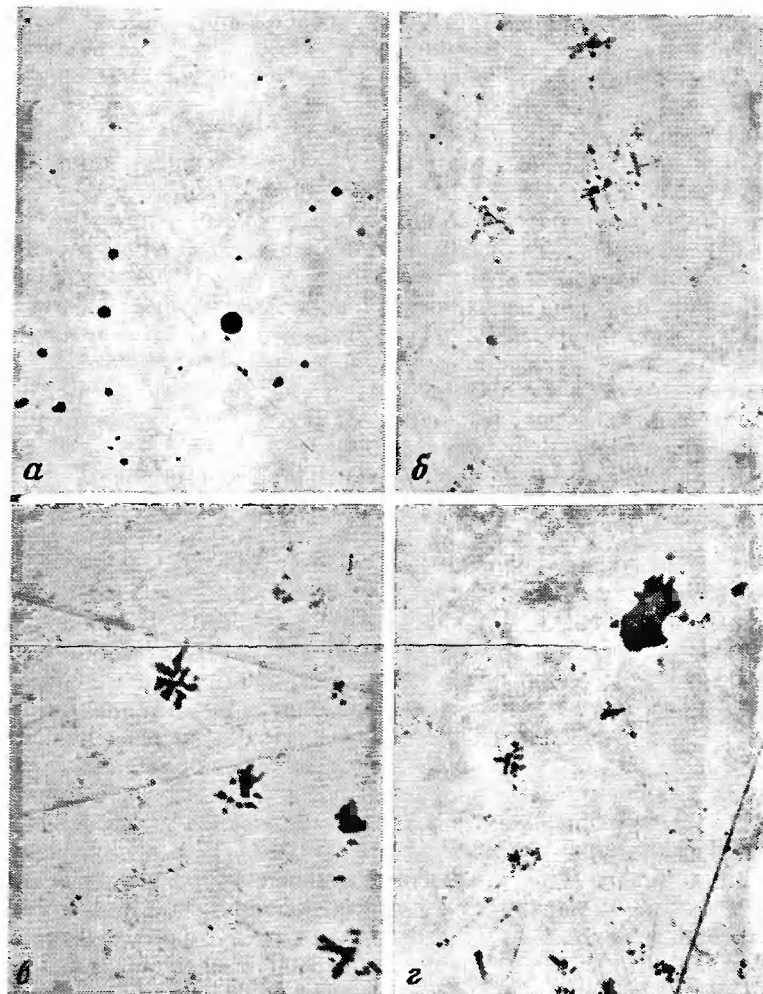


Рис. 1. Оксидные включения при раскислении железа кремнием и марганцем, $\times 250$

а — раскисление кремнием, 2 мин после вывода раскислителя; б — раскисление марганцем, 4 с; в — то же, 8 с; г — то же, 15 с

ных для данного варианта раскисления с помощью микрозонда «Сатека».

Раскисление кремнием и марганцем. При раскислении кремнием включения, обнаруживаемые во всех пробах после ввода раскислителя, однотипны — это глобулы (рис. 1, а), имеющие серую окраску в светлом поле и отмечаемые в поляризованном свете «крестом», характерным для включений кремнезема. По данным микроанализа включения состоят из SiO_2 с примесью закиси же-

леза. Включения равномерно распределены по поверхности шлифа. Максимальный размер частиц изменяется незначительно (рис. 2), возрастая до 18 мкм ко 2—3 мин, а в дальнейшем уменьшается, очевидно, в результате удаления наиболее крупных глобул путем всплывания.

При раскислении марганцем включения сравнительно равномерно распределены по поверхности шлифа, но заметно различаются по форме (рис. 1) и, кроме того, резко изменяются их размеры с течением времени. Включения всех форм и размеров имеют серую окраску в светлом поле, не изменяют ее в поляризованном свете, а в темном поле имеют черную окраску с красноватым отблеском и по металлографической оценке относятся к окислам марганца и железа. Микроанализ показал наличие в них помимо MnO , окислов железа. Форма частиц свидетельствует о том, что они выделяются в твердом виде. Максимальный размер включений составляет 105 мкм, что в несколько раз выше максимального размера включений на основе SiO_2 . При этом включения вырастают до наибольшего размера значительно быстрее (уже к 15-й секунде) и быстрее удаляются из металла; к 1-й минуте в металле остаются частицы размером менее 16 мкм (рис. 2).

Исследование формы частиц позволяет выявить определенную закономерность роста включений на основе MnO . В пробах, соответствующих 4-й секунде после введения марганца, обнаруживаются (рис. 1, б) группировки тонких строго ориентированных полосок, которые, очевидно, представляют собой попавшие в полость шлифа главные оси начинающих расти кристаллов. На 8, 15 и 30-й секундах после ввода раскислителя наблюдаются хлопьевидные включения, которые исчезают к 1-й минуте, и сплошные включения неправильной формы, остающиеся в шлифах всех последующих проб.

Можно видеть (рис. 1, в), что отдельные участки хлопьевидных частиц также характеризуются определенной направленностью; хлопьевидные включения выглядят как растущие из одного центра оси кристалла, причем толщина осей заметно больше, чем у кристаллов, обнаруженных на 4-й секунде после ввода раскислителя. Очевидно, хлопьевидные включения — это кристаллы на более поздней стадии роста, чем кристаллы, обнаруживаемые на 4-й секунде после начала раскисления. При дальнейшем росте хлопьевидного кристалла и утолщении его осей он, очевидно, превращается в сплошную частицу неправильной формы, аналогичную приведенной на рис. 1, г.

Таким образом, если не для всех, то для значительной части продуктов раскисления марганцем, очевидно, характерен рост в следующей последовательности: быстрое формирование тонких главных осей кристаллов, затем увеличение их толщины и превращение в сплошные частицы неправильной формы.

Эта схема роста существенно отличается от роста продуктов раскисления кремнием, проявляющегося в увеличении диаметра

Рис. 2. Изменение максимального размера включений l при раскислении кремнием (1) и марганцем (2)

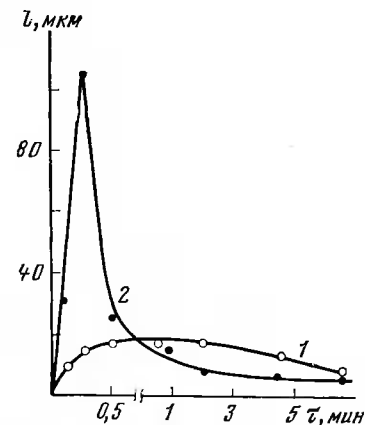
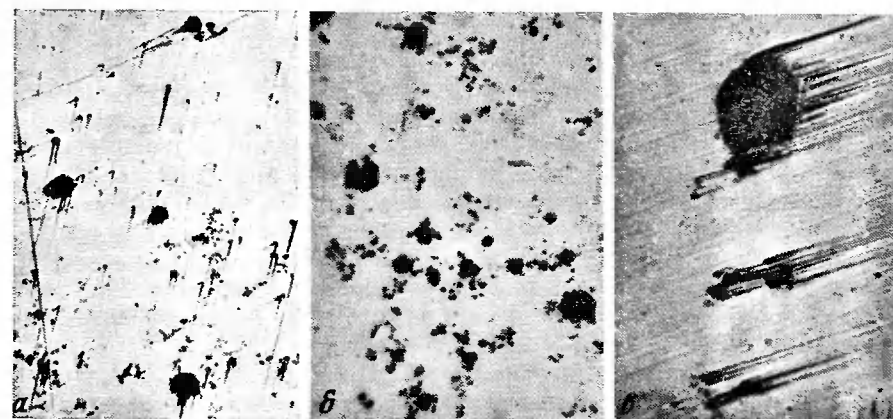


Рис. 3. Группировки включений в железе, раскисленном алюминием (60 с) (а), сплавом Si—Al (30 с) (б) и сплавом Mn—Al (5 с) (в), $\times 300$



глобулярных частиц. Существенным отличием является и то, что включения на основе MnO вырастают до значительно больших размеров за более короткое время. Объяснить эти отличия исходя из существующих представлений о механизме укрупнения включений пока не представляется возможным. Обычно основными, определяющими рост включений считают [1, 2] процессы коагуляции и процесс диффузионного роста, лимитируемый скоростью диффузии реагирующих компонентов в поверхности включений.

Но известно, что коэффициенты диффузии марганца и кремния в жидком железе различаются мало. При рассмотрении шлифов не отмечается и заметного количества случаев слияния включений; этот процесс должен был бы четко выявляться на шлифах с включениями на основе SiO_2 , так как из-за высокого межфазного натяжения термодинамический стимул к коагуляции у них

выше и из-за большой вязкости высококремнеземистых частиц их слипание после встречи происходило бы сравнительно долго.

Раскисление алюминием и сплавами $\text{Mn} - \text{Al}$ и $\text{Si} - \text{Al}$. Для первых (до 3-й минуты) проб металла, раскисленного алюминием, характерно наличие неравномерно расположенных на шлифе скоплений из большого числа мелких частиц, среди которых встречаются сравнительно крупные глобулярные включения размером до 25 мкм (рис. 3, а). По данным металлографического анализа мелкие частицы представляют собой корунд, в глобулярных микронзондированием отмечено наличие FeO . К 3-й минуте после начала раскисления наиболее крупные скопления включений удаляются, остаются единичные включения и группировки из небольшого числа частиц корунда, в которых отсутствуют глобулярные включения. Максимальный размер включений не превышает 9 мкм. Можно отметить, что аналогичный характер первичных включений при раскислении алюминием (наличие скоплений, глобулярные включения, содержащие FeO) наблюдали и другие исследователи [3, 4].

При раскислении сплавами $\text{Mn} - \text{Al}$ и $\text{Si} - \text{Al}$ вид и характер расположения включений на шлифах во многом схожи с теми, что наблюдаются при раскислении алюминием: включения располагаются преимущественно в виде групп и скоплений. Вместе с тем для проб, отобранных до 1-й минуты после ввода раскислителей, характерны следующие отличия: размер крупных частиц, входящих в группировки, значительно больше, чем при раскислении алюминием; наблюдаются также отдельно расположенные крупные включения. При раскислении сплавами $\text{Si} - \text{Al}$ размер крупных частиц достигает 80 мкм, при раскислении сплавом $\text{Mn} - \text{Al} - 110$ мкм. Скопление включений при раскислении сплавом $\text{Si} - \text{Al}$ показано на рис. 3, б, группировка включений с наиболее крупной из частиц, обнаруженных при раскислении сплавом $\text{Mn} - \text{Al}$, — на рис. 3, в.

Анализ на микрозоне показал, что крупные включения при раскислении сплавом $\text{Mn} - \text{Al}$ состоят из Al_2O_3 и MnO , а при раскислении сплавом $\text{Si} - \text{Al}$ из Al_2O_3 и SiO_2 . Описанные крупные частицы удаляются к 1-й минуте после ввода раскислителя и в последующих пробах размер включений не превышает 12 мкм.

На основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что марганец и кремний комплексных сплавов участвуют в раскислении наряду с алюминием. При этом их участие способствует формированию более крупных включений на начальной стадии раскисления. Это обстоятельство может быть одной из причин наблюдавшегося более быстрого удаления из жидкой стали включений при раскислении сплавом $\text{Mn} - \text{Al}$, чем при раскислении алюминием. В итоге исследования можно отметить следующие особенности формирования первичных включений, выявленные в условиях, когда твердый кусковой раскислитель вводят в объем расплавленного металла. Первичные продукты раскисления мар-

ганцем вырастают до размеров, в несколько раз превышающих размер продуктов раскисления кремнием или алюминием. Максимальный размер этих включений достигается уже через 15 с после введения марганца, после чего они быстро удаляются из металла.

Существенно различается механизм роста включений в начальной стадии раскисления кремнием и марганцем. Глобулярные включения на основе SiO_2 сравнительно медленно увеличиваются в диаметре, для значительной части включений на основе MnO характерен рост в следующей последовательности: быстрое формирование тонких главных осей кристаллов, затем увеличение их толщины и превращение в сплошные частицы неправильной формы. При раскислении алюминием первичные включения имеют вид неравномерно распределенных по объему металла скоплений из большого числа мелких частиц неправильной формы; в скоплениях встречаются отдельные глобулярные включения.

При раскислении сплавами $\text{Mn} - \text{Al}$ и $\text{Si} - \text{Al}$ марганец и кремний участвуют в раскислении наряду с алюминием, что обеспечивает существенное увеличение размеров первичных включений по сравнению с включениями, образующимися при раскислении одним алюминием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поволоцкий Д. Я. Раскисление стали. М.: Металлургия, 1972. 208 с.
2. Кнюпель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. М.: Металлургия, 1973. 312 с.
3. Дорохов В. И., Клемешов Г. А., Малащенко Р. Б. и др. О природе окисных включений в различно раскисленном железе. — Изв. АН СССР. Металлы, 1972, № 5, с. 21—25.
4. Якушев А. М., Михайлов Э. Н., Кудрин В. А. Удаление включений при раскислении стали комплексными раскислителями. — Изв. вузов. Чер. мет., 1971, № 7, с. 44—46.



ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ ПРИ ВВЕДЕНИИ В РАСПЛАВ СИЛЬНЫХ НИТРИДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В. А. Менделев, Ю. И. Уточкин, В. А. Григорян

При производстве некоторых сталей и сплавов в качестве легирующих и раскислителей используют элементы, обладающие высоким сродством к азоту. В определенных условиях это приводит к выделению значительного количества нитридных включений, существенно ухудшающих качество готового металла [1].

В настоящей работе показано, что в ряде случаев при введении в сталь сильных нитридообразующих элементов (Ti или Zr) наряду с образованием различных типов неметаллических включений могут протекать процессы, приводящие к выделению из расплава газообразного азота и появлению в металле крупных раковин.

Экспериментальная часть работы выполнена с использованием методики встречной диффузии реагентов при различных парциальных давлениях азота в газовой фазе. На первой стадии опытов карбопильное железо расплавляли в алуновом тигле в печи сопротивления с графитовым нагревателем. При температуре 1600°C поверхность расплава обдували азотом в течение 15—40 мин. Полученный с различными содержаниями кислорода и азота металл отбирали в кварцевые капилляры диаметром 4—5 мм. Из этих проб изготавливали образцы длиной 25—30 мм, очищали их с поверхности и расплавляли в алуновых пробирках диаметром 5 мм, помещенных по несколько штук в массивный графитовый блок для поддержания изотермических условий. При температуре 1600°C на поверхность расплава осторожно опускали кусочки титана или циркония весом 0,12—0,16 г. Последующая выдержка в течение 2—20 мин приводила к созданию градиента концентрации этого элемента по высоте образцов (рис. 1). Затем металл охлаждали в печи в токе аргона со скоростью 100 град/мин либо закаливали в воде. Из образцов по осевой продольной плоскости изготавливали шлифы, которые анализировали металлографическим и микрорентгеноспектральными методами. Кроме того, в некоторых образцах изучали распределение азота, для чего их делили на несколько частей, в каждой из которых определяли содержание азота на анализаторе фирмы «Леко».

В образцах с титаном, выплавленных в атмосфере аргона с низким содержанием примесного азота ($p_{\text{N}_2} \sim 10^{-4}$ атм), наблюдали различные типы неметаллических включений. В металле с концентрацией азота менее 0,006% обнаружили только оксидные включения. Термодинамический расчет показал, что в таких условиях образование нитридов титана невозможно. В образцах, содержащих примерно равное количество кислорода и азота (0,04%), наряду с оксидными были обнаружены и нитридные включения титана размером 2—10 мкм, имеющие четко ограненную форму и характерную золотистую окаптовку в темном поле зрения. Их выделение происходило преимущественно гетерогенно на готовых подложках — окислах, которые выпадали из расплава первыми (рис. 2). Расчетом показано [2], что однородное выделение нитридных включений в жидком металле затруднено и требует высокой степени химического пересыщения расплава ($\sim 10^6$) вследствие большого значения межфазного натяжения на границе расплав — нитрид.

С увеличением парциального давления азота в газовой фазе в металле с диффузионным распределением титана и циркония

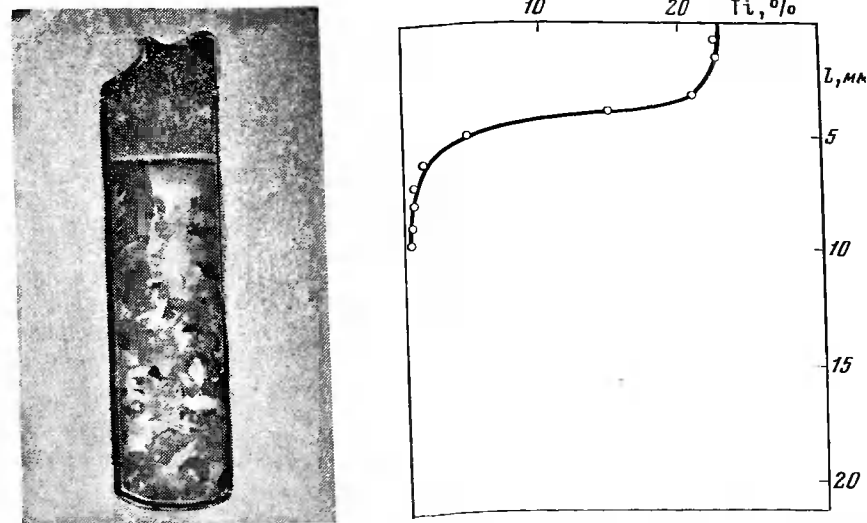


Рис. 1. Макроструктура образца (травление 4%-ным раствором HNO_3) и распределение в нем титана, $\times 4$ (l — расстояние от поверхности)

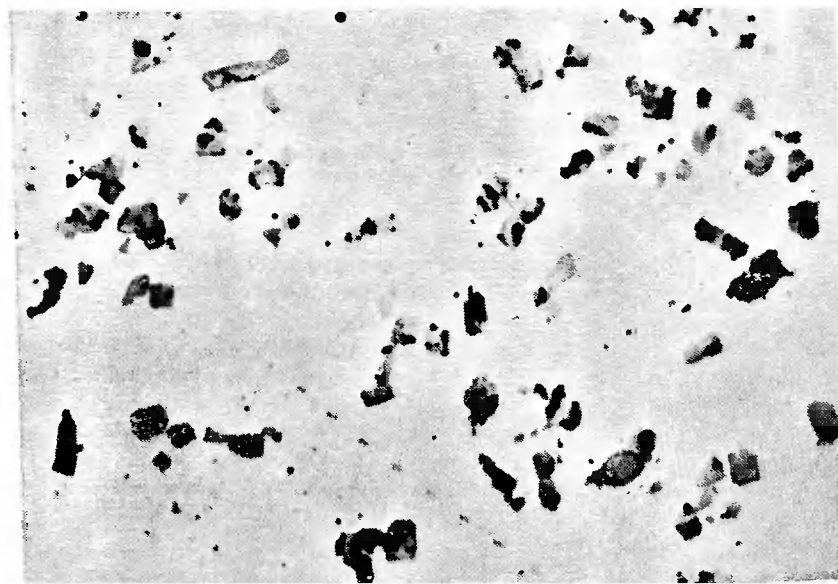


Рис. 2. Включения нитридов титана, $\times 780$

наблюдали крупные раковины, а в случаях, когда опыты проводили в атмосфере чистого азота, образцы разрывались на две части (рис. 3). Размер верхних частей не зависел от времени выдержки и во всех опытах составлял 4—5 мм. Поверхность разрыва и внутренняя поверхность раковины имели золотистый цвет. С помощью металлографического, микрорентгеноспектрального и газового анализов было установлено, что она покрыта нитридом титана или циркония.

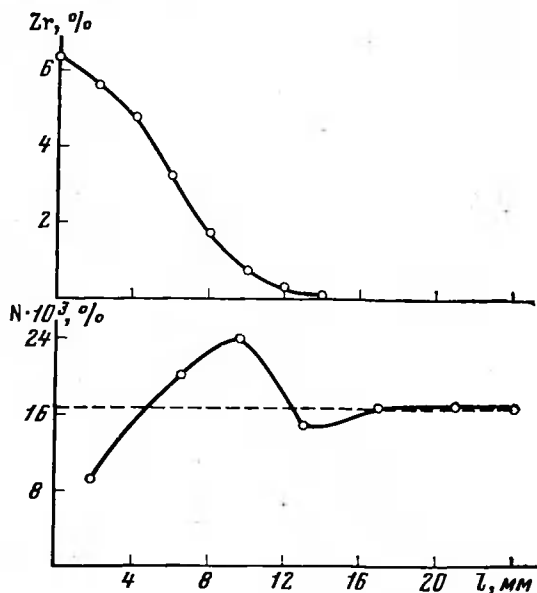
Анализ полученных результатов показывает, что причиной образования раковин или полного разрыва образцов является выделение из металла газообразного азота. Отметим, что раковины образовывались даже в том случае, когда в исходном металле было низкое содержание растворенного азота (0,005%). Отсюда можно заключить, что наблюдаемый эффект связан с азотом, предварительно поглощенным расплавом из атмосферы печи. Из анализа



Рис. 3. Внешний вид образца, выплавленного в атмосфере азота, $\times 4$



Рис. 4. Распределение азота и циркония по длине образца (время диффузии 20 мин, исходное содержание азота в металле показано пунктирной линией)



экспериментальных данных следует также, что образование газовых раковин происходит не во время кристаллизации металла, а в процессе диффузионной выдержки. На это указывает постоянный размер верхней части разорвавшихся образцов, а также очень малые ($< 0,01\%$) концентрации титана и циркония в нижних ку-сочках.

Для выявления причин образования в образцах газовых раковин необходимо установить наличие факторов, влияющих на перенос растворенного в металле азота в процессе диффузии нитридообразующего элемента. Удобнее всего это сделать, анализируя поведение азота в расплаве, в котором при 1600°C не выпадает нитридная фаза. Как показал предварительно сделанный термодинамический расчет, образование нитридной фазы, равновесной с жидкими сплавами железа — цирконий при 1600°C , невозможно при концентрациях азота, меньших 0,02%. В то же время нитриды титана при тех же концентрациях нитридообразующего могут образоваться в жидком металле даже с очень малой концентрацией азота (0,008%). Поэтому для анализа поведения лишь растворенного азота изучали его распределение по длине образцов с градиентом концентрации циркония. Опыты проводили в атмосфере аргона. Из экспериментальных данных, приведенных на рис. 4 видно, что кривая распределения азота имеет максимум, а в верхней части образца его концентрация понизилась по сравнению с исходной.

Если бы перенос растворенного в металле азота происходил только под действием силы, обусловленной градиентом его химического потенциала, то диффузия азота из нижней части образца должна была привести к увеличению концентрации этого элемента в верхней части. Однако в этой зоне перенос азота и циркония осуществлялся в одном направлении (от поверхности), в результате чего концентрация азота здесь понизилась, а на кривой распределения появился максимум. Следовательно, при создании градиента концентрации нитридообразующего элемента в сплаве железо — цирконий — азот на растворенный азот во время опыта действует еще одна сила, совпадающая по направлению с диффузией циркония. Наличие этой дополнительной силы, назовем ее силой увлечения, приводит к повышению интенсивности поглощения азота из газовой фазы и массопереносу ее в расплаве, что при определенных условиях может вызвать выделение азота из металла в газообразном виде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Варнавский И. Н., Гуревич Ю. Г., Камышев Г. Н. Образование неметаллических включений при раскислении железа титаном. — Изв. вузов. Чер. мет., 1973, № 6, с. 53—56.
2. Уточкин Ю. И., Григорян В. А., Добровски Л., Менделев В. А. Изучение условий образования неметаллических включений в низкоуглеродистых сталях, содержащих титан. — Изв. вузов. Чер. мет., 1977, № 8, с. 63—68.

ОБ ОДНОМ СПОСОБЕ ОПИСАНИЯ МНОГОФАЗНЫХ ДУТЬЕВЫХ ПОТОКОВ КИСЛОРОДНОГО КОНВЕРТЕРА

А. Т. Кольцов, В. В. Яковлев

В прикладной газовой динамике [1, 2] задача о распространении турбулентной струи с тяжелыми примесями (твердыми и жидкофазными) решается на основе закона постоянства количества движения. При этом исходят из следующих предпосылок. Даже при очень больших массовых концентрациях примеси в силу существенного различия плотностей газа и примеси объемная концентрация примеси оказывается очень низкой. Движение мелких конденсированных частиц в струе в основном подчиняется движению газа. Рассматривают два крайних случая ввода частиц в поток: 1) примесь в начальном сечении движется со скоростью истечения газа (заранее приготовленная смесь); 2) начальная скорость примеси равна нулю. На практике с такими струями встречаются, например, при распыливании жидкости форсунками.

Ни одна из этих двух схем не соответствует процессу вовлечения частиц в дутьевой поток при продувке в конвертере, так как в обоих случаях вся примесь вводится в струю в сечении сопла (прием ввода не оговаривается). Конденсированные частицы в конвертере вовлекаются по всей длине струи постепенно, при этом их эжекция на газодинамическом участке невозможна [3]. Поэтому, хотя в ряде монографий по конвертерному производству имеются ссылки на рассмотренную задачу и приводятся соответствующие уравнения, практического значения для конвертерного производства они не имеют. Исключение составляют вопросы вдувания порошкообразных материалов в потоке газа.

Решение такой задачи возможно на основе приближенного метода расчета осредненных параметров [4], который позволяет получить связь между закономерностями затухания осевых параметров в затопленной турбулентной струе при $n = 1$ и при $n \neq 1$, где $n = \rho_{0,c}/\rho_{0,2}$ — отношение плотности среды, окружающей дутьевой поток, к плотности дутья. Выражение для осевой концентрации на основном участке имеет вид

$$\chi_m = \frac{9,5}{\frac{h}{d/2} \sqrt{n}}, \quad (1)$$

где χ_m — относительная осевая массовая концентрация исходного дутья; h — расстояние от среза сопла; d — диаметр сопла.

Зависимость (1) экспериментально подтверждена для широкого интервала n (от 0,27 до 26). Однако этот метод разработан для системы газ — газ. При заглубленной продувке кислородная струя внедряется во многофазную среду, условно называемую газоплакометаллической эмульсией. Для описания физических

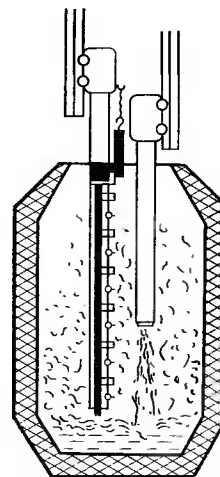


Рис. 1. Схема отбора проб при определении уровня вспененной ванны

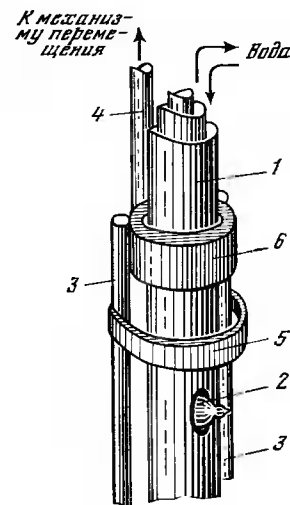


Рис. 2. Зонд для отбора проб из вспененной ванны

1 — тело зонда; 2 — вакуумная кварцевая ампула; 2—6 — подвижная арматура для вскрытия ампул

свойств эмульсии можно применить модель гомогенного течения [5]. Согласно этой модели плотность газожидкостной смеси $\rho_{см}$ определяется по уравнению

$$\frac{1}{\rho_{см}} = \frac{\lambda_T}{\rho_T} + \frac{1 - \lambda_T}{\rho_{прим}}, \quad (2)$$

где ρ_T , $\rho_{прим}$ — плотность газа и примеси; λ_T — массовая концентрация газа, а для определения вязкости $\mu_{см}$ — реологически сложных систем предложено несколько соотношений.

Можно воспользоваться наиболее новым [5]:

$$\mu_{см} = (1 - \chi_T) \frac{\rho_{см}}{\rho_{прим}} \mu_{прим} + \lambda_T \frac{\rho_{см}}{\rho_T} \mu_T, \quad (3)$$

где μ_T , $\mu_{прим}$ — динамическая вязкость газа и примеси. Допускается также, что физические характеристики смеси одинаковы во всех точках (условие однородности). Сопоставление экспериментальных данных с моделью гомогенности, проведенное Дж. Хьиттом и Н. Холл Тейлором [5], выявляет их удовлетворительное согласование в очень широком диапазоне составов.

Применение модели гомогенности к конвертерной эмульсии в сочетании с приближенным методом расчета осредненных параметров струи создает возможность теоретического описания про-

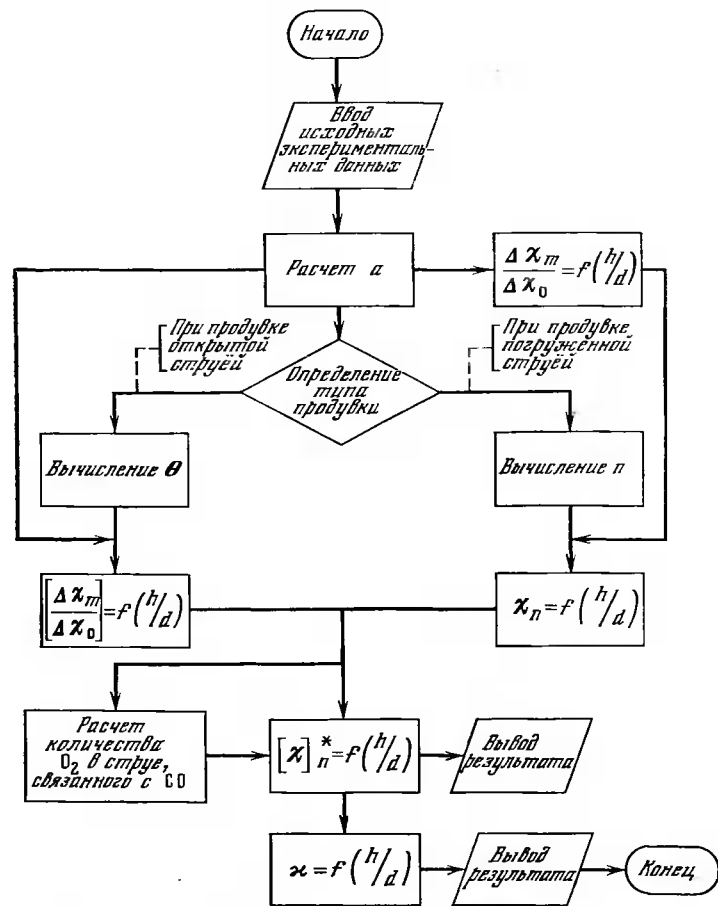


Рис. 3. Алгоритмы расчета осевых концентраций исходного дутья

цесса вовлечения в дутьевой поток конденсированных фаз, содержащихся в конвертерной эмульсии.

В исследованных нами условиях (схема эксперимента представлена на рис. 1, конструкция зонда — на рис. 2) содержание конденсированных фаз в среде, окружающей дутьевой поток, в период заглубленной продувки существенно изменялось по ходу плавки, составляя в среднем 15% по объему. Соотношение между металлом и шлаком в эмульсии — величина также не постоянная, однако начиная с 30% времени продувки она изменяется слабо. Но даже при возрастании отношения объема металла к объему плака, например с 1 : 4 до 4 : 1 (в 16 раз), плотность шлакометаллического конгломерата возрастает лишь в 1,45 раза. Среднее за плавку значение плотности конденсированной части эмульсии

составило 3,75 г/см³. Исходя из этих данных, можно дополнить модель гомогенности допущением о стабильности эмульсии и принять ее плотность равной 560 кг/м³.

Расчет динамической вязкости по формуле (3) показывает, что текучие свойства эмульсии и газовой фазы близки. Следовательно, в газодинамическом расчете конвертерную эмульсию можно уподобить газу с повышенной плотностью. Для условий продувки в конвертере емкостью 10 т погруженной струей $n = 390$. Согласно уравнению (1) необходимо трансформировать известную зависимость, полученную для однофазной затопленной струи [1, 2]

$$\chi_m = 0,7 / \left(a \frac{h}{d/2} + 0,29 \right), \quad (4)$$

умножая значения концентрации на $1/\sqrt{n} = 0,05$. В уравнении (4) a — эмпирический коэффициент, характеризующий распределение осевой концентрации кислорода вдоль изобарического участка. Алгоритм расчета осевых концентраций кислорода с учетом различия плотностей дутья и среды, а также дожигания СО приведен на рис. 3. Исходными данными для расчета служат экспериментально определяемые характеристики однофазной затопленной изотермической струи, истекающей из того же соплового устройства (осевая концентрация кислорода на изобарическом участке как функция продольной координаты и температура исходного дутья) и характеристики окружающей среды (температура и состав).

В режиме продувки открытой струей различие плотностей окружающей среды и исходного дутья учитывается с помощью показателя $\theta = T_{O_2}/T_{o.c.}$, называемого степенью неизотермичности. Осевая концентрация исходного дутья с учетом неизотермичности отмечена на рис. 3 прямыми скобками. При продувке струей, погруженной в эмульсию, различие плотностей дутья и среды учитывается с помощью показателя n по уравнению (1), при этом учет неизотермичности исключается. Осевая концентрация в этом случае отмечается индексом n . Осевая концентрация O_2 с учетом химического реагирования кислорода с СО, содержащимся в окружающей среде, обозначена звездочкой.

Расчет показывает, что после образования многофазного дутьевого потока с высоким содержанием тяжелой примеси разбавление

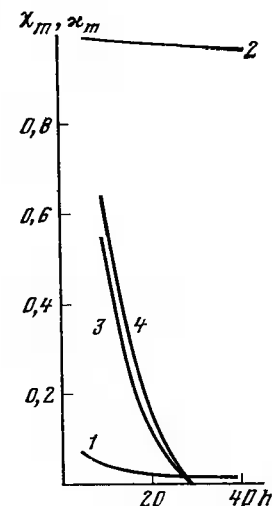


Рис. 4. Изменение осевых концентраций кислорода по длине потока при продувке заглубленной (1, 2) и открытой (3, 4) струями
1, 3 — массовая концентрация; 2, 4 — объемная концентрация

кислорода конвертерными газами и расходование его на дожигание СО почти прекращается, что приводит к резкому повышению окислительных свойств дутья в реакционной зоне (рис. 4). Это подтверждается усилением интенсивности образования бурого дыма. Содержание мелкодисперсных окислов железа в зоне продувки в этот период, определенное с помощью специального зонда (см. рис. 1, 2), составляет 400 г/м³. Однако концентрация выносов в конвертерных газах понижается до уровня 70 г/м³ за счет фильтрующего действия эмульсии, в которой всплывают пузыри отходящих газов.

Полученные результаты по изменению осевых концентраций кислорода по длине потока при продувке заглубленной струей могут быть использованы для анализа процессов взаимодействия кислорода с вовлекаемыми в поток металлическими каплями.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абрамович Г. Н.* Прикладная газовая динамика. М: Наука, 1976. 888 с.
2. *Абрамович Г. Н.* Теория турбулентных струй. М.: Физматгиз, 1960. 716 с.
3. *Капустин Е. А., Рудман В. Д., Гражувль Ю. Л.* и др. Изменение концентрации газа по длине сверхзвуковой недораспиренной струи.— В кн.: Тепло- и массообменные процессы в ваннах сталеплавильных агрегатов. М.: Металлургия, 1975, с. 46—50.
4. *Абрамович Г. Н., Крашенинников С. В., Секундов А. Н.* Турбулентное смешение газовых струй. М.: Наука, 1974. 272 с.
5. *Хьюитт Дж., Холл-Тейлор Н.* Кольцевые двухфазные течения. М.: Энергия, 1974. 408 с.

ГИДРОДИНАМИКА ЗОНЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЗОВОЙ СТРУИ С ЖИДКОСТЬЮ

В. И. Баптизманский, В. Б. Охотский, А. Г. Величко

Анализ процесса выгорания углерода в кислородных конвертерах [1] отмечает толчкообразный и в некоторых случаях взрывообразный характер окисления углерода, в значительной степени определяющий гидродинамику конвертерной ванны. Это может быть связано с периодичностью газовыделения из реакционной зоны, отмеченной при внешнем слежении за зоной взаимодействия [2], которое происходит, возможно, путем образования газовых объемов значительной величины [3]. При разрушении последних на поверхности ванны происходит образование всплесков металла и шлака, приводящее к возникновению выноса и выбросов.

Для изучения процесса выделения газа при продувке жидкости сверху неассимилируемым газом и продувке металла кислородом была проведена серия опытов на холодных моделях и с продувкой металла в кварцевых тиглях. При этом фурму располагали таким образом, чтобы струя распространялась вдоль прозрачной стенки,

позволяя визуализировать процессы в реакционной зоне. Съемку процессов, протекающих в реакционной зоне, проводили кинокамерой СКС-1 со скоростью 500—1500 кадров/с.

С целью определения количественных закономерностей образования и развития всплесков жидкости в околофурменной зоне были проведены эксперименты на объемной холодной модели, изготовленной из органического стекла размером 650 × 650 × × 350 мм. В качестве моделирующей жидкости использовали воду. Для продувки применяли фурмы с цилиндрическими соплами диаметром 0,835; 1,05 и 1,5 мм. Давление дутья перед соплом изменяли в пределах от 1 до 10 атм, а угол наклона сопла к вертикальной оси — от 0 до 25°. Положение фурмы относительно уровня ванны 0—60 калибров. Обычно при продувке в объемной модели поднимающийся газовый объем трудно наблюдать визуально, так как скорость подъема его велика и крупные газовые объемы скрыты относительно мелкими поднимающимися пузырьками. Поэтому удобнее фиксировать размер образующегося всплеска, диаметр которого у основания является функцией размера газового объема.

Скоростная киносъемка на холодных моделях позволила проследить динамику взаимодействия газовой струи с жидкостью. Газовый объем в виде факела, образованный внедряющейся кислородной струей в жидкость, монотонно изменяет свои размеры. При этом по достижении им максимальных размеров происходит деформация объема с отрывом части его, которая, превращаясь в самостоятельный газовый объем, всплывает на поверхность ванны. Размер образующихся газовых объемов соизмерим с размерами зоны взаимодействия, а периодичность его образования для широкого диапазона изменений исходных условий составляет 0,1—0,15 с.

Изучен процесс подъема газовых объемов и механизм их разрушения на поверхности жидкости. Средняя скорость подъема оторвавшегося газового объема, имеющего обычно неправильную геометрическую форму, составляет 0,3—0,6 м/с. По мере подъема происходит изменение формы газового объема и увеличение скорости подъема. На выходе из жидкости скорость подъема может достигать 1 м/с. Разрушение газовых объемов на поверхности ванны приводит к образованию всплесков жидкости за счет движения жидкости на фронте и донной части газового объема. Скорость этого движения в момент разрушения газового объема на поверхности ванны определяет высоту образующихся всплесков. Для всплесков в виде отдельных стенок жидкости (рис. 1), исходя из равенства энергии, затрачиваемой на подъем жидкости на высоту $H_{всп}$, и кинетической энергии жидкости на фронте и донной части газового объема в момент его разрушения, можно записать

$$\int_0^{H_{всп}} 2 \log \left(R - \frac{R}{H_{всп}} y \right) y dy = \frac{RH_{всп} l}{2} \rho W^2, \quad (1)$$

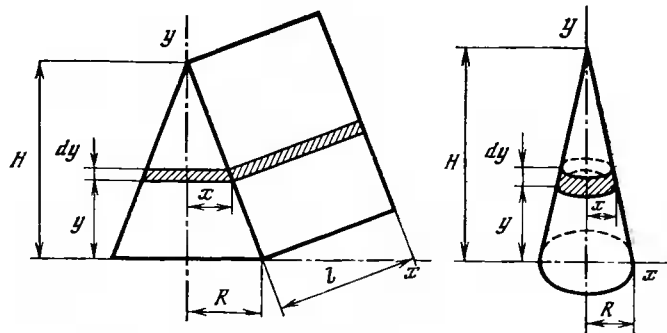


Рис. 1. Форма образующихся всплесков жидкости

где l , R , $H_{\text{всп}}$ — параметры образующихся всплесков; g — гравитационная постоянная; W — скорость движения частиц жидкости на фронте и донной части газового объема у поверхности ванны. Интегрирование левой части уравнения (1) и преобразования позволили найти зависимость для определения высоты, на которую поднимается сплошной всплеск:

$$H_{\text{всп}} = \frac{3}{2} \frac{W^2}{g}. \quad (2)$$

Согласно работе [4], скорость движения жидкости на фронте газового объема и у его дна W равна скорости подъема газового объема U . Тогда, учитывая, что $U = 1,02 \sqrt{gd_0/2}$ [5], уравнение (2) можно представить в виде

$$H_{\text{всп}}^T = \frac{3}{2} \frac{u^2}{g} \approx 0,78 d_0, \quad (3)$$

где U — скорость подъема газовых объемов на поверхности ванны в момент их разрушения; d_0 — эквивалентный диаметр газовых объемов в момент разрушения. Для всплесков развивающихся отдельными протуберанцами (см. рис. 1) решение уравнения (1) позволило выразить зависимость высоты всплесков от скорости движения жидкости следующим образом:

$$H_{\text{всп}}^T = 2 \frac{W^2}{g}. \quad (4)$$

Или, используя уравнение (3), можно записать

$$H_{\text{всп}}^T \approx 1,04 d_0. \quad (5)$$

Учитывая, что крупные газовые объемы имеют грибовидную форму, и используя данные работы [6], запишем

$$D_{\text{г.о}} = D_{\text{всп}} = 1,48 d_0. \quad (6)$$

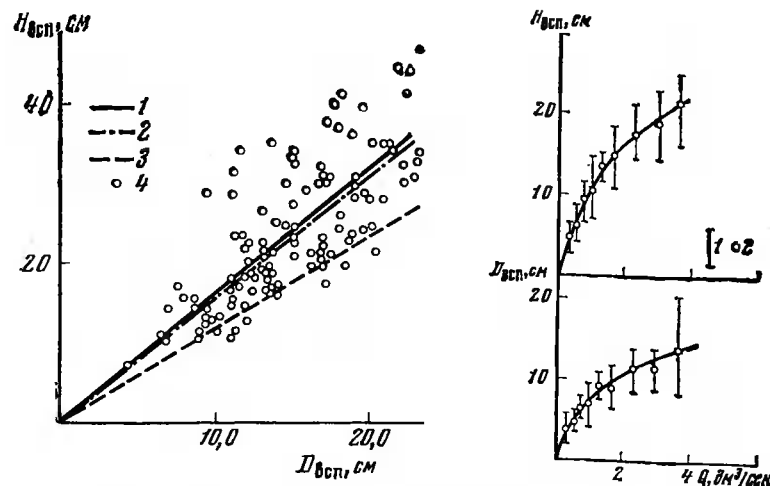


Рис. 2. Влияние диаметра всплеска на его высоту

1 — среднее значение высоты и диаметра всплеска для исследуемого диапазона переменных параметров; 2 — аналитическое решение для всплесков, развивающихся отдельными протуберанцами $H_{\text{всп}}^T = 1,04$, $d_0 = 1,54 D_{\text{всп}}$; 3 — аналитическое решение для всплесков, развивающихся отдельными стенками $H_{\text{всп}}^T = 0,78$, $d_0 = 1,15 D_{\text{всп}}$; 4 — экспериментальные значения диаметра и высоты всплесков

Рис. 3. Влияние количества вдуваемого в жидкость газа на диаметр и высоту образующихся всплесков

1 — диапазон экспериментальных значений высоты и диаметра всплесков; 2 — среднее значение

Тогда уравнения (3) и (5) для теоретической высоты всплесков можно привести к виду

$$H_{\text{всп}}^T \approx 1,15 D_{\text{всп}}, \quad (7)$$

$$H_{\text{всп}}^T \approx 1,54 D_{\text{всп}}. \quad (8)$$

Две приведенных выше аналитических зависимости решения для определения высоты подъема всплесков жидкости сопоставлялись с фактическими данными зависимости максимальной высоты всплесков $H_{\text{всп}}^{\Phi}$ от диаметра всплеска у основания, полученными при продувке холодной жидкости. Анализ результатов холодного моделирования (рис. 2) позволил установить следующее влияние диаметра всплесков у основания $D_{\text{всп}}$ на высоту образующихся всплесков:

$$H_{\text{всп}}^{\Phi} = 1,6 D_{\text{всп}}. \quad (9)$$

Из рис. 2 видно, что представленные аналитические модели развития всплесков жидкости хорошо согласуются с экспериментом, причем максимальную высоту дают всплески в форме протуберанцев. Влияние количества вдуваемого в жидкость газа на

высоту и диаметр всплесков показано на рис. 3. Наблюдаемая на рис. 3 зависимость объясняется тем, что с увеличением расхода газа через сопло размер образующихся в жидкости отходящих газовых объемов растет.

Заметное влияние на высоту образующихся всплесков оказывает положение фурмы над ванной. Минимальная высота подъема выбрасываемой жидкости наблюдается при положении фурмы на уровне жидкости. Подъем фурмы над ванной приводит к подосу окружающего воздуха в струю и увеличению его расхода, вдуваемого в ванну. В результате этого увеличиваются размеры образующихся газовых объемов, что приводит к усилению процесса вспескообразования.

Эксперименты на горячих моделях с использованием скоростной киносъемки показали, что при продувке металла кислородом процесс газовой выделенной также носит периодический характер и происходит в том числе путем образования, подъема и разрушения значительных по величине газовых объемов. Как и при холодном моделировании, выделение продуктов из реакционной зоны сопровождается значительными всплесками металла в околофурменной зоне. Высота подъема всплесков по принятой физической модели, однозначно определяется скоростью подъема газового объема на выходе из металла. Аналитическое решение для различных схем разрушения купола газового объема на поверхности металлической ванны позволило установить следующую зависимость высоты всплесков от скорости движения металла на фронте газового объема W :

$$H_{\text{всп}}^T = (1,5 \div 2) \frac{W^2}{g}, \quad (8a)$$

где g — гравитационная постоянная, м/с².

Для плавок, контролируемых в мартеновской печи емкостью 250 т, величина $D_{\text{всп}}$, зафиксированная по данным киносъемки [6], составляет 0,3 м. Тогда по уравнениям (7) и (8) высота всплесков металла над поверхностью ванны равна 0,34—0,44 м, что удовлетворительно согласуется с фактически отмеченной высотой всплесков 0,3—0,5 м.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баптизмандский В. И. Теория кислородно-конвертерного процесса. М.: Металлургия, 1975. 375 с.
2. Охотский В. Б., Чернятевич А. Г., Просвири К. С. Изучение процесса взаимодействия кислородной струи с металлической ванной. — Изв. вузов. Чер. мет., 1972, № 6, с. 57—60.
3. Охотский В. Б. Динамика металлической ванны при продувке металла. — Изв. вузов. Чер. мет., 1977, № 6, с. 26—32.
4. Биркгоф Г. Б., Сарантонелло Э. С. Струи, следы и каверны. М.: Мир, 1964. 466 с.
5. Бяков В. М. Движение деформированных пузырьков газа в жидкости. — ЖФХ, 1963, № 4, с. 759—763.
6. Охотский В. Б., Чернятевич А. Г., Просвири К. С., Ицкович Ю. Л. Изучение процесса выгорания углерода с помощью киносъемки. — Изв. вузов. Чер. мет., 1973, № 5, с. 24—27.

ОПТИМАЛЬНАЯ ПИРОМЕТРИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ ЧУГУНА И СТАЛИ

Д. Я. Свет, В. И. Саяпина, О. И. Бельский,
В. В. Левчук, Т. Н. Ежова, А. Ф. Парфинович

Известно, что температура, измеренная классическими методами оптической пирометрии, является не истинной, а некоторой условной, отличающейся от истинной на величину, зависящую от излучательной способности излучающего тела и пропускания промежуточной среды. Переход от псевдотемператур к истинным (единым термодинамическим) в оптической пирометрии осуществляется через соответствующие значения коэффициентов излучательной способности $\epsilon(\lambda, T)$, которые считаются в каждом конкретном случае заранее известными. Неточность в значениях этих коэффициентов и создает методическую погрешность, которая превалирует над инструментальной при измерениях методами классической оптической пирометрии (рис. 1) [1].

Основной проблемой пирометрии излучения является измерение истинной температуры по собственному излучению реальных веществ, излучательная способность которых может изменяться в процессе измерения. Решение этой проблемы было получено впервые в СССР, в Институте металлургии им. А. А. Байкова АН СССР (ИМЕТ), на основании установленной закономерности между длинами волн теплового излучения веществ, описываемого законом Вина — Планка, и значениями их излучательной способности. Установленная закономерность позволяет определить неизвестные значения излучательной способности по спектру собственного теплового излучения независимо от температурных измерений [2]. Приоритет Советского Союза в получении этих результатов подтвержден документально, в том числе авторскими свидетельствами, патентами США, ФРГ, Англии и других стран на метод и устройство [3].

На основе этих закономерностей в лаборатории радиационной пирометрии ИМЕТ был впервые реализован пирометр истинной температуры с автоматической коррекцией на излучательную способность, изменяющуюся в процессе измерения. Первые образцы прибора исследовались и испытывались в лабораториях ИМЕТ, Института металлофизики ЦНИИЧЕРМЕТ, ЦНИИТМАШ. Полупромышленные испытания проводились в ЦНИИЧЕРМЕТ, а промышленные — на заводах «Электросталь» и Днепропетровском металлургическом им. Ф. Э. Дзержинского (ДМЗ). Эти исследования показали, что результирующая погрешность измерения истинной температуры при вариации излучательной способности лежит в классе точности $\pm 1\%$. С 1970 г. дальнейшая проверка проводилась с лабораторией тепловых измерений ДМЗ, где исследовалось применение пирометра истинных температур ПИТ-1М в различных условиях металлургических цехов, бессемеровского,

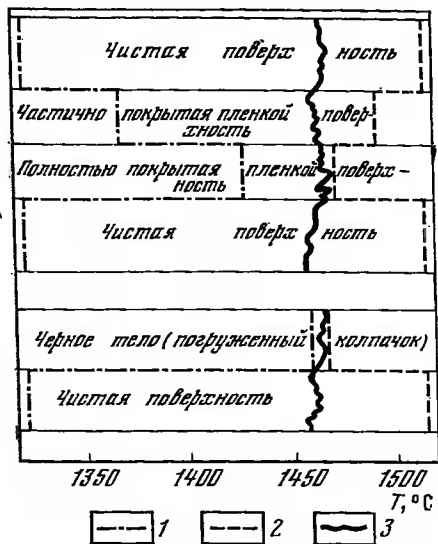
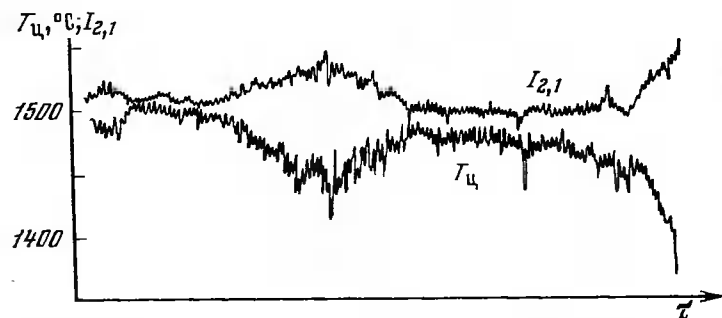


Рис. 1. Показания автоматического фотоэлектронного пирометра с автоматической коррекцией на излучательную способность, наведенного на поверхность раскисленного чугуна при различных состояниях его поверхности (I), показания яркостного пирометра с длиной волны $\lambda = 0,65$ мкм (2) и показания цветовой пирометра, работающего в видимой области спектра: $\lambda_1 = 0,49$ мкм и $\lambda_2 = 0,62$ мкм (3).

Рис. 2. Запись показаний цветовой температуры T_c и инвариантного к температуре сигнала $I_{2,1}$ при измерении автоматическим пирометром ПИТ температуры чугуна на выпуске из доменной печи в условиях повышенного дымоудаления.



Автоматическая коррекция при измерении температуры чугуна по излучению позволила также решить более общую задачу снижения методических погрешностей в процессе измерения, в том числе за счет изменения коэффициента пропускательной способности промежуточной среды даже в области значений функции $I(\lambda_i, \lambda_j)$, характеризующей повышенное дымоудаление.

Эффективность автоматической коррекции в этом случае была подтверждена исследованиями на выпуске из доменной печи ДМЗ (рис. 2). Достоверность результатов подтверждалась одновременным измерением температур чугуна на желобе и в струе пирометром ПИТ-1М и термопарами погружения ТПР-1408М. Мгновенных изменений температуры чугуна на выпуске из доменной печи не наблюдается, но имеют место случаи кратковременного занижения температуры по излучению на десятки градусов из-за интенсивного дыма. Использование логической фильтрации позволило комплексно решить проблему измерения истинной температуры чугуна по излучению.

Сравнительные измерения температуры чугуна на желобе доменной печи и при сливе из миксера конвертерного цеха показали, что независимо от природы изменения излучательной способности жидкого чугуна, его химического состава, температуры и дымоудаления суммарная погрешность разработанных и внедренных систем непрерывного автоматического измерения температуры на базе пирометра ПИТ составляет $\pm 9^\circ\text{C}$ (2σ), что соизмеримо с точностью термоэлектрического метода и полностью удовлетворяет производству. Аналогичные результаты были получены в исследованиях теплового излучения чугуна на выпуске из доменной печи объемом 5000 м^3 на Криворожском металлургическом заводе (КМЗ), проведенных совместно с ИЧМ Минчермета СССР в 1977 г.

Контроль температуры чугуна в конвертерном цехе позволил снизить количество аварийного скрапа за счет выбросов, сократить расход руды, уменьшить долю «холодных» плавок, добиться экономии чугуна и получить существенный технико-экономический эффект. Внедрение контроля температур на выпуске доменной печи ДМЗ позволило стабилизировать нагрев печи и содержание кремния в чугуне, что дает снижение удельного расхода кокса.

Системы пирометрии с автоматической коррекцией реализованы как в виде аналоговых приборов, так и в информационно-измерительной системе с ЭЦВМ. В качестве последней использован принятый на металлургических заводах электронно-вычислительный комплекс М-6000. Предварительные испытания системы ПИТ с ЭВМ М-6000 были проведены также на выпуске доменной печи КМЗ. Полученные результаты подтверждают целесообразность использования для доменной печи имеющегося в АСУ электронно-вычислительного комплекса для реализации алгоритма ПИТ.

Были проведены также исследования по измерению температуры ванны жидкого металла в конвертере световодным устройством

доменного. Результаты позволили разработать и внедрить надежную методику неконтактного измерения истинной температуры чугуна на выпуске из доменных печей и при сливе из миксера конвертерного цеха, заменив неудобные и громоздкие платиновые термометры периодического погружения непрерывным контролем с помощью приборов ПИТ.

Анализ экспериментальных данных распределения случайных погрешностей в зависимости от инвариантного сигнала $I(\lambda_i, \lambda_j)$, полученных по результатам сравнительных измерений температуры чугуна в струе на миксере и на выпуске из доменных печей пирометром ПИТ-1М и термопарой ТПР-1408М, показал, что в интервале значений $I(\lambda_i, \lambda_j)$ методическая погрешность не превышает величины шага квантования температурной поправки ($\pm 10^\circ\text{C}$).

вом [4]. Экспериментальная проверка предложенного световодного устройства из лейкосапфира с армировкой двуокисью циркония проводилась на опытном кислородном конвертере емкостью 130 кг. Наличие канала инвариантного сигнала позволяет следить за сохранностью световода и вводить коррекцию на изменение его пропускательной способности в процессе эксплуатации [4].

Исследования на установках непрерывной разливки в струе и в зоне вторичного охлаждения на заводе «Электросталь» проводили как с рефракторной оптикой, так и с помощью пирометрической системы со световодами [4]. Отдув сжатым воздухом обеспечивал уменьшение влияния паров и брызг воды. Измерения проводили на различных марках стали. Результаты испытаний подтверждают целесообразность применения в зоне вторичного охлаждения пирометра истинной температуры с автоматической коррекцией изменения коэффициента пропускания среды; для измерения температуры в струе из промежуточной емкости хорошие результаты дает применение ПИТ с автоматической коррекцией на изменение излучательной способности.

В заключение следует указать, что разработанные пирометры истинных температур с автоматической коррекцией, как аналоговые, так и для работы с ЭЦВМ, обеспечивают измерение температур в широком диапазоне от 350°С [5]. Электронная схема пирометров истинной температуры выполнена целиком на элементах микроэлектроники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свет Д. Я. Объективные методы высокотемпературной пирометрии при непрерывном спектре излучения. М.: Наука, 1968. 236 с.
2. Свет Д. Я. Об одной форме распределения спектральной плотности энергии температурного излучения.— Докл. АН СССР, 1966, 170, № 4, с. 825—829.
3. Свет Д. Я. Способ проверки спектральной чувствительности оптических приборов, неизменности коэффициентов лучеиспускания и отражения излучателей и коэффициентов пропускания промежуточной среды: Авт. свид., № 201726.— Бюл. изобрет., 1967, № 18.
4. Бельский О. И., Свет Д. Я., Шиш Ю. И. Измерение температуры ванны жидкого металла в конвертере световодным устройством.— В кн.: Объективные методы пирометрии излучения металлов. М.: Наука, 1976, с. 177—188.
5. Краюшкин С. В., Свет Д. Я., Голубцова В. Н. и др. Об измерении истинной температуры алюминия и его сплавов по излучению в промышленности.— Репорт, 1977, № 7, с. 8—28. Деп. ВИМИ.

ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ ЛОКАЛЬНОГО ИЗМЕРЕНИЯ АКТИВНОСТИ КИСЛОРОДА

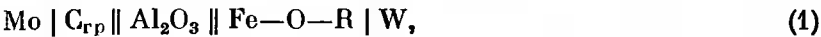
Ф. А. Дейф, Ю. В. Кряковский, В. И. Явойский

Для изучения состава неметаллических включений и кинетики их образования при раскислении железа алюминием и другими элементами наибольшую известность получил метод диффузионной пары, суть которого заключается в создании условий для одно-временного процесса диффузии элемента раскислителя и кислорода. При этом стремятся создать условия, исключающие конвективное перемешивание металла. Подобная методика была использована в настоящей работе. В печи сопротивления расплавляли карбонильное железо, содержащее 0,03—0,18% О. Металл помещали в капилляр из корунда диаметром 5—6 мм. После расплавления и достижения температуры 1600°С на поверхность металла осторожно опускали кусочек алюминия весом 0,4—0,5 г. После определенной выдержки (от 3 мин до 3 ч) капилляр быстро извлекали из печи и охлаждали. Слиточки разрезали продольно, шлифовали и использовали для изучения включений и анализа на содержание кислорода и элемента раскислителя. При этом были получены характерные включения.

Процесс образования этих включений может быть представлен следующей схемой. При добавке алюминия на поверхность металла в условиях его высокой концентрации происходит образование неметаллических включений типа мелких зерен корунда. Концентрация кислорода при этом резко снижается, это приводит к созданию условий для диффузии кислорода из нижних слоев металла. Таким образом, имеют место встречные диффузионные потоки кислорода и алюминия. В зависимости от соотношения их концентраций образуются те или иные виды включений. При отсутствии заметного конвективного перемешивания в течение длительного времени сохранится заметный градиент активности кислорода по высоте капилляра. В нижних и средних горизонтах она будет постоянна или медленно снижаться за счет диффузии и сравнительно резко падать до равновесного значения при поступлении диффундирующего вниз алюминия.

Это представление о механизме изменения активности кислорода позволило реализовать ячейку для ее замера на разных уровнях капилляра методом ЭДС. Метод локального замера активности кислорода основан на свойстве гальванического элемента быстро реагировать на разницу в химическом потенциале кислорода вблизи токосъемников обоих электродов. Возникающее при этом изменение ЭДС соответствует мгновенному изменению активности кислорода в зоне металла, находящейся в непосредственной близости к электроду сравнения.

Использованный в настоящей работе кислородгальванический элемент может быть представлен схемой



где Fe—O—R — исследуемый металл (R — раскислитель); C_{гр} — электрод сравнения (графит); Al₂O₃ — твердый электролит (материал капилляра); Mo и W — токосъемники из металла. Активность кислорода в исследуемом расплаве вычисляли по уравнению

$$E = 0,1Ttu \lg \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{O}}^c}, \quad (2)$$

где E — возникающая ЭДС, мв; a_O и a_O^c — активности кислорода в металле и электроде сравнения; tu — доля ионной проводимости; T — температура металла, К.

Схема измерительной ячейки приведена на рис. 1. Как видно из рис. 1, а, ячейка для локального измерения активности кислорода состоит из алундового капилляра 1, в котором находится исследуемый металл 2. На определенных уровнях капилляр с наружной стороны охватывался несколькими кольцами графита 3 толщиной 2—3 мм, отделенными друг от друга и от атмосферы печи порошком магнезита 4. Кольца графита с установленными молибденовыми токосъемниками 5 служили электродами сравнения с a_O = 2,4 · 10⁻⁴. Токосъемники были защищены алундовой соломкой 6 и проходили только через слой магнезита. Вольфрамовый токосъемник 7, также защищенный алундовой соломкой 6, закрепляется в капилляре снизу замазкой 8 из электрокорунда на жидком стекле.

Схема эквивалентной электрической цепи гальванического элемента приведена на рис. 1, б. До введения алюминия возникающие на разных уровнях ЭДС E₁ и E₂ равны, поскольку содержание кислорода в металле по высоте капилляра одинаково. После добавки алюминия значение E₂ снижается в соответствии с измененной активностью кислорода a_O⁽²⁾, а E₁ остается соответствующим активности кислорода a_O⁽¹⁾:

$$E_1 = 0,1 Ttu \lg \frac{a_{\text{O}}^{(1)}}{a_{\text{O}}^c}, \quad (3)$$

$$E_2 = 0,1 Ttu \lg \frac{a_{\text{O}}^{(2)}}{a_{\text{O}}^c}. \quad (4)$$

Из этих уравнений может быть получено выражение для определения активности кислорода в любой момент времени

$$\lg a_{\text{O}}^{(2)} = \frac{E_1 - E_2}{E_2} \lg a_{\text{O}}^c + \frac{E_2}{E_1} \lg a_{\text{O}}^{(1)}. \quad (5)$$

Если принять, что при постоянной температуре опыта доля ионной проводимости *tu* твердого электролита постоянна и одинакова по высоте капилляра, то уравнение (5) позволяет исключить погрешности, возникающие за счет колебаний *tu* для различного сорта электролитов. Активность кислорода a_O⁽¹⁾, соответствующая значению E₁ и его концентрации в нераскисленном чистом железе, можно определить по результатам анализа нижней части образца на содержание кислорода после эксперимента. Таким образом, по величине ЭДС на разных уровнях капилляра в течение всего эксперимента можно рассчитать соответствующие значения активности кислорода. Сопоставив их с характером неметаллических включений, обнаруженных в разных зонах, можно определить, при каком значении активности кислорода образовались те или иные типы неметаллических включений и время их выделения.

По указанной выше методике было проведено 45 опытных плавок. При этом варьировали диаметр и материал капилляра и исходное содержание кислорода. Наиболее типичные кривые изменения ЭДС по ходу эксперимента приведены на рис. 2. В опытной плавке, приведенной на рис. 2, а, значение ЭДС снималось в нижней E₁ и верхней E₂ части капилляра из Al₂O₃ диаметром 5 мм. В начале плавки до введения алюминия значения E₁ и E₂ одинаковы и соответствуют активности кислорода в железе 0,066%. При добавке алюминия прежде всего произошло резкое снижение E₂ и активности кислорода в верхней части слитка. Последующее плавное уменьшение E₂, по-видимому, вызвано постепенным повышением концентрации алюминия в зоне замера. Конечная активность кислорода в этой зоне достигла величины a_O⁽²⁾ = 0,00078. При металлографическом изучении шлифа в этой зоне обнаружены мелкие включения корунда. E₁ и, следовательно, a_O⁽¹⁾ после некоторого снижения в момент добавки Al оставались практически постоянными.

В плавке, приведенной на рис. 2, б, локальное измерение ЭДС производили на четырех горизонтах при повышенном исходном содержании кислорода. Отсутствие скачкообразного снижения a_O⁽⁴⁾ при добавке алюминия объясняется некоторым превышением уровня зеркала металла над уровнем замера. Характер изменения E₄ и E₃ указывает на последовательное взаимодействие алюминия с кислородом металла. Снижение E₂ и E₁ в конце опыта может быть вызвано снижением концентрации кислорода за счет его переноса в верхние горизонты.

В плавке, приведенной на рис. 2, в, использовали также алундовый капилляр, но большего (9 мм) диаметра. Для этого опыта характерно одновременное снижение E₃ и E₂ при добавке алюминия и последующий подъем их значения. Последнее, по-видимому, связано с поступлением кислорода из средних осевых объемов металла (при его сравнительно большой массе) к поверхности

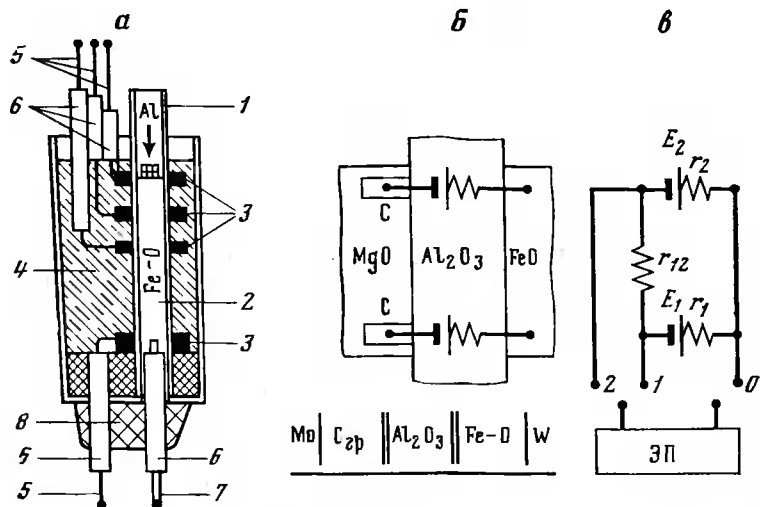


Рис. 1. Схемы измерительной ячейки (а), гальванического элемента (б) и его эквивалентной цепи (в)

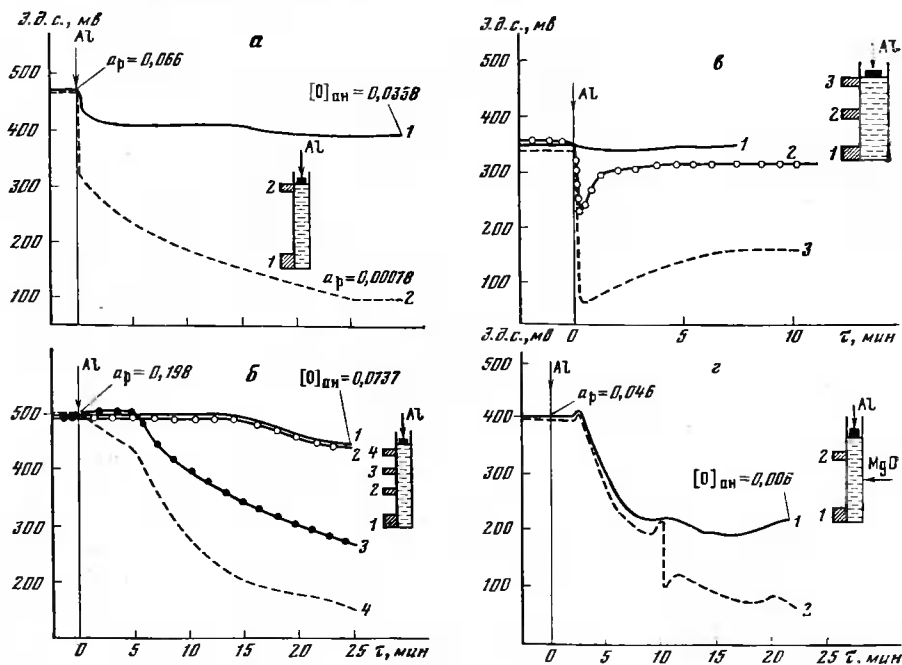
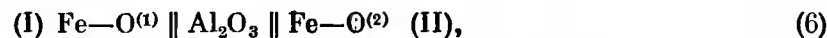


Рис. 2. Характер изменения ЭДС по ходу плавки (a_p — расчетное значение активности кислорода, $[O]_{ан}$ — содержание кислорода, определенное анализом)

а — капилляр из Al₂O₃, d = 5 мм, с двумя точками замера; б — то же, с четырьмя точками замера; в — капилляр из Al₂O₃, d = 9 мм, с тремя точками замера; г — капилляр из MgO, d = 6 мм, с двумя точками замера

твердого электролита. На шлифе, изготовленном из этого слитка, обнаружены все характерные виды включений.

Отличительной особенностью опыта, приведенного на рис. 2, г, служило использование капилляра из MgO и расположение верхнего графитового кольца на расстоянии 6—8 мм ниже уровня металла. Взаимодействие алюминия с кислородом на этом уровне следует отнести к моменту резкого падения E_2 на 10-й минуте плавки. Предшествующее этому уменьшение E_2 и E_1 , вероятно, вызвано другими причинами. Аналогичное влияние добавок алюминия на значение ЭДС на нижних горизонтах замера отмечалось в различной степени и на алундовых капиллярах, в том числе и на плавках, представленных на рис. 2, а, в. Это явление может быть вызвано конвективными потоками кислорода и алюминия или связано с электрохимическим переносом кислорода. Последнее может быть объяснено тем, что металл, имеющий переменную концентрацию кислорода по длине капилляра, подвергается локальному действию гальванического элемента. При этом может возникнуть бесконечное число дифференциальных локальных элементов следующего вида:



где $a_{\text{O}}^{(1)} > a_{\text{O}}^{(2)}$. При этом возникающая ЭДС вызывает перенос ионов кислорода через электролит из первого электрода (I) Fe—O⁽¹⁾ ко второму (II) Fe—O⁽²⁾. Эквивалентное количество электронов при этом проходит через металл.

УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ СПОСОБ НЕПРЕРЫВНОГО ИЗМЕРЕНИЯ АКТИВНОСТИ КИСЛОРОДА В ЖИДКОЙ СТАЛИ В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ

А. А. Казаков, Ю. В. Матвеев, И. Г. Гриневич, П. А. Кандыла,
Л. С. Алексеенко, Н. М. Виноградов, А. П. Протасов

Кислород в стали является примесью, от содержания которой зависят угар раскислителей и легирующих добавок, расходные коэффициенты и качество стали. За последние годы сконструированы и используются несколько типов электрохимических датчиков для дискретного определения активности кислорода в жидкой стали. В настоящей работе приведены результаты разработки и испытания датчика непрерывного действия.

При конструировании датчика непрерывного действия нельзя использовать все элементы датчиков дискретного действия и пришлось решать следующие специальные вопросы: 1) выбрать твердый электролит, доля кислородной (ионной) проводимости в ко-

тором близка к единице и не изменяется в процессе работы датчика; 2) выбрать электрод сравнения с достаточно высоким для выбранного твердого электролита окислительным потенциалом и с постоянной во времени активностью кислорода; 3) создать надежный при длительной работе токоотвод от жидкого металла. В качестве твердого электролита испытывали вакуумплотные колпачки из двуокиси циркония, стабилизированной окисью иттрия, производства опытного завода Украинского института огнеупоров. По данным работ [1, 2], доля ионной проводимости такого материала при 1600°С остается примерно равна единице при парциальном давлении кислорода (p_{O_2}) более 10^{-12} — 10^{-13} атм, что соответствует активности кислорода в стали более 0,001%.

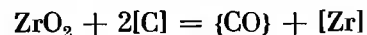
Для проверки стабильности доли ионной проводимости стабилизированной двуокиси циркония колпачки из этого материала выдерживали в контакте с железоуглеродистым расплавом с различной концентрацией углерода при температуре 1600°С от 12 до 60 мин. После этого определяли потенциал восстановления твердого электролита¹ по методике, описанной в работе [3]. Согласно этой методике при 1109 К и ионном числе переноса, равном единице, потенциал восстановления должен быть равен 2В. До выдержки колпачков в металле потенциал восстановления был равен 2,12В. Результаты определения потенциала восстановления после выдержки колпачков в металле приведены ниже:

Содержание углерода в расплаве, %	0,63	0,35	0,29	0,10	0,04	0,08	4,00	4,00
Продолжительность выдержки колпачков в расплаве, мин	12	21	30	50	50	60	10	60
Потенциал восстановления, В	2,07	2,11	2,23	2,18	2,16	2,12	2,04	2,13

Из приведенных данных следует, что испытываемый материал удовлетворяет предъявляемым к нему требованиям — имеет долю ионной проводимости, близкую к единице и неизменную при выдержке материала в контакте с расплавом.

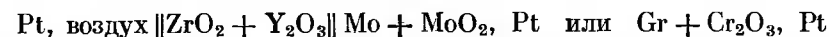
В качестве электрода сравнения при длительном измерении активности кислорода в стали в ряде работ использовали железоуглеродистый расплав, насыщенный углеродом, или графит. В сочетании с твердым электролитом из двуокиси циркония эти материалы использовать нельзя. По данным работ [4—6], активность кислорода в железе, насыщенном углеродом, равна $2 \cdot 10^{-5}$ — $4 \cdot 10^{-4}\%$, а активность кислорода в графите имеет примерно ту же величину. Такой активности кислорода соответствует парциальное давление, равное 10^{-15} — 10^{-16} атм. Как уже указывалось,

при $p_{O_2} = 10^{-12}$ — 10^{-13} атм в двуокиси циркония уменьшается доля ионной проводимости, которая при $p_{O_2} = 10^{-15,8}$ атм и температуре 1600°С достигает 0,5 [2]. Кроме того, при длительном контакте возможно развитие реакции



со значительным изменением активности кислорода в жидком электроде сравнения.

Было выполнено испытание электрода сравнения типа $Me + MeO$ при длительной работе датчика. Измерение ЭДС электрохимической ячейки при температуре 1600°С



показало, что только в течение первых 2—4 мин ЭДС ячейки стабильна и близка к расчетному значению. При дальнейшей выдержке ЭДС уменьшается, что свидетельствует об окислении частиц металла в электроде сравнения. Таким образом, электроды сравнения типа $Me + MeO$, которые используются в датчиках дискретного измерения активности кислорода в металле, не применимы для датчиков длительного действия.

В связи с этим в качестве электрода сравнения для датчика длительного действия был выбран атмосферный воздух. Воздух отвечает большинству требований, предъявляемых к электродам сравнения. Его недостаток заключается в слишком большом p_{O_2} , что может привести к поляризации наружной поверхности твердого электролита в том случае, если металл, в котором измеряют активность кислорода, слабо перемешивается, а входное сопротивление измерительного прибора мало.

Для осуществления длительного электрического контакта с жидкой сталью было разработано [7] специальное устройство — токосъемник (рис. 1). После погружения датчика в металл последний затекал через отверстие в защитный чехол токосъемника и обеспечивал контакт через жидкое серебро. Специальные исследования показали, что при применении активометра для измерений в мартеновской печи без токосъемника обойтись нельзя. При использовании водоохлаждаемого зонда или общечехового заземления в качестве токоотвода от жидкой стали в измерительной цепи возникает переменная во времени и значительная по величине дополнительная ЭДС, которая не позволяет использовать результаты измерений для определения активности кислорода.

Электрохимический датчик, схема которого приведена на рис. 1, использовали для измерения активности кислорода в металле в мартеновской печи. Для уменьшения термического удара датчик прогревали несколько минут, постепенно вдвигая его в рабочее пространство печи. Затем погружали в жидкий металл на глубину 300—350 мм. Через 1—2 мин защитный графитовый чехол растворялся в стали, система прогревалась и начиналось измерение. По условиям проведения плавов измерение продолжалось

¹ Потенциал восстановления — это ЭДС электрохимической ячейки при парциальном давлении кислорода по одну из сторон ячейки, равном давлению диссоциации поверхностного слоя электролита.

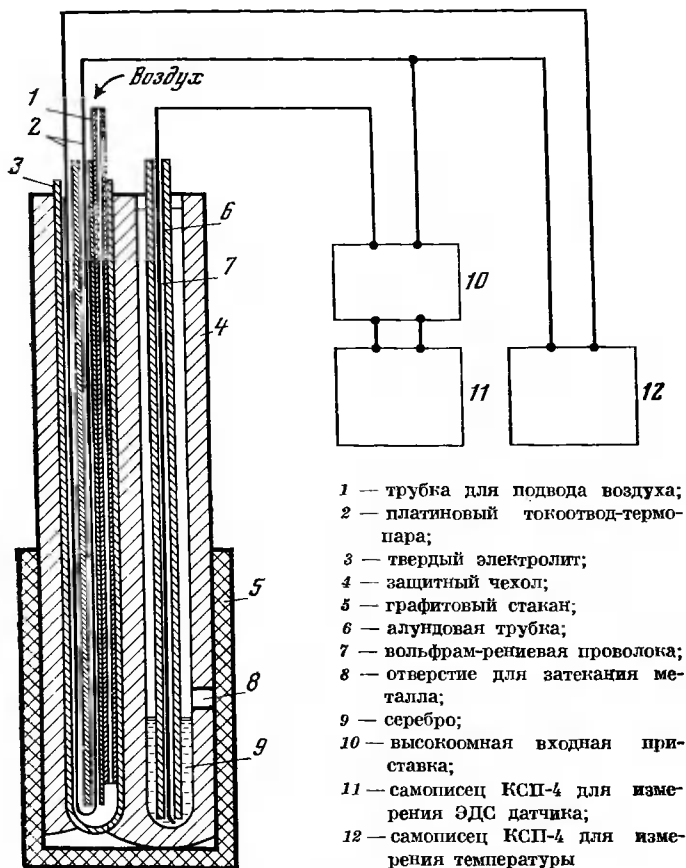


Рис. 1. Схема датчика активометра с комплектом измерительных приборов

до 50 мин. Конструкция датчика и разработанные приемы ввода его в металл обеспечили сохранность твердого электролита (колпачка из стабилизированной двуокиси циркония).

Активность кислорода рассчитывали по уравнению Нернста, которое после подстановки в него значений постоянных величин и преобразований приведено к виду

$$\ln a_O = \frac{1}{2} \ln p_{O_2} - \frac{23205E}{T} + \frac{14094}{T},$$

где p_{O_2} — парциальное давление кислорода в воздухе; T — температура, К; E — измеряемая ЭДС, В. Во время измерений отбирали пробы металла для определения в них содержания углерода и кислорода глиноземным способом со спектральным окончанием.

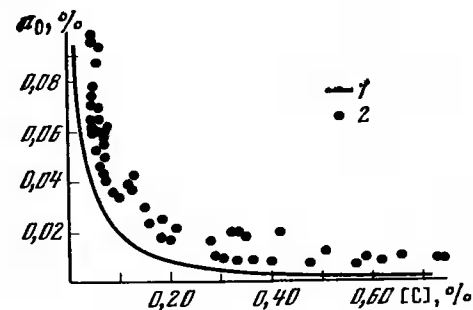


Рис. 2. Зависимость активности кислорода от содержания углерода в металле

1 — равновесная кривая $[C] f_C a_O = 0,002$; 2 — экспериментальные данные

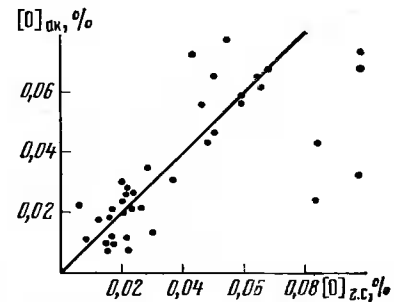


Рис. 3. Связь между концентрациями кислорода, определенными по активометру $[O]_{ак}$ и глиноземным способом $[O]_{г.с}$

Зависимость между активностью кислорода и содержанием углерода в металле приведена на рис. 2. Статистической обработкой экспериментальных данных установлена связь между величиной отношения $\frac{1}{[C]}$ и a_O :

$$\frac{1}{[C]} = 295,2 a_O - 0,62,$$

коэффициент корреляции 0,940. На достаточно тесную связь между концентрациями кислорода, определенными по активометру и глиноземным методом, указывают данные рис. 3. Коэффициент корреляции этой связи равен 0,739.

Разработанный способ непрерывного измерения активности кислорода предполагается использовать для определения момента выпуска плавок на печах с интенсивной продувкой ванны кислородом, для определения расхода раскислителей и легирующих материалов и для контроля процесса раскисления стали в печи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штеффен Р. Зонды - активометры для определения содержания кислорода в жидкой стали. — Черные металлы, 1974, № 12, с. 24—28.
2. Pluschke W. Sauerstoffkonzentrationszellen mit Elektronenleitung im Festelektrolyten. — Arch. Eisenhüttenw., 1975, 1, S. 11—18.
3. Третьяков Ю. Д. О возможности применения стабилизированной двуокиси циркония как электролита при изучении термодинамических равновесий методом ЭДС. — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1966, 2, № 3, с. 503—506.
4. Явойский В. И., Лузгин В. П., Вишарев А. Ф. Окисленность стали и методы ее контроля. М.: Металлургия, 1970. 285 с.

5. Schenck H., Steinmetz E., Gloz M. Der Sauerstoffgehalt in kohlenstoffreichem und kohlenstoffgesättigtem flüssigem Eisen bei 1600° C.— Arch. Eisenhüttenw., 1968, 39, N 1, S. 69—71.

6. Эллиот Д. Ф. Равновесие углерод — кислород в жидком железе.— В кн: Физическая химия сталеварения. М.: Металлургиздат, 1963, с. 71—77.

7. Матвеев Ю. В., Казаков А. А., Ильяшенко Б. Ф. Токосъемник для измерения активности кислорода в жидкой стали. Авт. свид., № 552549.— Бюлл. изобрет., 1977, № 12.

КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОДШИПНИКОВОЙ СТАЛИ

К. К. Жданович, Е. А. Упшинский, В. И. Явойский, А. И. Шмырев, Б. М. Зельбет, В. Л. Сафонов

Разработана комплексная технология получения подшипниковых сталей методом смешения в сталеразливочном ковше углеродистого полупродукта с высокоуглеродистой жидкой лигатурой с одновременной обработкой синтетическим шлаком и последующей продувкой аргоном (рис. 1). Состав компонентов для получения подшипниковой стали приведен в табл. 1, полупродукт выплавляли скрап-процессом в основной мартеновской печи емкостью 100 т. Лигатурный расплав получали в дуговой печи емкостью 25 т методом переплава с корректировкой химического состава ферросплавами. Весовое соотношение полупродукта и лигатуры находилось в пределах (3 ÷ 4) : 1.

По известной методике К. Вагнера выполнен расчет раскислительной способности углерода и кремния, находящихся в многокомпонентном расплаве. Показано, что равновесные концентрации кислорода с углеродом примерно на порядок ниже, чем кислорода с кремнием (рис. 2). Следовательно, можно предположить, что в момент смешения происходит раскисление полупродукта углеродом с образованием газообразных продуктов раскисления, полностью удаляющихся из расплава.

Изменение общего содержания кислорода и объемного процента кислородсодержащих включений, начиная с мартеновской печи и кончая сортовым прокатом, приведено в табл. 2. В целом харак-

Таблица 1
Химический состав компонентов (%) для получения стали

Компонент	C	Mn	Si	S	P	Cr
Полу-продукт	0,30—0,40	0,05—0,15	Нет	0,025—0,035	0,005—0,010	0,05—0,15
Лига-тура	3,1—3,3	0,6—2,0	1,3—3,4	0,015—0,020	0,005—0,015	6,0—6,5

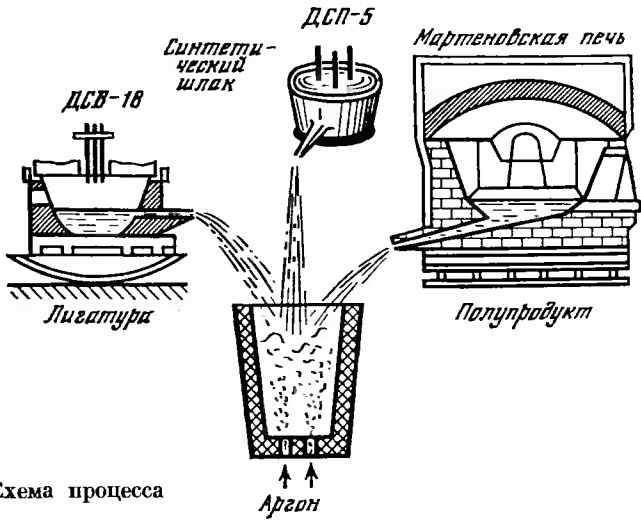


Рис. 1. Схема процесса

терно постепенное снижение содержания и объемного процента включений в процессе продувки металла аргоном, причем оно, как показано авторами ранее, происходит в результате флотации в основном глобулярных включений. Во время разливки за счет вторичного окисления количество кислорода увеличивается, однако объемный процент включений снижается. Это, видимо, связано с тем, что в изложнице продолжается удаление глобулярных включений, а образующиеся новые включения, вероятнее всего на базе алюминия, занимают незначительный объем. Конечное содержание кислорода в опытном металле примерно в 2,5 раза ниже, чем в электростали.

Таблица 2
Содержание кислорода и объемный процент кислородсодержащих включений

Вариант	В полу-продукте	Ковш		В изложнице во время разливки	В закристаллизовавшемся слитке	В сортовом прокате (диаметр 53 мм)
		После раскисления алюминием	После продувки аргоном			
Опытный	0,028	0,0038 0,032	0,0030 0,0130	0,0047 0,0023	0,0017 0,0017	0,0016
Электро-сталь	—	—	—	0,0056 0,0083	—	0,0040

Примечание. Числитель—содержание кислорода, %; знаменатель—объемный процент включений.

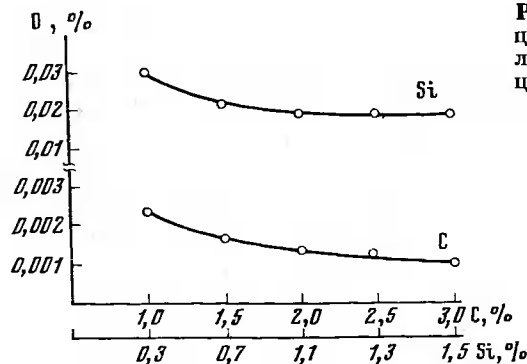


Рис. 2. Равновесные концентрации кислорода с углеродом и кремнием в процессе смешения

Металлографический, петрографический и микрорентгено-спектральный анализы неметаллических включений в образцах, отобранных в различные моменты получения стали, позволили подразделить встречающиеся кислородсодержащие включения на четыре типа.

I. Кристаллические включения, состоящие из корунда, реже — из магнезиальной шпинели и зерен герцинита. Включения располагаются в виде скоплений, которые во время деформации вытягиваются в строчки. Состав включений: %: 80—98 Al_2O_3 ; до 10 MgO; до 5 Fe_2O_3 ; до 1,6 MnO; CaO — следы. Данные включения встречаются с момента раскисления стали алюминием до готового проката.

II. Включения состоят из двух фаз: матрица, состоящая из окислов кальция, алюминия и кремния в различных соотношениях, с вкраплениями окислов магния, алюминия, реже — титана. Состав включений (матрица), %: 10—60 Al_2O_3 ; 10—60 CaO; 0—15 SiO_2 ; до 5 окислы железа. Этот слабо деформируемый вид включений, степень деформации которых зависит от соотношения составляющих, встречается в сортовом прокате.

III. Глобулярные включения, равномерные по своему составу. Состав включений, %: 10—35 Al_2O_3 ; 1—25 CaO; 30—70 SiO_2 ; до 15 MnO; до 5 MgO; 1—3 окислы железа.

IV. Глобулярные включения, равномерные по своему составу, с четко выраженным «крестом» в поляризованном свете. Состав включений, %: до 15 Al_2O_3 ; до 10 CaO; 60—80 SiO_2 ; до 4 MnO; до 5 TiO_2 ; до 2 окислы железа.

Включения III и IV типов удаляются из жидкого металла практически полностью и в катаном металле встречаются крайне редко. Их источником, по-видимому, является синтетический шлак. Включения II типа образовались также на базе капель шлака, которые ассимилировали твердые включения окислов алюминия, магния и титана, в результате чего ухудшились условия их удаления из жидкого металла. Таким образом, можно предположить, что основными источниками глобулярных включений в стали явля-

ются синтетический и электропечной шлак лигатуры.

На рис. 3 приведено изменение состава включений от выпуска металла до его проката. В полупродукте, перед выпуском которого присаживали чугун и ферромарганец в количестве соответственно 10 и 2 кг/т, присутствуют мелкие равномерные по составу глобулярные включения IV типа, состоящие в основном из окислов марганца, кремния и реже — железа. В процессе обработки полупродукта синтетическим шлаком происходит коалесценция указанных включений с каплями синтетического шлака, в результате состав включений меняется. При смешении с лигатурой полупродукт раскисляется алюминием, кремнием и марганцем с образованием соответствующих окислов, которые, взаимодействуя с каплями синтетического шлака, образуют включения II и III типа. В формировании таких включений участвует шлак лигатуры, за счет которого происходит повышение во включениях окислов магния. При окончательном раскислении металла алюминием образуются кристаллические включения корунда (I тип), которые частично ассимилируются жидкими глобулярными включениями. Дальнейший процесс изменения состава глобулярных включений за счет взаимодействия их друг с другом и окружающим металлом идет непрерывно, включая кристаллизацию металла, причем содержание окислов алюминия и кальция в них снижается, а кремния — возрастает.

Максимальная оценка глобулярных включений в сортовом прокате круглого сечения диаметром 45—53 мм составляла 0,5—1,5 балла, а суммарный балл кислородсодержащих включений не превышал 2,5—3,0. Низкое содержание кислорода, неметаллических включений и благоприятный их состав обеспечили (по данным ВНИПП) долговечность подшипников из стали ШХ15 (L_{90} до 1700—1800 ч), в 2,5—3 раза превышающую среднестатистическую долговечность подшипников данного типа и близкую к долговечности подшипников из вакуумированной стали фирмы «СКФ».

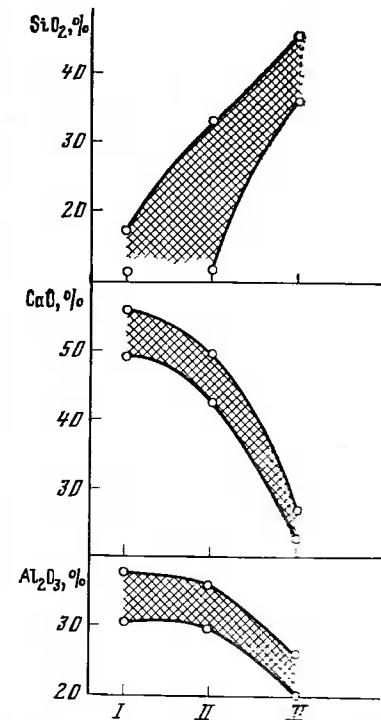


Рис. 3. Изменение состава глобулярных неметаллических включений в стали

I — после смешения; II — после продувки аргоном; III — во время разливки

ОБ УЧАСТИИ УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССЕ РАСКИСЛЕНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ ХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ МЕТОДОМ СМЕШЕНИЯ

К. К. Жданович, Е. В. Кузьминых, Н. М. Пермикина

При рассмотрении процесса получения подшипниковых сталей смешением в ковше нераскисленного мартеновского полупродукта с жидкой высокоуглеродистой лигатурой [4] особый интерес представляет вопрос об участии углерода лигатуры в раскислении полупродукта. Изменение содержания компонентов лигатуры в металле по ходу смешения приведено на рис. 1. Концентрация кислорода в металле во время смешения, несомненно, имеет значения выше равновесных с некоторыми компонентами лигатуры, что создает условия для развития реакций раскисления расплава компонентами лигатуры. Для выявления возможности участия углерода в этом процессе следует сравнить раскислительную способность лигатуры: углерода, кремния, марганца, хрома, а также алюминия, применяемого для раскисления металла, в сплавах, состав которых соответствует различным моментам смешения полупродукта и лигатуры.

Анализ диаграмм раскисления чистого железа двойными сплавами Al—Si [2], Al—Mn, Mn—Si [3] показывает, что в наших сплавах раскисление, по-видимому, происходит с преимущественным образованием окисла одного наиболее активного элемента, а не раствора окислов этих раскислителей. Поэтому для расчета выбраны следующие реакции, выражения для констант равновесия которых приведены в работе [4]:

$$[C] + [O] = \{CO\}_{P_{CO}=1 \text{ атм}}, \quad K_C = \frac{1160}{T} + 2,00,$$

$$[Si] + 2[O] = SiO_2, \quad K'_{Si} = -\frac{29150}{T} + 11,01,$$

$$2[Al] + 3[O] = Al_2O_3, \quad K'_{Al} = -\frac{64000}{T} + 20,48.$$

При содержании хрома в металле менее 5,5% идет реакция $0,25[Fe] + 0,5[Cr] + [O] = 0,25FeO \cdot Cr_2O_3$, $K'_{Cr} = \frac{12690}{T} + 5,41$.

Марганец при раскислении образует растворы FeO и MnO

$$[Mn] + (FeO) = (MnO) + Fe, \quad K_{Mn} = \frac{7650}{T} = 3,375,$$

$$[Fe] + [O] = (FeO), \quad L_{FeO} = \frac{8070}{T} - 3,801.$$

Коэффициенты активности элементов в металлической фазе f_i оценивали с помощью параметров взаимодействия e_j^i , приведен-

ных в работе [5]. Результаты расчета раскислительной способности компонентов по ходу смешения лигатуры и полупродукта приведены на рис. 2, из которого следует, что наибольшей раскислительной способностью при $1600^\circ C$ из всех компонентов лигатуры во все моменты смешения при получении стали ШХ15 обладает углерод. В тех же условиях раскислительная способность кремния почти на порядок ниже. Еще меньше раскислительная способность марганца и хрома. При более высоком содержании кремния в металле, что имеет место при получении стали ШХ15СГ, раскислительная способность углерода также выше, чем кремния (рис. 3). Из рис. 3 также следует, что алюминий превосходит по раскислительной способности углерод при концентрациях его, больших чем 0,016% в начале смешения ($C = 2,6\%$) и 0,002% в конце ($C = 1,0\%$). При температурах выше $1600^\circ C$ углерод может соперничать по раскислительной способности с алюминием более успешно, потому что у алюминия с ростом температуры она уменьшается значительно быстрее, чем у углерода.

Таким образом, единственным устойчивым окислом в высокоуглеродистых расплавах лигатуры и подшипниковой стали может быть Al_2O_3 . И действительно, в образцах металла, отобранного по ходу смешения, эндогенные оксидные включения представлены главным образом α -корундом. Эти результаты качественно согласуются с данными работы [2] об устойчивости различных окислов в железоуглеродистых сплавах. Реакция раскисления металла углеродом может идти только на границе металл—газ, например, на поверхности пузырьков CO, поднимающихся в металле. Равновесное давление CO над смесью лигатуры и полупродукта, которым определяется пересыщение металла окисью углерода, растет с увеличением доли полупродукта в смеси и составляет, по нашему расчету, около 7,5 атм при смешении равных по весу расплавов. При дальнейшем росте доли полупродукта в смеси до 0,75 давление CO почти не меняется. Такого пересыщения металла окисью углерода совершенно недостаточно для гомогенного зарождения пузырьков CO [6].

Гораздо легче пузырьки CO возникают на пористых, плохо смачиваемых металлом твердых поверхностях [6]. В нашем случае такой поверхностью может стать шамотная футеровка ковша, в котором происходит смешение. Краевой угол смачивания θ железа на кварце — одной из фазовых составляющих шамота — всегда больше 90° [7]. Согласно выводам И. А. Андреева [6], источниками пузырей CO при плохом смачивании футеровки ($\theta > 90^\circ$) металлом даже при незначительном пресыщении расплава окисью углерода могут быть поры всех размеров, не заполненные металлом. Для проверки результатов термодинамических расчетов были проведены лабораторные опыты по качественному сравнению раскислительной способности углеродистых и безуглеродистых лигатур, алюминия и кремния, которая оценивалась

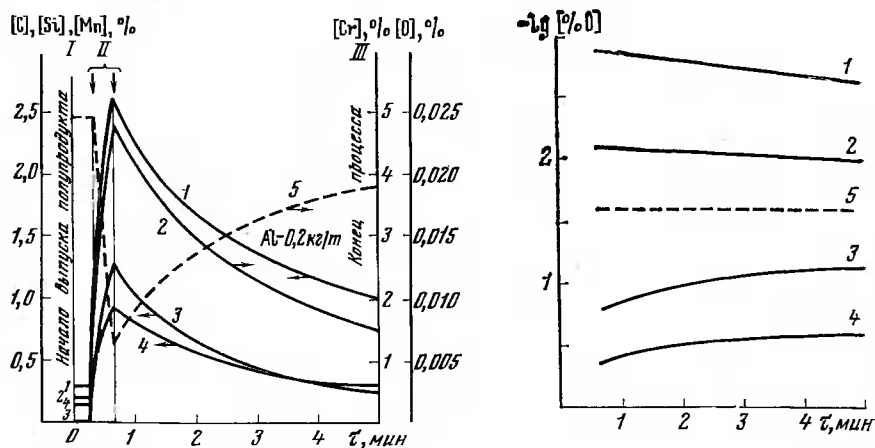


Рис. 1. Изменение содержания углерода (I), хрома (II), кремния (III) и марганца (IV) в металле по ходу смешения полупродукта с лигатурой при получении стали ШХ15 и изменение содержания кислорода в металле в том случае, если бы раскисление не шло (5)
I — начало выпуска полупродукта; II — слив лигатуры; III — конец процесса

Рис. 2. Изменение раскислительной способности углерода (I), хрома (II), кремния (III) и марганца (IV) в металле по ходу смешения полупродукта с лигатурой при получении стали ШХ15; 5 — содержание кислорода в полупродукте 0,025%

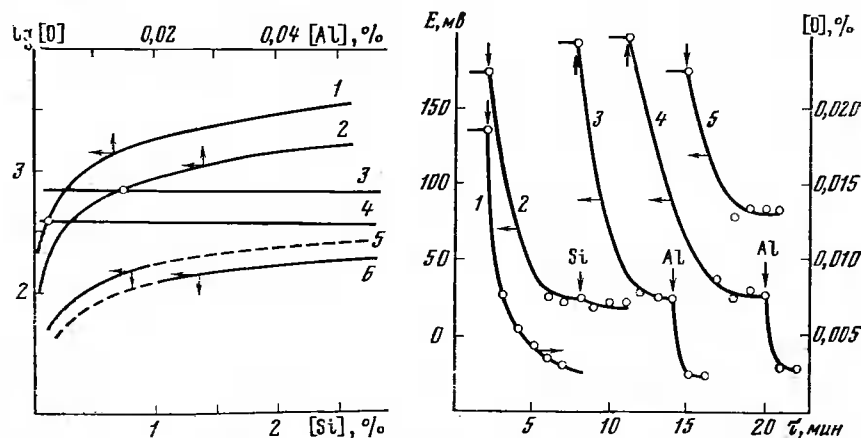


Рис. 3. Зависимость раскислительной способности Al (I, 2) и Si (5, 6) от содержания их в металлических сплавах, соответствующих началу (2, 6) и концу (I, 5) смешения при 1600°С; 3, 4 — раскислительная способность углерода в начале (C = 2,6%) и в конце (C = 1,0%) смешения соответственно

Рис. 4. Ход раскисления железа лигатурами, содержащими, %: 3,1 C (I, 2, 4); 3,2 C, 0,81 Si, 0,82 Mn, 3,83 Cr (3) и 0,85 Si, 0,80 Mn, 3,86 Cr (5), а также кремнием и алюминием (стрелками показаны моменты ввода лигатур, Si и Al)

по изменению ЭДС гальванического элемента $\text{Mo} | [\text{O}] | \text{Cr}, \text{Cr}_2\text{O}_3 | \text{Mo}$ при раскислении этими веществами железа.

Лигатуры вводили в расплав в твердом виде. Вес добавки определялся из расчета получения в металле содержания компонентов, равного их содержанию в стали ШХ15. В качестве твердого электролита использовались колпачки из тройной композиции окислов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—ZrO}_2$. ЭДС измеряли цифровым милливольтметром Ш-1312. Опыты проводили в печи Таммана при температуре $1600 \pm 15^\circ\text{C}$. Результаты экспериментов приведены на рис. 4. Уменьшение ЭДС использованного нами гальванического элемента отвечает уменьшению активности кислорода в расплаве. Из рис. 4 следует, что углеродистые лигатуры, ввод которых в расплав железа сопровождался бурным кипением, раскисляют металл значительно глубже (2, 3, 4), чем безуглеродистая лигатура (5). Ввод 0,25% Si в металл, раскисленный углеродистой лигатурой, приводил лишь к незначительному уменьшению активности кислорода в расплаве (2), напротив, добавка 0,02% Al в металл, раскисленный углеродистыми лигатурами, приводила к дополнительному раскислению расплава (3, 4). Местом образования пузырьков CO в этих опытах являлись, по-видимому, стенки тигля, а также частицы растворяющейся лигатуры.

Был проведен также опыт по раскислению железа жидкой углеродистой лигатурой. Лигатуру выливали в тигель с расплавленным железом, который находился в печи Таммана при температуре 1600°С. По ходу опыта из этого тигля отбирали пробы металла, в которых методом импульсного плавления в токе газа-носителя определяли содержание кислорода. Результаты этого опыта, приведенные на рис. 4 (кривая I), свидетельствуют о том, что жидкая лигатура также способна глубоко раскислять металл. Интересно то, что кипение расплава продолжалось лишь в течение приблизительно одной минуты после слива лигатуры. В дальнейшем реакция раскисления происходила, по-видимому, на свободной поверхности металла. Об участии углерода в раскислении полупродукта жидкой высокоуглеродистой лигатурой могут свидетельствовать также данные промышленных плавов: кипение металла в момент слива лигатуры в нераскисленный полупродукт и тот факт, что угар углерода, составляющий 6—7% при смешении лигатуры с нераскисленным полупродуктом, уменьшается вдвое, если полупродукт перед выпуском раскисляется в печи алюминием. Таким образом, расчетные данные, результаты лабораторных экспериментов и промышленных плавов, по-видимому, свидетельствуют о наличии условий для развития реакции раскисления металла углеродом при получении подшипниковых сталей методом смешения. Наиболее интенсивно раскисление металла углеродом должно идти в первый период смешения, когда раскислительная способность углерода наибольшая. Реакция раскисления в этих условиях может идти на поверхности футеровки,

на всплывающих в металле пузырьках CO , на соприкасающейся с атмосферой поверхности металла. Но и в первый момент после введения в металл алюминия есть термодинамические условия для раскисления расплава углеродом, так как алюминий не сразу равномерно распределяется по объему ковша.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жданович К. К., Шмиров А. И., Верховцев Э. В. и др. Улучшение качества стали ШХ15, выплавленной в мартеновской печи.— *Сталь*, 1972, № 6, с. 505—508.
2. Михайлов Г. Т., Вильгельм Е. М. Термодинамический анализ фазовых равновесий в системе железо — кремний — алюминий — кислород при высоких температурах.— В кн.: Материалы Всесоюзного семинара в области теории и эксперимента бинарных и многокомпонентных смесей. Краснодар: КПИ, 1976, с. 76—79.
3. Михайлов Г. Г. Взаимодействие кислорода с компонентами металлического расплава. Термодинамика процессов раскисления стали. Челябинск: ЧПИ, 1976, 114 с.
4. Кнуппель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. М.: Металлургия, 1972. 311 с.
5. Поволоцкий Д. Я. Раскисление стали. М.: Металлургия, 1972. 207 с.
6. Андреев И. А. Процесс кипения мартеновской ванны в свете физики поверхностных явлений.— В кн.: Труды ЦНИИ НКТП и танковой промышленности. Свердловск: ЦНИИ НКТП, 1945, № 2—3 (23—24). с. 17—40.
7. Явойский В. И. Теория процессов производства стали. М.: Металлургия, 1963, 820 с.

■

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ КИСЛОРОДА В ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ И СПЛАВАХ ПРИ ПЛАВКЕ В ВАКУУМЕ

П. Я. Агеев, Е. В. Войновский, Г. К. Петров, А. А. Казаков,
В. П. Карасев, А. И. Безуглов, Б. Г. Чернов

В настоящее время интенсивно развиваются исследования по изучению влияния температурно-временных режимов плавки на качество готового металла. Обработка расплавов по указанным режимам производится при температурах, превышающих температуру ликвидуса на 200—400°. При указанном перегреве расплава взаимодействие металла с футеровкой интенсифицируется. Поэтому изучение поведения кислорода в металле при высокотемпературной обработке является необходимым. В качестве исследуемых расплавов были выбраны химически активные хром-содержащие стали и сплавы на железной и никелевой основе.

Опытные плавки были проведены в вакуумной индукционной печи ИСВ-001-ПН емкостью 10 кг при температуре металла 1500—1730° С в тиглях из Al_2O_3 , MgO : 80% Al_2O_3 + 20% MgO и 70% MgO + 30% Al_2O_3 . Остаточное давление при плавке под-

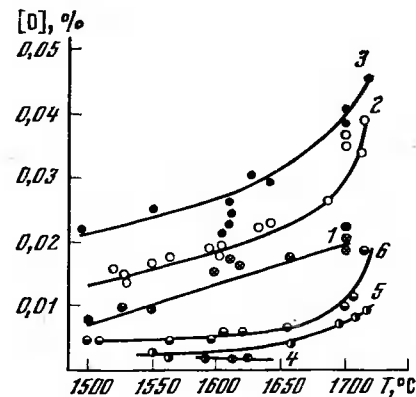


Рис. 1. Изменение содержания кислорода в жидком металле в зависимости от температуры при плавке в разных тиглях

Сплав: 1, 2, 3 — X16; 4, 5, 6 — X10Ф5Т. Материал тигля: 1, 4 — Al_2O_3 ; 2, 5 — 80% Al_2O_3 + 20% MgO ; 3, 6 — 70% MgO + 30% Al_2O_3

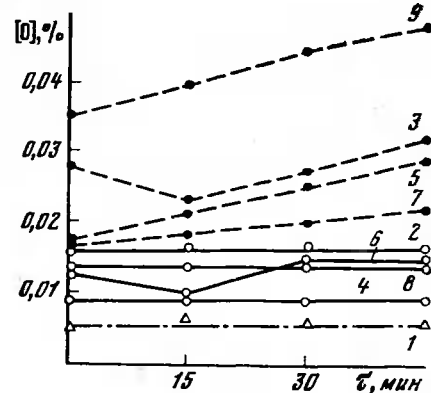


Рис. 2. Кинетические кривые изменения содержания кислорода в расплавах Fe—Cr при выдержке в тиглях из Al_2O_3 (1), 80% Al_2O_3 + 20% MgO (2, 4, 6, 8) и 70% MgO + 30% Al_2O_3 (3, 5, 7, 9) при 1550° С

Cr, %: 1, 2, 3 — 16; 4, 5 — 32; 6, 7 — 45; 8, 9 — 60

держивали на уровне $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., натекание не превышало 30 л·мкм/с. Данные условия плавки обеспечивали отсутствие накопления кислорода в металле за счет газовой фазы. Поэтому изменение содержания кислорода в металле при плавке в этих условиях следует относить к взаимодействию расплава с окисной футеровкой тигля.

На рис. 1 приведены результаты опытных плавки стали X16 и синтетического сплава X10Ф5Т, проведенных при 1490—1730° С в тиглях различных исходных составов. Как следует из рис. 1, изменение содержания кислорода в металле при 1500—1700° С практически почти прямолинейно с небольшим наклоном в сторону повышения и только начиная с 1700° С и выше наблюдается более резкое увеличение содержания кислорода в расплавах.

Абсолютное значение содержания кислорода определяется составом металла и футеровки. Так, содержание кислорода в сплаве X10Ф5Т при одинаковом составе футеровки более высокое по сравнению со сталью X16. С другой стороны, наиболее низкие значения содержания кислорода наблюдаются при плавке в тиглях из корунда. Увеличение содержания MgO в огнеупорной смеси приводит к повышению содержания кислорода в металле, что связано с переходом кислорода в расплав из футеровки за счет реакции восстановления этого окисла легирующими элементами

выдержки в тигле из 80% Al_2O_3 + 20% MgO сохраняется для всех случаев равным 2—3.

Содержание кислорода в никелевых расплавах также зависит как от химического состава металла, так и от материала тигля (выдержка 45 мин при 1600° С):

Материал тигля	Содержание кислорода, %		
	H92B5M3	X15H77B5M3	X15H73B5M3Ю2Т2
MgO	0,012	0,0120	0,0020
Al_2O_3	0,0013	0,0040	0,0010

Интересно отметить, что сплав H92B5M3 при плавке его в тигле из MgO содержит кислорода почти на порядок больше, чем при плавке в корундовом тигле. В сплавах, содержащих Cr, Al и Ti, различие в содержании кислорода в металле менее значительно. Влияние температуры на содержание кислорода в расплавах X15H77B5M3 и X15H73B5M3Ю2Т2 качественно близко к поведению этой примеси в расплавах Fe—Cr.

В целом относительное повышение кислорода в промышленных сплавах (сплавы с Ti и Al) с увеличением температуры с 1500 до 1700° С существенно. Однако абсолютное содержание кислорода в таких сплавах после температурно-временной обработки не более 0,002—0,003%. Поэтому перегрев сплавов в вакуумных индукционных печах на 300—350° выше температуры ликвидуса с целью получения более благоприятной структуры готового металла допустим. Независимо от состава сплава и исходной футеровки тигля повышение температуры металла с 1500 до 1700° С сопровождается 2—3-кратным увеличением кислорода в металле. Содержание кислорода в промышленных сплавах при плавке в тиглях из Al_2O_3 и 80% Al_2O_3 + 20% MgO при перегреве не превышает 0,002—0,004%.

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ВАКУУМНОЙ ПЛАЗМЕННО-ИНДУКЦИОННОЙ ПЕЧИ

Ал. Г. Шалимов, Н. В. Летников, А. Б. Гарчев, Г. Н. Окороков,
В. Н. Каринский, Н. П. Поздеев, А. П. Сурин

С целью исследования процесса плазменно-индукционной вакуумной плавки в ЦНИИЧМ была создана экспериментальная установка, позволяющая получать слитки весом до 15 кг. Для индукционного нагрева печь оборудована машинным генератором мощностью 30 кВт с частотой 4000 Гц и напряжением на индукторе до 25 В. Для плазменного подогрева использован плазмотрон прямого действия с подовым электродом конструкции ВНИИЭТО¹, позволяющий вести процесс плазменного нагрева

¹ Конструкция плазмотрона разработана В. В. Аверьяновым и И. Н. Харламовым.

расплава. При приблизительно одинаковой термодинамической прочности MgO и Al_2O_3 , оцениваемой изменением изобарно-изотермического потенциала, преимущественность восстановления MgO по сравнению с Al_2O_3 объясняется легучестью магния, удаление которого из расплава в процессе реакции восстановления MgO интенсифицирует этот процесс.

На рис. 2 приведены кинетические кривые изменения содержания кислорода в расплавах Fe—Cr с различным содержанием хрома в интервале 16—60%. В данном случае наблюдается та же последовательность расположения кривых изменения содержания кислорода по ходу выдержки в зависимости от материала тигля. Содержание кислорода в металле при плавке в тиглях из 70% MgO + 30% Al_2O_3 больше, чем при плавке в тиглях из 80% Al_2O_3 + 20% MgO и 100% Al_2O_3 . Абсолютное значение содержания кислорода в расплавах в большей степени определяется номером плавки по ходу кампании тигля, чем концентрацией в них хрома.

Опытные плавки по ходу кампании того или иного тигля начинали после высокотемпературного (1650° С) обжига чугуном и промывки его железом и марочным (опытным) металлом. Независимо от состава тиглей опытные плавки данной серии проводили соответственно на сплавах Fe—Cr с содержанием в них 16, 32, 45 и 60% Cr по две плавки на каждый состав. Из данных, приведенных на рис. 2, следует, что содержание кислорода в расплавах с 16% Cr (2, 3) несколько выше, чем в металле, содержащем 32 и 45% Cr (4, 5, 6, 7), что можно объяснить снижением MgO в рабочем слое футеровки и локализацией процесса взаимодействия преимущественно на границе раздела металл—футеровка. Содержание кислорода в сплавах Fe—Cr с 60% Cr резко повышается только при плавке в тигле на основе окиси магния (70% MgO + 30% Al_2O_3) (9), в то время как при плавке аналогичного сплава в тигле на основе корунда (80% Al_2O_3 + 20% MgO) (8) существенного повышения кислорода в металле не наблюдается.

Опытные плавки промышленных сплавов показали, что содержание кислорода в металле также зависит от материала тигля и состава сплава (выдержка 45 мин при 1600° С):

Материал тигля	Содержание кислорода, %	
	X16H15M3	X10H45B4M4Ю3Т3
70% MgO + 30% Al_2O_3	0,0240	0,0050
80% Al_2O_3 + 20% MgO	0,0080	0,0025

Особенно значительное влияние материала сказалось в случае сплава X16H15M3. Влияние материала тигля на содержание кислорода в сплавах, содержащих в качестве легирующих Al и Ti, в абсолютном отношении менее существенно, хотя отношение содержания кислорода в металле при плавке его в тигле из 70% MgO + 30% Al_2O_3 к содержанию кислорода в сплаве после

в диапазоне давления 760—3,0 мм рт. ст. В качестве источников питания плазмотрона использованы два последовательно включаемых однопостовых сварочных преобразователя типа ПСО-500, обеспечивающих достижение мощности на плазмотроне до 35—40 кВт.

Плазмотрон низкого давления состоит из корпуса диаметром 80 мм, изготовленного из нержавеющей стали, медного катододержателя, медного сопла и катода, изготовленного из торированного вольфрама. Корпус плазмотрона имеет шлифованную поверхность, что позволяет перемещать плазмотрон в вертикальном направлении через шаровое вакуумное уплотнение без нарушения вакуума. Применение шарового вакуумного уплотнения позволяет перемещать плазменную дугу по всей поверхности ванны в горизонтальной плоскости тигля. Подача аргона осуществляется через вентиль и ротаметры типа РС-3А и РС-3, позволяющие регулировать расход аргона в достаточно широких пределах. Вакуумная система печи позволяет вести плавку при давлении до $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. для обеспечения постоянного давления в камере печи независимо от количества аргона, подаваемого в плазмотрон, предусмотрена параллельная линия откачки с вентилем гибкого регулирования скорости откачки. Печь оборудована также термонапой погружения, дозатором для присадки раскисляющих и легирующих добавок и устройством для отбора проб. Схема плазменно-индукционной печи (ВИП) приведена на рис. 1.

Была исследована эффективность применения дополнительно плазменного нагрева для ускорения процесса расплавления шихты в вакуумной индукционной печи. Использование дополнительного плазменного подогрева позволяет более рационально организовать процесс расплавления шихты, так как в этом случае появляется возможность поддержания постоянной мощности печи, которая не будет зависеть от габаритов и плотности укладки шихтовых материалов. Дополнительный плазменный подогрев шихты приводит к тому, что расплавленный металл стекает сверху через зазоры между кусками шихты, равномерно заполняя объем печи. Уплотнение шихты в тигле в процессе плавления металла плазмотроном позволяет снизить реактивную мощность на индукторе и тем самым поддерживать высокие значения мощности индуктивного нагрева, ускоряя процесс плавания.

Исследовано влияние мощности, подводимой на индуктор и плазмотрон при различном давлении аргона в камере печи, на энергетические показатели процесса вакуумной плазменно-индукционной плавки стали 03Х18Н12. Давление в камере печи поддерживали в пределах 200, 70 и 25—30 мм рт. ст. Понижение давления ниже 20 мм рт. ст. приводило к резкому замедлению процесса плавания, так как конструкция использованного плазмотрона не позволяет получать концентрированную плазменную дугу. Сравнительные вакуумные плавки с использованием только

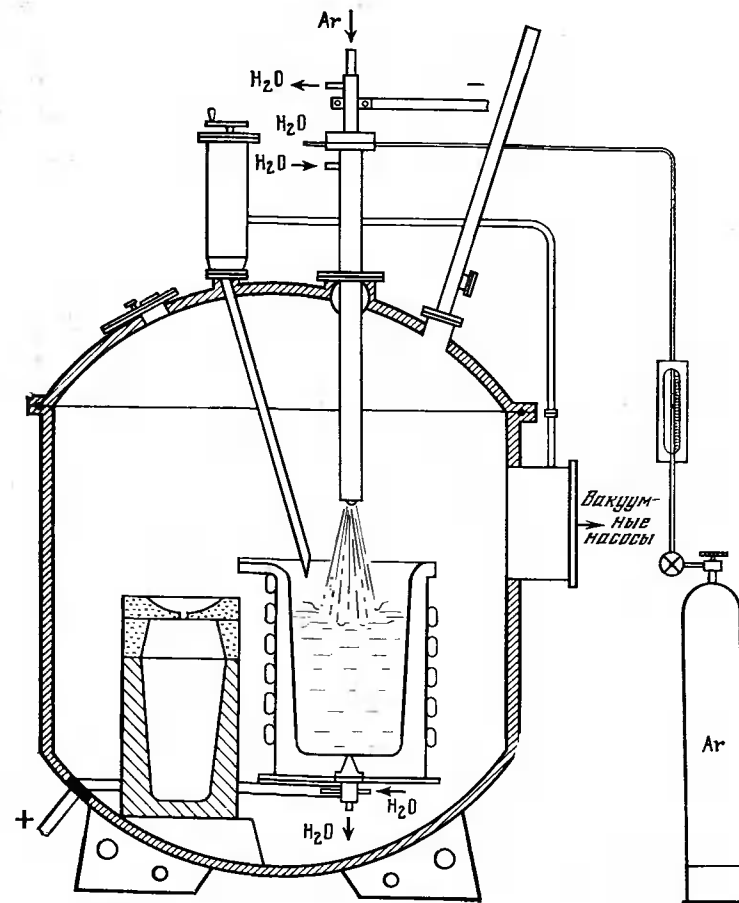


Рис. 1. Схема вакуумной плазменно-индукционной печи

индукционного нагрева (27—28 кВт) проводили при давлении 10^{-1} — $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. и температуре 1570—1580° С. При проведении опытных плавов мощность, подаваемую на плазмотрон, поддерживали постоянной 30—32 кВт, а мощность, подаваемую на индуктор, постепенно повышали, изменяя соотношение $P_{пл}/P_{инд}$ от 3,0 до 1,2. Длина дуги также поддерживалась постоянной в пределах 100—120 мм.

Основные усредненные параметры проведенных плавов приведены в таблице, из которой видно, что наиболее эффективным является расплавление шихты при давлении 25—30 мм рт. ст., позволяющее не только в 2 раза увеличивать скорость расплавления шихты, но и на 14,5% снизить удельный расход электроэнергии по сравнению с обычной вакуумной плавкой.

Влияние дополнительного плазменного подогрева на основные параметры плавки

Давление в камере печи, мм рт. ст.	Расход аргона на плазмотроне, л/мин	Время плавки, мин	Коэффициент интенсивности плавки	Расход электроэнергии, кВт·ч	Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/кг
$10^{-1} - 10^{-2}$	—	70	—	31,5	2,42
200	6,0	47	1,48	34,8	2,68
70	2,5	41	1,7	31,6	2,43
25—30	1,3	33	2,05	26,9	2,07

Для оценки эффективности рафинирования металла с использованием дополнительного подогрева поверхности ванны плазменной дугой были исследованы закономерности процессов обезуглероживания, удаления азота и примесей цветных металлов из стали 03X18H12. Выплавку металла производили с использованием низкоуглеродистого железа, содержащего 0,035—0,040% С, феррохрома ФХ006 и никеля Н-1. После расплавления шихты, проводившегося при давлении 25—30 мм рт. ст., производили замер температуры и понижали давление до $1 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст. После отбора пробы металла вновь включали плазменный нагрев, поддерживая соотношение $P_{пл}/P_{инд}$ в пределах 3—3,5. Это позволило проводить выдержку металла при объемной температуре жидкой ванны 1580—1590° С. В процессе обработки расплава плазменной дугой периодически отбирали пробы жидкого металла, в которых определяли содержание углерода и кислорода.

На рис. 2 приведено изменение содержания углерода в процессе выдержки расплава 03X18H10 в вакуумной индукционной печи при давлении $5 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. и температуре 1600° С в вакуумной печи при продувке аргоном через дно тигля с одновременным вдуванием кислорода на поверхность ванны при температуре 1630—1650° С при вакуумной плазменно-индукционной плавке. Как видно из приведенных данных, процесс обезуглероживания при вакуумной плазменно-индукционной плавке протекает со скоростью, достигаемой только при таком технологически сложном процессе, как продувка расплава аргоном с одновременной поверхностной обдувкой кислородом. Это позволяет снизить содержание углерода в стали с 0,05 до 0,01% в течение 40 мин. Величина константы скорости обезуглероживания в ВПИП увеличивается по сравнению с обычной вакуумной плавкой с $2,3 \cdot 10^{-4}$ до $9,2 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$.

Увеличение скорости обезуглероживания при вакуумной плазменно-индукционной плавке происходит, по-видимому, вследствие локального перегрева поверхности жидкой ванны, являющейся основной зоной протекания процесса обезуглероживания в условиях вакуумной плавки. В этом случае интенсивное обезугле-

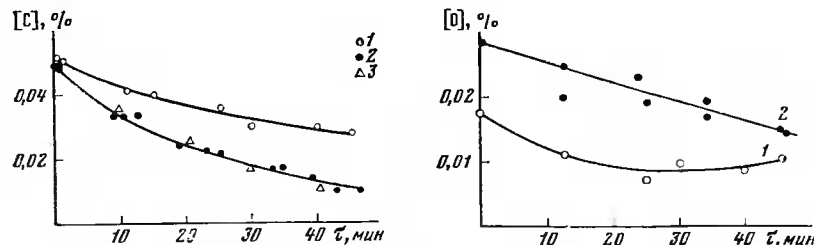


Рис. 2. Изменение содержания углерода при различных методах плавки 1 — ВИП; 2 — ВПИП; 3 — ВИП с продувкой Ar и одновременной обдувкой O₂

Рис. 3. Изменение содержания кислорода при различных методах плавки 1 — ВИП; 3 — ВПИП

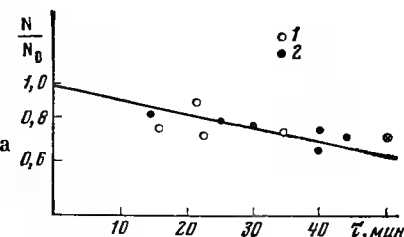


Рис. 4. Изменение содержания азота при различных методах плавки 1 — ВИП; 2 — ВПИП

роживание хромистого расплава протекает только за счет растворенного в металле кислорода. Эффективность протекания процесса обезуглероживания можно оценить по величине произведения $[C] \cdot [O]$, достигаемого при различных методах выплавки при выдержке в течение 40 мин:

Метод выплавки	[C], %	[O], %	$[C] \cdot [O]$
Вакуумная индукционная плавка	0,030	0,008	$2,4 \cdot 10^{-4}$
Вакуумная плавка с продувкой Ar и обдувкой O ₂	0,009	0,043	$3,9 \cdot 10^{-4}$
Вакуумная плазменно-индукционная плавка	0,011	0,0150	$1,65 \cdot 10^{-4}$

При обычной вакуумной индукционной плавке (в печах малой емкости), при длительной выдержке нераскисленного металла в начальный период имеет место уменьшение концентрации кислорода за счет его взаимодействия с растворенным углеродом, а затем ее повышение вследствие взаимодействия расплава с футеровкой тигля. В случае вакуумной плазменно-индукционной плавки имеет место монотонное снижение концентрации кислорода, что, по-видимому, связано с более интенсивным взаимодействием растворенных углерода и кислорода, имеющим место на поверхности раздела газ — металл и приводящим к снижению содержания кислорода в расплаве (рис. 3).

Сопоставление условий дегазации при выплавке стали 03X18H12 в ВИП и ВПИП показало, что при одинаковой исходной концентрации азота (0,030—0,032%) и кислорода (0,015—0,017%) удаление азота в обоих агрегатах происходит с одинаковой скоростью (рис. 4), обеспечивающей понижение содержания азота до 0,020% в течение 40—50 мин. Выплавка металла с дополнительным плазменным подогревом оказалась весьма эффективной в отношении удаления примесей Pb и Bi. При проведении плавки во ВПИП при давлении 10 мм рт. ст. и объемной температуре металла 1550° С константы скорости удаления были практически одинаковыми и составляли $7,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Рассчитанный коэффициент массопереноса ($1,0 \cdot 10^{-2} \text{ см/с}$) соответствует коэффициенту массопереноса Pb в стали X18H12, определенного для давления 10^{-3} мм рт. ст. и температуры 1650° С.

Таким образом, вакуумная индукционно-плазменная печь имеет более высокую производительность по сравнению с обычной вакуумной индукционной печью, а также позволяет интенсифицировать процессы обезуглероживания и удаления примесей цветных металлов. Содержание азота в металле находится на уровне металла вакуумной индукционной плавки.

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА СТАЛЕЙ ИЗ МЕТАЛЛИЗОВАННОГО СЫРЬЯ

Г. А. Дорофеев

В настоящее время наметилось два пути использования металлizedованного сырья: в электропечах с последующим вторичным переплавом и непосредственный передел его в сталь, минуя электропечь и разливку. Замена скрапа в электропечах чистой первородной шихтой постоянного состава и гарантированной чистоты позволяет снизить колебания свойств металла от плавки к плавке, повысить стабильность показателей механических свойств стали, а также увеличить производительность электропечей и улучшить их технико-экономические показатели [1, 2].

Наряду со значительными преимуществами, которые открывает применение металлizedованных материалов, процесс переработки их в сталь в дуговых электропечах сопровождается рядом нежелательных явлений: повышенными потерями железа, большим количеством шлака, кислым характером пустой породы, ускоренным износом футеровки, нестабильностью скорости окисления углерода и др. Часть их может быть устранена за счет совершенствования технологического режима плавки, перехода к непрерывной загрузке, повышения качества исходного сырья. Однако органические недостатки, которые обусловлены природой самой дуговой электроплавки, нельзя устранить, не изменив

принципов, лежащих в ее основе. К ним относятся прежде всего окислительный характер плавки в электропечах, наличие высокотемпературных концентрированных источников тепла в виде электрических дуг, вызывающих повышенное поступление газов в ванну, особенно азота, дополнительное окисление шихты в печи после ее загрузки, а также повышенное (до 2,0—2,7%) остаточное содержание кислорода в восстановленном железе.

Эти факторы, вместе взятые, ограничивают возможности повышения общей чистоты стали по газам и неметаллическим включениям. В связи с этим для ответственных марок спецсталей, получаемых в электропечах из первородной шихты, по-прежнему сохраняется необходимость применения вторичных переплавных процессов. Поэтому и в данном случае процесс производства высококачественных сталей является по меньшей мере двухстадийным: электропечь—печь вторичного переплава. Из сказанного выше следует, что передел первородного железа в дуговых электропечах не позволяет в полной мере использовать весьма значительные потенциальные резервы для повышения качества стали, которые открывает применение чистого металлizedованного сырья.

В связи с этим в последние годы предпринимаются попытки создания новых способов передела этого сырья в сталь, свободных от перечисленных выше недостатков [3—5]. В основе этих процессов лежит переплав металлizedованного сырья непосредственно в сталь с совмещением операций рафинирования и кристаллизации в одном тигле-кристаллизаторе. Такая технология позволяет превратить двухстадийный процесс в одностадийный и создает необходимые условия для повышения качества металла.

Одной из разновидностей одностадийных способов является разработанный в Донецком политехническом институте (ДПИ) процесс восстановительной электроплавки (ВЭП), принципиальным отличием которого от существующих окислительных способов получения стали является восстановительный характер плавки [5]. В основе принципа нового процесса лежит переплав металлizedованного железа под слоем электропроводного рафинировочного шлака в водоохлаждаемой плавильной емкости, служащей одновременно кристаллизатором. Довосстановление, плавление и рафинирование сырья осуществляется в высоконагретом шлаке, в котором генерируется тепло за счет прохождения через него переменного электрического тока. В качестве одного из токопроводов используется комбинированный водоохлаждаемый графитовый или медный электрод. Исходным сырьем служат металлizedованные окатыши производства НПО «Тулачермет», содержащие, %: 88,5—94,5 Fe_{общ}; 0,4—1,95 C; 0,005—0,018 S; 0,011—0,015 P; 3,3—3,8 SiO₂; 0,9—1,05 CaO со степенью металлization ф = 90—95%, а также железогубчатые заготовки, полученные по способу ДПИ, следующего состава, %: 76—85 Fe_{общ}; 0,1—2,0 C; 0,03—0,06 S; 0,014—0,019 P; 8—11 пустой породы со степенью металлization ф = 95—97%. В качестве

электропроводного флюса применяются синтетические флюсы различного состава на основе системы $\text{CaF}-\text{Al}_2\text{O}_3$ с электропроводностью $2-4 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

Одной из отличительных особенностей процесса является непрерывное диффузионное раскисление шлака углеродом. Высокие температуры процесса ($1650-1780^\circ\text{C}$) усиливают раскислительную способность углерода. Такая технология позволяет поддерживать по ходу плавки стабильное низкое содержание закиси железа в шлаке ($0,7-3,5\%$). Благодаря пониженной активности FeO в шлаке равновесная со шлаком концентрация кислорода в металле в диапазоне содержания углерода до $0,3\%$ меньше равновесной с углеродом, в то время как для обычных процессов область, в которой $[\% \text{O}]_{\text{р.ш.}} < [\% \text{O}]_{\text{р.с.}}$, распространяется лишь до $[\% \text{C}] = 0,04-0,10$ [6]. За счет меньшей $A_{(\text{FeO})}$ и более полного приближения системы металл-шлак к равновесию роль шлака в процессе ВЭП как фактора, увеличивающего окисленность металла, существенно меньше по сравнению с обычными процессами.

Наличие пустой породы и постоянный переход ее в шлак вызывают при длительной плавке необходимость периодического частичного скачивания шлака и корректировки его состава за счет соответствующих добавок. Основной трудностью в технологии одностадийного получения стали является повышенное содержание кислорода в шихте. Процесс удаления избыточного кислорода начинается с момента попадания шихты в шлаковую ванну за счет углерода, содержащегося в металлизированном сырье, и продолжается на границе шлак-металл и шлак-углеродсодержащий материал. Окончательное раскисление металла производится за счет ввода раскислителей, а также частично элементами, восстановленными из окислов шлака. Работа на шлаках, содержащих фтористый кальций и окись кальция, сопровождается образованием карбида кальция. Последний является сильным раскислителем и десульфуратором стали. В этом случае в отличие от кремния, марганца и других раскислителей процесс удаления кислорода не сопровождается повышением концентрации в металле соответствующего элемента.

Следует подчеркнуть, что удаление избытка кислорода в самой печи является нецелесообразным, поскольку на довосстановление затрачивается большое количество раскислителей и, кроме того, это приводит к колебаниям в содержании остаточного углерода в системе. Поэтому центр тяжести борьбы с избытком кислорода в шихте следует перенести на стадию металлзации. Для переплава предпочтительнее применять высокометаллизированную шихту с минимальным содержанием кислорода.

Особый интерес представляет вопрос об углероде, так как в исходной шихте содержится значительное количество кислорода и свободный, химически несвязанный с железом углерод. В шлаковой ванне удаляется из шихты как углерод, так и кисло-

род. Остаточное содержание углерода при отсутствии дополнительного науглероживания определяется лишь соотношением углерода и кислорода в исходной шихте, что открывает широкие возможности для регулирования концентрации углерода в металле. Дополнительное науглероживание можно осуществлять за счет присадок углеродсодержащих материалов на шлак. При работе с расходуемым графитированным электродом, как показали опыты, можно получать любые высокоуглеродистые стали и чугуны с содержанием углерода от $0,06$ до $3,5$ [5]. В отличие от обычных способов производства стали науглероживание в процессе ВЭП протекает не прямым, а косвенным путем при отсутствии контакта жидкого металла с твердым углеродом, в результате чего железоуглеродистый расплав получается более однородным и не содержит микрогруппировок графита, наблюдаемых часто в промышленных сталях [7].

Степень удаления серы по опытным данным составляет $50-85\%$. Это обеспечивает получение в готовом металле серы на уровне $0,006-0,011\%$, что можно считать вполне удовлетворительным. Восстановительный характер плавки, фторидные флюсы и наличие в них карбида кальция создают благоприятные условия для удаления серы, несмотря на кислый характер шлака. Удаление фосфора при восстановительной плавке в этих условиях термодинамически невозможно, и весь фосфор из шихты переходит в металл. Поэтому исходные материалы должны содержать минимальное количество фосфора, за исключением тех случаев, когда фосфор является желательным элементом. Содержание кислорода в металле ВЭП, несмотря на высокое содержание его в шихте, находится на уровне обычной электростали. Так, для высокоуглеродистых сталей оно составляет около $0,003\%$.

Следует отметить еще одну особенность раскисления в процессе ВЭП. Процесс удаления кислорода из шлака и металла по характеру является стационарным, в то время как в обычной плавке он носит нестационарный затухающий характер. Поэтому градиент концентраций кислорода в первом случае по ходу плавки сохраняет постоянным свое значение, а не уменьшается. Благодаря этому средняя скорость удаления кислорода получается значительно более высокой. Будучи совмещено по времени с плавлением, рафинированием, кристаллизацией, это раскисление не вызывает удлинения времени плавки. Вследствие этого эффективность раскисления в процессе ВЭП выше по сравнению с обычными способами выплавки.

Опытные плавки показали высокую эффективность процесса в отношении удаления водорода и азота. Это объясняется отсутствием контакта металла с окружающей атмосферой на всех стадиях процесса, а также непрерывным барботажем шлака пузырьками окиси углерода. Остаточное содержание водорода в углеродистых сталях составляет всего $2 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ металла, что существенно ниже, чем в электростали. Для легированных сталей

содержание водорода снижается в 1,7—2,5 раза. Концентрация азота в инструментальных углеродистых сталях составляет 0,004—0,005% (при содержании азота в шихте порядка 0,01%), что говорит о вполне удовлетворительной степени деазотации стали. Суммарная концентрация в стали примесей цветных металлов является предельно низкой (0,060—0,095%) благодаря высокой чистоте исходной шихты.

Металлографические исследования металла опытных плавов показали высокое его качество. Металл имеет плотную однородную макроструктуру без флокенов, пузырей, рыхлости. Серные отпечатки свидетельствуют о чистоте металла по сере и отсутствию скоплений сульфидов. Распределение включений по объему слитка равномерное.

В углеродистых сталях включения представлены в основном силикатами и в небольшом количестве оксисиликатами сложного состава глобулярной формы. Общее содержание включений колеблется в пределах 0,006—0,011%. Углеродистый металл ВЭП обладает повышенной плотностью, хорошей деформируемостью и улучшенными пластическими характеристиками. Это, по-видимому, объясняется атомарно-дисперсной формой существования углерода в металле вследствие повышенной степени гомогенности жидкого расплава, обусловленной высокими температурами процесса и особенностями механизма науглероживания.

Таким образом, по содержанию газов, особенно водорода, примесей цветных металлов, серы, кислорода, неметаллических включений металл, полученный из чистой первородной шихты одностадийным способом, не уступает сталям, выплавленным в дуговых электропечах, а по отдельным показателям даже превосходит их. Вместе с тем в отношении удаления фосфора одностадийные процессы уступают обычным многостадийным способам.

Основными преимуществами одностадийных процессов по сравнению со схемой производства электропечь — печь вторичного переплава являются: повышение чистоты и качества металла, сокращение технологического цикла, лучшее использование сырья, повышение выхода годного, возможность организации непрерывного процесса с исключением тяжелого ручного труда и автоматизацией производства, повышенная гибкость в отношении производства сталей различного сортамента, снижение удельных капитальных затрат, возможность организации мелкомасштабного производства.

Вместе с тем одностадийные процессы в силу своей природы будут иметь производительность на уровне ЭСП и других переплавных процессов. Это ограничивает область их применения выплавкой сталей, к которым предъявляются особые требования по чистоте. Резервом значительного повышения производительности одностадийных процессов является разделение рабочего пространства на две зоны: плавления — рафинирования и кристал-

лизации. В этом случае откроются новые возможности улучшения технико-экономических показателей этих процессов и приближения их к показателям обычной электроплавки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кожеев И. Ю. Бескоксая металлургия железа. М.: Металлургия, 1970, с. 300.
2. Князев В. Ф., Гиммельфарб А. И., Неменов А. М. Бескоксая металлургия железа. М.: Металлургия, 1972, с. 272.
3. Дорофеев Г. А., Медовар Б. И., Ланна С. П., Соломко В. П. Выплавка сталей методом переплава металлизированных материалов. — Изв. вузов. Чер. мет., 1976, № 3, с. 63—65.
4. Тома А. Г. Прямая электрошлаковая плавка тугоплавких материалов и ферросплавов. — В кн.: Электрошлаковый переплав. Киев: Наукова думка, 1973, с. 252—261.
5. Дорофеев Г. А. Выплавка стали из металлизированного железа методом восстановительной электроплавки. — В кн.: Тезисы докладов III Всесоюзной научной конференции по современным проблемам электрометаллургии стали. Челябинск: ЧПИ, 1977, с. 108—109.
6. Кнютпель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. М.: Металлургия, 1973, с. 17—18.
7. Рыжиков А. А., Соломко В. П., Дорофеев Г. А. и др. О некоторых особенностях поведения углерода в доэвтектоидной стали ЭСП. — Изв. вузов. Чер. мет., 1976, № 11, с. 135—139.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ТОПЛИВА В ПРОЦЕССАХ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МОНОШИХТ

Ю. Б. Войтковский, Ю. С. Карабасов, С. М. Крейнин, В. М. Чижикина

Предварительная металлизация шихты для дальнейшего использования как в доменном переделе, так и для прямого получения железа предусматривает применение в качестве восстановителя недефицитных дешевых сортов углей. Аргументированный выбор твердого восстановителя является обязательным условием для обеспечения наибольшей экономической эффективности процесса. Возможность использования тех или иных углей в качестве твердого восстановителя зависит прежде всего от их реакционной способности, которая в свою очередь определяется такими факторами, как происхождение материала, пористая текстура, внутреннее строение.

Для получения полной картины изменения реакционной способности топлива в связи с изменением структуры нами проанализирована широкая гамма природных материалов от бурого угля до антрацита, а также полукоксы из бурого угля и коксы (табл. 1). С целью выявления особенностей строения указанных видов топлива было проведено рентгеноструктурное исследование

Таблица 1

Технический анализ различных видов топлива, использованных в качестве восстановителя

Вид топлива	A ^c	V ^c	S _{общ}	C ^c
Ирша-бородинский бурый уголь	7,76	44,8	0,33	64,8
Буроугольный полукокс	14,54	28,77	0,25	73,7
Коксующийся уголь Кузнецкого бассейна	3,15	26,51	0,29	82,6
Антрацит	12,30	3,40	1,80	82,5

Таблица 2

Характеристика дифракционных максимумов различных видов топлива

Вид топлива	Максимум				Нормированная интенсивность I_{002}/I_{10}	Относительный уровень фона $I_{ф,002}/I_{10}$
	002			10		
	d, Å	B, град	L _c , Å	L _a , Å		
Буроугольный полукокс	3,64	9,2	8,8	37	2,1	4,8
Коксующийся уголь*	3,61	8,4	10,0	—	5,7	4,4
Антрацит	3,49	4,1	19,7	47	3,5	2,8

* Без термической обработки.

образцов этих топлив (табл. 2). Дифрактограммы исследованных видов топлива полностью соответствуют современным представлениям о природе углеродистого вещества. Углеродистое вещество представляет собой пространственный полимер нерегулярного строения, основной структурной единицей которого является плоская гексагональная сетка¹. Атомные углеродистые сетки в таком полимере валентно связаны между собой боковыми цепями по всем трем направлениям.

Как следует из анализа табл. 2, наиболее упорядоченной структурой обладает антрацит. Большие размеры углеродного слоя 47 Å и их высокая взаимная ориентированность дают наибольший вклад в интенсивность межсеточного максимума 002 (3,5) и уменьшают уширение максимума (величина полуширины линии составляет 4,1 град). Низкий уровень фона (2,8) свидетельст-

¹ Касаточкин В. И. О строении карбонизованных веществ. — Изв. АН СССР. ОТН, 1953, № 10, с. 1401—1415.

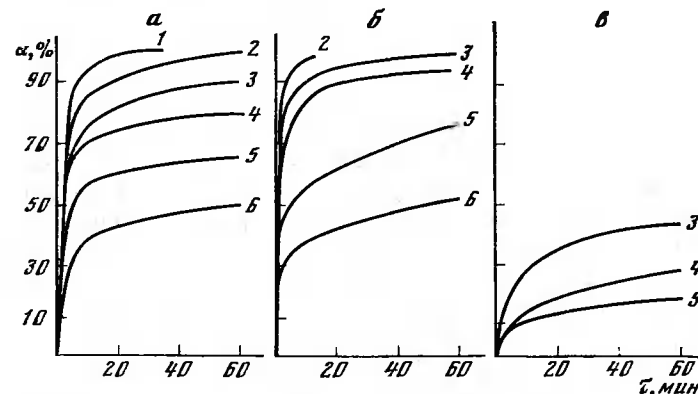


Рис. 1. Зависимость степени восстановления гематита твердыми восстановителями от времени

a — коксующийся уголь; б — буроугольный полукокс; в — антрацит
T, K: 1 — 1473; 2 — 1373; 3 — 1273; 4 — 1173; 5 — 1073; 6 — 973

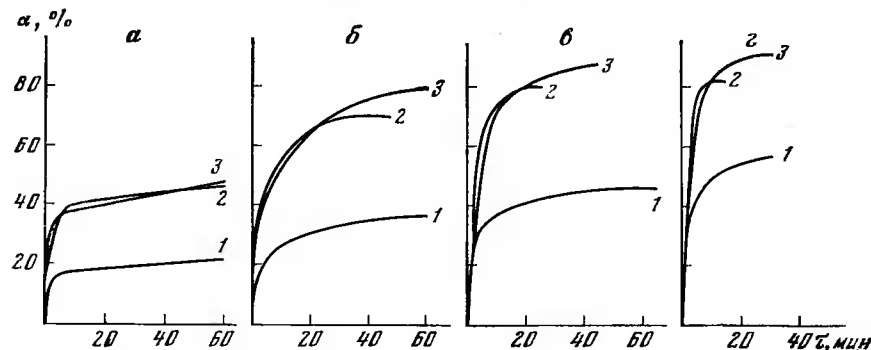


Рис. 2. Зависимость степени восстановления магнетита твердыми восстановителями от времени

T, K: а — 1073; б — 1173; в — 1223; г — 1273
1 — коксующийся уголь; 2 — бурый уголь; 3 — буроугольный полукокс

вует о значительной доле ароматического углерода в структуре антрацита. Крайне неупорядоченная структура характерна для буроугольного полукокса (по крайней мере вдвое выше уровень фона в области малых углов). Последнее обстоятельство объясняется тем, что в структуре данных материалов велика доля неароматизированного углерода. Наряду с этим чрезвычайно низок уровень пространственной упорядоченности, что подтверждается величиной интенсивности максимума 002, равной 2,1 у буроугольного полукокса.

В коксующемся угле наряду с существованием незначительной доли ароматизированного углерода, определяемой по высокому

уровню фона, и малыми размерами пакетов (L_c всюду порядка 10 Å) имеется некоторая пространственная упорядоченность. Последнее вытекает из анализа нормированной интенсивности I_{002}/I_{10} . Отмеченное обстоятельство обусловлено, по-видимому, изменениями структуры при метаморфизме.

В полном соответствии со строением, в частности, со степенью упорядоченности структуры, меняется реакционная способность исследованных материалов при взаимодействии с окислами железа (как в виде $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, так и в виде Fe_3O_4). Во всем диапазоне температур от 973 до 1273 К степень восстановления, достигаемая на буроугольном полукоксе, наибольшая и равна при 1273 К и восстановлении в течение 20 мин. 92%. Аналогично меняется степень восстановления магнетита буроугольным полукоксом. При этом степень восстановления магнетита коксующимся углем едва достигает 50% (рис. 1, 2). Подобно изменению степени восстановления, меняется в зависимости от реакционной способности топлива степень металлизации. При температуре 1273 К и 20 мин восстановления буроугольным полукоксом получаем степень металлизации 53%, антрацитом — 8%, коксующимся углем — около 36%. При восстановлении магнетита при этой же температуре и времени выдержки на буроугольном полукоксе достигается степень металлизации 56%, на коксующемся угле — 31%, на буром угле — 37%. Характер изменения фазового состава монофазит в процессах восстановления приведен на рис. 3, 4.

Данные по степени металлизации и характеру изменения фазового состава в процессах восстановления получены с использованием метода ядерной гамма-резонансной спектроскопии. Нерегулярная часть структуры, представленная цепочками углеродных атомов и радикалов, обладая менее прочными связями, чем атомы углерода в ароматическом слое, должна иметь высокую реакционную способность. Процессы деструкции углеродистого вещества при выделении летучих также связаны с разрывом наиболее слабых связей. Поэтому содержание неупорядоченного углерода должно коррелировать с содержанием летучих веществ в углеродистом материале. И это действительно наблюдается: содержание летучих при переходе от бурого угля к буроугольному полукоксу, коксующемуся углю и далее к антрациту меняется от 48,11 до 3,40%, а относительный уровень фона на дифрактограммах от 4,8 у буроугольного полукокса до 2,8 у антрацита. Причем буроугольный полукокс и коксующийся уголь, имея близкие содержания летучих веществ (28,8 и 26,5% соответственно), обладают и близкими значениями доли неупорядоченного углерода (4,8 и 4,4 соответственно). Тем не менее реакционная способность буроугольного полукокса и коксующегося угля существенно различается (рис. 1, 3). Объяснение этому следует искать в различной степени пространственной упорядоченности. Там, где степень упорядочения пространственной полимерной структуры выше, например,

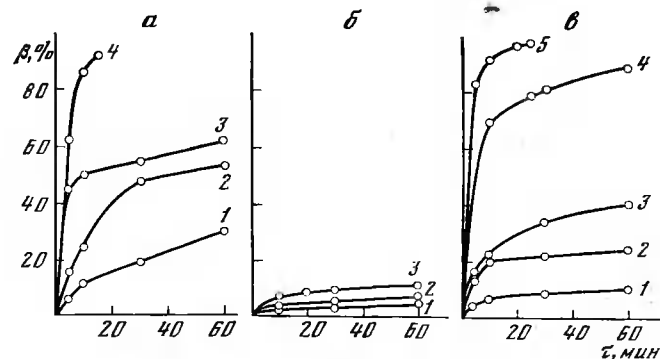


Рис. 3. Изменение степени металлизации при восстановлении гематита
а — буроугольный полукокс; б — антрацит; в — коксующийся уголь
Т, К: 1 — 1073; 2 — 1173; 3 — 1273; 4 — 1373; 5 — 1473

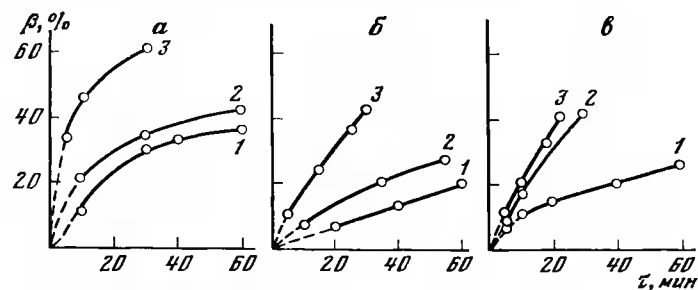


Рис. 4. Изменение степени металлизации при восстановлении магнетита
а — буроугольный полукокс; б — коксующийся уголь; в — бурый уголь
Т, К: 1 — 1173; 2 — 1223; 3 — 1273

у коксующегося угля нормированная интенсивность максимума 002 составляет 5,7, реакционная способность меньше. Вероятно, процесс упорядочения пространственной структуры сопровождается укорачиванием боковых цепочек или изменением жесткости связи, что отрицательно сказывается на реакционной способности.

Таким образом, в реакциях восстановления железорудных материалов отчетливо выявляется различие в реакционной способности твердых восстановителей. Это позволяет, с одной стороны, выбирать требуемый восстановитель, а с другой — прогнозировать реакционную способность восстановителя при анализе его внутренней структуры.

ОСОБЕННОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГЕМАТИТА И МАГНЕТИТА ТВЕРДЫМ ТОПЛИВОМ

Ю. Б. Войтковский, Ю. С. Карабасов,
С. М. Крейнин, В. М. Чижикова

Процесс восстановления чистых окислов природными углями включает в себя несколько этапов: термическую деструкцию вещества угля, прямое восстановление твердым углеродом окисла, газификацию углерода по реакции Будуара, а также процессы диффузии продуктов реакции, адсорбции восстановителя на границе фаз, десорбции и т. д. Каждый из перечисленных этапов характеризуется собственной константой скорости и дает свой вклад в совокупный процесс восстановления.

Кинетика восстановления железорудных материалов твердыми восстановителями удовлетворительно описывается уравнением Ерофеева—Колмогорова, измененным в связи с зависимостью эффективных констант от времени к виду [1]

$$\alpha(t) = 1 - \exp[-\gamma(\kappa t)^n],$$

где κ — эффективная константа скорости восстановления, $K = \gamma\kappa^n$.

На рис. 1, 2 приведены зависимости $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ от $\ln t$ при различных температурах для реакций восстановления гематита и магнетита коксующимся углем. При всех температурах зависимости $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ от $\ln t$ удается аппроксимировать отрезками прямых различного наклона. Количество таких участков (I—IV) равно, как правило, трем. Начальный участок прямой отвечает неизотермическому процессу восстановления, поэтому в дальнейшем анализе не учитывается.

Изменения фазового состава (рис. 3, 4) восстанавливаемых образцов не зависят от природы восстанавливаемого окисла и протекают совершенно аналогично. Естественно, что при восстановлении магнетита стадия восстановления $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ отсутствует. Участки с одной и той же эффективной энергией активации соответствуют (в широком диапазоне температур и для всех восстановителей) примерно одинаковому фазовому составу восстанавливаемых образцов. Так, участок I ($E = 27\text{—}33$ ккал/моль) соответствует этапам восстановления, когда в образцах присутствуют лишь FeO и Fe_{мет}, т. е. стадии восстановления вюстита до металлического железа. На участке IV с энергией активации 102—115 ккал/моль протекает процесс восстановления $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$. Этапы восстановления, описываемые участками II и III, отражают присутствие в образцах совокупности всех окисных фаз, что подтверждается данными рис. 3, 4. Многофазность системы приводит к зависимости коэффициента диффузии не только от концентрации восстановителя, температу-

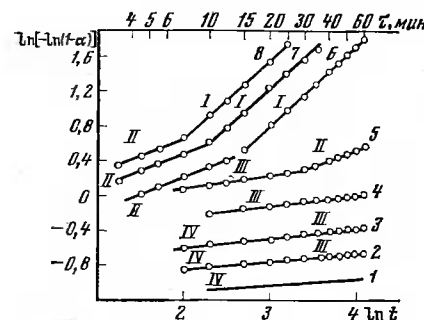


Рис. 1. Зависимость $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ от $\ln t$ в реакции восстановления гематита коксующимся углем

T, К: 1 — 973; 2 — 1023; 3 — 1073; 4 — 1173; 5 — 1273; 6 — 1373; 7 — 1423; 8 — 1473

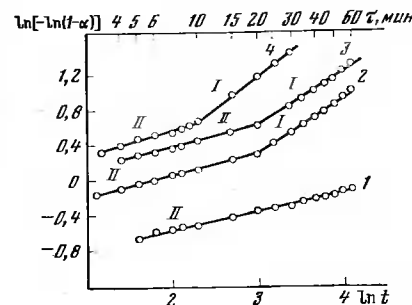


Рис. 2. Зависимость $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ от $\ln t$ в реакции восстановления магнетита коксующимся углем

T, К: 1 — 1073; 2 — 1173; 3 — 1223; 4 — 1273

ры и давления, но и от градиентов концентрации различных фаз [2].

Полученные значения E для участков I и IV восстановления гематита с достаточной точностью совпадают с величинами энергии активации диффузии в матрицах соответственно FeO и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [3]. Значения энергии активации процесса восстановления на участках II и III, несмотря на многофазность, близки значениям энергии активации диффузии Fe в матрице Fe₃O₄. Это совпадение позволяет предполагать, что из всех реакций, протекающих параллельно и определяющих в сумме процесс восстановления, именно диффузия ионов железа в матрице окисла определяет скорость суммарного процесса.

Анализ мессбауэровских спектров, восстановленных при высокой температуре (выше 1073 К) гематита и во всех случаях магнетита, показывает, что в таких процессах существующий магнетит является стехиометрическим. При низкотемпературном восстановлении гематита (ниже 1073 К) появляется магнетит, состав которого существенно отклоняется от стехиометрического. В этом случае наблюдается также уширение всех линий магнетита. Это обстоятельство указывает на существование в пределах магнетитовой фазы магнетитов с различной стехиометрией вплоть до максимально упорядоченной по вакансиям ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Таким образом, переход $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ осуществляется через нестехиометричный магнетит (рис. 5).

Существование нестехиометричного магнетита при низкой температуре и отсутствие его при высокой температуре восстановления дополнительно подтверждают диффузионную модель реа-

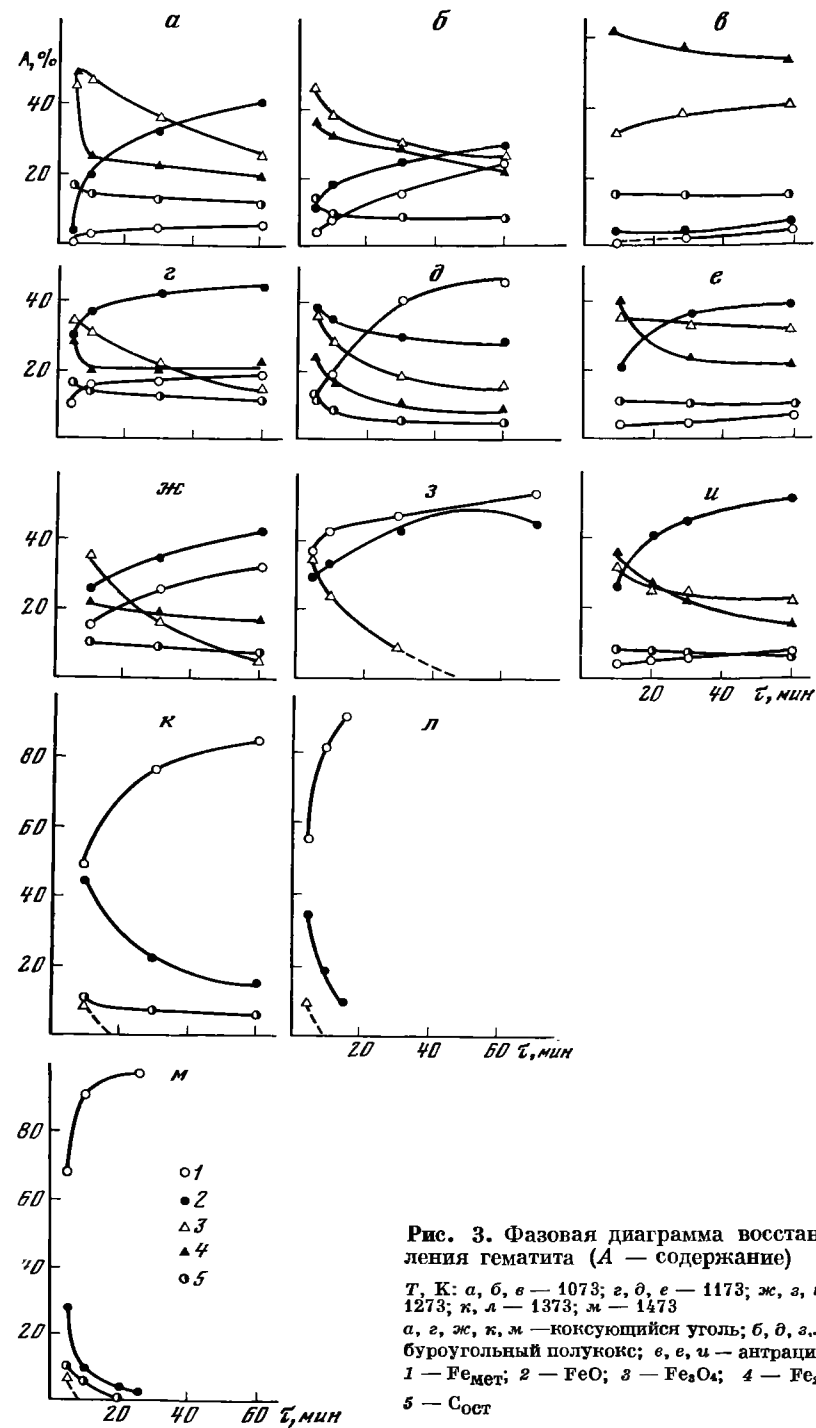


Рис. 3. Фазовая диаграмма восстановления гематита (A — содержание)
 T, K : а, б, в — 1073; г, д, е — 1173; ж, з, и — 1273; к, л — 1373; м — 1473
а, г, ж, к, м — коксующийся уголь; б, д, з, л — буроголистый полукокс; в, е, и — антрацит
1 — $Fe_{мет}$; 2 — FeO ; 3 — Fe_3O_4 ; 4 — Fe_2O_3 ; 5 — Сост

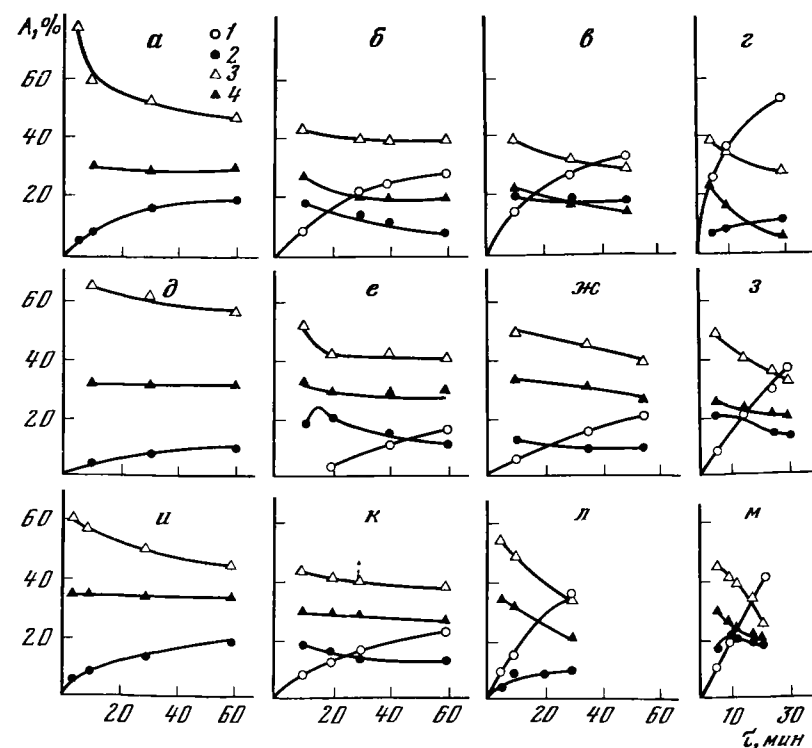


Рис. 4. Фазовая диаграмма восстановления магнетита (A — содержание)
 T, K : а, б, и — 1073; б, е, к — 1173; в, ж, л — 1223; г, з, м — 1273
а, б, в, г — буроголистый полукокс; д, е, ж, з — коксующийся уголь; и, к, л, м — бурый уголь
1 — $Fe_{мет}$; 2 — FeO ; 3 — Fe_3O_4 ; 4 — Fe_2O_3

гирования. Из-за наличия большого количества вакансий нестехиометричный магнетит обладает высокими константами диффузии и высокой скоростью восстановления в связи с этим. Действительно, при температуре восстановления выше 1073 K и времени восстановления 10 мин в структуре имеется только стехиометричный магнетит (рис. 4).

Большое значение для анализа процессов, происходящих в твердых телах и имеющих диффузионные ограничения, имеет состав газовой фазы. Если справедлив сделанный нами вывод о о лимитировании процесса восстановления диффузией ионов железа в решетке окисла, то, поскольку коэффициент диффузии иона железа зависит от парциального давления кислорода, должна наблюдаться зависимость состава промежуточных окислов от парциального давления кислорода в газовой фазе. Коэффи-

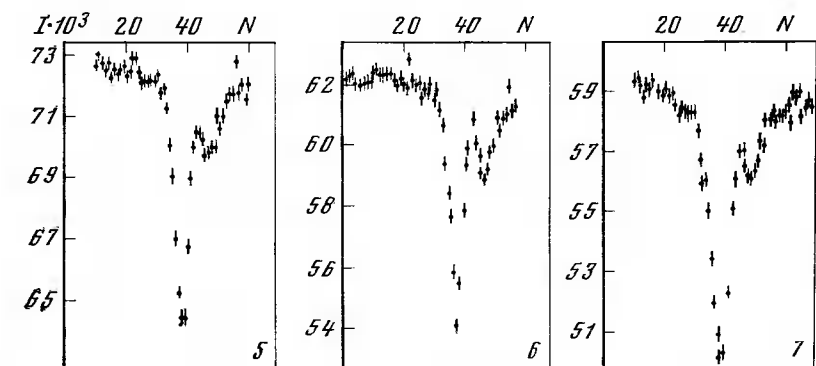
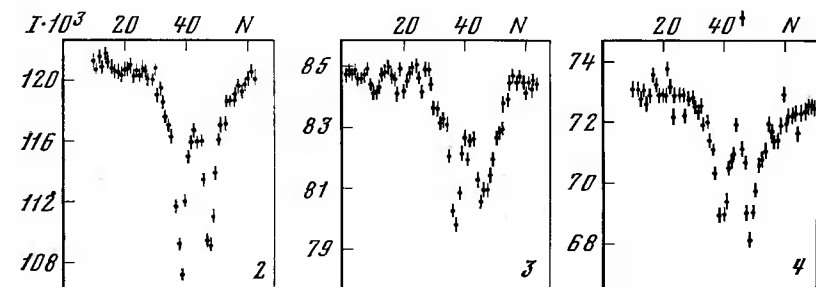
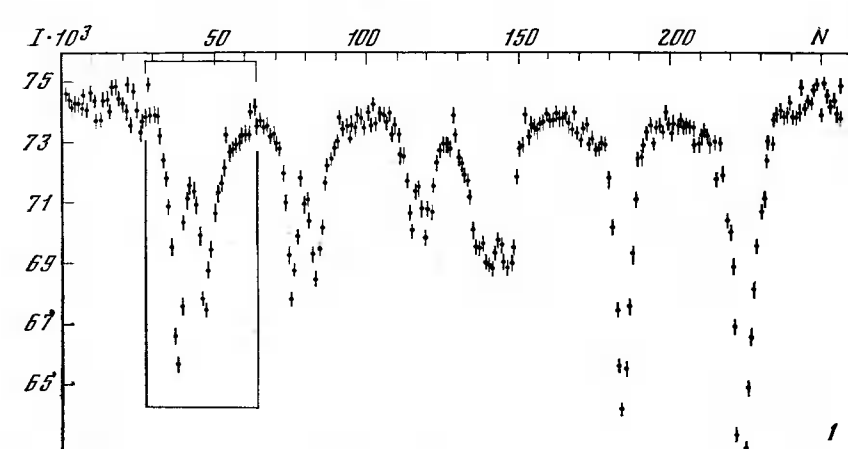


Рис. 5. Мессбауэровские спектры, отражающие отклонение состава магнетита от стехиометрического, температура восстановления 973 K (I — количество импульсов, N — номер канала)

1 — коксующийся уголь, шахта А, полный спектр при времени восстановления 10 мин; 2 — коксующийся уголь, шахта А, фрагмент спектра, время восстановления 10 мин; 3 — коксующийся уголь, шахта А, фрагмент спектра, время восстановления 30 мин; 4 — коксующийся уголь, шахта А, фрагмент спектра, время восстановления 60 мин; 5 — кок-

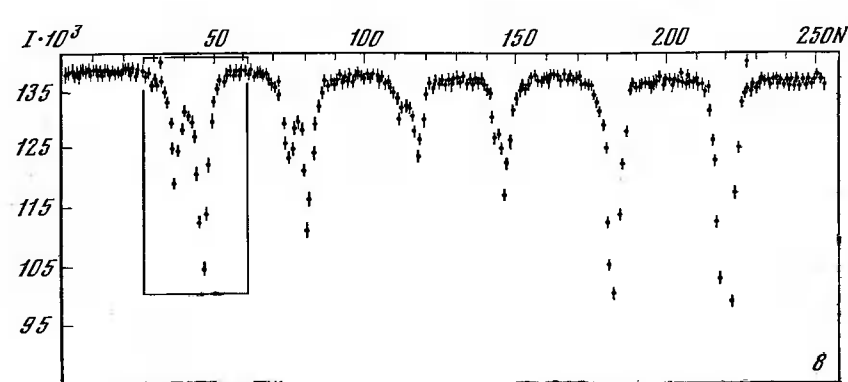


Рис. 5. (окончание)

сующийся уголь, шахта Б, фрагмент спектра, время восстановления 10 мин; 6 — коксующийся уголь, шахта Б, фрагмент спектра, время восстановления 30 мин; 7 — коксующийся уголь, шахта Б, фрагмент спектра, время восстановления 60 мин; 8 — полный спектр стехиометричного магнетита

циент диффузии, идущей по вакансионному механизму, пропорционален концентрации вакансий в кристаллической матрице [4], которая, в свою очередь, зависит от парциального давления кислорода в газовой фазе. В частности, для FeO значение показателя степени при парциальном давлении кислорода в уравнении зависимости концентрации вакансий от парциального давления кислорода составляет $0,4 \pm 0,05$ [5].

Парциальное давление кислорода в газовой фазе при восстановлении системы окисел железа—твердый восстановитель можно определить непосредственно по данным ЯГР-спектроскопии. Для вюстита хорошо известны следующие зависимости: 1) величины квадрупольного расщепления Δ от параметров его решетки [6]; 2) параметров решетки от стехиометрии вюстита [7] (величина в формуле Fe_{1-x}O); 3) параметров нестехиометричности от парциального давления кислорода при разных температурах [8]. Отсюда по значениям квадрупольного расщепления из ЯГР-спектров можно определить величину парциального давления кислорода p_{O_2} . Данные такого расчета для двух температур в системе окисел—твердый восстановитель приведены ниже:

T, K	1273	1373
$p_{\text{O}_2}, \text{атм}$		
гематит	$0,4 \cdot 10^{-14}$	$0,4 \cdot 10^{-13}$
магнетит	$0,9 \cdot 10^{-15}$	$0,9 \cdot 10^{-14}$

Повышение давления в газовой фазе при восстановлении гематита сопровождается образованием дополнительного количества вакансий. Зависимость скорости диффузии от концентрации вакансий определяет более высокую скорость восстановления ге-

матита в сравнении с магнетитом. В свою очередь, отмеченный факт свидетельствует о справедливости вывода о лимитирующем диффузионном механизме.

Таким образом, лимитирующей стадией процесса твердофазного восстановления является диффузия ионов железа в матрице окисла. Различия в скорости восстановления моношихт на основе гематита и магнетита обязаны ускорению процессов диффузии в первом случае в связи с появлением дефектных промежуточных фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кристиан Дж. У. Фазовые превращения: Физическое металловедение. М.: Мир, 1968, вып. 2, с. 227—346.
2. Маннинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. М.: Мир, 1971. 436 с.
3. Adda J., Philibert I. La diffusion dans le solides, v. 2, Paris: Presses univ. France, 1966. 1484 p.
4. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. М.: Металлургия, 1966. 195 с.
5. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузии и электропроводность в простых окислах. М.: Мир, 1975. 396 с.
6. Shechter H., Hillman P., Ron M. Mossbauer study of the structure and decomposition of wustite.— J. Appl. Phys., 1966, 37, N 8, p. 3043—3047.
7. Bogdandy L., Engell H. Die Reduction der Eisenerze. Berlin: Springer-Verl., 1967, S. 520.
8. Vallet P., Raccach P. The study of wustite composition.— Met. Sci. Mem. Sci. Rev. Met., 1965, 62, N 1, p. 1—7.

О МЕХАНИЗМЕ УДАЛЕНИЯ ГАЗОВ И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ ПРИ ОБРАБОТКЕ ЖИДКОЙ СТАЛИ ГАЛОИДНЫМИ СОЛЯМИ

Г. В. Спинько, В. Н. Фролов, Л. Я. Глускин

Работа посвящена механизму удаления газов и неметаллических включений при обработке жидкой стали хлористым натрием и выбору наиболее благоприятных условий для такой обработки.

Исходя из скоростной взаимной диффузии азота из жидкой ванны в пузырек и из пузырьков в металл, можно сделать вывод, что перепад значений между фактическими значениями для газов в жидкой фазе на два-три порядка выше, чем в газовой. Это связано с тем, что лимитирующим звеном в диффузии азота является граница раздела газ—жидкость. Изменение объема пузырька хлористого натрия связано с диффузионным потоком азота уравнением

$$dv = kI_{N_2}dt,$$

где $k = 11 \cdot 100 \text{ см}^3/\text{г}$ — коэффициент пропорциональности; I_{N_2} —

диффузионный поток азота:

$$I_{N_2} = 8 \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{D_{N_2} g}{9\nu} \right)^{1/2} a_{\text{кр}}^{1/2} a^{3/4} \Delta C_{N_2},$$

где D_{N_2} — коэффициент диффузии азота в сталь, $\text{см}^2/\text{с}$; g — ускорение силы тяжести, $\text{см}/\text{с}^2$; ν — коэффициент кинематической вязкости, $\text{см}^2/\text{с}$; a — радиус всплывающих пузырей, см ; ΔC_{N_2} — разность концентраций азота, см^3 . Так как радиус пузырька определяется размером частиц соли, а время удаления пузырька определяется скоростью его всплывания, то после интегрирования и преобразования равенства получаем изменение концентрации азота в расплаве:

$$\Delta C_{N_2} = \frac{a_2^{3/4} - a_1^{3/4}}{503\Delta t}.$$

Степень дегазации жидкой стали (при постоянных значениях коэффициентов диффузии азота в ней и кинематической вязкости) зависит от размеров частичек соли и времени их всплывания. Наиболее эффективно происходит дегазация металла при обработке его хлористым натрием с радиусами частичек до 2,5 мм. При увеличении размеров частиц соли эффективность воздействия ее на дегазацию металла значительно ухудшается. При воздействии на жидкий металл частицами хлористого натрия с радиусом более 4 мм эффективность дегазации почти не зависит от их размеров.

При обработке жидкой стали марок 09Г2, 09Г2С, 10Г2С1, 14ХГС, 10ХН1М хлористым натрием в центровом литнике в процессе сифонной разливки установлено существенное очищение металла от неметаллических включений (табл. 1) и от газов (табл. 2). Снижение содержания азота в стали, обработанной хлористым натрием, можно объяснить защитным действием выделяющихся паров соли.

Дальнейшие исследования рафинирующей способности галоидных солей проводили при обработке стали марки 10ХН1М. Опытный металл получали в мартеновской печи емкостью 300 т. Металл разливали сифонным способом в слитки весом 13 т. Порошкообразный хлористый натрий в количестве 0,75 кг/т стали присаживали в центральный летник на струю металла в процессе разливки. По ходу плавки и разливки отбирали пробы для определения содержания азота и неметаллических включений.

После затвердевания и охлаждения слитков до комнатной температуры из слитков были вырезаны по широкой грани осевые продольные плиты толщиной 200 мм. Из плит были изготовлены образцы толщиной 40 мм для снятия серных отпечатков, изучения микроструктуры, характера распределения газов, неметаллических включений и химических элементов. Заметной разницы по распределению химических элементов в указанных слитках не наблюдается, хотя в опытном слитке отмечена тенденция к более

Таблица 1

Содержание неметаллических включений в сталях до и после обработки хлористым натрием (электролитическое растворение)

Марка стали	Содержание неметаллических включений, %	Состав оксидных включений, %			
		SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	Mn
17ГС	0,0154	0,0038	0,0059	0,0048	Сл.
	0,0082	0,0005	0,0029	0,0034	Сл.
09Г2С	0,0410	0,0006	0,0058	0,0214	0,0007
	0,0145	—	0,0012	0,0078	0,0018
10Г2С1	0,0137	0,0014	0,0041	0,0075	0,0007
	0,0123	0,0029	0,0015	0,0062	0,0018
09Г2	0,0137	0,0011	0,0016	0,0071	0,0011
	0,0114	0,0018	0,0019	0,0018	0,0013
14ХГС	0,0285	0,0052	0,0071	0,0104	0,0013
	0,0145	0,0028	0,0047	0,0026	0,0013
10ХН1М	0,0255	0,0083	—	0,0073	0,0010
	0,0055	0,0026	0,0013	0,0003	—

Примечание. В числителе — отбор пробы до обработки, в знаменателе — после обработки.

Таблица 2

Создание газов в сталях до и после обработки хлористым натрием в промышленных условиях

Марка стали	Количество присаженого NaCl, кг	Содержание водорода, см ³ /100 г		Содержание азота, %	
		до обработки	после обработки	до обработки	после обработки
14ХГС	0,2	11,20	11,10	0,0064	0,0032
09Г2	0,3	5,23	3,89	0,0065	0,0030
14ХГС	0,4	9,12	8,49	0,0065	0,0029

равномерному распределению химических элементов. Наиболее наглядно эффект обработки жидкого металла хлористым натрием проявляется на серных отпечатках. В опытном слитке при меньшей общей загрязненности серой практически отсутствует V-образная ликвация, а ^-образная ликвация выражена весьма слабо.

В центральной и подприбыльной части опытного слитка наблюдали отдельные участки сульфидных включений, которые не успели всплыть в процессе затвердевания слитка. Сульфидные включения несколько меньших размеров иногда наблюдались в пе-

рифериальной зоне верхней части слитка. Неметаллические включения в литом металле опытного и обычного слитков выявлены в виде цепочек по границам зерен. Загрязненность металла опытного слитка, в особенности мелкими точечными включениями, заметно меньше, чем обычного слитка. Видимо, при обработке жидкого металла хлористым натрием происходит коагуляция мелких включений в более крупные, которые всплывают в верхнюю часть слитка в процессе его затвердевания. Повышение температуры разливаемого металла на 20—25°, по-видимому, позволит повысить чистоту металла, так как сульфидные включения, находящиеся в верхней части слитка, будут полнее удаляться в его прибыльную часть.

ВНЕПЕЧНОЕ РАФИНИРОВАНИЕ ЖИДКОЙ СТАЛИ ШЛАКАМИ ИЗ САМОПЛАВКИХ СМЕСЕЙ

Л. И. Крупман, А. А. Курдюков, А. Е. Сочнев,
Е. Л. Зац, Б. В. Гавронский, Ю. Г. Ярославцев

Для рафинирования стали в ковше разработаны и внедрены в производство жидкие синтетические шлаки, получение которых осуществляется сжиганием самоплавких смесей (СПС) [1]. Изготовление смесей производится вне сталеплавильного цеха с использованием обычного стандартного оборудования. Во время горения смесей образующиеся газы улавливаются и очищаются от вредных примесей. Используемые для этого установки просты и малогабаритны. На рис. 1 приведена одна из схем получения жидкого синтетического шлака из самоплавких смесей. При этом смеси сжигаются непосредственно в сталеразливочном ковше, для улавливания газов применяется устройство типа «зонты», используется отдельная мокрая газоочистка с замкнутым водным циклом. Степень очистки газов от пыли достигает 98%, от окислов азота — 60%, от фторидов — 90%. Очищенные газы выбрасываются через дымовую трубу мартеновской печи. Суммарная концентрация в приземном слое воздуха вредных веществ составляет около 2% от предельно допустимой концентрации.

В настоящее время для обработки стали в промышленных условиях применяются самоплавкие смеси, образующие при сгорании основной рафинировочный шлак, содержащий, %: 55—65 CaO, 20—25 Al₂O₃, 5—10 SiO₂, 8—12 CaF₂, 1—3 Na₂O, по 1—2 окислов Fe, Mg, Mn. Основные результаты рафинирования различных сталей указанной смесью при ее расходе 30—40 кг/т стали (тип I) приведены в табл. 1.

Разработан и опробован в промышленных условиях новый тип СПС с заменой дорогостоящего алюминиевого порошка, используемого в СПС-I в качестве горючего компонента, на дешевые и

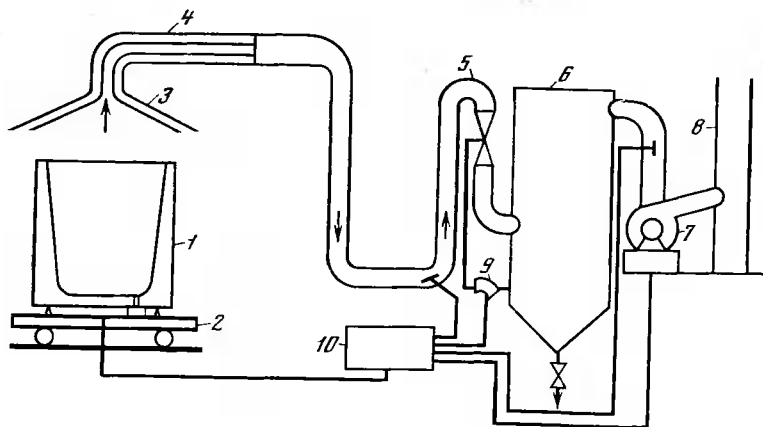


Рис. 1. Схема получения жидкого рафинировочного шлака сжиганием самоплавких смесей

1 — ковш с шиберным затвором; 2 — подвижная тележка; 3 — футерованный зонт; 4 — газоход; 5 — орошаемая водой труба Вентури; 6 — скруббер; 7 — дымосос; 8 — дымовая трубка; 9 — водяной насос; 10 — пульт управления

небезопасные отходы переработки алюминиевой стружки (СПС-II). Как видно из табл. 1, эффективность рафинирования стали 17Г2АФ шлаками из СПС-I и СПС-II примерно одинакова. Вследствие большего содержания кремнезема (до 15 %) и глинозема (до 30 %) в шлаках из СПС-II и меньшей (вследствие этого)

Таблица 1

Показатели рафинирования стали основными шлаками

Марка стали	Емкость мартеновской печи, т	Тип смеси	[S], %	Число включений на 1 мм ² шлифа		Средний размер включений 10 ³ , мм	
				Сульфиды	Оксиды	Сульфиды	Оксиды
50Г	140	I	0,031	103	18	13,6	3,6
			0,012	45	12	7,7	2,9
25Г2	140	I	0,029	154	36	5,7	3,0
			0,011	81	16	3,1	2,7
ВМСтЗ	140	I	0,030	89	36	23,8	4,3
			0,012	22	30	13,4	5,2
17Г2АФ	300	I	0,024	105	51	15,1	3,4
			0,012	70	25	12,3	3,0
		II	1,027	105	51	15,1	3,4
			0,011	70	17	12,5	3,2

Примечание. В числителе — плавки по обычной технологии, в знаменателе — с обработкой шлаком в ковше.

температуры их плавкости улучшаются условия испарения окиси натрия при горении смеси, поэтому концентрация этого окисла в шлаке после сжигания смеси, как правило, не превышает 1 %. Содержание фторидов в СПС-II и получающемся шлаке также снижено до 2 %. Интенсивность пылегазообразования при выпуске стали в ковше со шлаком из СПС-II по указанным выше причинам значительно ниже по сравнению с вариантом использования СПС-I и находится на уровне плавки обычной технологии.

Проведены подробные исследования качества сталей различных классов, обработанных в ковше самоплавкими шлаковыми смесями. Из низкоуглеродистых сталей наиболее подробно была изучена сталь марки С (ГОСТ 5521-67); из низколегированных — стали 10Г2С1, 09Г2С, 09Г2 (ГОСТ 5058-65), 25Г2 (ГОСТ 2590-67); трубная сталь 17Г2АФ (ТУ 14-1-1537-76); из среднеуглеродистых — сталь 50Г (ГОСТ 1577-60); из высокоуглеродистых — стали ШХ15 (ГОСТ 801-60) и сталь У8А (ГОСТ 1435-54). В данной работе приведены подробные результаты исследования листовой стали 17Г2АФ, предназначенной для изготовления труб большого диаметра

В ряде случаев было отмечено, что эта сталь не удовлетворяла повышенным требованиям, особенно по ударной вязкости при пониженных температурах. В связи с этим был проведен ряд опытных плавки с рафинированием в ковше СПС и изучено качество листов из этой стали. В табл. 2 приведены результаты стандартных испытаний образцов из опытных сталей и сталей обычной технологии. Сталь 17Г2АФ прокатывали на стане 3600 на лист толщиной 16,3 мм.

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что рафинирование СПС повышает пластичность и ударную вязкость этой стали, особенно при пониженных температурах.

Так как требования к хладостойкости сталей для труб неуклонно повышаются, представляло интерес оценить влияние рафинирования на ударную вязкость стали 17Г2АФ в широком диапазоне температур. Результаты испытаний приведены на рис. 2 (каждая точка — среднее значение из 6—12 испытаний). Из рис. 2 следует, что степень повышения ударной вязкости в большой степени определяется содержанием серы в стали. Так, в шлаках обычной технологии 50 % результатов испытаний ударной вязкости при -100°C ниже 6 кгс·м/см², а в опытной плавке с содержанием серы 0,009 % минимальное значение ударной вязкости при этой температуре 6,8 кгс·м/см², а 50 % значений превышают 8,0 кгс·м/см². Аналогичные результаты получены и на образцах с острым надрезом (рис. 3). На рис. 4 приведены величины работы зарождения трещин a_z и распространения трещины a_p при различных температурах испытания. Анализ приведенных данных свидетельствует о том, что рафинирование повышает обе эти характеристики, однако эффект рафинирования в большей степени сказывается на a_p , чем на a_z .

Таблица 2

Результаты сдаточного контроля механических свойств стали 17Г2АФ

Вид обработки	[S], %	σ_T , кгс/мм ²	σ_B , кгс/мм ²	δ , %	α_H (I тип, -40°C), кгс-м/см ²	α_H (IV тип, 0°C), кгс-м/см ²	% волокна в изломе
Обычная технология	0,015	48,0—51,0 50,0	60,0—64,0 62,0	25,0—26,0 26,0	6,0—7,3 6,8	7,7—8,3 8,0	90—95 92,5
	0,019	49,0—53,0 51,5	60,0—65,0 62,5	23,0—25,0 24,5	5,8—6,5 6,3	6,2—7,7 6,9	40—100 70
	0,017	49,0—50,0 49,5	60,0—62,0 61,0	25,0—26,0 25,5	5,4—8,1 6,5	6,8—7,5 7,1	70—100 85
	0,023	51,0—55,0 53,0	63,0—67,0 65,5	19,0—24,0 21,5	5,9—7,4 6,8	5,9—6,5 6,2	50—85 66,7
Средние значения		48,0—55,0 51,0	60,0—67,0 63,0	19,0—26,0 24,5	5,4—8,1 6,6	5,9—8,3 7,0	40—100 78,5
С рафинированием ШС	0,017	50,0—53,0 51,0	63,0—65,0 64,0	23,0—27,0 25,0	6,5—9,1 7,6	6,3—8,9 7,6	
	0,011	49,5—51,0 50,5	62,0—66,0 64,5	25,0—28,0 27,0	6,0—8,5 7,7	6,5—8,2 7,4	70—95 80
	0,006	49,0—50,0 49,5	61,0—62,0 61,5	26,0—30,0 28,0	6,5—10,2 8,2	6,0—8,9 7,4	80—95 85
		49,0—53,0 50,0	61,0—66,0 63,5	23,0—30,0 27,0	6,0—10,2 7,8	6,0—8,9 7,5	70—95 82,5
Средние значения							

Примечание. В числителе — минимальные и максимальные значения, в знаменателе — средние значения.

Аналогичные результаты были получены и при исследовании качества углеродистой судовой стали [2]. Для более полного представления о механизме влияния рафинирования на сопротивление распространению трещины оценивали величину K_{IC} при статическом изгибе образцов. Было установлено, что при всех температурах испытания K_{IC} рафинированной стали существенно выше, чем в стали обычной технологии, что также свидетельствует о повышении запаса пластичности и вязкости сталей, рафинированных в ковше ШС, по сравнению со сталями обычной технологии.

Установлено, что количество оксидов в рафинированной стали 17Г2АФ в 2 раза меньше, а сульфидов — в среднем на 30 % ниже, чем в сталях обычной технологии. Дисперсность окисной фазы в рафинированных сталях повышается на 10—15 %, а сульфидной фазы — на 20—30 %, причем эти различия существенны даже при уровне значимости 0,999 (табл. 1). Электронно-микроскопическое исследование показало, что рафинирование приводит к суще-

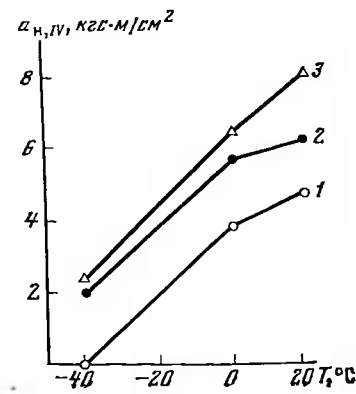
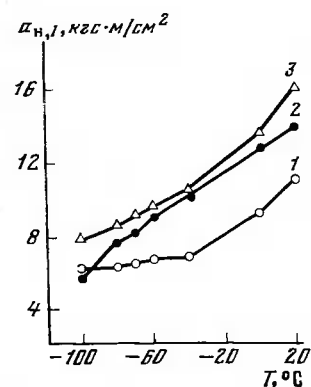


Рис. 2. Изменение ударной вязкости на образцах с нормальным надрезом 1 — сталь обычной технологии, 0,017% S; 2 — рафинированная сталь, 0,011% S; 3 — рафинированная сталь, 0,006% S

Рис. 3. Изменение ударной вязкости на образцах с острым надрезом 1 — сталь обычной технологии, 0,017% S; 2 — рафинированная сталь, 0,011% S; 3 — рафинированная сталь, 0,006% S

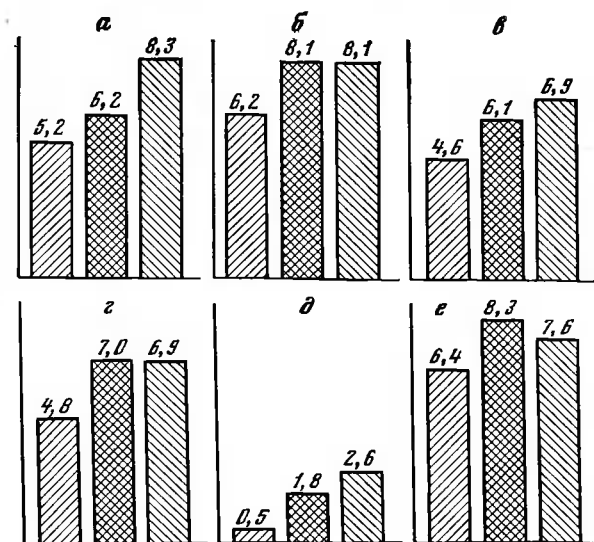


Рис. 4. Работа распространения α_p (а, в, г) и зарождения α_z (б, д, е) трещин при различных температурах испытания

T , °C: а, б — 20; в, г — 0; д, е — (-20)
[S], %: I — 0,017; II — 0,011; III — 0,006

ственному очищению границ зерен и повышению однородности и дисперсности перлитной составляющей.

В последнее время разработаны и опробованы в промышленных условиях новые типы СШС, позволяющие получать при их сжигании кислые рафинировочные шлаки с целью значительного снижения загрязненности металла оксидными включениями (например, подшипниковых сталей), а также смеси для одновременного рафинирования и легирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крупман Л. И., Сочнев А. Е., Покрасс Л. М. и др. Рафинирование стали в ковше самоплавкими шлаковыми смесями. — Сталь, 1972, № 1, с. 46—47.
2. Зац Е. Л., Рыжикова А. П., Коваленко В. С. и др. Загрязненность и пластические свойства рафинированной углеродистой стали. — Производство толстолистовой стали. Донецк, 1976, № 1, с. 152—161.

РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ РАФИНИРОВАНИЯ СТАЛИ ОТ ОКИСНЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ

С. Е. Волков, С. М. Пупынина

При обработке металла шлаком удаление неметаллических включений будет проходить тем полнее и энергичнее, чем работа адгезии включений к шлаку больше работы адгезии включений к металлу, т. е. необходимо, чтобы

$$A_{ш-в} > A_{м-в}. \quad (1)$$

Согласно уравнению Дюпре

$$A_{ш-в} = \sigma_{ш} + \sigma_{в} - \sigma_{ш-в}, \quad (2)$$

$$A_{м-в} = \sigma_{м} + \sigma_{в} - \sigma_{м-в}, \quad (3)$$

где $\sigma_{ш}$ — поверхностное натяжение шлака; $\sigma_{м}$ — поверхностное натяжение металла; $\sigma_{ш-в}$ — межфазное натяжение на границе раздела шлак — включение; $\sigma_{м-в}$ — межфазное натяжение на границе раздела металл — включение. Для определения возможности извлечения включений шлаком необходимо знать абсолютные значения этих величин в каждом конкретном случае. Поэтому были проведены опыты по непосредственному определению значений, входящих в уравнения (2) и (3), применительно к фтористым шлакам и нержавеющей стали X16H15M3B.

Поверхностное натяжение стали X16H15M3B определяли методом максимального давления в газовом пузыре по методике, описанной в работе [2]. Состав стали X16H15M3B, %: 0,10 C; 0,80 Si; 0,20 Mn; 0,012 S; 0,015 P; 14,21 Cr; 16,14 Ni; 3,26 Mo; 0,72 Nb; 0,002 O₂. Ошибка измерения плотности и поверхностного натяже-

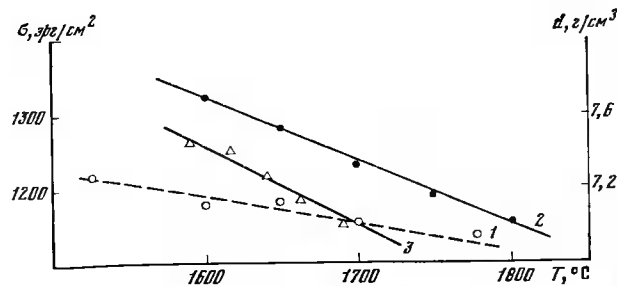


Рис. 1. Зависимость плотности (1) и поверхностного натяжения (2, 3) от температуры

Марка стали: 1, 2 — X16H15M3B; 3 — X23H18

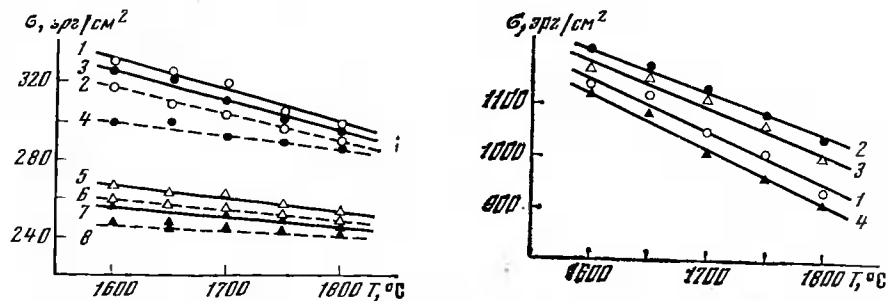


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения шлаков от температуры. Состав шлака, %: 1, 2 — 70 CaF₂ + 30 Al₂O₃; 3, 4 — 70 CaF₂ + 30 CaO; 5, 6 — 100 CaF₂; 7, 8 — 85 CaF₂ + 15 SiO₂

Метод определения: 1, 3, 5, 7 — висющей капли; 2, 4, 6, 8 — по давлению в газовом пузыре

Рис. 3. Зависимость межфазного натяжения системы сталь X16H15M3B — шлак от температуры

Состав шлака, %: 1 — 100 CaF₂; 2 — 70 CaF₂ + 30 Al₂O₃; 3 — 70 CaF₂ + 30 CaO; 4 — 85 CaF₂ + 15 SiO₂

ния оценивалась $\pm 2,0$ и $\pm 3,0\%$ соответственно. Результаты исследования зависимости поверхностного натяжения и плотности указанной стали от температуры приведены на рис. 1. Поверхностное натяжение стали X16H15M3B при температуре 1600°С составляет 1320 эрг/см², плотность 7,2 г/см³. Для сравнения на рис. 1 приведена температурная зависимость поверхностного натяжения нержавеющей стали X23H18 [3].

Поверхностное натяжение шлаков на основе фтористого кальция, химический состав которых приведен в табл. 1, определяли методом максимального давления в газовом пузыре и методом «висящей» капли [4]. Зависимость поверхностного натяжения шлаков от температуры приведена в табл. 2 и на рис. 2. Для расчета

Таблица 1

Химический состав исследуемых шлаков, %

Номер шлака	CaF ₂	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe _{мет}	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO
1	96,46	0,97	0,27	0,63	0,04	Сл.	Сл.	Сл.
2	65,10	3,11	30,20	0,71	0,05	Сл.	Сл.	Сл.
3	68,30	30,84	0,32	0,43	0,05	0,02	Сл.	0,15
4	82,96	1,23	0,34	14,73	0,09	0,06	0,32	0,13
5	82,76	15,76	0,54	0,75	0,76	0,07	Сл.	Сл.
6	51,15	2,73	45,40	0,54	0,03	Сл.	Сл.	Сл.

Таблица 2

Межфазное натяжение и работа адгезии на границе системы сталь X16H15M3B — фтористые шлаки, эрг/см²

Номер шлака	T, °C	$\sigma_{ш}$	$\sigma_{м}$	θ	$\sigma_{м-ш}$	$A_{м-ш}$	$W_{к-ш}$
1	1600	268	1322	53°20'	1148	447	536
	1650	265	1290	51°30'	1124	431	530
	1700	262	1235	48°30'	1050	447	524
	1750	258	1186	44°00'	1007	437	506
	1800	254	1150	42°15'	946	453	508
2	1600	320	1322	56°35'	1205	443	640
	1650	318	1290	54°45'	1177	428	630
	1700	309	1235	52°00'	1137	407	618
	1750	303	1186	49°10'	1089	400	606
	1800	298	1150	47°30'	1030	430	596
3	1600	315	1322	54°30'	1175	462	630
	1650	311	1290	52°15'	1160	441	622
	1700	306	1235	50°40'	1117	424	612
	1750	301	1186	48°40'	1070	417	602
	1800	297	1150	45°30'	1000	447	594
4	1600	258	1322	45°00'	1124	446	516
	1650	254	1290	42°00'	1084	451	508
	1700	252	1235	40°10'	1014	473	504
	1750	248	1186	38°15'	959	475	496
	1800	246	1150	36°00'	913	433	492

межфазного натяжения на границе раздела фтористых шлаков со сталью X16H15M3B были определены краевые углы смачивания металла шлаком методом «сидячей» капли [4]. Используя значение поверхностного натяжения шлака и металла и краевых углов смачивания металла шлаком, рассчитывали межфазное натяже-

Таблица 3

Межфазное натяжение и адгезия стали X16H15M3B к кварцу и корунду при 1600°C, эрг/см²

Раскисление металла	Материал подложки	Угол смачивания при T, °C			$\sigma_{м}$	$\sigma_{м-в}$	$A_{м-в}$	$W_{к-ш}$
		1500	1550	1600				
Кремнием	Кварц	106,5	102	95	1320	360	1322	490
Алюминием	Кварц	97,5	95	90	1320	245	1207	490
Кремнием	Корунд	126,5	124	123	1320	1661	606	1890

ние по формуле

$$\sigma_{м-ш} = \sqrt{\sigma_{м}^2 + \sigma_{ш}^2 - \sigma_{м}\sigma_{ш}\cos\theta}. \quad (4)$$

Было определено межфазное натяжение на границе раздела стали X16H15M3B с жидкими шлаками систем CaF₂, CaF₂ — Al₂O₃; CaF₂ — CaO; CaF₂ — SiO₂ в интервале температур 1600—1800° C (табл. 2, рис. 3). Из приведенных данных видно, что межфазное натяжение уменьшается с увеличением температуры.

Для определения межфазного натяжения и работы адгезии стали X16H15M3B к неметаллическим включениям были замерены углы смачивания сталью подложек, соответствующих по составу неметаллическим включениям. В качестве материалов, имитирующих неметаллические включения, были выбраны подложки из корунда и плавленного кварца. Изучение взаимодействия включений с расплавленным металлом проводили методом «лежащей» капли. Опыты вели в горизонтальной печи Таммана на установке, описанной ранее [4]. Ошибка измерения краевого угла смачивания составляла 2%. Было определено, что при 1600° C угол смачивания кварца сталью X16H15M3B, раскисленной при выплавке кремнием, составляет 95°, корунда — 123°, что качественно согласуется с данными работы [5]. Угол смачивания кварца сталью X16H15M3B, раскисленной при выплавке алюминием, несколько меньше и составляет 90° (табл. 3)

Работу адгезии стали к неметаллическим включениям определяли по формуле

$$A_{м-в} = \sigma_{м} + \sigma_{в} - \sigma_{м-в}. \quad (5)$$

Поверхностное натяжение окислов кремния и алюминия для расчетов было взято из работ [6, 7]. Проведенные расчеты показали, что при 1600° C работа адгезии составляет на границе металл — корунд 606 эрг/см² и на границе металл — кварц 1205—1322 эрг/см².

Изучение смачиваемости подложек из корунда и кварца шлаками на основе фтористого кальция проводили на установке, описанной ранее [4]. Шлак расплавляли в молибденовом капилляре, находящемся над подложкой, при определенной температуре.

Образованная на конце молибденового капилляра капля шлака падала на подложку, имитирующую включение. Опыты проводили при температурах 1500 и 1600° С. При проведении экспериментов обнаружили, что исследуемые шлаки очень быстро и полностью растекаются на подложке из кварца и корунда. Из-за быстрого растекания не удалось установить влияние состава шлака на процесс смачивания. Поскольку температура при электрошлаковом переплаве на 100—200° выше [8], чем температура опыта, можно предполагать, что включения будут еще более интенсивно смачиваться шлаковым расплавом. В работе [9] предлагалась новая методика расчета $A_{ш-в}$, смысл которой состоит в том, что включение с момента соприкосновения со шлаком является его частью. При этом образуется как бы переменная шлаковая фаза, в которой силы сцепления уже будут определяться величиной когезии в соответствии с химическим составом каждого участка этой фазы. Для сопоставления величины работы адгезии включений к шлаку и металлу $A_{ш-в}$ и $A_{м-в}$, как это было необходимо по неравенству (1), следует учитывать минимальное значение $A_{ш-в}$. Например, если с фтористым шлаком соприкасаются включения кремнезема, поверхностное натяжение которых, по данным работы [6], составляет 300 эрг/см², минимальная когезия может быть именно на включении.

Так как работа адгезии стали X16H15M3B к кварцу составляет 1200 эрг/см², то удаление силикатных частиц не должно происходить. Поверхностное натяжение корунда около 900 эрг/см², тогда минимальная когезия, которую следует учитывать для соответствующих расчетов, будет у исследованных шлаков (500—640 эрг/см²). Так как работа адгезии нержавеющей стали к корунду составляет 606 эрг/см², то можно считать, что неравенство (1) при обработке нержавеющей стали такими шлаками не соблюдается и в случае удаления алюминатных включений. Это дает основание допустить, что поверхностные свойства на границах раздела в упомянутой системе не влияют на рафинирование от оксидных неметаллических включений.

Иная картина должна быть при обработке металла шлаками с более высоким поверхностным натяжением, например известково-глиноземистыми типа АН-29. Учитывая, что поверхностное натяжение такого шлака около 600 эрг/см², работа адгезии его к включениям корунда составляет 1200 эрг/см², т. е. значительно выше $A_{м-в}$, неравенство (1) соблюдается и включения на основе Al_2O_3 могут извлекаться шлаком с последующей их ассимиляцией.

Следует отметить, что шлаковой фазой может быть также футеровка агрегата, в котором находится расплав. Эта футеровка является в ряде случаев адсорбентом, удерживающим неметаллические включения. Тогда будут справедливы высказанные выше рассуждения о преимущественном удалении тугоплавких шлаковых частиц.

При определении влияния поверхностных свойств на удаление включений следует однозначно установить, что речь идет о частицах, взвешенных в жидком металле. Содержание включений, которые выделяются из расплава при кристаллизации слитка, может зависеть от других параметров и не коррелировать с поверхностными явлениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ключев М. М., Каблукровский А. Ф. Металлургия электрошлакового переплава. М.: Metallurgy, 1969, с. 83—86.
2. Пупынина С. М., Волков С. Е. Изучение влияния некоторых факторов на удаление неметаллических включений при электрошлаковом переплаве.— В кн.: Теория металлургических процессов. М.: Metallurgy, 1971, вып. 74, с. 156—161.
3. Колпаков Л. И., Бобкова О. С., Рутес В. С. Поверхностные свойства стали X23H18.— Сталеплавильное производство, 1967, сер. 6, информ. 6, с. 3—4.
4. Пупынина С. М., Волков С. Е., Бобкова О. С., Петухов В. С. Исследование поверхностных явлений на границе жидкое железо—фтористые шлаки.— В кн.: Теория металлургических процессов. М.: Metallurgy, 1969, вып. 70, с. 47—52.
5. Царевский Б. Е., Поппель С. И. Адгезия сталей к различным огнеупорным материалам.— Изв. вузов. Чер. мет., 1963, № 12, с. 9—14.
6. Kingery W. D. Surface tension of some liquid oxides and their temperature coefficients.— J. Amer. Ceram. Soc., 1959, 42, N 1, p. 6—10.
7. Kingery W. D. Role of surface energies and melting in metal—ceramic sealing.— Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, 35, N 3, p. 108—112.
8. Сперанский Б. С., Шульте Ю. А., Гаревский И. А. Температурный режим электрошлакового процесса.— Автоматическая сварка, 1963, № 1, с. 9—14.
9. Волков С. Е., Пупынина С. М., Шалимов А. Г. О влиянии поверхностного натяжения на удаление неметаллических включений при обработке металла шлаком.— Изв. вузов. Чер. мет., 1971, № 9, с. 50—54.

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НЕПРЕРЫВНООТЛИВАЕМОГО СЛИТКА И ПУТИ ДАЛЬНЕЙШЕГО РАЗВИТИЯ НЕПРЕРЫВНОЙ РАЗЛИВКИ СТАЛИ

И. П. Дубовенко, Д. А. Дюдкин, А. Н. Семенов,
Ю. П. Дубовенко, О. В. Мартынов

В данной работе сделана попытка совместного решения уравнений теплопроводности и диффузии. Были получены уравнения, описывающие температурное

$$c_R \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div} (\lambda \text{ grad } T + D_{c_k} \text{ grad } c_k) + \sum_k \rho_k [\vec{v}_k - (\vec{v} - \vec{v}_0)] \vec{f} - P : \text{grad} (\vec{v} - \vec{v}_0) + q_n \quad (1)$$

и концентрационное

$$\rho \frac{\partial c_k}{\partial t} = \operatorname{div} (D_{a_k} \operatorname{grad} T + D_{c_k} \operatorname{grad} c_k) + m_k \quad (2)$$

поля слитка. Из уравнения (1) видно, что изменение температуры обусловлено теплопроводностью, переносом тепла, диффузией и конвекцией, действием внешних и внутренних сил, а также теплотой фазового превращения. Изменение концентрации (2) какого-либо компонента обусловлено диффузией, термодиффузией и перераспределением компонентов при фазовом превращении.

При переходе к одномерному случаю, а также после ряда преобразований уравнения (1) и (2) приводятся к виду, удобному для решения:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + b \frac{\partial T}{\partial x} + F, \quad (3)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = d \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + g \frac{\partial c}{\partial x} + G \quad (4)$$

с граничными и начальными условиями

$$\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = \alpha (T_{\text{пов}} - T_{\text{среды}}),$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0 \text{ — в плоскости симметрии,} \quad (5)$$

$$T(x, 0) = T_0,$$

$$c = (0, t) = c_0,$$

$$\frac{dc}{dx} = 0 \text{ — в плоскости симметрии,} \quad (6)$$

$$c(x, 0) = c_0,$$

где $a = a(T, c)$, $b = b(T, c)$, $d = d(T, c)$, $g = g(T, c)$ — переменные коэффициенты, выраженные через теплофизические и диффузионные параметры; $F = F(T_t, T, c)$, $G = G(T_t, T, c)$ — плотности источников тепла и примесей. Записанная система квазилинейная, параболического типа. При решении системы значения теплофизических и диффузионных коэффициентов брали из литературных источников. Функции источников и долю твердой фазы определяли из диаграммы состояния сплава, полученной экспериментальным путем с учетом темпа охлаждения. Это оправдано доминирующей ролью процессов тепловыделения при кристаллизации.

На УНРС кристаллизация слитка идет со скоростью, приводящей к смещению линий солидуса и ликвидуса равновесной диаграммы состояния. Для учета этого смещения были проделаны следующие эксперименты. Образец помещали в нейтральную среду, нагревали его во взвешенном состоянии до плавления. Чтобы сохранить первичную структуру, температуру расплава ограни-

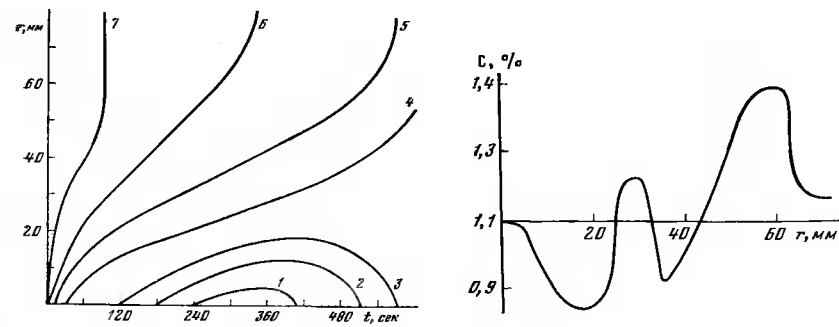


Рис. 1. Распределение температуры по сечению слитка

$T, ^\circ\text{C}$: 1 — 1000; 2 — 1200; 3 — 1300; 4 — 1400; 5 — 1450; 6 — 1500; 7 — 1550

Рис. 2. Распределение углерода по сечению слитка

чивали 1550°C . Подбирая темп изменения мощности, подводимой к индуктору, и скорость подачи охлаждающего нейтрального газа, получили несколько температурных режимов кристаллизации образца. Температуру образца измеряли вольфрам-рениевой термопарой ВР-5/20. Фиксацию начала и окончания кристаллизации вели с помощью микроскопа и термометрическим методом (расхождение измерений составило около 10°). Образцы изготовляли из чистого железа (99,99% Fe) и графита марки МГОС4. Содержание углерода изменялось от 0,4 до 1,7%. Экспериментальные данные были обработаны на ЭВМ «Мир-2» с помощью метода наименьших квадратов. В результате были получены зависимости вида

$$T = \beta + [\gamma + \delta \exp(-T_t)]c, \quad (7)$$

где T_t — скорость изменения температуры; β , γ , δ — эмпирические коэффициенты. Расчет распределения концентрации ввиду существенного различия коэффициентов диффузии осуществляется в каждой фазе отдельно. Эффективное значение концентрации в двухфазной зоне определяется равенством

$$c = c^{\text{ж}} (1 - \kappa) + c^{\text{т}} \kappa. \quad (8)$$

Максимальному значению локальной концентрации слитка (в междендритной области) отвечает значение, близкое к $c^{\text{ж}}$, а минимальное (в центре дендритов) — $c^{\text{т}}$.

Решение уравнений (3) и (4) осуществляли методом конечных разностей по схеме Кранка — Никольсона, используя неявную прогонку. Алгоритм решения реализован на языке «Фортран IV» для ЭВМ ЕС-1022. Контрольные варианты рассчитывали, используя режим охлаждения, отвечающий рассмотренным установкам непрерывной разливки стали. Описывая процесс кристаллизации бинарного сплава железо — углерод (содержание углерода 1,1%,

что соответствует стали ШХ6). Выбор указанного содержания углерода связан с наиболее остро стоящей проблемой освоения непрерывной отливки сталей типа ШХ. Результаты расчета для слитка слябового профиля представлены на рис. 1 и 2. Полученные данные качественно и количественно согласуются с экспериментами.

Это позволило по-новому подойти к вопросу о перспективах развития процесса непрерывной разливки стали. Как видно из результатов исследований, при разливке в слитки толщиной >30 мм необходимо обеспечить эффективное предварительное уменьшение кинетической энергии расплава и теплоты перегрева, а также обеспечить постоянный отвод теплоты кристаллизации во всем объеме. Наиболее целесообразно это осуществлять последовательной обработкой и подготовкой расплава. Такой подход дает возможность создать качественно новые условия формирования непрерывнолитых слитков толщиной >30 мм при скорости разлива, в 1,5—2 раза превышающей ныне достигнутую, с обеспечением бездефектной центральной зоны для любого сортамента углеродистых и легированных сталей.

**ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА СВОЙСТВА СТАЛИ
В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

В. С. Дуб, Н. А. Хлямков, А. С. Лобода, О. Б. Боровский

Снижение содержания серы, фосфора, меди, мышьяка и других примесей в выплавляемом металле позволяет получить сталь с высокими технологическими и эксплуатационными свойствами. Повышение свойств стали, возможно, связано не только с уменьшением содержания примесей, а и с изменениями процесса кристаллизации и структуры расплава.

В данной работе изучено совместное влияние серы, фосфора, меди, мышьяка на свойства хромоникельмолибденовой стали, применяемой в энергомашиностроении. Исследования проводили на установке, предназначенной для изучения физических свойств металлов и сплавов с помощью проникающих излучений [1]. Для повышения точности определения температуры и плотности металла установку модернизировали. Применили теплоизоляционную алундовую крышку с отверстием для ввода термопары и специальный узел охлаждения подставки тигля. Это обеспечило вертикальное перемещение фронта твердой фазы от дна тигля перпендикулярно направлению проходящих рентгеновских лучей. Для уменьшения влияния защитного чехла термопары на фронт кристаллизации, снижения инерционности системы и повышения точности при измерении температуры применили тарированные термопары ВР5/ВР20 диаметром 0,5 мм со специальным огнеупорным покрытием толщиной 0,15 мм.

Таблица 1
Изменение содержания примесей в хромоникельмолибденовой стали, %

Уровень концентрации примесей	S	P	Cu	As	Уровень концентрации примесей	S	P	Cu	As
Верхний	0,030	0,025	0,30	0,041	Нижний	0,006	0,003	0,02	0,001
Средний	0,018	0,014	0,17	0,006	Интервал варьирования	0,012	0,011	0,15	0,005

Таблица 2
Влияние примесей на параметры кристаллизации

Уровень концентрации примесей				Параметры кристаллизации					
S	P	Cu	As	$\Delta\rho$, кг/м ³	τ , мин	ΔT , °C	T_S , °C	T_L , °C	$\Delta\rho'$, кг/м ³ ·град
+	+	+	+	335,6	16,0	90	1400	1490	3,73
+	+	—	—	310	15,1	90	1400	1490	3,44
+	—	+	—	305,4	14,0	85	1410	1495	3,60
+	—	—	+	317	13,6	80	1420	1500	3,96
—	+	+	—	312,4	13,9	83	1417	1500	3,76
—	+	—	+	300,7	13,0	76	1424	1500	4,04
—	—	+	+	310,4	12,3	66	1434	1500	4,70
—	—	—	—	284,5	10,0	50	1450	1500	5,69

Горячий спай такой термопары погружали в расплав на глубину, соответствующую уровню прохождения рентгеновских лучей. ЭДС термопар фиксировали потенциометром ПП-63. Характер изменения потока проникающего излучения записывали на двухкоординатном потенциометре ПДП4-002. Эксперименты выполняли в атмосфере аргона особой чистоты. После расплавления и перегрева примерно на 150° в металл вводили термопару. При этой температуре систему выдерживали не менее 30 мин. Снижение температуры в рабочем пространстве печи проводили автоматически со скоростью приблизительно 8 град/мин, что соответствовало, как показали дальнейшие исследования, скорости перемещения твердой фазы 2—3 мм/мин.

Содержание примесей в стали изменяли в пределах, указанных в табл. 1. Нижний уровень концентраций примесей соответствовал минимально получаемому содержанию примесей в выплавляемом металле, а верхний — пределу, допускаемому в стали техническими условиями. Результаты экспериментов приведены в табл. 2, где $\Delta\rho$ — абсолютное изменение плотности стали в процессе кристаллизации, кг/м³; τ — длительность пребывания металла в двухфазной области, мин; ΔT — разность между температурами ликвидуса и солидуса, °C; T_S — температура солидуса, °C;

T_L — температура ликвидуса, °C; $\Delta\rho'$ — изменение плотности стали при уменьшении температуры металла на 1° (в интервале ликвидус — солидус), кг/м³·град.

Во всех исследуемых случаях такие параметры кристаллизации, как длительность пребывания металла в двухфазной области, разность между температурами ликвидуса и солидуса и изменение плотности металла, были минимальными при содержании примесей в стали на нижнем уровне (табл. 1). Максимальное по абсолютной величине изменение плотности металла в процессе кристаллизации стали получали при содержании примесей на верхнем уровне. В этом случае образование твердой фазы протекало в более широком температурном и временном интервале, в котором, вероятно, увеличение плотности металла происходило как за счет образования твердой фазы, так и за счет ее уплотнения при охлаждении.

Отмеченная корреляция между увеличением разности плотности металла в жидком и твердом состояниях и расширением температурного и временного интервалов кристаллизации подтвердилась не во всех случаях. Так, при затвердевании стали с максимальным содержанием серы и фосфора получили наибольшие длительность пребывания металла в двухфазной области и разность между температурами ликвидуса и солидуса, но в то же время изменение плотности было меньше, чем при кристаллизации стали с добавками фосфора и меди, проходившей в более узком температурном интервале. Для более наглядной оценки степени влияния каждого элемента на изучаемые свойства вывели уравнения регрессии при уровне значимости коэффициентов 0,05:

$$\Delta T = 46 + 1060 [S] + 1136 [P] + 23 [Cu] - 26515 [S] [P], \quad (1)$$

$$T_S = 1562 - 1220 [S] - 1013 [P] - 70 [Cu], \quad (2)$$

$$\tau = 9,98 + 85 [S] + 104,5 [P] + 3,5 [Cu], \quad (3)$$

$$\Delta\rho = 266 + 1090 [S] + 885 [P] + 74 [Cu] + 970 [As] - 2900 [P] [S] - 1870 [Cu] [S], \quad (4)$$

$$\Delta\rho' = 6,46 - 79 [S] - 89 [P] - 3 [Cu] + 2083 [S] [P] + 83 [S] [Cu] + 102 [P] [Cu]. \quad (5)$$

Из анализа полученных коэффициентов в уравнениях регрессии следует, что при исследуемых концентрациях элементов в наибольшей степени на рассматриваемые параметры процесса кристаллизации влияли сера и фосфор и в значительно меньшей степени — медь. Изученные параметры (табл. 2) не отражали кинетику процесса затвердевания. С целью изучения кинетики процесса рассчитали изменение по времени количества твердой фазы, образующейся при кристаллизации металла:

$$\bar{x} = \frac{1 - I_n/I_L}{1 - I_S/I_L} \cdot 100, \quad (6)$$

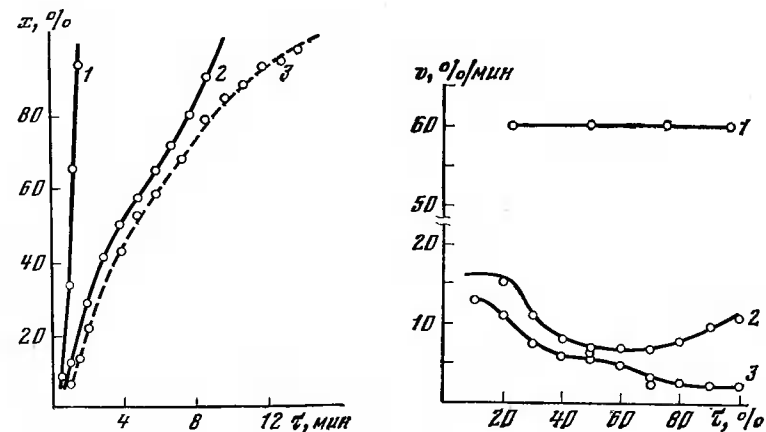


Рис. 1. Изменение количества твердой фазы при кристаллизации железа (1) и хромоникельмолибденовой стали с минимальным (2) и максимальным (3) содержанием примесей

Рис. 2. Изменение скорости образования твердой фазы при кристаллизации железа (1) и хромоникельмолибденовой стали с минимальным (2) и максимальным (3) содержанием примесей

где x — доля твердой фазы, %; I_S , I_L , I_n — интенсивность импульсов рентгеновских лучей, прошедших через объем исследуемого металла при температурах солидуса, ликвидуса и в данный момент процесса кристаллизации, имп/с.

На рис. 1 приведены вычисленные по формуле (6) обобщенные результаты по изменению количества твердой фазы при кристаллизации железа и хромоникельмолибденовой стали с различным содержанием примесей. При постоянных условиях отвода тепла от исследуемого образца металла длительность пребывания чистого железа в двухфазной области была менее 2 мин, стали с минимальным содержанием примесей — 10 мин, а стали с максимальным содержанием примесей — 16 мин. Для сопоставления результатов построили графики изменения скорости образования твердой фазы (рис. 2). На кривых скорости образования твердой фазы при затвердевании хромоникельмолибденовой стали отчетливо выражены три участка.

На первом этапе скорость образования твердой фазы постоянна и, вероятно, определяется скоростью роста осей дендритов первого порядка. При одинаковых условиях отвода тепла легирующие и примеси понизили скорость роста осей дендритов первого порядка с 60%/мин для чистого железа до 15%/мин для хромоникельмолибденовой стали. В этот период количество твердой фазы, заполненной осями дендритов первого порядка, составляло 100% при кристаллизации железа и 40% — при кристаллизации хромоникельмолибденовой стали.

Второй этап процесса затвердевания хромоникельмолибденовой стали, вероятно, связан с ростом осей дендритов второго и более высоких порядков. По мере обогащения межосного пространства ликвирующими элементами скорость роста осей дендритов уменьшалась. Количество образовавшейся твердой фазы составило приблизительно 90% при кристаллизации стали с минимальным содержанием примесей и 80% — при кристаллизации стали с максимальным содержанием примесей.

На третьем этапе, вероятно, происходило затвердевание межосных объемов, обогащенных примесями. Скорость затвердевания этих объемов возрастала в чистой стали и продолжала понижаться в стали, загрязненной примесями. По-видимому, это связано с химическим составом металла в междендритных объемах, который значительно отличался в сталях с минимальным и максимальным содержанием примесей.

Выявленное изменение кинетики кристаллизации стали в зависимости от содержания примесей должно оказать существенное влияние на формирование структуры и распределение элементов в слитках.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кармалин Ю. Н., Стасюк Г. Ф., Гладков М. И. и др. Определение плотности железа при использовании проникающего излучения. — Завод. лаб., 1973, 39, № 5, с. 553—554.
2. Чалмерс Б. Теория затвердевания. М.: Металлургия, 1968, 288 с.

ВЛИЯНИЕ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ЛИТОЙ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

В. Ф. Чистяков, С. М. Полонская, В. П. Пискова, В. В. Аверин

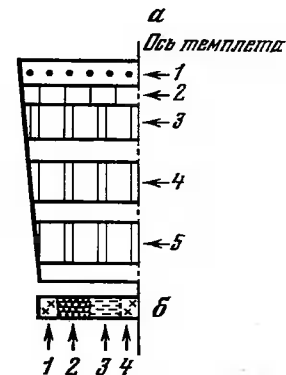
Разливка стали под экзотермическими плакообразующими брикетами внедрена при сифонной отливке слитков весом 4,2; 5,0; 6,5 т [1]. В работе изложены результаты дополнительного микролегирования двух типов сталей, имеющих следующий состав, %: сталь 1—0,20 С; 0,50 Мн; 0,24 Si; 0,016 S; 0,013 P; 0,18 Cr; 0,15 Ni; 0,15 Cu; 0,010—0,20 Al; 0,007—0,010 N; сталь 2—0,12 С; 0,80 Мн; 0,30 Si; 0,014 S; 0,010 P; 0,11 Cr; 0,65 Ni; 0,11 Cu; 0,060 Al; 0,007 N.

Сталь 1 выплавляли в электропечи емкостью 100 т, раскисляли алюминием (1 кг/т), а опытный слиток дополнительно микролегировали из брикета ферроцерием (0,3 кг/т). Сталь 2 выплавляли в мартеновской печи емкостью 150 т, раскисляли в ковше алюминием (1,5 кг/т), а в опытный слиток дополнительно вводили лигатуру из брикета (0,6 кг/т) следующего состава, %: 20 Се; 10 Са;

Рис. 1. Схема отбора проб от темплета (а) и расположения зон в слитке (б)

а: 1 — пробы на химанализ; 2 — образцы для шлифов; 3 — образцы на растворение; 4 — образцы для испытания на разрыв; 5 — образцы на ударную вязкость

б: 1 — корковая зона; 2 — зона столбчатых кристаллов; 3 — зона внецентренной ликвации; 4 — зона равноосных кристаллов



56 Si; 4 Mg; 15 Al (лигатура изготовлена в Институте проблем литья АН УССР). Исследованы темплеты и образцы (рис. 1) от слитков весом 6,5 т и сопоставлены с металлом, прошедшим разливку под брикетами без дополнительного микролегирования (сравнительный металл).

Макроструктура. В опытных слитках обоих составов фиксируется меньшая протяженность зоны осевой пористости. Так, в опытном слитке стали 1 эта зона простирается на 250 мм и имеет размеры пор до 0,5 мм, а в сравнительном — 500 мм с размерами пор до 10 мм. В опытном слитке стали 2 осевая пористость отсутствует, тогда как в сравнительном она достигает 500 мм с размерами пор до 1 мм. Структура слитков состоит из следующих зон: корковой, столбчатых кристаллов, внецентренной ликвации и равноосных кристаллов. Отмечено, что у стали 1 толщина столбчатой зоны существенно больше, чем у стали 2. Изменение толщины (мм) зон опытного (числитель) и сравнительного (знаменатель) слитков приведено ниже:

Сталь	1	2
Зона		
корковая	5—7/2—4	3—40/2—20
столбчатая	140—200/200—250	50—80/70—100

Микролегирование приводит к ослаблению зональной ликвации, что особенно проявляется на стали 2, где устраняется V-образная ликвация. Степень ликвации серы, определяемая как отношение разности между максимальной и минимальной концентрациями серы к максимальной, составила в опытных слитках сталей 1 и 2 соответственно 0,25 и 0,15 против 0,50 и 0,25 в сравнительных слитках.

Неметаллические включения. При 0,01—0,023% РЗМ в металле сульфиды, оксиды и оксисульфиды р. з. м. составляют около 50% от общего числа включений. Наряду с этими включениями присутствуют алюмосиликаты (сталь 1), корунд и железо-

марганцевые сульфиды (стали 1 и 2). Более высокое содержание марганца в стали 2 приводит к снижению содержания железа в сульфидах с 30—50 до 5%. В сульфидной фазе фиксируется также р. з. м. и кальций, обнаружена обратная зависимость между содержаниями марганца и высокорекреационных элементов. Поскольку приведенные выше концентрации серы и р. з. м. обеспечивают образование части сульфидов и окисульфидов р. з. м. в области высоких температур, то это приводит к появлению дополнительных центров кристаллизации при охлаждении стали, к уменьшению протяженности зоны столбчатых кристаллов и к ослаблению ликвации серы. Наличие р. з. м. и кальция в сульфидных включениях уменьшает также их деформируемость при горячей деформации стали, что определяет снижение анизотропии свойств проката.

Механические свойства. Микролегирование не повлияло существенно на предел прочности обеих сталей. Однако при переходе от краевой зоны к зоне столбчатых кристаллов отмечается уменьшение этой характеристики на 10—30%. Пластические свойства (δ и ψ) понижаются при переходе от края к центру слитка. Максимальное уменьшение ψ по сечению в сравнении с этой характеристикой образцов из корковой зоны составляет для стали 1 около 35% и приходится на зону внецентренной ликвации. В сравнительном металле падение ψ наблюдается при переходе от краевой к столбчатой зоне (до 47% отн.) и при переходе от столбчатой зоны к зоне внецентренной ликвации (до 50% отн.). Ударная вязкость образцов из опытных слитков несколько выше, чем сравнительных.

Характер разрушения. Электронно-фрактографическое исследование реплик от изломов разрывных образцов выявило различный характер разрушения в зависимости от зон слитков. В корковой зоне разрушение имеет вязкий чашечный характер. Излом проходит по ферриту и глобулярным включениям сульфидов р. з. м. Характер разрушения не изменяется и в столбчатой зоне стали 1, но при этом в сравнительном слитке увеличивается доля разрушения по окисным включениям пластинчатой формы (рис. 2, а). В образцах стали 2 (в столбчатой зоне и зоне внецентренной ликвации) наблюдается разрушение по участкам ячеистой структуры (рис. 2, б), причем в сравнительном металле эти участки занимают большие площади. Имеется также разрушение типа вязкого скола с большим количеством частиц нитрида алюминия, пленочных окисных включений, кремнезема, характерных для ферритно-перлитных сталей. В сравнительных образцах много сульфидов эвтектического типа, часто сопровождаемых пленочными окисными включениями (рис. 3). Таким образом, характер разрушения в столбчатой зоне и в зоне внецентренной ликвации у исследуемых сталей различается. В осевых зонах большая часть излома проходит по эвтектическим сульфидам, а в стали 2 имеются участки разрушения по ячеистой структуре.

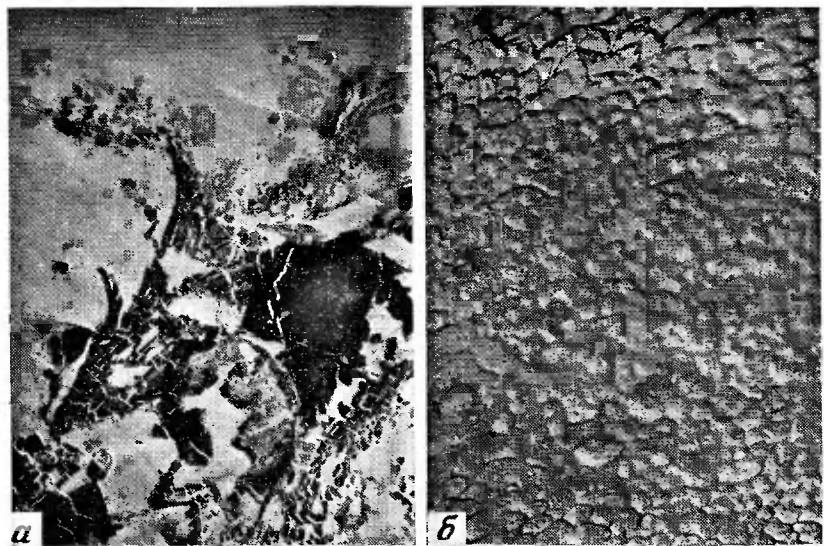


Рис. 2. Изломы образцов опытного металла из столбчатой зоны
а — включения пластинчатой формы, $\times 6000$; б — ячеистая структура в стали 2, $\times 5000$

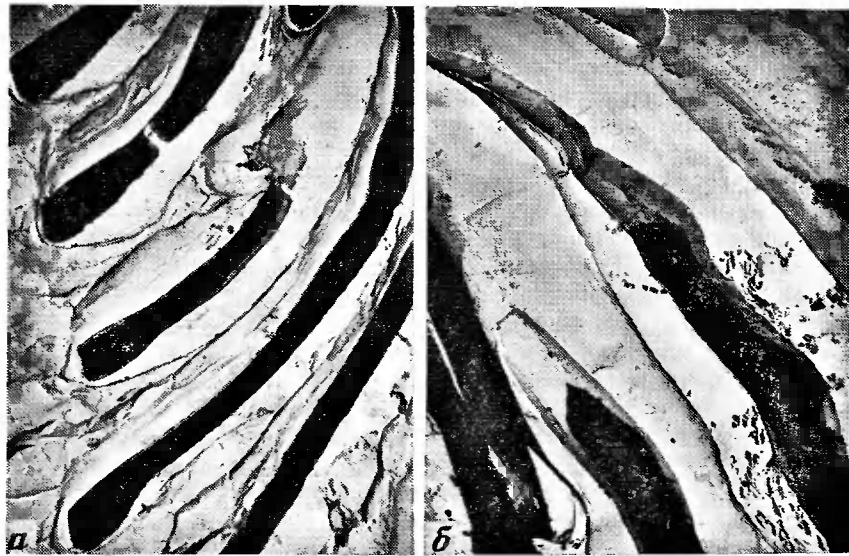


Рис. 3. Сульфиды эвтектического расположения в сравнительном металле из зоны внецентренной ликвации, $\times 2000$
а — сталь 1; б — сталь 2

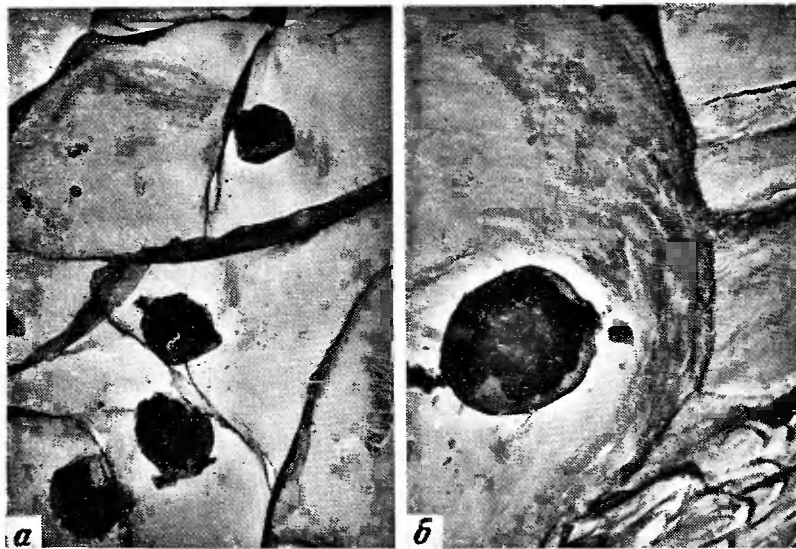


Рис. 4. Сульфиды в углах слитков после микролегирования силикоманганом (а) и силикоманганом и ферроцерием (б)

Увеличение: а — 4000; б — 8000

В стали 1 без дополнительного микролегирования выявляется водородная хрупкость, которая фиксируется в изломах в виде светлых пятен диаметром около 1 мм. При этом наблюдается также разрушение типа сглаженного «речного узора». В опытном металле эти участки встречаются редко и только в центральных образцах верхнего горизонта, что связано, по-видимому, с понижением диффузионной подвижности водорода в присутствии р. з. м. Уровень механических свойств стали 1 в основном определяется неметаллическими включениями. Самая низкая пластичность отмечена в зонах, где сульфиды имеют эвтектический характер. Изменение вида сульфидной фазы повышает пластичность металла. В стали 2 механические свойства определяются в основном степенью развития ячеистой структуры. Микролегирование несколько сглаживает ячеистый рельеф, но мало влияет на его протяженность, в связи с чем влияние его на механические свойства стали 2 менее эффективно.

Угловые трещины. Сталь 2 имеет пониженную трещиностойчивость, особенно в углах слитков. В результате исследования шлифов, отобранных с мест, пораженных этим дефектом, установлено, что сульфидные включения вблизи трещин имеют эвтектическое строение и располагаются в местах стыков дендритов. В бездефектных слитках сульфиды распределены равномерно. Электронно-микроскопическим исследованием установлено, что

на границах первичных кристаллитов в дефектном металле располагаются дендритные и пластинчатые включения железомарганцевых сульфидов и участки оксисульфидной эвтектики, в состав которой входят окислы и сульфиды железа и марганца. Микролегирование стали редкоземельными и щелочноземельными элементами приводит к существенной глобуляризации сульфидной и оксисульфидной фаз (рис. 4). На слитках опытных вариантов разливки горячие трещины отсутствовали. Более эффективное воздействие на сульфидную фазу оказало совместное введение в металл ферроцерия и силикокальция [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Чистяков В. Ф., Лисов И. В., Губин А. В. и др. Применение экзотермических брикетов при разливке стали.— *Металлург*, 1974, № 3, с. 17—20.
2. Аверин В. В., Полонская С. М., Чистяков В. Ф. Изменение сульфидных включений при микролегировании стали р.з.м. и ш.з.м.— В кн.: Процессы образования и удаления неметаллических включений. М.: Наука, 1976, с. 127—136.

ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРА ВЫНУЖДЕННОГО ДВИЖЕНИЯ РАСПЛАВА В ЖИДКОЙ ВАННЕ ПРИ ВАКУУМНОМ ДУГОВОМ ПЕРЕПЛАВЕ НА СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СЛИТКА

Ю. В. Чернов, В. Н. Мошняга, А. И. Щербаков,
В. И. Шарамкин, А. Э. Микельсон

В настоящее время в вакуумных дуговых печах преимущественно выплавляют слитки круглого сечения. В процессе переплава на жидкий металл действуют электромагнитные силы, возникающие в результате взаимодействия электрического тока, протекающего в ванне, с собственным магнитным полем этого тока. Однако, при работе вакуумных дуговых печей в ряде случаев имеет место искажение собственного магнитного поля за счет несимметричного токоподвода к кристаллизатору, недостаточно точной центровки электрода из-за находящихся вблизи зоны плавления ферромагнитных масс и т. п. Искажение магнитного поля приводит к изменению картины движения металла в ванне при вакуумном дуговом переплаве (ВДП).

С целью выяснения особенностей движения металла в жидкой ванне применительно к ВДП в кристаллизаторах различных конфигураций был проведен ряд модельных экспериментов. Принципиальная схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Модели представляли собой отливки из нержавеющей стали круглой (диаметр 130 мм), квадратной (110 × 110 мм) и прямоугольной (160 × 90 мм) форм, внутри которых было сделано уг-

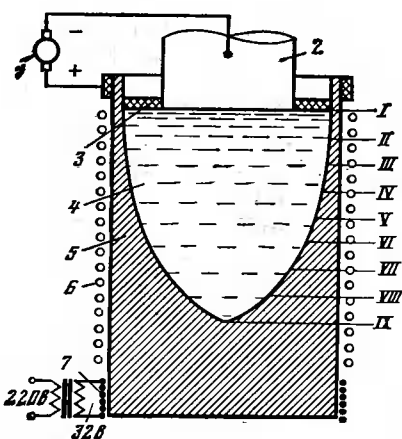


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки

- 1 — источник питания;
- 2 — электрод;
- 3 — электроизоляционная шайба;
- 4 — ванна жидкого металла;
- 5 — слиток;
- 6 — соленоид;
- 7 — нагреватель и трансформатор;
- I — IX — места замера давления

лубление, повторяющее реальные формы ванн, соответствующие круглому (диаметр 110 мм), квадратному (90 × 90 мм) и прямоугольному (70 × 140 мм) слиткам стали, выплавляемым при токе 2 кА. Высота модели составляла 300 мм. Таким образом, верхняя часть модели имитировала ванну, а нижняя часть — закристаллизовавшийся слиток. По высоте ванны были выполнены отверстия для замера давлений. Ванну заполняли жидким галлием.

Для имитации анодного пятна дуги сверху по центру вводили медные электроды соответственно круглого (диаметр 70 мм), квадратного (60 × 60 мм) и прямоугольного (36 × 100 мм) сечений. Длина используемых электродов составляла 300 мм. С целью приближения модели к реальным условиям внутреннюю поверхность ванны и торцовую поверхность электродов амальгировали. Боковую поверхность электродов покрывали лаком, с тем чтобы ток имел возможность растекаться только с его торцевой поверхности. В нижней части на электроде жестко закрепляли шайбу из электроизоляционного материала с целью максимального приближения картины растекания тока к реальной и предотвращения прогиба поверхности модельной жидкости при ее вращении. Заглубление электродов в модельный расплав составляло 15 мм.

Постоянный ток (положительный полюс) подводили к модели по медной кольцевой шине, плотно охватывающей верхнюю часть модели слитка. Это имитировало токоподвод к кристаллизатору. Отрицательный полюс подводили к электроду, причем токоподводящие шины располагали таким образом, чтобы их магнитное поле не оказывало влияния на электрическое поле в ванне жидкого металла. Источником питания служил кремниевый гальванический выпрямительный агрегат ВАХГ-12/6-3200. Максимально возможная сила тока в опытах составляла 2500 А.

Давление на фронт кристаллизации замеряли с помощью двухжидкостного наклонного манометра. Внешнее вертикальное магнитное поле создавали с помощью соленоида, ток в котором из-

меняли в пределах 1—5А, что соответствовало напряженности магнитного поля 30—160 Э.

Картину движения жидкого металла в ванне под действием собственного магнитного поля изучали на круглой модели, которая была разрезана вдоль оси. Для получения картины движения жидкого металла в ванне под действием внешнего вертикального магнитного поля использовали круглую модель, предварительно сняв с нижней части электрода шайбу. Модельной жидкостью в этом случае служила ртуть, которую перед опытами очищали от окислов слабым раствором серной кислоты, а затем на очищенную поверхность наносили тонкий слой того же раствора в смеси с графитовым порошком.

На рис. 2 приведено распределение давления на фронт кристаллизации по высоте ванны для слитка круглого, квадратного и прямоугольного сечений, имеющего место при токе 2 кА, а на рис. 3 показана картина движения металла в ванне от собственного магнитного поля. Как следует из рис. 3, движение имеет турбулизированный характер и представляет собой тороидальный вихрь, вызывающий возникновение осевой струи металла, которая направлена в сторону уменьшения плотности тока. Под торцом электрода движение металла направлено вниз вдоль оси ванны. По мере удаления от электрода скорость потока снижается вследствие резкого уменьшения величины электромагнитных сил. Дальнейшее движение потока направлено вдоль фронта кристаллизации к поверхности ванны и дальше от стенки кристаллизатора к центру в подэлектродную область.

Следует отметить, что в ванне круглого сечения (рис. 2) центральная струя имеет остронаправленный характер. Это подтверждается тем, что по мере удаления от центра ванны давление резко уменьшается. В нижних горизонтах ванны квадратного и прямоугольного сечений центральная струя значительно шире, чем в ванне круглого сечения, о чем свидетельствует постоянство давления у фронта кристаллизации на высоте до 30 мм от центра ванны. Это, по-видимому, связано с различным характером растекания тока в ванне круглого, квадратного и прямоугольного сечений. В случае наложения на зону плавления внешнего вертикального магнитного поля происходит взаимодействие тока с продольной составляющей магнитного поля, в результате чего жидкий металл в ванне приходит в круговое движение.

Таким образом, общая картина движения металла в случае наложения на зону плавления внешнего вертикального магнитного поля будет, вероятно, представлять собой суперпозицию движений: тороидальное вращение в вертикальной плоскости с центром тора, лежащим на оси, и вращения металла в горизонтальной плоскости вокруг оси.

На рис. 4 приведено распределение азимутальной составляющей скорости движения металла в поверхностных слоях по сечению ванны круглого, квадратного и прямоугольного профилей, полу-

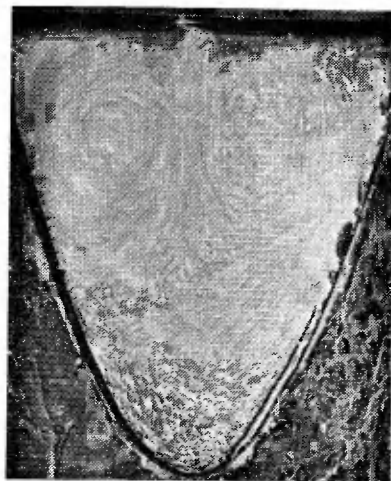
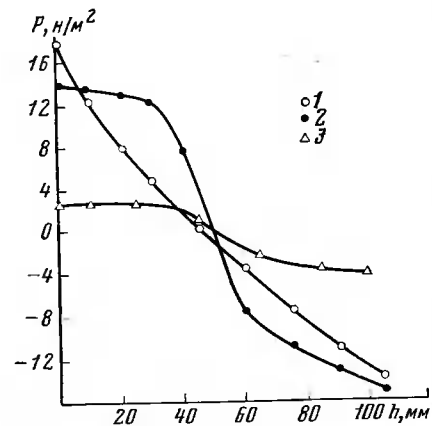
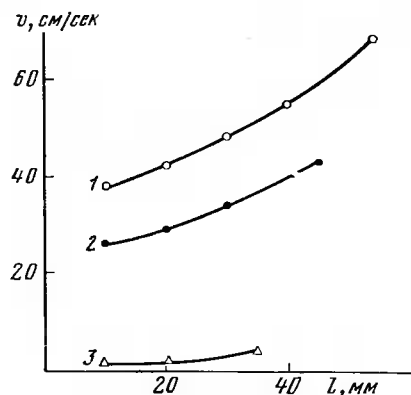


Рис. 2. Распределение давления на фронт кристаллизации по высоте ванны для слитка круглого (1), квадратного (2) и прямоугольного (3) сечений

Рис. 3. Картина движения металла в ванне от собственного магнитного поля при токе 2,0 кА

Рис. 4. Распределение азимутальной составляющей скорости движения металла на поверхности ванны для слитка круглого (1), квадратного (2) и прямоугольного (3) сечений при $I = 1,5$ кА; $H = 70$ Э (l — расстояние от центра)



ченное при токе 1500 А и напряженности 70 Э. Как следует из рис. 4, эта зависимость является нелинейной, а поэтому движение металла нельзя рассматривать как движение твердого тела. Верхние слои металла, по которым проходит большая часть тока, вращаются с большей скоростью, чем нижние слои. Чем больше напряженность внешнего магнитного поля и сила тока, протекающего по ванне, тем больше электромагнитная сила и тем выше при прочих равных условиях скорость вращения металла в горизонтальной плоскости.

При значительных величинах силы тока и напряженности вертикального магнитного поля в ванне круглого сечения преобладающим, по-видимому, является круговое движение. В ванне квадратного и прямоугольного сечений в силу неравномерности растекания тока по углам и граням движение металла в верти-

кальной плоскости является более устойчивым, а круговое движение получает по сравнению с ванной круглого сечения меньшее развитие. Кроме того, круговое движение жидкого металла в ваннах квадратного и прямоугольного сечений значительно тормозится, что связано с увеличением гидравлического сопротивления этих ванн. Так, например, относительная скорость движения металла в горизонтальной плоскости в ванне квадратного и прямоугольного сечений по сравнению с ванной круглого сечения при токе 1500 А и напряженности вертикального магнитного поля 70 Э оставляет соответственно 55 и 4%.

Таким образом, интенсивность движения металла, возникающая в результате вынужденного движения, в значительной мере зависит от формы кристаллизатора, и она тем меньше, чем больше отличается форма кристаллизатора от круглого.

В промышленных условиях в ВДП был проведен переплав стали ШХ15 в кристаллизаторы круглого (диаметр 305 мм) и квадратного (345 × 345 мм) сечений. При выплавке слитков круглого сечения наблюдалось вращение ванны жидкого металла. При выплавке слитков квадратного сечения вращения ванны во время плавки и после отключения печи замечено не было. Макроструктура слитка квадратного сечения, выплавленного на токе 6 кА, не отличается существенным образом от структуры слитка круглого сечения, выплавленного при токе 5 кА. Структура слитков обеих конфигураций состоит из трех зон: периферийная зона мелких неориентированных кристаллов, зоны столчатой и равноосной кристаллизации. В слитках круглого сечения, выплавленных при токах 7 и 9 кА, зона столчатых кристаллов полностью отсутствовала, а пятнистая ликвация получила очень сильное развитие.

ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРА ДВИЖЕНИЯ РАСПЛАВА В ЖИДКОЙ СЕРДЦЕВИНЕ СЛИТКА СТАЛИ ВО ВРЕМЯ ЕГО ЗАТВЕРДЕВАНИЯ

А. М. Скребцов, Н. П. Васильковская

В литературе распространено мнение, что в затвердевающем слитке спокойной стали вдоль фронта кристаллизации расплав опускается сверху вниз, а по центру поднимается вверх. В слитке кипящей стали выделяющиеся газовые пузырьки окиси углерода приводят к движению расплава вдоль фронта кристаллизации снизу вверх, а по центру — сверху вниз. При этом, как правило, считают, что в обоих случаях площади сечений восходящих и нисходящих потоков примерно равны. Несколько иной взгляд на схему движения металла в слитке спокойной стали высказал Г. П. Иванцов [1]. Он считает, что в жидкой сердцевине слитка

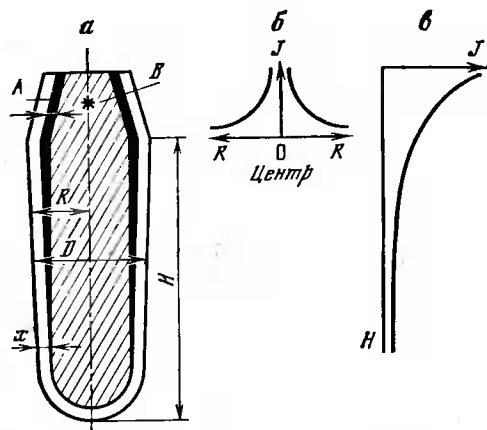


Рис. 1. Распределение концентрации радиоактивного индикатора в объеме затвердевшего слитка стали

а: А — ширина полосы повышенной радиоактивности на радиограмме, В — точка ввода изотопа, x — толщина наружной корки стали, свободной от изотопа;

б — схема изменения концентрации изотопа вдоль диаметра слитка;

в — то же, по высоте слитка

узкий поток расплава опускается сверху вниз вдоль фронта затвердевания, а центральное ядро медленно поднимается снизу вверх. Задачей настоящей работы является анализ существующих представлений и синтез схемы движения расплава в жидком ядре слитка стали. Основой синтеза являются опыты, проведенные на промышленных слитках с помощью метода радиоактивных индикаторов.

При изучении перемешивания расплава с помощью радиоактивных индикаторов спустя некоторое время после начала кристаллизации металла в изложнице препарат (^{59}Fe , ^{32}P , ^{35}S и др.) в ампуле вводят в донную или головную часть жидкой сердцевины слитка [2]. Об интенсивности перемешивания расплава судят либо по изменению с течением времени концентрации изотопа в отобранных пробах металла из головной части слитка сразу же после ввода в него изотопа, либо по распределению концентрации индикатора в затвердевшем металле.

Если в головную часть жидкой сердцевины слитка стали (спокойной [3] или кипящей [4]) ввести выбранный изотоп, то можно обнаружить на темплете металла из осевого сечения следующие особенности распределения его в объеме затвердевшего металла (рис. 1) [2]: а) при измерении счетчиками ядерного излучения обнаруживают, что концентрация индикатора уменьшается от головной к донной части слитка (рис. 1, в), а по его радиусу — от центра к периферии слитка (рис. 1, б); б) при радиографировании плиты металла на рентгеновской пленке обнаруживают центральную засвеченную радиацией зону (рис. 1, а, заштрихованная область), а на границе твердого и жидкого металла, существовавшей в момент ввода изотопа в слиток, наблюдается полоса повышенной радиоактивности шириной А (рис. 1, а).

Опытные данные показывают, что качественно картина перемещений расплава в жидкой сердцевине слитков кипящей и спокойной стали совпадает и заключается в следующем. Охлажден-

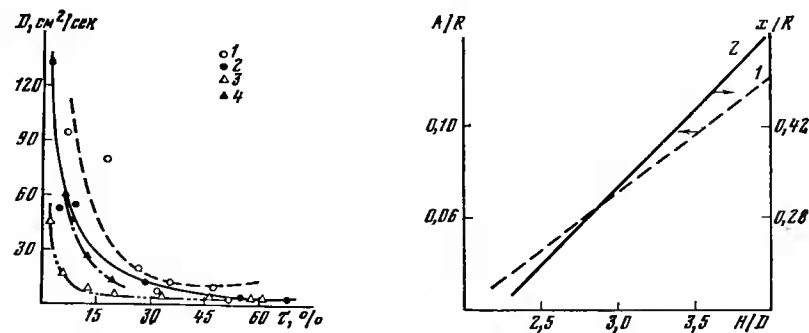


Рис. 2. Изменение эффективного коэффициента диффузии вещества по вертикальной оси жидкой сердцевины слитка

Масса слитка, т: 1 — 15—18, спокойная сталь [5]; 2 — 14, кипящая сталь [4]; 3 — 7, спокойная сталь [3]; 4 — 7, кипящая сталь [3]

Рис. 3. Зависимость предельного значения ширины полосы повышенной радиоактивности A/R (1) у наружной корки слитка ($x/R = 0$) и значения величины x/R (2), при которой ширина полосы стремится к нулю ($A/R \rightarrow 0$), от отношения высоты слитка к его диаметру

ный расплав движется узкой полосой сверху вниз вдоль фронта кристаллизации; главная причина движения заключается, вероятно, в усадке стали при переходе из твердого в жидкое состояние. Центральное ядро слитка медленно поднимается снизу вверх. Радиоиндикатор, введенный в жидкий расплав в головной части слитка, распространяется в его объем из-за конвективной диффузии в переменном поле скоростей, при этом, очевидно, скорости убывают (как и концентрации радиоиндикатора) от прибыли слитка как в направлении сверху вниз, так и в направлении, радиальном к внешней корке слитка.

Для количественного описания движения расплава в жидкой сердцевине затвердевающего слитка использовали математический аппарат конвективной диффузии. Различные способы определения эффективного коэффициента диффузии $D_{эф}$ по радиоизотопным данным изложены в работе [2]. На рис. 2 приведены кривые измерения величин $D_{эф}$ в зависимости от времени кристаллизации (в % от полного времени затвердевания) для слитков массой 7—15 т. В опыте, соответствующем кривой 1 [5], радиоиндикатор диффундировал в слитке снизу вверх; в остальных опытах радиоиндикатор диффундировал сверху вниз.

Из рис. 2 видно, что значения величин $D_{эф}$ изменяются от 50—150 до 0,3—0,5 $\text{cm}^2/\text{с}$ от начала до конца затвердевания слитка. В слитках кипящей стали коэффициенты $D_{эф}$ (кривые 2 и 4) имеют примерно тот же порядок величин, что и для слитков спокойной стали. Значения эффективных коэффициентов диффузии по направлению радиуса меньше по сравнению с направлением верти-

кальной оси слитка в 150—200 раз для слитков спокойной стали (расчет в [2] по данным [3]) и всего лишь в 25—35 раз для слитков кипящей стали (расчет в настоящей работе по данным [4]).

Возникновение полос повышенной радиоактивности на радиограммах и их ширина A (рис. 1, а) связаны с соотношением интенсивности развития двух процессов: движения расплава вдоль фронта кристаллизации и распространения вещества в центральном объеме слитка за счет конвективной диффузии. Для слитков массой 7—23 т [2] нашли, что ширина полосы в спокойном слитке изменяется в пределах 1—3%, а в кипящем — в пределах 2—5% его радиуса. Следовательно, в кипящем слитке интенсивность нисходящих потоков расплава вдоль фронта кристаллизации больше, чем в спокойном.

Математическая обработка опытных данных по ширине полосы (для всех изучавшихся слитков) дала уравнение

$$\frac{A}{R} = 0,049 \frac{H}{D} - 0,214 \frac{x}{R} - 0,075. \quad (1)$$

Из проведенного анализа уравнения (1) (рис. 3) и обычного расположения структурных зон в слитке видно, что, вероятно, полосы на радиограммах (и движение расплава вдоль фронта кристаллизации) исчезают ($A/R = 0$) примерно в момент окончания столбчатой и начала равноосной кристаллизации ($x/R = 0,14—0,56$ при $H/D = 2,15—4,00$).

Определенный интерес также представляет оценка величины скорости потока металла сверху вниз вдоль фронта кристаллизации слитка. Одни считают, что скорости имеют порядок 3—5 см/с, другие полагают, что порядок скоростей — 30—50 см/с (см., например, [2]). Для оценки скоростей потоков расплава использовали опытный факт, что изотоп в слитке распространяется сверху вниз не мгновенно, а за определенное конечное время. Это время оценили из разницы в толщинах зафиксированной корки стали методом выливания жидкой сердцевинки слитка и методом авто-радиографии темплета из слитка. При оценке использовали данные [6, 7]. Было найдено, что скорость потока расплава вдоль фронта кристаллизации слитка массой 23 т [6] составляет 3,3 см/с, а для слитка массой 1,2 т [8] — 2,2 см/с. Эти данные практически совпадают с прямыми экспериментами по определению скоростей потоков в слитке [2].

Таким образом, показано, что в затвердевающих слитках различных марок сталей (спокойные, кипящие и, вероятно, полуспокойные) схема движения расплава качественно совпадает, несколько отличаясь друг от друга количественно. Найденная схема движения расплава в жидком ядре затвердевающих слитков спокойных и кипящих марок сталей согласуется, кроме дополняющего положения о переменной интенсивности конвекции расплава в жидком ядре, со схемой перемещения расплава, предложенной для слитка спокойной стали Г. П. Иванцовым [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванцов Г. П. К вопросу о возможности «дождя» кристаллов в стальном слитке.— *Сталь*, 1952, № 10, с. 922—934.
2. Скребцов А. М. Радиоактивные изотопы в сталеплавильных процессах. М.: Металлургия, 1971. 304 с.
3. Зборовский А. А. Исследование кристаллизации спокойной и кипящей стали при помощи радиоактивных изотопов.— В кн.: Применение радиоактивных изотопов в черной металлургии. Челябинск: Южно-Урал. кн. изд-во, 1957, с. 83—94.
4. Hisashi Mori, Midori Matsuo, Yashikuni Nataka et al.— Metal movement during solidification of rimmed steel ingot.— *J. Iron and Steel Inst. Jap.*, 1964, 50, N 11, p. 1754—1756.
5. Беляев Ю. П., Скребцов А. М., Казачков Е. А. и др. Определение скорости движения металла в изложницах при затвердевании крупных листовых слитков спокойной стали с помощью радиоактивных изотопов.— В кн.: Проблемы стального слитка. М.: Металлургия, 1969, с. 39—42.
6. Беляев Ю. П., Куликов В. Ф., Скребцов А. М., Жерновский В. С. Гидродинамика жидкой стали в изложнице и ее роль в процессе кристаллизации стального слитка.— В кн.: Проблемы стального слитка. М.: Металлургия, 1969, с. 84—86.
7. Морозов А. Н., Колосов М. И., Строганов А. М. и др. Изучение скорости и последовательности кристаллизации стальных слитков при помощи радиоактивных индикаторов.— В кн.: Сталеплавильное производство. М.: Металлургиздат, 1958, с. 203—217.
8. Тагеев В. М., Дудкин В. А. Исследование процесса кристаллизации слитков и отливок с применением радиоактивных изотопов (меченых атомов).— В кн.: Труды НТО ЧМ. М.: Металлургиздат, 1955, т. V, ч. II, с. 19—36.

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ КРУПНОГО СЛИТКА

П. П. Арсентьев, С. А. Мартынов, Ю. А. Аникин, Г. М. Чурсин

В работе изучен комплекс структурно-чувствительных свойств: кинематическая вязкость, плотность, поверхностное натяжение образцов сложнолегированной стали, взятых из различных зон трех слитков: 1) слиток весом 10 т из стали марки М-75; 2) слиток весом 70 т из стали марки 34ХН1МА; 3) слиток весом 100 т из стали марки 35ХНЗМФАР. Схема отбора проб приведена на рис. 1. Измерение вязкости проводили на высокотемпературном вискозиметре методом крутильных колебаний тигля с расплавом (точность порядка 5%). В исследовании поверхностного натяжения и плотности использовали метод лежащей капли (точность порядка 1,6%). Для сравнения физических свойств стали в жидком и твердом состояниях проводили измерения твердости и ударной вязкости.

Изменение вязкости жидкого металла в процессе формирования слитка весом 10 т из углеродистой стали. Из слитка весом 10 т из рельсовой стали марки М-75 были отобраны образцы, соот-

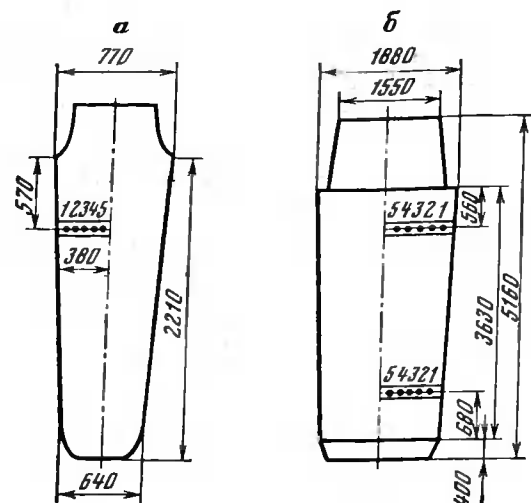
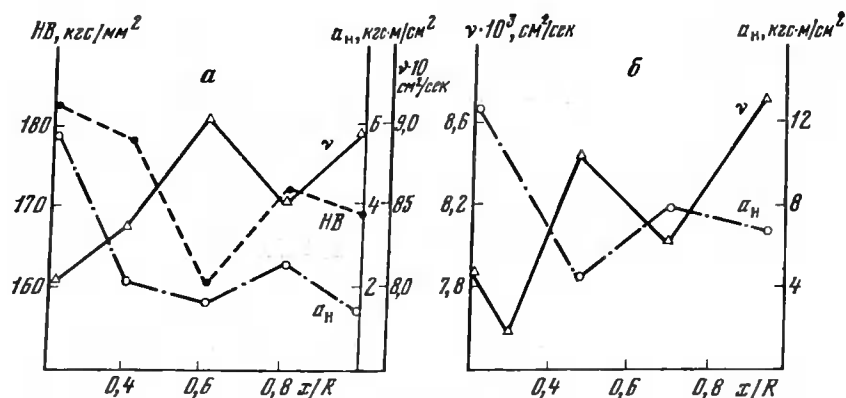


Рис. 1. Схема вырезки образцов из слитков весом 10 (а) и 70 т (б)

Рис. 2. Диаграмма свойств стали в твердом (20° С) и жидком (1600° С) состояниях по ширине слитков весом 10 (а) и 70 т (б)



ветствующие наиболее характерным зонам одного и того же горизонта. Подробный анализ распределения примесей, а также неметаллических включений и кислорода проведен в работе [1]. Следует отметить значительную химическую неоднородность слитка в первую очередь по S, P, C, а также по содержанию неметаллических включений. Характерным является то, что кинематическая вязкость жидкого металла в различных зонах кристаллизации слитка существенно различается (рис. 2). Как известно [2], растворенные в жидком железе сера и кислород обладают положительной вязкостной активностью и их присутствие приводит к повышению η расплава. Углерод и фосфор обладают положительной вязкостной активностью в жидком железе, и наличие их в расплаве повышает η последнего. Таким образом, изменение вязкости жидкого металла образцов различных кристаллических зон слитка

в первую очередь связано с неравномерным распределением S, O, C, P. При этом превалирующую роль в повышении вязкости жидкого металла в зонах внецентральной ликвации и осевой рыхлости играют S и O. Следовательно, кристаллизующийся расплав, который претерпевает изменения в химическом составе, изменяет и свои вязкостные свойства.

Следует отметить, что, как правило, образцам металла с максимальной вязкостью соответствовали и максимальные значения переохлаждения расплава (40—50°). Это дает основания считать, что металл в этих зонах долгое время находился в переохлажденном состоянии.

Изменение физических свойств жидкой стали в процессе формирования кузнечного слитка весом 70 т. Из рис. 2 видно, что значения вязкости образцов металла различных кристаллизационных зон и уровней также отличаются друг от друга. Вязкость образцов корковой зоны слитка практически не отличается от вязкости образцов ковшевой пробы металла. Химический состав этой зоны ввиду высокой скорости кристаллизации близок к среднему (ковшовому) для данной марки стали. В дальнейшем по мере охлаждения слитка формируется зона столбчатых дендритов. Процесс кристаллизации, протекающий в этой зоне со значительно меньшей скоростью, способствует, очевидно, снижению (оттеснению) в ней примесей и оксидных включений, что и отразилось на характере изменений вязкости, которая снизилась у образцов, отвечающих нижнему горизонту, и осталась без изменений у образцов верхнего горизонта. Следует отметить, что металл верхнего горизонта в большей степени обогащен ликватами по сравнению с нижним горизонтом. Как следует из рис. 2, на котором представлена зависимость вязкости при температуре 1600° С от относительного расстояния от края слитка, наблюдается максимум за зоной столбчатых кристаллов, т. е. в зоне условий, кристаллизующейся с минимальной скоростью [3]. Металл в этой зоне в сильной степени обогащен ликватами и оксидными включениями, что и нашло свое отражение в увеличении вязкости расплава.

Дополнительную информацию о свойствах жидкого металла в процессе формирования слитка можно получить, сравнивая плотность и поверхностное натяжение (рис. 3). Имеет место различие в величинах плотности и поверхностного натяжения жидкого металла как по сечению, так и по высоте слитка. Причем для обоих горизонтов наблюдаются однотипные зависимости. Характерно, что максимальным значениям поверхностного натяжения жидкого металла соответствуют минимальные значения кинематической вязкости. Наблюдается закономерное уменьшение плотности металла от края слитка к его оси, причем плотности металла нижнего горизонта несколько выше плотности металла верхнего горизонта. На изотерме поверхностного натяжения металла по сечению слитка наблюдается минимум, приходящийся на зону внецентральной ликвации. Это еще раз подтверждает, что металл в зоне

усов в значительной степени обогащен поверхностно-активными примесями.

Сравнение изменения физических свойств в твердом (литом) и жидком состояниях стали (см. рис. 2) позволяет сделать некоторые предположения о их корреляции, а именно: образцы с минимальной ударной вязкостью в твердом состоянии имеют максимум вязкости в жидком состоянии, максимальной ударной вязкостью в твердом состоянии обладают образцы из зоны столбчатых кристаллов, которым соответствует минимум вязкости в жидком состоянии.

Кинематическая вязкость роторной стали осевой зоны кузнечного слитка весом 100 т. Исследования показали, что поскольку технология производства роторов предусматривает высверловку осевой части поковки, то представляется возможным более детально изучить изменение вязкости металла осевой части слитка весом 100 т. Пробы стали марки 35ХНЗМФАР представляли собой стружку, отобранную по оси поковки ротора через 0,5 м от низа слитка до верха. Особое опасение вызывало содержание кислорода в образцах, который мог исказить истинную картину изменения вязкости. Поэтому при приготовлении образцов выбирали стружку без цветов побежалости, тщательно обезжиривали ее и прессо-

вали в цилиндры весом в 40 г. Содержание кислорода в образцах тщательно анализировали как до, так и после эксперимента. Следует отметить, что содержание кислорода в образцах в процессе опыта практически не менялось и в среднем составило 0,0003%.

Было установлено (рис. 4), что кинематическая вязкость стали осевой зоны слитка изменяется неравномерно, о чем свидетельствует неравномерность изменений изотерм вязкости в зависимости от длины слитка. Представляется, что неравномерность изменений изотерм вязкости тесным образом связана с неравномерностью продвижения фронта затвердевшего металла от донной части слитка к его прибыльной части. Образцы верхней части слитка отличаются от образцов нижней части повышенной вязкостью. Это неизбежный результат направленности затвердевания и ликвационных процессов. Сопоставление данных кинематической вязкости и содержания кислорода в изученных образцах (рис. 4) свидетельствует о том, что на вязкость жидкой стали растворенный кислород оказывает решающее влияние. Очевидно, что высокая положительная вязкостная активность кислорода сохраняется и в сложных расплавах на основе железа, к которым можно отнести данную марку стали.

Таким образом, установлено, что физические свойства жидкой стали изменяются в процессе формирования слитка, что объясняется наличием ликвирующих элементов и особенностями кристаллизации зон и уровней слитка. Различия между изменениями физических свойств в слитках объясняются как различной их формой, так и предшествовавшими кристаллизации технологическими режимами. При этом изменением конфигурации слитка можно добиться более равномерного распределения физических свойств по телу слитка. Исследования механических свойств твердого металла из различных кристаллизационных зон крупных слитков и сопоставление их с физическими свойствами жидкого металла показали наличие определенной корреляционной связи между ними.

ЛИТЕРАТУРА

1. Казачков Е. А., Свириденко Ф. Ф., Фрадина М. Г. и др. Распределение неметаллических включений в крупных слитках рельсовой стали. — В кн.: Проблемы стального слитка. М.: Metallurgia, 1974, № 5, с. 227—232.
2. Арсентьев П. П., Коледов Л. А. Металлические расплавы и их свойства. М.: Metallurgia, 1976. 375 с.
3. Ефимов В. А. Разливка и кристаллизация стали. М.: Metallurgia, 1976. 552 с.

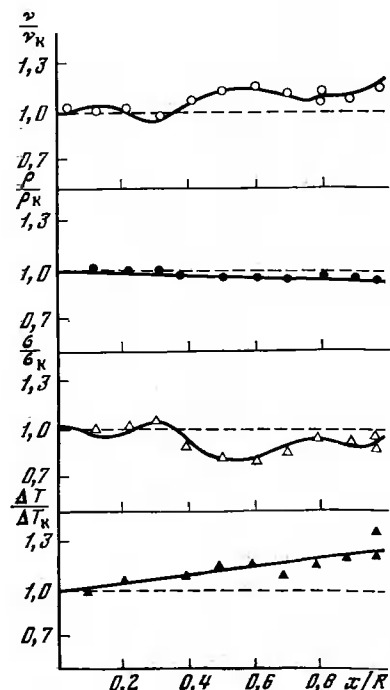
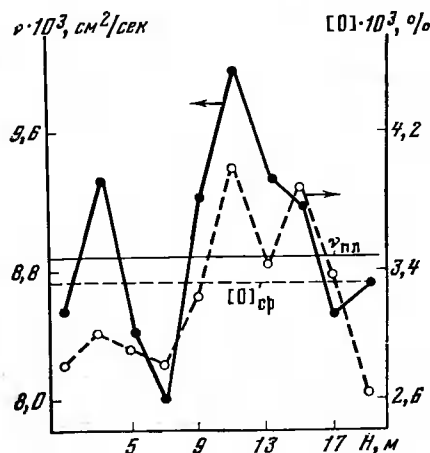


Рис. 3. Изменение плотности и поверхностного натяжения стали 34ХН1МА при 1600° С по сечениям и высоте слитка весом 70 т

Рис. 4. Изменения кинематической вязкости при 1600° С и содержания кислорода в образцах стали из осевой зоны слитка весом 100 т



ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ КРУПНЫХ КУЗНЕЧНЫХ СЛИТКОВ, ОТЛИТЫХ ИЗ СТАЛИ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ

В. С. Дуб, А. С. Лобода, Н. А. Хлямов,
В. В. Красинский, В. А. Литвак, А. В. Горский,
Л. К. Пыхтарь, О. Б. Боровский, Г. А. Пименов

При снижении содержания примесей в стали изменяются свойства металла в жидком состоянии [1, 2], параметры процесса кристаллизации и степень ликвации элементов [3, 4]. В связи с этим большое практическое значение представляло изучение физических характеристик процесса затвердевания, особенностей строения крупных кузнечных слитков, отлитых из стали с различным содержанием примесей.

В работе изучены изменение свойств хромоникельмолибденовой стали при кристаллизации по сечению крупных кузнечных слитков массой 147 т и степень ликвации элементов в них в зависимости от исходного содержания примесей в металле (табл. 1).

Таблица 1

Изменение физических параметров кристаллизации металла по высоте центральных зон слитков

Содержание примесей в металле, %	Уровень отбора проб	Параметры кристаллизации				
		Т, °С		Интервал затвердевания металла, град	Длительность пребывания в двухфазной области, мин	Изменение плотности при кристаллизации, кг/м³
		Солидуса	Ликвидуса			
0,007 S; 0,006 P; 0,002 Cu; 0,001 As; (низкое)	Подприбыльный	1440	1500	85	11,5	312
	Средний	1420	1500	80	10,5	306
	Донный	1425	1500	75	10,5	304
0,011 P; 0,011 S; 0,11 Cu; 0,005 As; (обычное)	Подприбыльный	1395	1490	95	15,0	330
	Средний	1410	1500	85	13,0	320
	Донный	1415	1500	80	11,5	310

Из слитков после незначительной осадки были выдавлены центральные зоны диаметром 600 мм, а из остальной части изготовлены поковки типа колец (обечайки). Для исследований отбирали пробы металла с трех уровней центральных зон, соответствующих донной, средней и подприбыльной частям слитков, и по радиусу подприбыльных частей поволоков и центральных зон слитков. По высоте центральной зоны изучали физические свойства стали в процессе кристаллизации на установке, описанной в работе [5]. С целью моделирования процесса кристаллизации металла в слитке и повышения точности определения температуры и плотности металла

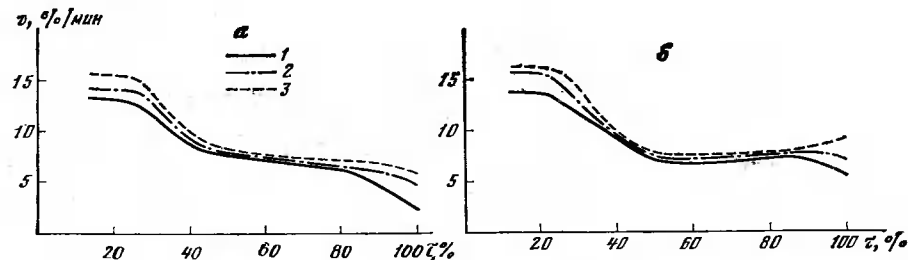


Рис. 1. Зависимость скорости образования твердой фазы v от длительности пребывания в двухфазной области τ по высоте центральной зоны крупных кузнечных слитков массой 147 т из стали с обычным (а) и низким (б) содержанием примесей

Часть слитка: 1 — подприбыльная; 2 — средняя; 3 — донная

в области кристаллизации модернизировали установку. Фронт твердой фазы стал перемещаться вертикально вверх от дна тигля, перпендикулярно направлению проходящих рентгеновских лучей. Для уменьшения влияния защитного чехла термопары на процесс кристаллизации применили тарированные термопары ВР5/ВР20 диаметром 0,35 мм со специальным огнеупорным покрытием толщиной 0,15 мм.

Из полученных данных следует, что по высоте центральной зоны слитка из стали с низким содержанием примесей все изучаемые параметры процесса затвердевания, за исключением длительности пребывания в двухфазной области, изменялись незначительно и были в пределах точности эксперимента. В то же время по высоте слитка с обычным содержанием примесей в стали разность между плотностью металла в жидком и твердом состояниях, длительность пребывания в двухфазной области были больше по абсолютной величине и существенно увеличивались от донной части к подприбыльной. Для определения скорости образования твердой фазы в каждый момент времени использовали уравнение

$$x = \frac{1 - I_n/I_L}{1 - I_S/I_L} \cdot 100,$$

где I_S , I_L , I_n — интенсивность импульсов рентгеновских лучей, прошедших через объем исследуемого металла при температурах солидуса, ликвидуса и в данный момент времени кристаллизации, имп./с; x — доля твердой фазы, %. По результатам расчетов построены графические зависимости изменения скорости образования твердой фазы по высоте центральных зон слитков (рис. 1). На полученных кинетических кривых условно можно выделить три участка. На первых двух участках скорости образования твердой фазы одинаковы по всему сечению центральных зон слитков, отлитых из стали, выплавленной как с обычным, так и с низким

Таблица 2

Степень ликвации элементов $\left(\frac{C_0 - C}{C_0}, \%\right)$ по высоте центральной зоны и по радиусу подприбыльной части слитков массой 147 т

Уровень или место отбора проб	C	S	P	As	Cu	Ni	Mo	Cr
По оси центральной зоны								
Донный	-12,0	-12,0	-2,0	-27,0	-3,0	-4,0	-3,0	0,0
	-10,8	-27,0	-27,0	-19,0	-8,0	-3,0	-6,0	1,0
Средний	10,0	0,0	-3,0	-8,0	-3,0	-1,0	-2,0	-4,0
	18,0	27,0	19,0	9,8	-6,0	-2,0	-1,0	-6,0
Подприбыльный	48,0	50,0	21,0	36,0	3,0	8,0	10,0	3,2
	70,0	174,0	92,0	84,0	36,0	18,0	26,0	6,25
По радиусу подприбыльной части								
Ось центральной зоны	48,0	50,0	21,0	36,0	3,0	8,0	10,0	3,2
	70,0	174,0	92,0	84,0	36,0	18,0	26,0	6,25
Поверхность центральной зоны	42,0	18,0	21,0	36,0	2,0	8,0	14,0	3,2
	55,0	100,0	67,0	55,0	18,0	9,0	20,0	8,0
Внутренняя поверхность обечайки	6,0	-8,0	-1,0	10,0	-1,0	1,0	3,5	2,2
	16,0	18,0	29,0	30,0	9,0	-2,0	8,8	5,9
Середина сечения обечайки	-4,0	-10,0	-1,1	10,0	-2,0	-1,0	1,8	-1,0
	-10,0	-9,0	-10,0	15,0	-6,0	-3,0	-4,8	0,0
Наружная поверхность обечайки	-4,0	-12,0	-8,0	-3,0	-2,0	-1,0	0,0	-2,2
	-10,0	-18,0	-10,0	-3,0	-9,0	-3,0	-8,8	0,0

Примечания. 1. C_0 — плавочное содержание элемента, %; C — содержание элемента в месте отбора пробы, %.

2. В числителе — для стали с низким содержанием примесей, в знаменателе — для стали с обычным содержанием примесей.

содержанием примесей. Вероятно, при направленной кристаллизации скорость образования твердой фазы на первых двух участках определялась ростом осей дендритов I и II порядков, а на третьем участке — затвердеванием междендритных объемов металла. На последнем участке темп образования твердой фазы значительно различался в зависимости от исходного содержания примесей в стали.

В донной части слитка из стали с низким содержанием примесей скорость образования твердой фазы в конце процесса кристаллизации несколько увеличивалась, а в стали с обычным содержанием примесей — уменьшалась. По высоте центральных зон скорость образования твердой фазы уменьшалась от донной части слитков к прибыльной, причем в слитке из стали на чистых шихтовых ма-

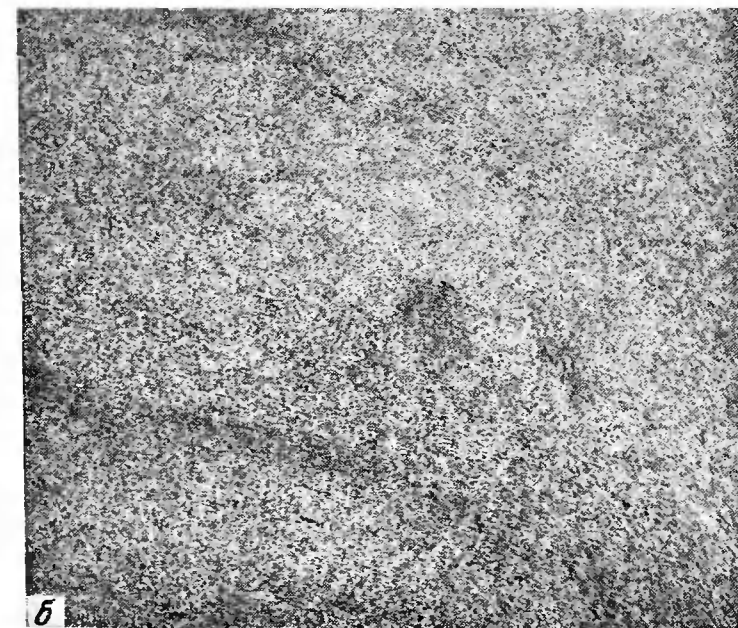
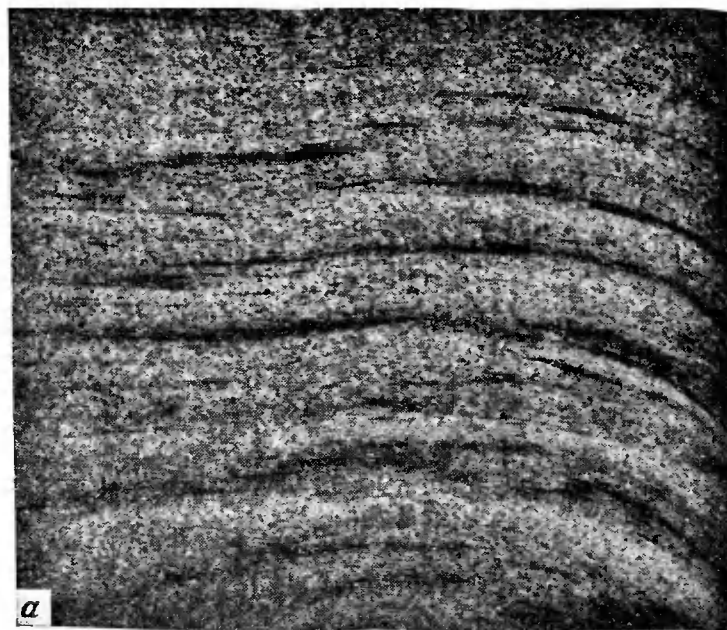


Рис. 2. Макроструктура подприбыльных частей центральных зон слитков массой 147 т из стали с низким (б) и обычным (а) содержанием примесей

териалах она всегда была выше. Увеличение скорости образования твердой фазы должно способствовать уменьшению макроликвации элементов по сечению слитков.

Сделанные предположения, вытекающие из проведенных в лабораторных условиях исследований процесса кристаллизации, были подтверждены при изучении физической и химической неоднородностей металла центральных зон слитков и по сечению поковок. Из приведенных на рис. 2 макроструктур центральных зон слитков следует, что уменьшение содержания примесей в стали позволило уменьшить внецентренную ликвацию и существенно улучшить макроструктуру, повысить однородность и плотность металла слитка. Проведенные количественные исследования химической неоднородности на металле центральных зон слитков и обечаек также показали существенное уменьшение зональной ликвации примесей и легирующих элементов в слитке из стали повышенной чистоты (табл. 2). Наиболее отчетливо ликвация примесей проявилась в центральной зоне слитков и постепенно уменьшалась к периферии. В подприбыльной части слитка из стали с низким содержанием примесей степень ликвации фосфора уменьшилась в 4,5 раза, серы — в 3 раза, мышьяка — в 2 раза, никеля — в 2 раза, молибдена — в 2,5 раза по сравнению со слитком из обычной стали. Таким образом, уменьшение содержания примесей в металле крупных слитков позволило снизить степень ликвации элементов, улучшить макроструктуру, что особенно важно при изготовлении из них высококачественных ответственных изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арсентьев П. П., Коледов Л. А. Металлические расплавы и их свойства. М.: Металлургия, 1976. 375 с.
2. Ниженко В. И., Флока Л. И. Свободная поверхностная энергия и плотность жидких сплавов на основе железа. — В кн.: Физическая химия конденсированных фаз сверхтвердых материалов и их границ раздела. Киев: Наукова думка, 1975, с. 28—44.
3. Флеминг М. Процессы затвердевания. М.: Мир, 1977. 423 с.
4. Чалмерс Б. Теория затвердевания. М.: Металлургия, 1968. 288 с.
5. Кармалин Ю. Н., Стасюк Г. Ф., Гладков М. И. и др. Определение плотности железа при использовании проникающего излучения. — Завод. лаб., 1973, 39, № 5, с. 553—554.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБА ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОГО ПЕРЕПЛАВА МЕТАЛЛОВ ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Н. В. Летников, В. В. Бирюков, А. А. Захаров,
В. Ф. Тужиков, Г. Н. Огороков, В. Р. Коринец

Лабораторными исследованиями ЦНИИЧМ, ИМЕТ АН СССР и ВНИИЭТО ранее показана перспективность процесса плазменно-дугового переплава (ПДП) металлов при пониженном давлении¹. В настоящей работе приведены результаты, полученные на более мощных установках с диаметром кристаллизатора до 180 мм.

Исследование процесса ПДП в диапазоне разрежения 500—0,3 мм рт. ст. проводили на модернизированной печи типа ОКБ-1304. Для работы в указанном диапазоне разрежения была использована конструкция одностержневого плазмотрона пониженного давления. Вольт-амперные характеристики разряда приведены

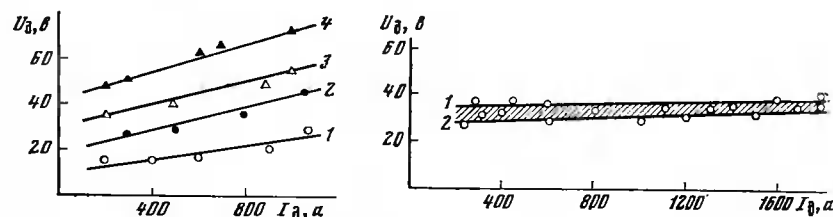


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики плазменного разряда пониженного давления (500—0,3 мм рт. ст.); характеристики сняты при длине дуги 80 мм и расходе аргона 12 л/мин, диаметр вольфрамового стержня 12 мм, диаметр сопла 16 мм

Давление, мм рт. ст.: 1 — $3 \cdot 10^{-1}$; 2 — 10; 3 — 100; 4 — 500

Рис. 2. Вольт-амперные характеристики вакуум-плазменного разряда (10^{-3} мм рт. ст.); расход аргона 0,6 л/мин, вертикальное расположение плазмотрона, длина дуги 160 (1) и 60 мм (2)

на рис. 1. Большим преимуществом переплава при пониженном давлении по сравнению с переплавом при нормальном давлении является снижение расхода аргона на плавку. Так, например, в условиях опыта с увеличением разрежения от 500 до 0,3 мм рт. ст. расход аргона уменьшается в 3 раза. При этом стабильность разряда и его энергетические характеристики не снижаются.

Некоторые технологические параметры переплава при давлении от 500 до 0,3 мм рт. ст. приведены в таблице. Переплавляли

¹ Шереметев В. А., Юнаков В. М., Тужиков В. Ф. и др. Изучение металлургических возможностей плазменно-дугового переплава при пониженном давлении. — В кн.: Теория металлургических процессов. — М.: Металлургия, 1977, вып. 4, с. 63—68.

заготовки жаропрочного сплава типа ХН70ВМТЮ (ЭП99), а также нержавеющей стали типа Х18Н10. Результаты исследования химического состава металла показали, что при снижении давления в рабочем пространстве печи от 500 до 0,3 мм рт. ст. содержание основных легирующих элементов практически не изменяется. При переплаве жаропрочного сплава типа ЭП99 в диапазоне разрежения 500—0,3 мм рт. ст. удаление азота достигает 20%. Анализ переплавленного при разрежении 500—0,3 мм рт. ст. металла показал, что удаление кислорода и водорода из жаропрочного сплава ЭП99 и нержавеющей стали Х18Н10 находится на уровне 20—50%.

Исследование процесса вакуум-плазменного переплава (ВПП) металла в диапазоне разрежения 10^{-2} — 10^{-3} мм рт. ст. проводили на реконструированной печи типа ОКБ-1380. На рис. 2 приведены вольт-амперные характеристики вакуум-плазменного разряда, генерируемого плазмотроном с горячим полым катодом, используемым на установке. В таблице приведены некоторые технологические параметры вакуум-плазменного переплава с горизонтальной и вертикальной подачами заготовки.

Результаты исследования химического состава металла: жаропрочного сплава типа ЭП99, прецизионного сплава 79НМ и нержа-

вующей стали Х18Н10 показали, что вакуум-плазменный переплав сопровождается незначительными потерями легирующих элементов. Так, потери хрома не превышают 1,5%, марганца — 12% (для сплава 79НМ). При вакуум-плазменном переплаве металла удаление азота из жаропрочного сплава типа ЭП99 достигает 70%, а кислорода и водорода — 50%. ВПП прецизионного сплава 79НМ сопровождается удалением азота до 70%, кислорода до 60% и водорода до 50%. Для ВПП нержавеющей стали удаление кислорода и водорода составляет 50%. Особенно эффективен ВПП при рафинировании от цветных примесей. Например, удаление свинца для жаропрочного сплава типа ЭП99 достигает пятикратного уменьшения.

Таким образом, полученные данные позволяют считать, что плазменно-дуговой переплав при пониженном давлении значительно рафинирует металл от газов и вредных цветных примесей.

РЕГУЛИРОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ КАПЕЛЬ СТАЛИ В ШЛАКЕ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

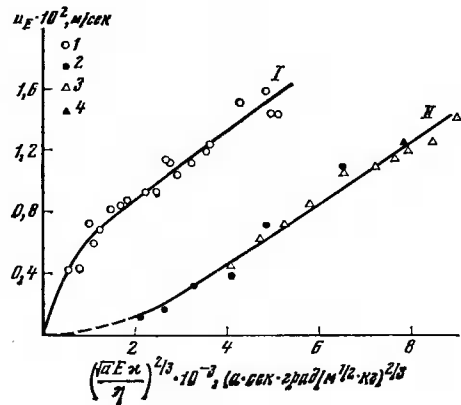
А. М. Панфилов, Б. Н. Пойгин, С. И. Попель, А. В. Деев

Перспективным путем интенсификации процессов рафинирования стали и повышения ее качества является реализация капельных процессов. Одна из разновидностей таких процессов заключается в пропускании капель металла через жидкий шлак, к которому приложена разность электрических потенциалов [1]. Наличие разности потенциалов позволяет менять время оседания капель, существенно ускорять в них вихревые токи за счет электрокапиллярного движения (ЭКД) и таким образом интенсифицировать рафинировочные процессы. Однако ЭКД капель металла в шлаках до настоящего времени недостаточно изучено в экспериментальном и теоретическом отношении. Поэтому нами разработана методика исследования этого явления, базирующаяся на применении рентгенотелевизионной системы наблюдения за перемещением капель. Экспериментальная установка и методика проведения опытов описаны ранее [2].

Одиночные капли металла с помощью специального устройства вводили в шлак состава, %: 40 CaO, 40 SiO₂, 20 Al₂O₃ и определяли скорости их ЭКД u_E по поверхности шлака или в его объеме в горизонтальном электрическом поле напряженностью E до 40 В/см. В опытах изучали влияние напряженности поля и радиуса a капель меди МЗ и стали ШХ15 на скорость их ЭКД. Опыт с каплями меди проводили при 1330° С, а стали — при 1400° С. Физические свойства шлака приведены в работе [3]. Экспериментальные зависимости скорости ЭКД капель меди, оседающих в шлаке, и капель стали, движущихся у поверхности шлака, от параметра

Некоторые параметры режимов плазменного переплава металлов

Марка стали, сплава	Давление в рабочей камере, мм рт. ст.	Диаметр кристаллизатора, мм	Весовая скорость переплава, г/мин	Мощность нагрева, кВт	Вид и схема переплава
ЭП99	500	120	286	120	Переплав с плазмотронами пониженного давления
	380	120	300	120	
	380	120	392	122	
	100	120	687	120	
	100	120	400	120	
	30	120	300	120	
	1	120	333	120	
	0,8	120	455	120	
	0,3	180	820	120	
ЭП99	10^{-3}	105	143	36	Переплав с вакуумными плазмотронами при горизонтальной подаче заготовки
Х18Н10			98	53	
79НМ			66	68	
ЭП99	10^{-3}	105	285	74	Переплав с вакуумными плазмотронами при вертикальной подаче заготовки
	10^{-3}	105	292	68	
79НМ	10^{-3}	105	75	68	
Х18Н10	10^{-3}	105	95	68	
	10^{-3}	105	228	68	



Зависимость скорости ЭКД каплей меди (I) и стали ШХ15 (II) в шлаке, отклоняющихся от вертикали при оседании в горизонтальном поле (I) и у поверхности шлака (2—4), от параметра $(\sqrt{aE\kappa T/\eta})^{2/3}$
 a , см: 1 — 0,26; 2 — 0,15; 3 — 0,19; 4 — 0,22

$(\sqrt{aE\kappa T/\eta})^{2/3}$ приведены на рисунке. Выбор этого аргумента определен особенностями изучаемых систем.

Первоначально попытались использовать для обработки опытных результатов известную теоретическую зависимость скорости ЭКД неидеально поляризуемой капли от параметров опыта [4]

$$u_E = \frac{\epsilon a E}{2\eta \left(1 + \frac{azFi}{2\kappa RT}\right)} = \frac{\epsilon a E}{2\eta k_d}, \quad (1)$$

где ϵ — плотность заряда двойного электрического слоя; R — универсальная газовая постоянная; F — число Фарадея; z — число электронов, участвующих в элементарном электродном процессе; k_d — коэффициент деполаризации; i — ток обмена. Уравнение (1) выведено в предположении, что ток, текущий через поверхность капли, мал и изменяется пропорционально потенциалу, а капля поляризуется в кинетическом режиме. Попытка описать результаты опытов уравнением (1) показала, что отношение ϵ/k_d с ростом напряженности поля до 15—20 В/см существенно не меняется. В частности, для меди оно уменьшается $\sim$ в 10 раз. Поскольку в системах металл — шлак маловероятно ожидать столь заметного изменения плотности заряда ϵ , приходится допустить изменение и коэффициента деполаризации. Этот результат не находит объяснения с позиций химической поляризации границы.

Напротив, при концентрационной поляризации капель величина i приобретает смысл предельного тока диффузии, который может существенно возрастать с напряженностью поля из-за усиления конвективных токов. Используя выражение для общего диффузионного потока на движущуюся каплю из работы [4], можно записать

$$\bar{i}_n = 0,65 zFc \sqrt{\frac{Dv_a}{a}}, \quad (2)$$

где D — коэффициент диффузии разряжающегося компонента, c — его концентрация, v_a — максимальная скорость движения поверх-

ности капли. В опыте обычно определяют величину предельного тока для плоской границы металл — шлак в условиях естественной конвекции. Ее приближенно можно рассчитать по формуле [5]

$$(i_n)_0 \simeq \beta_0 \sqrt{DzFc}, \quad (3)$$

где β_0 — константа естественной конвекции, для лабораторных опытов равная приблизительно $0,5 \text{ с}^{1/2}$ [5]. Подставляя выражение (3) в (2) и используя уравнение, связывающее скорость ЭКД капли со скоростью движения ее поверхности [4], получим

$$\bar{i}_n \simeq 0,80 \frac{(i_n)_0}{\beta_0} \sqrt{\frac{u_E}{a}}. \quad (4)$$

Подставляя уравнение (4) в уравнение (1), имеем

$$u_E \simeq \frac{\epsilon a E}{2\eta \left[1 + 0,4 \frac{(i_n)_0}{\beta_0} \frac{zF \sqrt{au_E}}{\kappa RT}\right]}. \quad (5)$$

Пренебрегая единицей в знаменателе, так как для границы металл — шлак второе слагаемое примерно на порядок величины больше единицы, и решая уравнение (5) относительно u_E , получим

$$u_E \simeq 1,2 \left[\frac{\epsilon R \beta_0}{(i_n)_0 z F} \right]^{2/3} \left(\frac{\sqrt{aE\kappa T}}{\eta} \right)^{2/3}. \quad (6)$$

Согласно этому уравнению использование параметра $(\sqrt{aE\kappa T/\eta})^{2/3}$ в качестве аргумента позволяет сравнивать результаты для различных шлаков, отвлекаясь от влияния вязкости и электропроводности. Отличие экспериментальных кривых для различных шлаков определяется влиянием состава шлака и температуры на параметры двойного электрического слоя на капле и развитие электродных процессов.

Как видно из рисунка, опытные точки для меди и стали в широком интервале значений аргумента — от $(1-2) \cdot 10^3$ до $(5-9) \cdot 10^3$ ($a \cdot \text{с} \cdot \text{град}^2 / \text{м}^{1/2} \cdot \text{кг}$) $^{2/3}$ — описываются линейным уравнением

$$u_E = A (\sqrt{aE\kappa T/\eta})^{2/3} + B.$$

Коэффициенты A и B линий I и II равны: $A_1 = 2,3 \cdot 10^{-6}$; $A_2 = 2,0 \cdot 10^{-6}$ ($\text{м}^4 \cdot \text{кг}^2 / \text{с}^5 \cdot \text{град}^2 \cdot \text{А}^2$) $^{1/3}$ и $B_1 = 4,1 \cdot 10^{-3}$; $B_2 = 3,4 \cdot 10^{-3}$ м/с соответственно для меди и стали. Интересно отметить, что в опытах со сталью радиус капель составляет 0,15; 0,19 и 0,22 см и точки, относящиеся к каплям различных размеров, описываются одной прямой.

Считая, что разряжающимся компонентом в опыте с медью является катион Cu^+ , а в опыте со сталью — Fe^{2+} , по данным работ [6, 7] оценили значения предельных токов $(i_n)_0$, соответствующие концентрациям Cu_2O и FeO в шлаках. Значения составили соответственно $0,2 \cdot 10^4$ и $0,8 \cdot 10^4$ А/м ^{2} . По известным величинам A и $(i_n)_0$ приближенно рассчитали плотности заряда на каплях, они

составили $\sim 0,1$ Кл/м² на меди и $\sim 0,9$ Кл/м² на стали. Оценка плотности заряда на межфазной границе по электрокапиллярным кривым для близких систем [8, 9] дает значения соответственно $\sim 0,5$ и $\sim 0,8$ Кл/м².

Таким образом, выведенное уравнение (6) правильно передает зависимость скорости ЭКД от основных параметров опыта. Согласно ему скорость ЭКД в случае диффузионного торможения процессов разряда на межфазной границе слабее зависит от величин ϵ , E и особенно от радиуса капли a , чем при химической поляризации. Этот вывод интересен в практическом приложении. В частности, для эффективного капельного рафинирования желательнее, чтобы скорости ЭКД капель металла в шлаке были близки к скорости их оседания. Из сравнения выявленной зависимости скорости $u_E \sim a^{1/2}$ со скоростью оседания $u_G \sim a^2$ следует, что небольшим уменьшением размера капель a можно существенно повысить полноту их очистки за счет большей продолжительности пребывания в шлаке и интенсивной внутренней циркуляции металла в них.

ЛИТЕРАТУРА

1. Раковский Ф. С., Немченко В. П., Попель С. И. Способ обработки металла: Авт. свид., № 206609.— Бюл. изобрет., 1968, № 1.
2. Панфилов А. М., Пойгин Б. Н., Попель С. И., Деев А. В. Установка с рентгенотелевизионной системой наблюдения для изучения движения металлических капель в шлаках.— Завод. лаб., 1977, 43, № 12, с. 1481—1483.
3. Воскобойников В. Г., Дунаев Н. Е., Мизалевич А. Г. и др. Свойства жидких доменных шлаков. М.: Металлургия, 1975. 184 с.
4. Левин В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 700 с.
5. Бороненков В. Н. Кинетический анализ реакций окисления примесей железа расплавленным шлаком.— В кн.: Физико-химические исследования металлургических процессов. Свердловск: УПИ, 1973, вып. 1, с. 18—34.
6. Привалова Т. П. Влияние поляризации на межфазное натяжение меди и серебра на границе с боросиликатными расплавами: Автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. Свердловск: УПИ, 1972.
7. Есин О. А., Чечулин В. А. Катодная поляризация при выделении кремния, железа и натрия из оксидных расплавов.— ЖФХ, 1958, 32, № 2, с. 355—360.
8. Привалова Т. П., Панфилов А. М., Попель С. И. К методике снятия электрокапиллярных кривых в системе металл—оксидный расплав.— В кн.: Физико-химические основы процессов цветной металлургии. Свердловск: УПИ, 1972, № 204, с. 72—76.
9. Дерябин А. А., Попель С. И., Сабуров Л. Н. Изменение межфазного натяжения при поляризации границы металл—оксидная фаза постоянным и переменным током.— Изв. вузов. Чер. мет., 1969, № 6, с. 10—15.

РАСКИСЛЕНИЕ РАСПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА УГЛЕРОДОМ В УСЛОВИЯХ ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОГО НАГРЕВА

П. А. Черкасов, О. В. Андреева, В. И. Кашин

Для снижения содержания кислорода широко используется раскисление металлического расплава с помощью элементов, обладающих высоким сродством к кислороду [1]. По сравнению с другими раскислителями углерод дает газообразные продукты реакций раскисления CO и CO₂, которые не растворяются в жидком металле. Кроме того, раскислительная способность углерода сильно возрастает при понижении парциального давления окиси углерода. При исследовании раскислительной способности углерода в вакууме [2—4] было найдено, что произведение [C]·[O] уменьшается при понижении p_{CO} до определенной величины, после чего не изменяется при дальнейшем снижении p_{CO} . Причины такого явления до сегодняшнего времени остаются неизвестными, а в литературе имеются различные толкования подобного поведения.

Плазменно-дуговая плавка идет в условиях, когда величина p_{CO} над поверхностью металла стремится к нулю. Низкотемпературная плазма создает свои особенности в протекании процессов взаимодействия металла с газами, что неоднократно отмечалось при изучении взаимодействия металлов с азотом [5].

Опыты проводили на установке плазменно-дугового нагрева [6]. Было проведено две серии плавок сплавов системы железо—углерод. В первой серии исследовали сплав, содержащий 0,287% C и 0,0135% O, во второй серии изучали сплав с 0,024% C и 0,0178% O. После проведения опытов металл анализировали на содержание углерода и кислорода. Из некоторых образцов были изготовлены пиллы для исследования в них неметаллических включений.

В ходе расплавления металла концентрация CO в аргоне резко возрастает и достигает 1—1,5 об. %. После завершения расплавления через 10—15 с от начала включения нагрева концентрация CO начинает также резко падать и становится равной 0,03—0,05 об. %, после чего она снижается медленно и через 8—10 мин достигает почти нулевого уровня. Такое взаимодействие углерода и кислорода характерно для сплавов как с высоким, так и с низким содержанием углерода. На рис. 1 показано изменение концентрации CO в плазмообразующем газе при плавлении железа с 0,024% C, для сравнения приведена калибровочная кривая. Стрелкой отмечены момент включения нагрева и момент впуска калибровочного газа. Из сравнения видно, что максимальная концентрация CO, выделяющейся при плавлении из металла, достигается на 8—10 с позже, чем при калибровке. Это объясняется условиями нагрева и плавления металла. Процесс выделения основной массы CO заканчивается за 10—15 с.

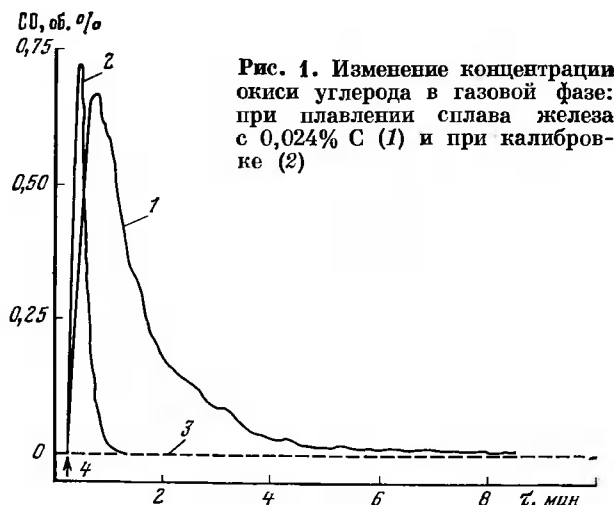


Рис. 1. Изменение концентрации окиси углерода в газовой фазе: при плавлении сплава железа с 0,024% С (1) и при калибровке (2)

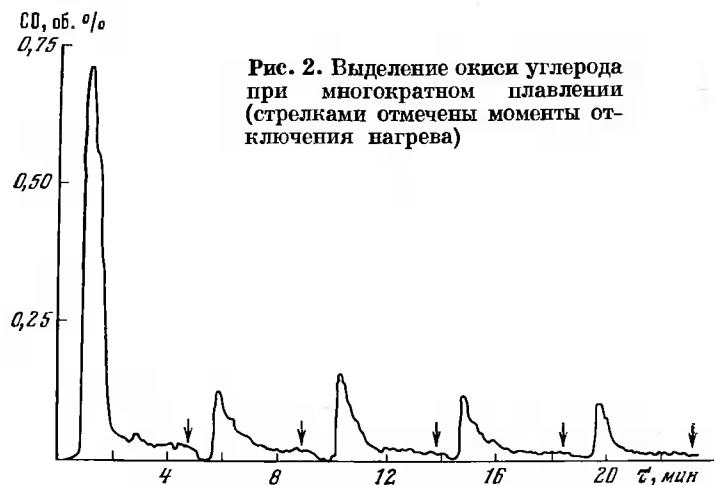


Рис. 2. Выделение окиси углерода при многократном плавлении (стрелками отмечены моменты отключения нагрева)

Полученные результаты показывают, что при плазменно-дуговом переплаве сплавов системы железо—углерод при давлении аргона в 1 атм раскислительная способность углерода сильно возрастает по сравнению с $p_{CO} = 1$ атм. Произведение концентраций $m = [C] \cdot [O]$ для сплава с 0,287% С лежит в пределах $(0,7-1,5) \cdot 10^{-4}$, что ниже величин, полученных в работах [2, 3] для вакуума до $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. В то же время для железа с 0,024% С произведение концентраций почти на два порядка ниже и составляет $(1-3) \cdot 10^{-6}$. Такое различие могло бы быть объяснено тем, что существ-

вует минимальная концентрация кислорода, при которой взаимодействие между углеродом и кислородом или прекращается совсем, или же идет с такой низкой скоростью, что за время опыта изменение концентраций кислорода находится в пределах ошибки анализа. В работе [7] завышенные величины произведения $[C] \cdot [O]$ объясняются тем, что при низких концентрациях углерода или кислорода или обоих элементов одновременно точность определения их концентрации снижается, в особенности за счет загрязнений поверхности анализируемого образца.

Сопоставление результатов двух серий опытов показывает, что погрешность анализа, видимо, играет существенную роль. Так, при содержании углерода в металле после плавления 0,006—0,007 и 0,20—0,25% получены практически одинаковые концентрации кислорода 0,0003—0,0006%. Однако, очевидно, неверным было бы считать, что, например, при избытке углерода мы сможем получить металл, не содержащий кислорода. Исследование нетравленных металлографических шлифов, изготовленных из опытного металла, содержащего 0,0003—0,0006% О, показало, что в металле имеется небольшое количество кислородсодержащих неметаллических включений. Они представляют собой мелкие частички размером около 1 мкм и похожи по внешнему виду на шпинель на основе Al_2O_3 . Это как раз говорит о том, что не весь кислород удален из металла.

Многократное плавление металла, из которого в предшествующей выдержке его в жидком состоянии окись углерода выделялась очень слабо или практически не выделялась, приводило к заметному дополнительному выделению окиси углерода (рис. 2). С одной стороны, это наглядно показывает, что взаимодействие между углеродом и кислородом намного быстрее протекает в момент плавления. С другой стороны, это свидетельствует о том, что взаимодействие останавливается не по причине отсутствия реагентов: углерода или кислорода.

На основании опытных данных было определено, что скорость удаления углерода, когда окись углерода практически прекращает выделяться, составляет от $7,5 \cdot 10^{-7}$ до $2,5 \cdot 10^{-6}$ г/с при парциальном давлении окиси углерода $p_{CO} = (1-3) \cdot 10^{-6}$ атм. При этом в атмосфере аргона с той же поверхности капли весом около 6 г испаряется железо со средней скоростью около $(3-4) \cdot 10^{-5}$ г/с независимо от содержания углерода. Соотношение потоков углерода и железа равно 0,001—0,003. Это соответствует содержанию углерода в паровой фазе 0,1—0,3%. При плавлении низкоуглеродистых сплавов с содержанием углерода менее 0,01% состав пара далек от состава жидкого металла. Поэтому состав металлического расплава перестает изменяться, когда скорость удаления углерода (или кислорода) будет менее $1 \cdot 10^{-8}$ г/с.

Определить коэффициент массопереноса на начальном участке трудно, так как неизвестна величина парциального давления окиси углерода над жидким металлом. При дальнейшей выдержке

металла коэффициент массопереноса составляет величину порядка $1 \cdot 10^{-3}$ см/с. Полученные кинетические данные позволяют считать, что при плазменно-дуговом переплаве возможно достаточно глубокое рафинирование металла от кислорода за счет использования сильной раскислительной способности углерода, так как процессы в значительной мере успевают закончиться в период расплавления и каплеобразования.

Выводы

1. При плазменно-дуговой плавке металла углерод обладает высокой раскислительной способностью, которая находится на уровне раскислительной способности углерода в вакууме.

2. Наибольшая скорость удаления кислорода совпадает с процессом плавания.

3. Найденные величины произведения $[C] \cdot [O]$, по-видимому, завязаны в результате погрешности определения содержания углерода и кислорода, однако полное удаление одного реагента при избытке другого невозможно из-за сильного снижения скорости процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самарин А. М. Физико-химические основы раскисления стали. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 162 с.
2. Самарин А. М., Карасев Р. А. О раскислительной способности углерода в вакууме.— Докл. АН СССР, 1958, 119, № 5, с. 990—992.
3. Сюй Цзя-лун, Поляков А. Ю., Самарин А. М. Влияние вакуума на повышение раскислительной способности углерода в железоуглеродистых расплавах.— Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело, 1964, № 2, с. 17—25.
4. Ревякин А. В., Кузнецов Л. Б. Механизм удаления кислорода и углерода из жидких металлов.— В кн.: Кинетика и термодинамика взаимодействия газов с жидкими металлами. М.: Наука, 1974, с. 75—80.
5. Григорян В. А., Кашин В. И., Клебанов Е. Л. и др. Кинетика взаимодействия металла с азотсодержащей плазмой дугового разряда.— В кн.: Взаимодействие газов с металлами. М.: Наука, 1973, с. 146—152.
6. Андреева О. В., Черкасов П. А., Кашин В. И. Установка для изучения взаимодействия углерода и кислорода в металлических расплавах при плазменно-дуговом нагреве.— В кн.: Закономерности взаимодействия жидкого металла с газами и шлаками. М.: Наука, 1976, с. 84—92.
7. Кочетов А. И., Стомахин А. Я., Григорян В. А., Натансон К. Ю. Раскислительная способность углерода в вакууме.— Изв. вузов. Чермет., 1976, № 1, с. 65—71.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ ПРИ ЦИРКУЛЯЦИОННОМ ВАКУУМИРОВАНИИ РАСКИСЛЕННОЙ И ЧАСТИЧНО РАСКИСЛЕННОЙ СТАЛИ

Э. В. Верховцев, И. И. Аншелес, Ю. М. Крут,
Н. А. Пономарев, В. Ф. Ситников, А. А. Ежов,
С. С. Бакума, С. И. Дьяков, В. М. Зырянов, Ю. В. Лапинер

На металлургическом заводе проводили опыты в отечественной стационарной установке циркуляционного вакуумирования, предназначенной для вакуумной обработки конструкционной мартемовской стали в ковшах емкостью 120 т. Вакуум в системе создается пятиступенчатым паровозежекторным насосом НЭВ $100 \times 0,5$. Основные параметры установки: высота вакуумной камеры 4,625 м, внутренний диаметр вакуумной камеры 1,2 м, внутренний диаметр рукавов вакуумной камеры 0,2 м, длина вакуум-провода 170 м, общий объем вакуумной системы 95 м^3 , расход транспортирующего газа (аргона) 100—200 л/мин, остаточное давление к концу процесса 1—4 мм рт. ст.

С целью оптимизации технологии процесса изучали влияние на кинетику выделения газов различных технологических параметров вакуумной обработки. При этом изменяли: скорость циркуляции металла через вакуумную камеру, расход аргона, окисленность стали перед обработкой, остаточное давление в системе. Отдельно анализировали плавки с вакуумированием металла под обычным мартемовским и синтетическим известково-глиноземистым шлаком. В качестве оперативного показателя эффективности процесса выбрано снижение содержания водорода.

Количество и состав выделяющихся при вакуумировании газов определяли на газоаналитической установке с использованием хроматографа ЛХП-1 «Луч», смонтированной непосредственно на вакуум-проводе. Сжатие разреженной пробы и доставка ее в дозатор хроматографа производились пневматическим способом с помощью цилиндра-толкателя. Стационарный газовый тракт от вакуум-провода до анализирующего прибора создает удобство в обслуживании системы и уменьшает ошибку анализа, связанную с транспортировкой пробы, по сравнению с аналогичной установкой Института металлургии им. А. А. Байкова АН СССР. Анализ водорода в металле производили методом вакуум-нагрева с хроматографическим окончанием. Пробы металла отбирали в медные изложницы и хранили до момента анализа в сосуде Дюара с твердой углекислотой. Скорость циркуляции металла через вакуумную камеру подсчитывали по данным тензометрического взвешивания стали в камере.

Характерные кинетические кривые дегазации, полученные при циркуляционном вакуумировании стали 20ХНЗА, приведены на рис. 1, характеристика опытных плавов — в таблице. При вакуумировании раскисленной стали соблюдается зависимость

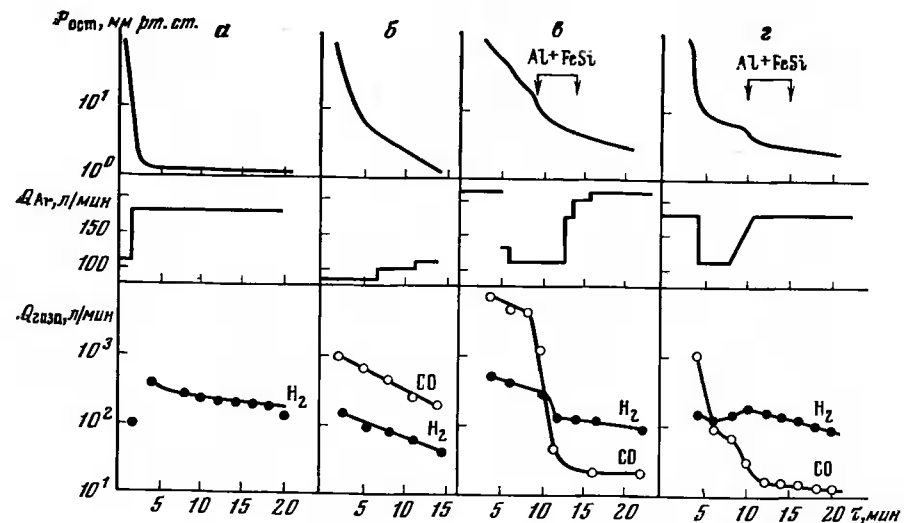


Рис. 1. Кинетические кривые дегазации и изменение технологических параметров процесса циркуляционного вакуумирования стали 20XN3A

Номер плавки: а — 1; б — 2; в — 3; г — 4

Из $Q_{H_2} = kt$, что позволяет сделать вывод о диффузионном характере процесса удаления водорода. При вакуумировании частично раскисленной стали эта зависимость соблюдается после введения в металл раскислителей. Сильное влияние на процесс удаления водорода при вакуумировании раскисленного металла оказывает

Характеристика опытных плавов стали 20XN3A

Номер плавки	Вариант обработки	[Si] перед обработкой, %	[H], см ³ /100 г		Δ [H], см ³ /100 г	Скорость циркуляции, т/мин
			перед обработкой	после обработки		
1	Вакуумирование раскисленной стали + обработка синтетическим шлаком	0,27	5,1	2,75	2,35	18,5
2	Вакуумирование раскисленной стали	0,29	5,4	4,2	1,2	13,1
3	Вакуумирование частично раскисленной стали	0,09	5,1	3,0	2,1	—
4	Вакуумирование частично раскисленной стали + обработка синтетическим шлаком	0,11	5,0	2,8	2,2	—

расход аргона: с увеличением его скорость удаления водорода значительно повышается (см. таблицу; плавки 1 и 2).

Интенсивное выделение окиси углерода, наблюдаемое при вакуумировании частично раскисленной стали (см. таблицу; плавки 3 и 4), существенно повышает уровень выделения водорода по сравнению с раскисленным металлом. Влияние на удаление водорода пузырей выделяющейся окиси углерода и вводимого в нижние горизонты всасывающего рукава аргона неравнозначно: повышение расхода аргона на плавке 4 с 110 до 180 л/мин вызвало увеличение скорости выделения водорода, несмотря на снижение объема выделяющейся окиси углерода с 1000 до 20 л/мин. Это позволяет предположить, что основная масса окиси углерода выделяется в пузыри аргона в верхних горизонтах всасывающего рукава, а также в вакуумной камере.

Скорость выделения водорода повышается и при увеличении скорости циркуляции металла через вакуумную камеру (плавки 1 и 2). Полученные выводы были подтверждены результатами математической обработки большого количества плавов (рис. 2). Статистической обработке подвергли 56 плавов стали с вакуумированием под обычным мартеновским шлаком и 31 плавку — под известково-глиноземистым шлаком. Тесноту связи параметров оценивали на ЭВМ «Мир-2». Наибольшее влияние на степень удаления водорода оказывает кратность циркуляции металла; с ее увеличением влияние этого параметра ослабляется. При вакуумировании стали под синтетическим шлаком конечное содержание водорода выше, чем в стали, вакуумированной под обычным мартеновским шлаком, поэтому для достижения одинаковых содержаний водорода требуется большая (на 0,3—0,5) кратность циркуляции.

Кратность циркуляции металла через вакуумную камеру определяется скоростью циркуляции и продолжительностью вакуумной обработки. Последний параметр лимитируется температурными потерями металла при вакуумировании. На рис. 3 приведена зависимость приведенных потерь температуры металла при вакуумировании от разогрева футеровки вакуумной камеры, толщины шлакового покрова в ковше и исходной температуры металла. Все параметры оказывают существенное влияние. Повышение температуры футеровки камеры на 75° снижает потери температуры металла с 3 до 1 град/мин. Оптимальной толщиной шлакового покрова в ковше следует считать 200 мм, поскольку дальнейшее ее увеличение не приводит к значительному снижению температурных потерь, в то же время большое количество шлака нежелательно, так как он является донором водорода. Большой перегрев металла в печи нецелесообразен, поскольку увеличение его приводит к повышению температурных потерь металла при вакуумировании.

Проведенные исследования позволили оптимизировать технологические параметры процесса циркуляционного вакуумирова-

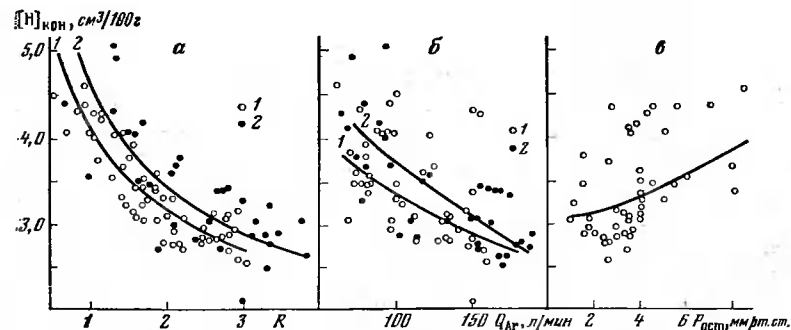


Рис. 2. Содержание водорода в стали после вакуумной обработки в зависимости от кратности циркуляции R (а), расхода аргона (б) и остаточного давления в вакуумной камере (в) при вакуумировании под обычным мартеновским (1) и синтетическим (2) шлаками

а: 1 — $[H]_{\text{конт}} = 4,07R^{-0,35}$; $r = -0,85$; 2 — $[H]_{\text{конт}} = 4,55R^{-0,39}$; $r = -0,81$
 б: 1 — $[H]_{\text{конт}} = 4,44 \exp(-0,021Q_{\text{ар}})$; $r = -0,47$; 2 — $[H]_{\text{конт}} = 3,50 \exp(-0,023Q_{\text{ар}})$; $r = 0,77$
 в: — $[H]_{\text{конт}} = 3,07 \exp(0,024P_{\text{ост}})$; $r = 0,43$

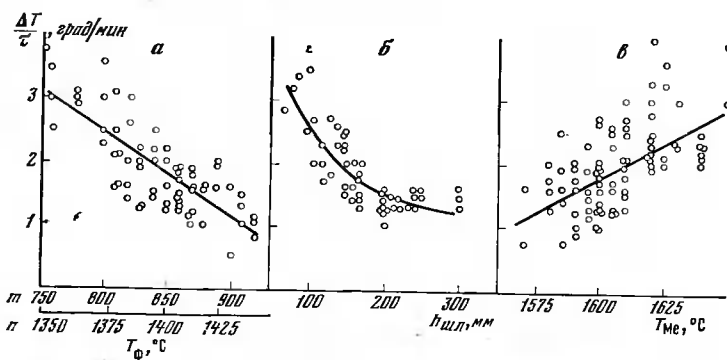


Рис. 3. Зависимость приведенных потерь температуры металла при вакуумировании от разогрева камеры (а), толщины шлакового покрова в ковше (б) и исходной температуры металла (в) (m — показания термопары, вставленной в футеровку на глубину 500 мм от внутренней поверхности вакуумной камеры; n — температура внутренней поверхности футеровки камеры по показаниям оптического пирометра)

а — $\Delta T/\tau = 13,4 - 0,0136T_{\text{ф}}$; $r = -0,78$; б — $\Delta T/\tau = 65,56 - h_{\text{шл}}^{-0,706}$; $r = -0,73$; в — $\Delta T/\tau = -32,9 + 0,022T_{\text{ме}}$; $r = 0,60$

ния: скорость циркуляции металла через вакуумную камеру 15—20 т/мин; расход аргона 180—200 л/мин; продолжительность вакуумной обработки 15—20 мин; остаточное давление $<4,0$ мм рт. ст.; температура футеровки вакуумной камеры 1400—1450° С; перегрев металла в печи 20—30°; толщина шлака в ковше 150—200 мм. Соблюдение указанных параметров гарантирует стабильную дегазацию и качество стали.

МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СТРУИ МЕТАЛЛА С ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДОЙ В ПРОЦЕССЕ РАЗЛИВКИ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК СТАЛЕЙ

Г. В. Купцов, В. И. Явойский, Н. А. Егоров,
С. З. Афонин, П. С. Климашин

Многочисленные исследования, посвященные изучению процессов вторичного окисления жидкого металла, показывают, что основным источником кислорода является окружающая атмосфера. Дискуссионным является вопрос о механизме поступления кислорода в металлический расплав в процессе его разливки. В выполненных работах отмечается, что увеличение содержания кислорода в металле происходит как за счет непосредственного контакта жидкого металла с воздушной средой, так и вследствие инжектирования воздуха в объем металла падающей струей. Количественная оценка этих процессов, как правило, выполнялась с помощью гидравлического моделирования, при этом результаты различных исследований резко отличались друг от друга.

В работе [1] утверждается, что доля кислорода, абсорбированного струей стали, составляет менее 1% от количества кислорода, физически захваченного и внесенного под поверхность жидкого металла при внедрении струи. В работе [2] делается совершенно противоположный вывод, и ее авторы отмечают, что доля кислорода, инжектируемого струей, составляет 10—25% от общего количества кислорода, поступившего в металл. Исследования, проведенные авторами работ [1, 2], выполнены без учета температурного фактора и количества раскисляющих и легирующих элементов.

Настоящее исследование проведено в процессе разливки низколегированной стали марки 17Г1С и спокойных углеродистых сталей (сталь ЗСП) с различным содержанием алюминия. Разливку этих сталей осуществляли на двухручьевых МНЛЗ вертикального типа.

Изменение содержания кислорода в поверхностном слое падающей струи контролировали методом ЭДС с точностью измерения $\pm 2\%$ и анализировали по содержанию кислорода в пробах металла, отобранных по высоте струи (рис. 1). Концентрацию кислорода в этих пробах определяли методом плавления в токе газа-носителя на газоанализаторе RO-17 фирмы «Леко». Результаты исследований по 10—15 плавкам для каждой марки стали приведены в таблице и на рис. 2.

Количество кислорода, физически захваченного струей, определяли по формулам

$$\Delta [a_O] = [a_O]_{\text{ш.к}} - ([a_O]_{\text{ст.к}} + [a_O]_{\text{а.с}}),$$

$$\Delta [O] = [O]_{\text{ш.к}} - ([O]_{\text{ст.к}} + [O]_{\text{а.с}}),$$

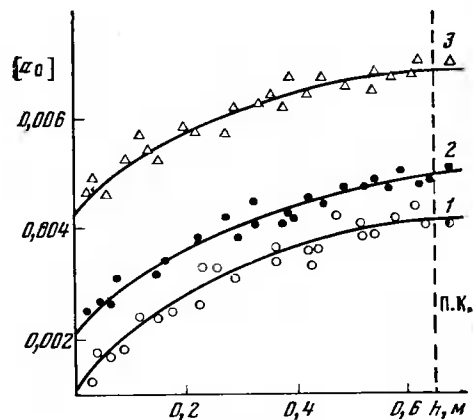
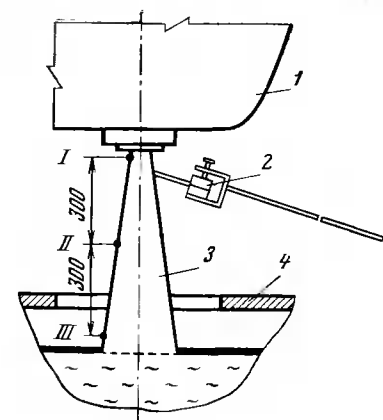


Рис. 1. Схема отбора проб по высоте струи металла из сталеразливочного ковша (I, II, III — места отбора проб)

1 — сталеразливочный ковш; 2 — разъемная металлическая пробница; 3 — струя металла из сталеразливочного ковша; 4 — промежуточный ковш

Рис. 2. Изменение активности кислорода в струе разливаемого металла (h — высота падающей струи; П.К. — промежуточный ковш)

Марка стали: 1 — 17Г1С; 2 — ЗСП; более 0,20% Al; 3 — ЗСП; 0,003—0,010% Al

где $[a_O]_{\text{П.К.}}$, $[O]_{\text{П.К.}}$, $[a_O]_{\text{СТ.К.}}$, $[O]_{\text{СТ.К.}}$ — активность кислорода и содержание общего кислорода в металле промежуточного и сталеразливочного ковшей; $[a_O]_{\text{абс}}$, $[O]_{\text{абс}}$ — количество кислорода, абсорбированного струей металла. Величины $[a_O]_{\text{абс}}$, $[O]_{\text{абс}}$ рассчитывали по уравнениям

$$[a_O]_{\text{абс}} = [a_O]_{\text{III}} - [a_O]_{\text{I}},$$

$$[O]_{\text{абс}} = [O]_{\text{III}} - [O]_{\text{I}},$$

где $[a_O]_{\text{III}}$, $[O]_{\text{III}}$, $[a_O]_{\text{I}}$, $[O]_{\text{I}}$ — содержание растворенного и общего кислорода в точках контроля по высоте струи (рис. 1).

Анализ полученных результатов показывает, что величина $[a_O]_{\text{абс}}$ независимо от марки стали составляет $\sim 0,003$, что соответствует увеличению $[a_O]$ в падающей струе для стали 17Г1С в 4 раза (с $\sim 0,001$ до $\sim 0,004$), для стали ЗСП с содержанием алюминия 0,02—0,04% в 2,5 раза (с $\sim 0,002$ до $\sim 0,005$) и для стали ЗСП с содержанием алюминия 0,003—0,007% в 1,7 раза (с $\sim 0,004$ до $\sim 0,007$). В процентном отношении это повышение для всех марок сталей составляет 75% от общего увеличения $[a_O]$. Наиболее интенсивно происходит растворение кислорода в струе металла на первых 250—300 мм ее падения. На этом участке $[a_O]$ возрастает в ~ 3 раза для стали 17Г1С, в ~ 2 раза для стали ЗСП с содержанием алюминия 0,02—0,04%, в $\sim 1,5$ раза для стали ЗСП с содержанием алюминия 0,003—0,007%.

Изменение содержания кислорода (%) в разливаемом металле

Место отбора проб металла	ЗСП*		ЗСП**		17Г1С	
	Пределы	Среднее	Пределы	Среднее	Пределы	Среднее
Струя:						
I	0,017—0,022	0,020	0,004—0,007	0,006	0,005—0,010	0,007
II	0,020—0,025	0,022	0,006—0,011	0,009	0,009—0,017	0,014
III	0,022—0,027	0,024	0,009—0,014	0,012	0,012—0,019	0,017
Промежуточный ковш	0,022—0,029	0,025	0,010—0,015	0,013	0,014—0,021	0,018

* 0,003 — 0,010% Al. ** $\geq 0,020\%$ Al.

Несколько по-иному изменяется общее содержание кислорода в пробах металла, отобранных по высоте струи (таблица). Величина $[O]_{\text{абс}}$ неодинакова для различных марок сталей. Для стали 17Г1С она соответствует 0,010% ($[O]$ возрастает с 0,007 до 0,017%), для других марок сталей — 0,004—0,006%.

Количественное сопоставление изменения $[a_O]$ и $[O]$ в падающей струе показывает, что увеличение активности кислорода в разливаемом металле происходит на $\sim 0,003$ при постоянстве высоты падения струи, диаметра отверстия разливочного стакана и не зависит от количества раскисляющих и легирующих элементов. Однако общее содержание кислорода (растворенного в металле и связанного) существенно зависит от марки стали. Это связано с тем, что часть абсорбированного в поверхностном слое падающей струи кислорода атмосферы растворяется в металле, а другая его часть вступает во взаимодействие с элементами-раскислителями. При повышении их содержания в стали количество связанного кислорода, который поступает в разливаемый металл с падающей струей, возрастает. Это увеличение для стали 17Г1С составляет 0,007%, для стали ЗСП с содержанием алюминия 0,02—0,04% — 0,003%, а для стали ЗСП с содержанием алюминия 0,003—0,007% — 0,001%.

Характер изменения содержания $[O]$ в падающей струе согласуется с изменением $[a_O]$. Наиболее интенсивное увеличение $[O]$ в струе металла происходит также на первых 250—300 мм ее падения. В целом повышение содержания $[O]$ за счет непосредственного контакта струи металла с окружающей средой различно для рассматриваемых марок сталей. Для стали 17Г1С оно составляет 90%, для стали ЗСП с большей степенью раскисленности — 86%, а с меньшей степенью раскисленности — 80%. Количество кислорода, физически захваченного струей и внесенного под поверхность ванны, одинаково для различных марок сталей и составляет $\sim 0,001\%$. Этот кислород не взаимодействует с элементами-раскислителями, а полностью растворяется в металле ($[a_O]_{\text{ник}} =$

$= [O]_{\text{инж}}$ — увеличение $[a_O]$ и $[O]$ за счет инжектирования воздуха струей металла).

При оценке доли поступления кислорода за счет инъекции видно, что увеличение $[a_O]$ составляет для всех марок сталей 25 % от общего количества поступившего в металл растворенного кислорода. Однако влияние инъекции на повышение общего содержания кислорода различно для различных марок сталей. Для менее раскисленного металла оно составляет 20 %, для более раскисленного (сталь 17Г1С) — 10 %. Это связано с неодинаковой исходной концентрацией общего кислорода и различным характером изменения его содержания в падающей струе.

Таким образом, основным источником поступления кислорода в металл при разливке являются абсорбционные процессы, протекающие между жидким металлом и кислородом атмосферы. Повышение содержания элементов-раскислителей в стали приводит к увеличению доли кислорода, абсорбированного струей разливаемого металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. McCarthy M. J., Henderson J., Molloy N. A. On the estimation of reoxidation of plunging jets of liquid steel.— Met. Trans., 1970, 1, N 9, p. 2657—2662.
2. Яковлев Ю. Н. Инжектирование воздуха струей металла при разливке.— Изв. АН СССР. Металлы, 1971, № 4, с. 51—54.

ВЛИЯНИЕ ШИХТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА СВОЙСТВА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТАЛЕЙ В ЖИДКОМ И ТВЕРДОМ СОСТОЯНИЯХ

М. Н. Кушнир, Б. А. Баум, В. Т. Терещенко,
Ю. Т. Дадешкелиани, А. Г. Зубарев, Е. В. Тинькова

В настоящей работе изучено влияние типа шихтовых материалов и способа выплавки на кинематическую вязкость η , плотность d , поверхностное натяжение σ , электросопротивление ρ и магнитную восприимчивость χ ряда жидких сталей. Полученные результаты сопоставлены с механическими, служебными и некоторыми физическими свойствами твердого металла.

В качестве объектов исследования выбраны технически чистое железо, являющееся металлической матрицей всех промышленных сталей, низкоуглеродистая сталь 10, широко распространенная конструкционная сталь 30ХГСА и инструментальная сталь У10А. Стали выплавляли из шихты прямого восстановления (губчатое железо и полупродукт процесса в кипящем шлаковом слое) и обычной металлургической шихты. Химический состав металла соответствовал требованиям ГОСТ. Однако металл, выплавленный

Таблица 1

Содержание примесей цветных металлов и газов (%) в изученных образцах сталей

Марка стали	Тип шихты	Ni	Cu	Sn	Sb	As	Zn	Pb	O	N
Технически чистое железо	ОМШ	0,12	0,20	0,004	0,002	0,008	0,002	0,015	0,043	0,021
	КШС	0,07	0,04	0,002	0,006	0,006	0,002	0,003	0,050	0,009
Сталь 10	ОМШ	0,065	0,225	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	0,011	0,006
	КШС	0,05	Сл.	»	»	»	»	»	0,013	0,006
	ГЖ	0,035	0,02	»	»	»	»	»	0,005	0,005
30ХГСА	ОМШ	0,11	0,21	0,0016	Сл.	0,0032	»	Сл.	0,005	0,013
	КШС	0,05	0,06	0,0005	»	0,0016	»	»	0,005	0,014
	ГЖ	0,07	0,02	0,0005	»	0,0012	»	»	0,004	0,017
У10А	ОМШ	0,12	0,09	0,01	0,002	0,01	0,0002	0,0001	0,010	0,006
	ГЖ	0,02	0,09	0,0001	0,0001	0,001	0,0002	0,0001	0,020	0,005

Примечание. ОМШ — обычная металлургическая шихта; ГЖ — губчатое железо; КШС — полупродукт процесса в кипящем шлаковом слое.

Таблица 2

Кинематическая вязкость, поверхностное натяжение (при 1500° С) и механические характеристики стали 30ХГСА

Тип шихты	Способ выплавки	σ_B , кгс/мм ²	σ_T , кгс/мм ²	δ , %	ψ , %	α_H , кгс·м/см ³	$\nu \cdot 10^7$, м ² /с	σ , мДж/м ²
ОМШ	Э	149	132	6,0	42,6	6,8	7,3	1280
	Э + ВК	140	133	6,0	40,5	8,1	7,5	1320
	Э + ВК + ЭШП	154	133	14,0	55,5	13,8	7,8	1370
	Э + ВК + ВДП	141	130	7,0	46,3	12,3	8,2	1380
ГЖ	Э	138	128	7,0	51,2	7,7	7,1	1350
	Э + ВК	144	134	9,5	52,7	10,9	7,3	1420
	Э + ВК + ЭШП	150	130	12,0	60,2	18,9	8,0	1500
	Э + ВК + ВДП	142	132	10,0	57,5	16,5	8,6	1460
КШС	Э	147	138	9,0	47,5	8,4	7,5	1490
	Э + ВК	142	132	11,0	51,2	13,5	7,6	1400
	Э + ВК + ЭШП	155	129	12,5	63,4	20,3	7,7	1520
	Э + ВК + ВДП	142	132	11,0	57,5	17,9	8,6	1410

Примечание. Э — выплавка в электродуговой печи; Э + ВК — выплавка в электродуговой печи с вакуумированием в ковше; Э + ВК + ЭШП — металл, дополнительно переплавленный в установке электрошлакового переплава; Э + ВК + ВДП — металл, переплавлен в установке вакуумного дугового переплава.

из обычной металлургической шихты, оказался более загрязненным примесями цветных металлов (табл. 1). Общее количество неметаллических включений больше в технически чистом железе из шихты прямого восстановления. Включения в нем мельче по размеру и равномернее распределены по объему. После вакуумной обработки количество неметаллических включений в металле уменьшается.

Результаты исследования свойств расплавленных образцов приведены на рис. 1—3 и в табл. 2. Установлено, что с повышением температуры плотность вакуумированного технически чистого железа и всех сталей линейно снижается с температурным коэффициентом $\frac{\Delta d}{\Delta T}$ — (0,5—1,0) кг/м³·град. При этом на зависимостях $d(T)$ технически чистого железа невакуумированных мартеновских плавок наблюдаются отклонения от монотонного хода в интервале температур 1580—1630° С. Перегибы имеют место также на политермах его вязкости. Политермы поверхностного натяжения и электросопротивления всех образцов достаточно хорошо описываются линейными зависимостями с положительными температурными коэффициентами.

Обращает на себя внимание, что образцы стали одной и той же марки, выплавленные из различных шихтовых материалов, обладают неодинаковыми величинами ν , d , σ и ρ в жидком состоянии. При этом образцы, выплавленные из полупродукта кипящего

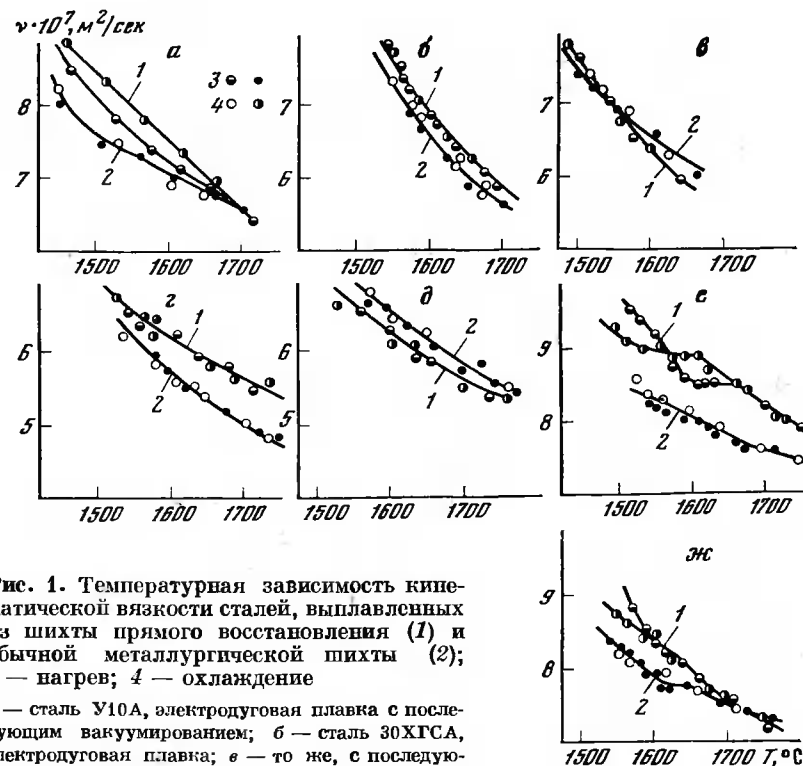


Рис. 1. Температурная зависимость кинематической вязкости сталей, выплавленных из шихты прямого восстановления (1) и обычной металлургической шихты (2); 3 — нагрев; 4 — охлаждение

а — сталь У10А, электродуговая плавка с последующим вакуумированием; б — сталь 30ХГСА, электродуговая плавка; в — то же, с последующим вакуумированием; г — сталь 10, температура нагрева металла $T_A = 1650^\circ \text{C}$; д — то же, $T_A = 1750^\circ \text{C}$; е — технически чистое железо, мартеновская плавка; ж — то же, с последующим вакуумированием

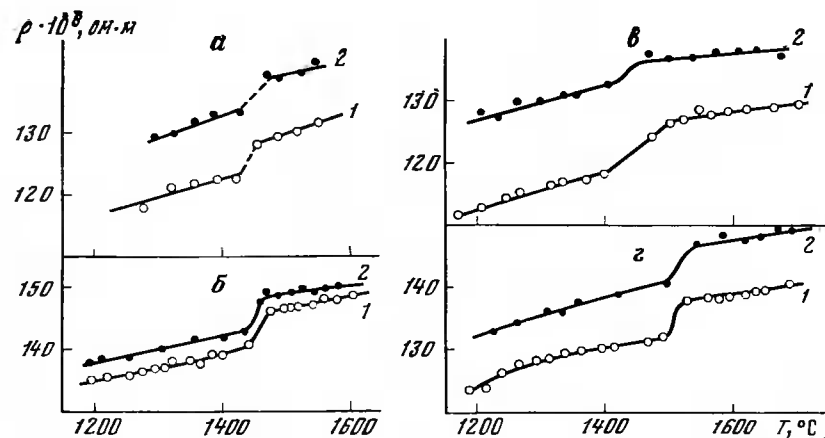


Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления сталей, выплавленных из шихты прямого восстановления (1) и обычной металлургической шихты (2)

Марка стали: а — У10А; б — 30ХГСА; в — сталь 10; г — технически чистое железо

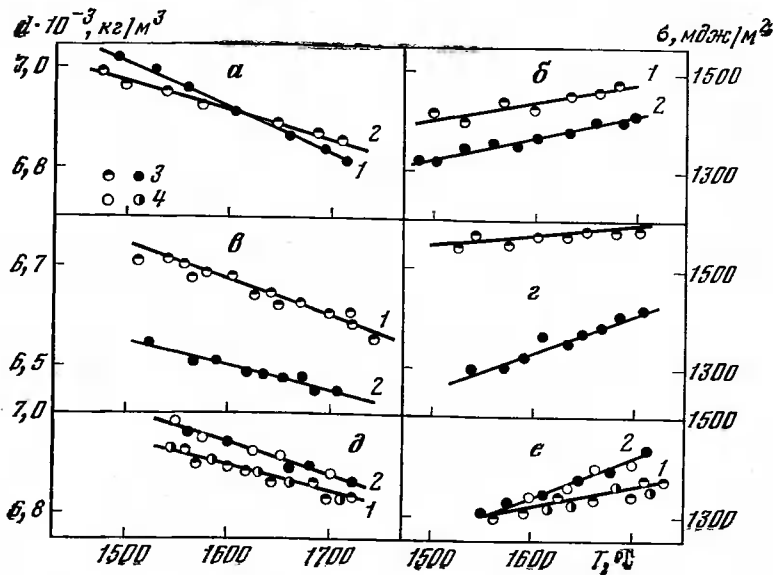


Рис. 3. Температурная зависимость плотности и поверхностного натяжения сталей, выплавленных из шихты прямого восстановления (1) и обычной металлургической шихты (2); 3 — нагрев; 4 — охлаждение

Марка стали: а, б — У10А; в, г — 30ХГСА; д, е — технически чистое железо

шлакового слоя, имеют в жидком состоянии вязкость на 5—13% выше, а электросопротивление на 3—8% ниже, чем образцы стали этой же марки, полученные из обычной металлургической шихты (рис. 1, 2). Интересно отметить, что эффект влияния типа шихты наиболее отчетливо проявляется в тех случаях, когда процесс выплавки сопровождается минимальным внешним воздействием на расплав. Например, при повышении температуры максимального нагрева с 1650 до 1750° С при выплавке стали 10 влияние типа шихты на вязкость и электросопротивление жидкого металла заметно ослабляется (рис. 1).

Наряду с ослаблением влияния типа шихты при увеличении внешнего воздействия на расплав, как правило, происходит повышение его вязкости. Так, повысилась вязкость стали 30ХГСА после вакуумирования и вакуумного дугового и электрошлакового переплавов. Увеличение вязкости наблюдается также при повышении максимального нагрева в процессе выплавки стали 10 до 1750° С.

При обсуждении полученных результатов следует особо остановиться на влиянии примесей цветных металлов, неметаллических включений, газов, а также небольших различий сравниваемых образцов по химическому составу (в пределах ГОСТ) на физические характеристики жидкого металла. Для решения этого

вопроса были привлечены литературные данные по влиянию элементов на вязкость, электросопротивление и поверхностное натяжение жидкого железа [1, 2], проведены расчеты [3], учитывающие влияние неметаллических включений на плотность и вязкость расплавленных сталей. Кроме того, был проведен статистический корреляционный анализ между элементами химического состава и вязкостью стали 30ХГСА.

Анализ показал, что объяснить неодинаковые величины расплавленных сталей только небольшой разницей химического состава сравниваемых образцов не удастся. Наряду с химическим

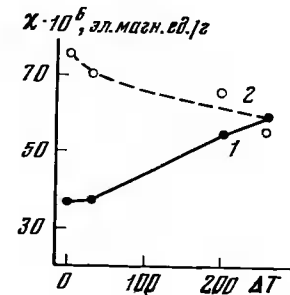


Рис. 4. Влияние температуры перегрева ΔT расплава над линией ликвидуса на магнитную восприимчивость при 950° С образцов технически чистого железа, выплавленного из КШС (1) и ОМШ (2)

составом определенное влияние на свойства жидких сталей оказывают шихтовые материалы и условия выплавки металла (рис. 1, 2). Это, очевидно, связано с тем, что в процессе плавки состояние расплава не является равновесным. Степень его приближения к состоянию равновесия зависит от структурных особенностей шихты и внешнего воздействия на жидкий металл в процессе выплавки. Иными словами, шихтовые материалы определяют совокупность исходных типов ближнего порядка расплавленных сталей. В зависимости от их устойчивости последующие внешние воздействия на расплав (нагрев, перемешивание и т. п.), которыми сопровождается выплавка стали, вызывает большие или меньшие изменения исходной структуры расплава. При этом жидкий металл приближается к состоянию равновесия, однако степень приближения к этому состоянию к моменту кристаллизации оказывается различной, что проявляется в неодинаковых величинах свойств (а следовательно, структуры) жидкого, а в конечном счете и твердого металла.

Подтверждением этому являлись результаты исследования магнитной восприимчивости образцов технически чистого железа, выплавленных в мартеновской печи из обычной металлургической шихты и полупродукта кипящего шлакового слоя (рис. 4). В исходном состоянии при 950° С (т. е. выше точки Кюри) образцы более чем в 2 раза различались величинами χ . После плавления образцов, незначительного перегрева их (на 30—50°) выше температуры ликвидуса и последующей кристаллизации заметного

изменения χ при 950° С не произошло. Перегрев же образцов на 200—260° выше температуры ликвидуса вызвал значительные изменения магнитной восприимчивости, причем величины χ обоих образцов при 950° С оказались близкими. Таким образом, тепловым воздействием на расплав удалось изменить свойства твердого металла.

Существует корреляция также между кинематической вязкостью (или поверхностным натяжением) расплава и механическими характеристиками стали 30ХГСА (табл. 2). Корреляционный анализ позволил получить следующие уравнения линейной регрессии:

$$\delta = -11,35 + 2,69 \cdot 10^7 \nu, \quad (1)$$

$$\delta = -26,68 + 0,026 \sigma, \quad (2)$$

$$\psi = -0,16 + 6,71 \cdot 10^7 \nu, \quad (3)$$

$$\psi = -68,19 + 0,086 \sigma, \quad (4)$$

$$a_{\text{н}} = -40,4 + 6,83 \cdot 10^7 \nu, \quad (5)$$

$$a_{\text{н}} = -65,74 + 0,056 \sigma. \quad (6)$$

Зависимости (1) и (3) достоверны с доверительной вероятностью $\alpha = 0,90$, так как коэффициенты корреляции $r_1 = 0,473$ и $r_3 = 0,436$ больше критического $r_{\text{кр}} = 0,398$ [4], а уравнения (2), (4) — (6) справедливы при доверительной вероятности $\alpha = 0,99$ ($r_2 = 0,69$, $r_4 = 0,85$, $r_5 = 0,681$, $r_6 = 0,85$, а $r_{\text{кр}} = 0,685$ [4]).

Сталь У10А и технически чистое железо, выплавленные из металла прямого восстановления, в жидком состоянии обладают повышенными величинами кинематической вязкости и электропроводности. В твердом состоянии технически чистое железо из первородной шихты имеет более высокие значения модуля упругости и менее искаженную кристаллическую решетку, а сталь У10А — лучшие эксплуатационные характеристики. Так, стойкость до полного износа матриц, изготовленных из металла, выплавленного из шихты прямого восстановления, составила 350—370 тыс. ударов, а стойкость таких же матриц из металла, выплавленного из обычной металлургической шихты, только 180—200 тыс. ударов.

Наличие взаимосвязи между характеристиками жидкого и твердого металла показывает, что формирование свойств готовых изделий начинается еще в жидком состоянии. При этом получение расплава с высокими величинами кинематической вязкости, электропроводности и поверхностного натяжения способствует образованию более совершенной кристаллической решетки твердого металла, повышению его механических (главным образом пластических) и служебных характеристик. В связи с этим применение в шихте металла прямого восстановления является весьма перспективным, так как в этом случае, как правило, форми-

руется расплав с повышенными величинами кинематической вязкости, поверхностного натяжения и электропроводности. Для достижения примерно таких же характеристик расплава из обычной металлургической шихты требуется дополнительное внешнее воздействие на расплав, например, проведение электрошлакового или вакуумного дугового переплава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арсентьев П. П., Коледов Л. А. Металлические расплавы и их свойства. М.: Металлургия, 1976. 375 с.
2. Попель С. И. Теория металлургических процессов. М.: ВИНТИ, 1971. 131 с.
3. Кургаев Е. Ф. О вязкости суспензий. — Докл. АН СССР, 1960, 132, № 2, с. 392—394.
4. Оуэн Д. Б. Сборник статистических таблиц. М.: ВЦ АН СССР, 1973. 586 с.

ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВОВ СИСТЕМ Fe—C—X—O

А. Х. Уразгильдеев

Изменения концентрации компонентов в жидкой фазе расплава в процессе его кристаллизации взаимосвязаны. Взаимосвязь между изменениями концентраций компонентов в разных фазах кристаллизующегося расплава отражается в диаграмме состояния этой системы. Поэтому закономерности формирования химической неоднородности в процессе кристаллизации расплавов, например систем Fe—C—X—O (где X—Mn, V, Cr и др.), могут быть раскрыты с помощью диаграмм состояния этих систем. Однако диаграммы состояния указанных систем еще не разработаны. При конструировании таких диаграмм должно быть учтено влияние четвертого компонента (C или X) на положение максимальной точки (сбалансированного состава) диаграмм состояний тройных систем Fe—C—O и Fe—X—O. Введение в тройную систему Fe—C—O небольших количеств элемента X смещает положение наивысшей точки линии пересечения поверхности ликвидуса δ -Fe с поверхностью равновесия газовой фазы (CO + CO₂) с расплавом (назовем ее максимальной точкой) в сторону более высоких концентраций углерода.

Устойчивость сбалансированного расплава тройной системы Fe—C—O при этом нарушается, но такой «сбалансированный» состав разграничивает расплавы с разным характером изменений концентрации углерода и кислорода в жидкой фазе в процессе кристаллизации. При кристаллизации расплавов, содержащих

углерода меньше, чем «сбалансированный» состав, жидкая фаза обогащается кислородом и обедняется углеродом. Кристаллизация расплавов, содержащих углерода больше, чем «сбалансированный», сопровождается обогащением жидкой фазы углерода и обеднением кислородом. Элемент X повышает концентрацию углерода в «сбалансированном» расплаве. Указанное влияние обязано уменьшению концентрации кислорода в системе при введении элемента X.

Концентрация углерода в «сбалансированном» расплаве при введении в систему Fe—C—O небольших количеств элемента X может быть рассчитана по формуле

$$[C] = \sqrt{\frac{3}{16} \frac{m_{PCO}}{[O]_{Fe-X}}}, \quad (1)$$

где $[O]_{Fe-X}$ — равновесное содержание кислорода в расплаве Fe—X. Введение в тройную систему Fe—X—O небольших количеств углерода смещает положение максимальной точки диаграммы состояний системы Fe—X—O в сторону более высоких концентраций элемента X. Углерод нарушает устойчивость сбалансированного состава указанных тройных систем, однако, так же как и в предыдущем случае, этот состав продолжает служить границей областей расплавов с разным характером изменения концентрации кислорода и элемента X в жидкой фазе в процессе кристаллизации. Углерод повышает концентрацию элемента X в «сбалансированном» расплаве. Для каждой конкретной системы Fe—X—O влияние углерода на концентрацию элемента X в «сбалансированном» расплаве может быть рассчитано. Влияние углерода на концентрацию марганца в «сбалансированном» расплаве системы Fe—Mn—O определяется по формуле

$$[Mn] = \frac{\sqrt{\frac{1,7L_{FeO}}{[O]_{Fe-C}} \frac{K_{Mn}}{100}} - 1}{\frac{K_{Mn}}{100}}, \quad (2)$$

где $[O]_{Fe-C}$ — равновесная концентрация кислорода в железомарганцевом расплаве. Для условий кристаллизации кипящих низкоуглеродистых расплавов системы Fe—V—O может быть использована формула

$$[V] = \frac{0,735}{\sqrt{[O]_{Fe-C}}}. \quad (3)$$

В последнем случае принято, что продуктом окисления ванадия является шпинель FeV_2O_4 , что средняя температура кристаллизации равна 1793 K и что $\lg K = \lg(a_V^2 a_O^4) = -44850/T + 16602$ [1]. Вывод формулы (1) приведен в работе [2], формулы (2) и (3) выводятся аналогичным образом.

Характер изменения концентрации C, O и элемента X в жидкой фазе кристаллизующихся расплавов системы Fe—C—X—O зависит от исходного состава расплава. Среди кипящих расплавов системы Fe—C—X—O имеется один, который кристаллизуется без обогащения жидкой, а следовательно, и твердой фазы компонентами системы. Назовем этот состав по аналогии с тройной системой Fe—C—O сбалансированным. Распределение элементов в объеме слитка, закристаллизовавшегося с реальной скоростью, в этом случае оказывается равномерным. Расплав такого состава с точки зрения получения однородного слитка, по-видимому, практического значения не имеет. Однако знание сбалансированного состава важно для правильного разграничения областей расплавов четверной системы Fe—C—X—O с разным характером изменения концентраций компонентов в жидкой фазе в период кристаллизации.

Кристаллизация расплавов, содержащих углерода и элемента X (или хотя бы одного из них) больше, чем сбалансированный, сопровождается повышением в жидкой фазе концентрации этих элементов и понижением концентрации кислорода. Расплавы, содержащие углерода и элемента X меньше, чем сбалансированный, кристаллизуются по одной из описанных выше схем: как система Fe—C—O с небольшими добавками элемента X или как система Fe—X—O с небольшими добавками углерода в зависимости от того, каким элементом (углеродом или элементом X) на данной глубине регулируется содержание кислорода в расплаве.

С учетом изложенного выше разработаны модели диаграмм состояний четверных систем Fe—C—Mn—O и Fe—C—V—O (железного угла). Диаграмму состояния этих систем удобно представить в виде трехгранной пирамиды, основанием которой является равносторонний треугольник, а боковыми гранями — три прямоугольных равнобедренных треугольника. Указанные элементы располагаются на вершинах пирамиды, причем Fe (как растворитель) находится на прямоугольной вершине. В данном случае диаграммы построены применительно к условиям кристаллизации малоуглеродистых обычных кипящих и стабилизированных ванадием нестареющих кипящих сталей. Поэтому принимается, что средняя температура кристаллизации равна 1793 K.

Такая модель системы Fe—C—Mn—O приведена на рис. 1. Она существенно отличается от модели, приведенной в работе [3]. Кривые *EC* и *Cf* относятся к тройной системе Fe—C—O. *EC* — линия пересечения поверхности ликвидуса δ -Fe с поверхностью насыщения закисью железа; *Cf* — линия пересечения поверхности ликвидуса δ -Fe с поверхностью равновесия газовой фазы. Линия *Cf* в четверной системе находится на поверхности *Cf*/*lqN* (поверхность насыщения кристаллами железа и окисью углерода). Кривая *EQR* относится к тройной системе Fe—Mn—O и известна как кривая растворимости кислорода в железомарганцевистых расплавах под жидкими (*EQ*) и твердыми (*QR*) железомарганцевистыми шла-

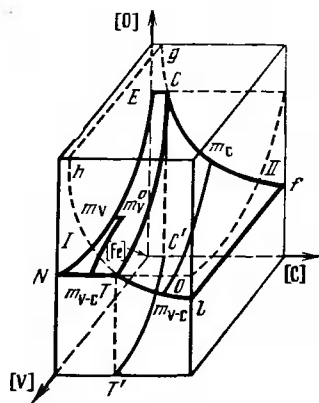
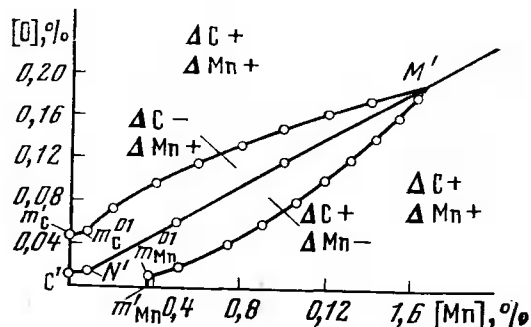


Рис. 1. Модель железного угла диаграммы состояния системы Fe—C—Mn—O (для упрощения рисунка проекции линий $m_C - m_C^0 - m_{C-Mn}$ и $m_{Mn} - m_{Mn}^0 - m_{Mn-C}$ не изображены)

Рис. 2. Проекция на плоскость [C] — [Fe] — [Mn] железного угла диаграммы состояния системы Fe—C—Mn—O



С—Mn». I — область пересыщения фазой FeO + MnO, II — область пересыщения окисью углерода.

В области I (между поверхностями $ECNqRQ$ и $gCNqh$) может окисляться только марганец, в области II (между поверхностями $CfIN$ и $CKPOqN$) окисляется только углерод, в области ниже поверхности $ECfIqRQ$ не может окисляться ни углерод, ни марганец. Область выше I и II является областью совместного окисления [C] и [Mn]. m_C — сбалансированный состав расплавов системы Fe—C—O. Линия $m_C - m_C^0 - m_{C-Mn} - M$ (точка M находится вне пределов рис. 1, проекция ее показана на рис. 2) характеризует влияние Mn на содержание углерода в «сбалансированных» расплавах системы Fe—C—O. m_{Mn} — сбалансированный состав расплавов системы Fe—Mn—O. Линия $m_{Mn} - m_{Mn}^0 - m_{Mn-C} - M$ характеризует влияние C на содержание марганца в «сбалансированных» расплавах системы Fe—Mn—O. Указанные линии, а также изотерма C—Mn пересекаются в точке M, отвечающей сбалансированному составу расплавов четверной системы Fe—C—Mn—O. На рис. 2 показана проекция поверхностей насыщения на плоскость [C] — [Fe] — [Mn], которая окажется разделенной на следующие участки.

Область выше линии $C'N'M'$ допускает окисление углерода. Жидкая фаза расплавов, фигуративная точка которых находится на участке $m_C^0 - m_C^0 - M' - N' - C'$, в процессе кристаллизации обедняется углеродом ($-\Delta C$). Расплавы, состав которых отвечает остальной части этой области, кристаллизуются с обогащением жидкой фазы углеродом ($+\Delta C$), так как количество ликвидированного углерода преобладает над окислившимся. Область ниже линии $C'N'M'$ допускает окисление марганца. Участок этой области, ограниченной линиями $C' - N' - M' - m_{Mn}^0 - m_{Mn}$, включает составы, при кристаллизации которых концентрация марганца в жидкой фазе уменьшается ($-\Delta Mn$). Жидкая фаза расплавов, фигуративная точка которых находится на остальных участках этой области, кристаллизуется с обогащением марганцем ($+\Delta Mn$). При кристаллизации таких расплавов количество ликвидированного марганца оказывается больше, чем окислившегося.

На рис. 3 приведена модель железного угла диаграммы состояния системы Fe—C—V—O, а на рис 4 — проекция поверхностей насыщения на плоскость [C] — [Fe] — [V]. Модель построена для условий, оговоренных выше. Модель этой системы во многом похожа на предыдущую, которая описана достаточно подробно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кнуппель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. М.: Metallurgia, 1973. 311 с.
2. Уразгильдеев А. Х. О сбалансированном составе кипящей стали. — Изв. АН СССР. Металлы, 1977, № 3, с. 83—87.
3. Schurmann E., Hadjisaroso P., Peter O. Erstarrungsgleichgewichte in der eisenreichen Ecke des Vierstoffsystem, Eisen—Kohlenstoff—Mangan—Sauerstoff. — Arch. Eisenhüttenw., 1964, 8, S. 739—747.

ками. Она в четверной системе находится на поверхности $EQRqNC$ (поверхность насыщения кристаллами железа и фазой FeO + MnO). CNq — линия тройного насыщения кристаллами железа, фазой FeO + MnO и окисью углерода, ее называют «изотерма

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛАХ МЕТОДОМ НАГРЕВА В НЕСУЩЕМ ГАЗЕ

Л. Н. Панкратьева, П. А. Черкасов

Изучение современного уровня техники экспресс-анализа водорода в металлах и сталях показывает, что совершенствование методов идет по пути применения несущего газа в экстракционной части и использования в качестве газоанализатора хроматографа или ячейки теплопроводности [1]. Сравнение результатов по широкому диапазону сталей и сплавов, полученных импульсным нагревом до 2800° С в несущем газе Ar и нагревом в вакууме при 1050° С в кварцевой трубке, показывает хорошую сходимость [2].

Для экспресс-анализа водорода нагревом образцов в несущем газе Ar было решено использовать установку «Динометр» фирмы «Штроляйн». «Динометр» предназначен для одновременного определения кислорода и азота в несущем газе (гелий) при плавлении в графитовом тигле с графитовым нагревателем. Аналитическое окончание анализа кислорода осуществляется измерением содержания окиси углерода в инфракрасном абсорбционном приборе, азота — в ячейке теплопроводности.

Для осуществления анализа водорода в составе газовой смеси при прохождении через ячейку теплопроводности в качестве несущего газа использован аргон. Ток накала в диагонали моста уменьшили до 75 мА (вместо 200 мА, принятого при анализе газовой смеси He—N₂), изменена полярность ячейки. Газовая смесь H₂—Ar проходит через детектор теплопроводности. При этом на диаграммной бумаге самопишущего прибора получается пик водорода, площадь под которым автоматически регистрируется, и результат в цифровом виде фиксируется счетчиком интегратора.

Для оценки зависимости от температуры регистрируемого количества водорода в объеме печи «Динометра» с графитовым нагревателем проводили многократный напуск тестового газа из калиброванных объемов (0,071—0,699 мл). Для контроля параллельно проводили напуск определенных порций гелия (0,0147—0,379 мл). Расход несущего газа 500 мл/мин. Результаты калибровочных опытов приведены на рис. 1, где $K = \frac{V_0 \cdot P \cdot 273}{T_{H_2} \cdot 760 \cdot N_n} \cdot \frac{1}{N_n}$ — фактор пере-

счета, численно равный количеству зарегистрированного водорода в миллиметрах на единицу показания интегратора; V_0 — объем калибровочного газа, см³; P — барометрическое давление, мм рт. ст.; T_{H_2} — температура калибровочного газа в калибровочном объеме, К; n — показания счетчика интегратора при напуске калибровочного газа; N — показатель чувствительности шкалы.

Из рис. 1 видно, что с повышением температуры от комнатной до 875° С регистрируемое интегратором количество гелия изменяется незначительно, практически оставаясь постоянным с повышением температуры от 1475° С, независимо от объема напуска V_0 .

Рис. 1. Калибровка водородом (1, 2) и гелием (3, 4) камеры «Динометра» с графитовым нагревателем
 V_0 , см³: 1 — 0,699; 2 — 0,071; 3 — 0,379; 4 — 0,042

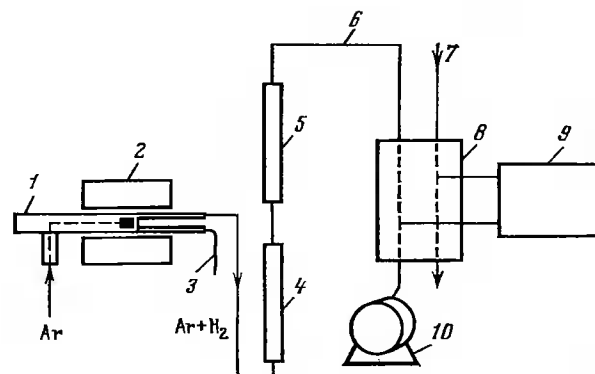
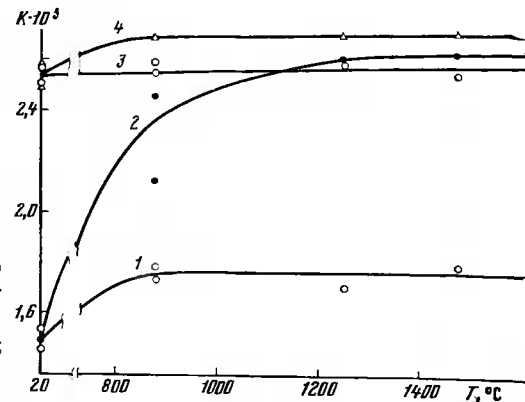


Рис. 2. Схема установки для определения водорода методом нагрева в несущем газе

1 — кварцевая камера; 2 — печь сопротивления; 3 — термопара; 4 — окислительная колонка с Шутц-реактивом; 5 — колонка с молекулярным ситом; 6 — анализируемый газ; 7 — газ сравнения; 8 — ячейка теплопроводности; 9 — интегратор; 10 — насос

При напуске водорода более заметно снижение регистрируемого количества в зависимости от повышения температуры. При этом для максимального объема напуска ($V_0 = 0,699$ см³) выше 875° С устанавливается постоянство зависимости от температуры вплоть до 1475° С. Для минимально возможного объема напуска $V_0 = 0,071$ см³ потери водорода более значительны и возрастают с ростом температуры до 1250° С, после чего остаются постоянными. Величина потери водорода составляет 19% для $V_0 = 0,699$ см³ и достигает 44% для $V_0 = 0,071$ см³, заданная концентрация водорода в несущем газе составляет 0,4 и 0,04 об. % соответственно.

В связи с этим представляется нерациональным использование нагревательной системы и экстракционной камеры «Динометра»,

поэтому была разработана конструкция экстракционной камеры из кварца, работающая в токе Ag, с печью сопротивления. Схема установки приведена на рис. 2. При конструировании учтены следующие обстоятельства: 1) выбор минимального объема кварцевой камеры для обеспечения высокой чувствительности определения; 2) обеспечение нагрева до 1200° С; 3) простота конструкции, возможность быстрой загрузки и разгрузки аналитических образцов в камере с непрерывным потоком газа-носителя.

При проведении опытов стальной цилиндрический образец диаметром 10 мм, длиной 12—15 мм, весом около 10 г нагревали в кварцевой трубке. Образец загружали в переднюю часть открытой кварцевой трубки и опрокидыванием камеры транспортировали в обогреваемую зону. При отработке методики устанавливали расход несущего газа таким образом, чтобы обеспечить работу камеры с открытым концом кварцевой трубки, передний конец которой использовали в качестве шлюзового затвора для газа. После экстракции водорода образец удаляли путем поворота камеры с печью в обратном направлении. Благодаря этому поток газа-носителя не прерывается при вводе и при удалении образца.

Калибровочными опытами при напуске водорода определена точность и чувствительность метода. По 2σ-критерию точность составила 1·10⁻⁷ вес. % H₂ для навески 1 г. Диапазон измерений водорода 1—10⁴ нг, чувствительность 5·10⁻⁵ мл водорода. Результаты анализа стали У7 приведены в таблице.

На рис. 3 приведены типичные кинетические кривые дегазации стали. Повышение температуры до 1000° С после выдержки при 800° С в течение 4—5 мин не приводит к дополнительному выделению водорода. На кинетической кривой наблюдается два пика. Снижение температуры анализа до 650° С приводит к разделению пиков, а время экстракции растягивается до 6 мин. Минимальное время экстракции — 3 мин при 925° С.

Содержание водорода в стали У7 (цилиндрические образцы диаметром 10 мм, высотой 15 мм, весом около 10 г)

Вес образца, г	Температура экстракции, °С	Время экстракции, мин	n	[H]·10 ⁵ , вес. %	[H], мл/100 г	Вес образца, г	Температура экстракции, °С	Время экстракции, мин	n	[H]·10 ⁵ , вес. %	[H], мл/100 г
9,322	880	3,5	445	3,198	0,360	9,304	825	5,0	380	2,740	0,309
9,587	900	3,5	340	2,376	0,268	9,559	1000	3,0	475	3,360	0,374
9,269	675	6,0	320	2,313	0,277	9,761	875	5,0	394	2,710	0,302
9,687	800	5,5	356	2,460	0,268	9,185	875	4,0	364	2,680	0,296
9,992	850	4,5	377	2,530	0,285	9,994	875	3,5	450	3,050	0,339
9,333	925	3,0	351	2,520	0,285						

Примечание. $\bar{X} = 2,72 \cdot 10^{-5}$ вес. %; $\sigma = 3,8 \cdot 10^{-6}$; $W = 14\%$.

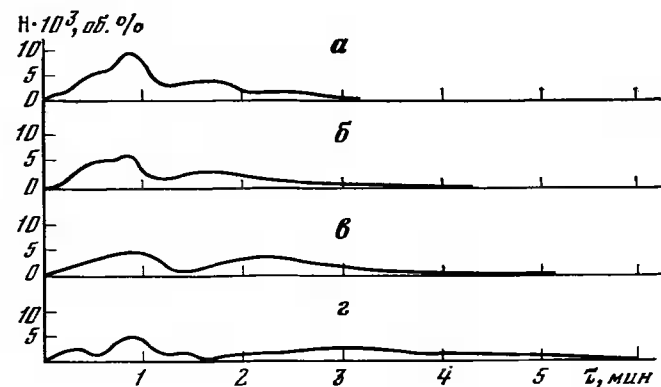


Рис. 3. Кинетика выделения водорода из стали У7

T, °С: а — 925; б — 880; в — 800; г — 675

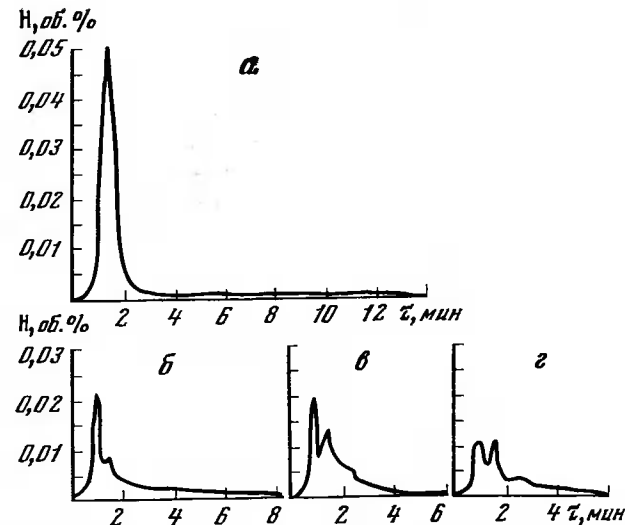


Рис. 4. Кинетика выделения водорода из феррованадия (а) и из стали с 16% Cr; 5% Ni; 1% Mo (б—г)

T, °С: а, б — 1000; в — 850; г — 900

Расчет количества водорода (вес. %) производили по формуле

$$S = 0,8989 \cdot 10^{-4} \frac{P}{760} \frac{273}{T} \frac{V}{m} \frac{n}{E} \cdot 100,$$

где P — атмосферное давление (мм рт. ст.), при котором произведена калибровка при температуре газа T, К; V — калибровочный объем, см³; m — среднее показание счетчика интегратора

при напуске калибровочного газа; n — показание счетчика при анализе пробы; E — вес анализируемой пробы, г.

На рис. 4 приведены типичные кинетические кривые газоотделения водорода из феррованадия (25% V; 0,23% C; 0,0031% S; 0,07% O; 0,23% N) при 1000° С и из легированной стали (16% Cr; 5% Ni; 1% Mo) при 875—1000° С. Количество водорода в первом случае составило $\bar{X} = 2,3 \cdot 10^{-3}$ вес. % (навеска 0,5 г), во втором $\bar{X} = 6 \cdot 10^{-5}$ вес. % (навеска 7—8 г). Для феррованадия в первые 6 мин выделяется до 85—90% общего количества водорода. Выделение оставшегося водорода затягивается до 25 мин.

Выводы

1. Разработан метод экспресс-анализа водорода в металлах нагревом в кварцевой камере с несущим газом аргоном и регистрацией газа в детекторе теплопроводности аналитического устройства установки «Динометр» фирмы «Штроляйн». Диапазон измерений 1—10⁴ нг водорода, чувствительность 5·10⁻⁵ мл, точность 1·10⁻⁷ вес. % для навески 1 г.

2. Экспериментально установлен факт потери водорода в контакте с графитовым нагревателем при температурах от 875 до 1475° С и концентрациях водорода в несущем газе от 0,4 до 0,04 об. %; относительная потеря водорода возрастает с уменьшением концентрации его в несущем газе от 19 до 44% соответственно.

3. Исследована кинетика экстракции водорода в области температур 600—1100° С. Кинетическая кривая экстракции водорода из стали У7 и легированной стали имеет два пика во всем интервале исследованных температур.

4. Выбран оптимальный режим экстракции водорода из цилиндрических образцов диаметром 10 мм, весом 10 г стали У7: нагрев до 900° С, время экстракции 3—4 мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Koch W., Buchel E., Lemm H. Schnelle Wasserstoffbestimmung in Stahl nach dem Trärgasverfahren.— Arch. Eisenhüttenw., 1973, 44, N 4, S. 301—305.
2. Thomich W. Schnelle Ermittlung des Wasserstoffgehaltes von Stahl, Legierungen und Aluminium.— Arch. Eisenhüttenw., 1973, 44, N 4, S. 273—275.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОЙ ПЛАВКИ НА КИНЕТИКУ АБСОРБЦИИ АЗОТА СПЛАВАМИ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Г. Ф. Торхов, В. К. Грановский, Ю. В. Латаш

Анализ имеющихся данных [1—7] по абсорбции азота жидким металлом при плазменно-дуговой плавке показывает противоречивость экспериментальных данных и разное трактование механизма поглощения азота. Это связано с тем, что условия проведения экспериментов по изучению растворимости азота в жидком металле, выполненные в лабораторных условиях, значительно отличаются от реальных условий плазменно-дуговой плавки и тем самым оказывают воздействие на результаты опытов. Скорость абсорбции азота жидким металлом, определяемая коэффициентом массопереноса в строго фиксированных условиях (размер плавильного пространства, объем ванны жидкого металла, химический состав металлического расплава и т. д.), не всегда может быть перенесена на промышленную технологию [1].

Работа посвящена изучению процесса кинетики абсорбции азота жидкими сплавами на основе железа в условиях реальной плазменно-дуговой плавки. С этой целью нами на опытной плазменно-дуговой гарнисажной печи была проведена серия опытов по определению влияния параметров плавки (парциальное давление азота в газовой фазе, общее давление газа в плавильной камере, величина суммарного тока) на содержание и кинетику абсорбции азота жидким металлом.

В качестве плавильной емкости использовали медный водоохлаждаемый гарнисажный тигель емкостью 1000 см³, диаметр зеркала ванны жидкого металла составлял 170 мм. Установка снабжена четырьмя плазмотронами постоянного типа ЦДМ-7. Исследуемый расплав являлся анодом. Процесс абсорбции азота жидким металлом изучали на стадии ванны. В качестве объекта исследования были использованы расходомерные заготовки диаметром 80 мм из стали Х20Н5АГ2 и армко-железа. В работе использовали аргон газообразный, чистый (ГОСТ 10157-73) и азот газообразный особой чистоты (ГОСТ 9293-74). Плазмообразующий газ перед подачей в печь очищали от влаги и кислорода.

Расплавление металла осуществляли в атмосфере аргона. Масса жидкого металла в зависимости от параметров плавки составляла 3,5—5,5 кг. В гарнисажном тигле жидкий металл с целью стабилизации объема ванны выдерживали в контакте с аргонной плазмой 15 мин, после чего в плавильную камеру установки подавали азот. Момент подачи азота принимали за нулевой при отсчете времени насыщения. Азот подавали в плавильную камеру установки, минуя плазмотроны. Металл выдерживали в ванне под азотсодержащей плазмой до состояния интенсивного азотного кипения, а затем сливали в медную изложницу.

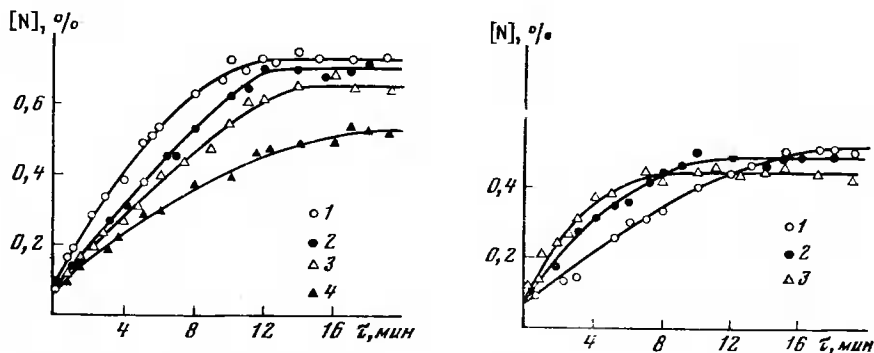


Рис. 1. Изменение содержания азота в стали X20H5AG2 в процессе выдержки металла при общем давлении в камере $P_{\Sigma} = 3$ атм

p_{N_2} , атм: 1 — 2,2; 2 — 1,75; 3 — 1,47; 4 — 0,85

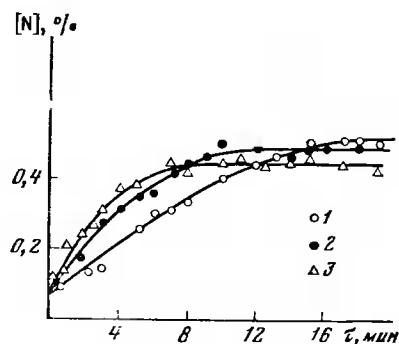


Рис. 2. Изменение содержания азота в стали X20H5AG2 в процессе выдержки металла при $p_{N_2} = 0,85$ атм

P_{Σ} , атм: 1 — 3,0; 2 — 2,0; 3 — 1,5

Кинетические зависимости абсорбции азота жидким металлом строили по результатам анализа проб, отобранных из ванны жидкого металла непосредственным введением в расплав медного водоохлаждаемого наконечника. Принятый нами метод намораживания позволяет фиксировать содержание азота в жидкой ванне в заданный момент времени. Вес пробы составлял 1,5–2,5 г. Химический анализ на содержание азота осуществляли по методу Кьельдаля.

В первой серии опытов было изучено влияние парциального давления на скорость абсорбции азота. Парциальное давление азота в газовой фазе изменяли в пределах от 0,85 до 2,2 атм. Энергетические параметры плазматронов поддерживали постоянными — суммарный ток четырех работающих плазматронов составлял $I_{\Sigma} = 1800$ А. По данным эксперимента построены графические зависимости в координатах $[N] = f(\tau)$ (рис. 1). Анализ полученных зависимостей показывает, что повышение парциального давления азота в газовой фазе способствует увеличению скорости абсорбции азота и пороговой концентрации азота в исследуемом металле, что согласуется с данными, приведенными в работах [2, 3, 5] и противоречит выводам работы [7].

Иначе проявляется влияние общего давления газа в камере установки на скорость абсорбции азота. В этой серии опытов, выполненной при $p_{N_2} = 0,85$ атм и $I_{\Sigma} = 1800$ А, общее давление газа в камере установки изменяли в диапазоне от 1,5 до 3,0 атм. Как видно из рис. 3, повышение общего давления газа в камере установки способствует снижению скорости абсорбции азота и повышению пороговой концентрации азота в жидком металле.

Снижение скорости абсорбции, вызванное повышением общего давления газа в плавильной камере, связано с понижением уровня нерелаксировавшей колебательной энергии молекул азота [8].

Ниже приведены данные о влиянии величины суммарного тока плазматронов на пороговую концентрацию азота в металле:

Суммарный ток плазматронов, А	1050	1150	1200	1350
Пороговая концентрация азота в металле, %	0,38	0,40	0,42	0,45

С увеличением силы тока плазматронов в диапазоне 1050–1350 А при $p_{N_2} = 0,85$ атм и $P_{\Sigma} = 1,5$ атм наблюдается повышение величины пороговой концентрации азота в стали X20H5AG2. Повышение электрического тока способствует увеличению силового воздействия плазменных дуг на ванну жидкого металла (увеличивается интенсивность перемешивания ванны жидкого металла), увеличению размера активного пятна и степени неравновесности в пограничном слое газовой фазы [5, 6]. Эти факторы, по-видимому, и способствуют повышению порогового значения концентрации азота в металле.

Используя результаты исследования временных зависимостей поглощения азота расплавленным металлом $[N] = f(\tau)$, выполненного при различных технологических режимах плазменно-дуговой плавки (см. рис. 1, 2), определили значения эффективного коэффициента массопереноса β по уравнению [3]

$$\ln \frac{F_1 C_N^* + F_2 C_N^p - F C_N}{F_1 C_N^* + F_2 C_N^p - F C^0} = -\beta \frac{F}{V} \tau, \quad (1)$$

где C_N , C_N^* , C_N^p — соответственно текущая концентрация азота в расплаве и равновесные концентрации азота в зоне абсорбции и зоне десорбции; F_1 и F_2 — площади зон абсорбции и десорбции соответственно; F — полная поверхность расплава ($F = F_1 + F_2$); τ — время взаимодействия азота с расплавом; V — объем металла. Величина площади зоны абсорбции азота жидким металлом F_1 зависит от таких факторов, как режим работы и количество плазматронов, их конструкция и т. д.

В работах [2–5, 8], посвященных изучению кинетики абсорбции азота, зону абсорбции определяли расчетным методом, используя результаты кинетических опытов, или условно принимали равной яркосветящейся области под основанием дуги. В настоящей работе была осуществлена попытка экспериментально определить величину зоны абсорбции. С этой целью была проведена серия специальных опытов по следующей методике. Металлические пластины различных металлов площадью 100×100 мм укладывали в зоне действия плазменных дуг на графитовую подложку, установленную в медном водоохлаждаемом тигле, и задавали необходимый режим (P_{Σ} , p_{N_2} , I_{Σ}). Пластины выдерживали

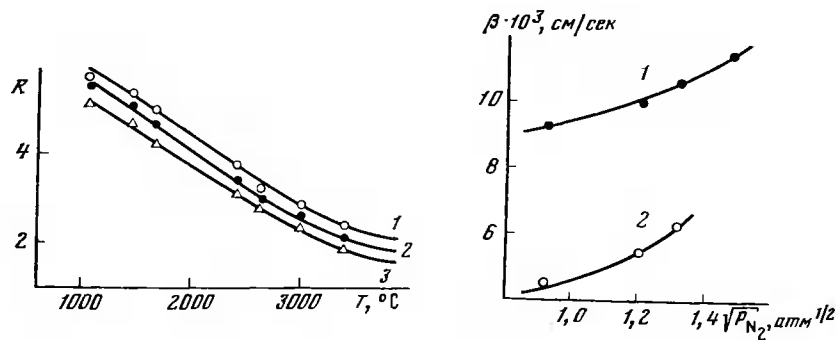


Рис. 3. Зависимость радиуса R отверстий, проплавленных плазменной дугой, от температуры плавления металла

P_{Σ}, P_{N_2} атм; 1 — 3,0; 2,2; 2 — 1,5; 0,85; 3 — 3,0; 0,85

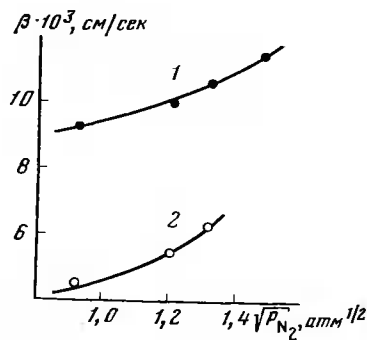


Рис. 4. Влияние парциального давления азота в газовой фазе на эффективный коэффициент массопереноса азота при $P_{\Sigma} = 3,0$ атм и $I_{\Sigma} = 1800$ А

1 — сталь X20H5AG2; 2 — армко-железо

в контакте с плазмой определенное время, выбранное, как и их толщина, по результатам предварительных опытов.

Известно, что при плазменном нагреве изменение температуры газа по радиусу пятна нагрева приближенно описывается законом нормального распределения, близкого к закону вероятности Гаусса [9, 10]. Знание распределения этой температуры необходимо для оценки величины площади зоны абсорбции, но экспериментальное определение ее представляет большие трудности. Оценить распределение температуры газа в плоскости нагрева можно по результатам проведенных опытов, представленных в виде зависимости величин радиусов проплавленных отверстий от температуры плавления материала пластины (рис. 3). По этой зависимости, принимая температуру диссоциации молекул азота выше 3500°C , определили величину площади зоны абсорбции азота при различных условиях плавки. Анализ полученных результатов показывает, что площадь зоны абсорбции F_1 зависит от содержания азота в газовой фазе и величина ее несколько ниже значений F_1 , приведенных в работе [8].

Результаты обработки кинетических кривых (рис. 1, 2) по уравнению (1) приведены на рис. 4 и в таблице. Как видно из рис. 4, значения эффективного коэффициента массопереноса увеличиваются с повышением P_{N_2} и снижением P_{Σ} .

Проведенные исследования процесса абсорбции азота из плазмы в условиях реальной плазменно-дуговой гарнисажной плавки показали следующее: 1) скорость абсорбции азота жидкой сталью X20H5AG2 повышается с увеличением парциального давления азота в газовой фазе, что не подтверждает выводы, сделанные в

Значения эффективного коэффициента массопереноса при различных технологических режимах плавки

Марка сплава	Давление газа в камере P_{Σ} , атм	Парциальное давление азота P_{N_2} , атм	F_1 , см ²	F_2 , см ²	$\beta \cdot 10^{-3}$, см/сек
X20H5AG2	3,0	2,2	15	211	11,48
	3,0	1,75	13	213	10,57
	3,0	1,47	12	214	9,83
	3,0	0,85	9	217	9,2
	2,0	0,85	10	216	16,78
	1,5	0,85	12	214	26,56
Армко-железо	3,0	1,75	13	213	6,25
	3,0	1,47	12	214	5,4
	3,0	0,85	9	217	4,59

работе [7]; 2) увеличение суммарного тока плазмотронов способствует повышению пороговой концентрации азота в металле; 3) экспериментально определенная площадь зоны абсорбции увеличивается с ростом парциального давления азота в газовой фазе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лакомский В. И. Плазменно-дуговой переплав. Киев: Техника, 1974. 336 с.
2. Лакомский В. И., Григоренко Г. М., Торхов Г. Ф., Дворядкин Б. А. Абсорбция азота из плазмы ванны жидкого металла.— ФХОМ, 1974, № 6, с. 47—51.
3. Григоренко Г. М., Дворядкин Б. А., Торхов Г. Ф. Исследование параметров взаимодействия азота с расплавом при плазменной плавке.— В кн.: Рафинирующие переплавы. Киев: Наукова думка, 1975, вып. 2, с. 166—171.
4. Ерохин А. А., Углицкий Г. Г. Кинетика поглощения азота расплавленным металлом при плазменно-дуговом процессе с неплавящимся электродом.— ФХОМ, 1969, № 6, с. 36—42.
5. Ерохин А. А. Плазменно-дуговая плавка металлов и сплавов. М.: Наука, 1975. 188 с.
6. Лакомский В. И., Торхов Г. Ф. О поглощении азота из плазмы жидким металлом.— Докл. АН СССР, 1968, 183, № 1, с. 87—89.
7. Аксенов О. Ф., Антипов В. М., Бобровская В. М. и др. Влияние некоторых параметров плазменной дуги на растворение азота в жидком железе.— Изв. АН СССР. Металлы, 1972, № 5, с. 26—32.
8. Григоренко Г. М., Дворядкин Б. А., Шеревера А. В. О массопереносе азота при плазменной плавке.— Проблемы специальной электрометаллургии, 1976, вып. 4, с. 96—99.
9. Рыкалин Н. Н., Кулагин И. Д., Николаев А. А. Тепловые характеристики взаимодействия плазменной струи с нагреваемым телом.— Автоматическая сварка, 1963, № 6, с. 3—13.
10. Николаев А. В. Плазменно-дуговой нагрев веществ.— В кн.: Плазменные процессы в металлургии и технологии неорганических материалов. М.: Наука, 1973, с. 20—32.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТАЛИ МЕТОДОМ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА

Н. Т. Путилов, А. А. Романов, В. В. Рябов, Н. А. Ватолин

В соответствии с принципом избирательности при кристаллизации сплавов происходит перераспределение компонентов между твердой и жидкой фазами. Процесс этот является диффузионным, условно его можно разделить на три стадии [1]: разделительная диффузия на границе раздела фаз и выравнивание их составов. Первая протекает практически мгновенно, подавить ее можно только при сверхвысоких скоростях охлаждения. Скорость диффузии в жидкой фазе много меньше ($D \approx 10^{-5}$ см²/с), а в твердой вообще пренебрежимо мала ($D \approx 10^{-8}$ — 10^{-10} см²/с). Вследствие этого условия равновесия, близкие к предписываемым диаграммой состояния, существуют только на границе раздела твердой и жидкой фаз [2]. Распределение компонентов в твердой фазе как бы фиксирует его состав для каждой температуры и позволяет восстановить до некоторой степени картину затвердевания дендритной ячейки.

С этой целью в настоящей работе исследовано распределение С, Si и Mn в ячейках между осями высшего наблюдаемого на шлифе порядка в сплавах на основе системы Fe—С, охлажденных с различными скоростями, и в пробах, вырезанных из слитков стали диаметром 750—770 мм, полученных методами ВДП и ЭЛП и путем отливки в изложницу. Состав сталей приведен в табл. 1. Все пробы предварительно закаливали на мартенсит.

Распределение Si и Mn изучали методом РСМА на установке JX5A, а распределение С методом микротвердости — на приборе ПМТ-3. Пример типичных кривых распределения приведен на рис. 1. На кривой имеются два минимума (на рис. 1, б показана половина ячейки): в середине оси и в центре ячейки, точка перегиба и максимум вблизи центра ячейки. Характер нарастания концентрации, наличие площадки и точки перегиба на кривой свидетельствуют о существовании в жидкости на фронте кристаллизации обогащенных примесями слоев [3], которые во многом определяют ход затвердевания ячейки.

Концентрация примеси в таких слоях постепенно нарастает до наступления стационарного состояния ($C_s = C_0$), которое характеризуется площадкой на кривой распределения. Оно будет продолжаться до соприкосновения соседних диффузионных слоев. Этот момент можно считать началом затвердевания межосного участка, наблюдаемого затем при травлении на шлифе. Характер изменения концентрации примеси в твердой фазе становится другим: она резко возрастает, так как обогащенные слои соседних осей начинают перекрывать друг друга.

Таблица 1

Химический состав исследуемых сталей, %

Марка стали	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	Средняя скорость охлаждения, град/мин
10	0,18	0,41	0,30	0,014	0,011	—	—	—	5
9	0,35	0,41	0,25	0,013	0,010	—	—	—	8
4	0,11	0,30	0,20	0,014	0,012	—	—	—	23
11	0,25	0,25	0,15	0,013	0,013	—	—	—	3
12	0,24	0,24	0,15	—	—	—	—	—	8
6	0,26	0,45	0,15	0,015	0,011	—	—	—	21
14	0,38	0,37	0,20	0,014	0,012	—	—	—	4
13	0,38	0,38	0,22	0,015	0,011	—	—	—	7
3	0,32	0,44	0,29	0,014	0,012	—	—	—	23
34ХНЗМ	0,38	0,44	0,26	0,011	0,014	0,81	2,82	0,35	—

Небольшой минимум концентраций или плоский максимум в центре ячейки можно, по-видимому, объяснить ускоренным, скачкообразным окончанием затвердевания, которое предсказывается теорией [4]. Скачок кристаллизации вызывается, вероятно, периодическим изменением концентрационного переохлаждения при дендритной кристаллизации сплавов, когда оно достигает критического значения в центре ячейки. Скачку должны способствовать также усадочные явления [5] и увеличение относительной поверхности теплоотвода из каждой фазы в конце затвердевания. Предполагаемая картина изменения концентрации при затвердевании дендритной ячейки показана на рис. 2.

Кривые распределения компонентов в ячейке позволяют оценить толщину диффузионных слоев (по расстоянию от точки перегиба до центра) и количество жидкости в момент скачка (по относительному расстоянию от максимума до центра). Результаты такой оценки приведены в табл. 2 и 3. Толщина слоев уменьшается при увеличении скорости охлаждения, так как диффузия не успевает отводить примеси в объем жидкой фазы и они скапливаются вблизи границы раздела. Толщина слоя в слитках по сравнению с лабораторными образцами больше в связи с их более медленной кристаллизацией. Слой в слитках занимает до 80% объема «конечной» ячейки. Полученные значения толщины диффузионных слоев хорошо совпадают с литературными данными [5].

Количество жидкой фазы в момент скачка кристаллизации S_k уменьшается с ростом скорости охлаждения и концентрации углерода (рис. 3), что связано, вероятно, с увеличением в этих условиях критического концентрационного переохлаждения [6]. Уста-

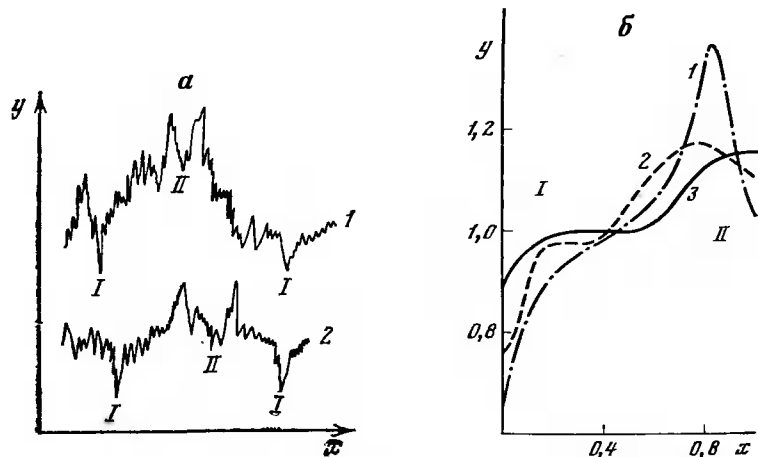


Рис. 1. Типичные кривые распределения кремния (1), марганца (2) и углерода (3), в «конечной» дендритной ячейке (I — середина оси дендрита; II — центр ячейки)

а — кривые РСМА (x — относительное расстояние; y — интенсивность излучения); б — усредненные кривые (x — относительное расстояние; y — относительная концентрация)

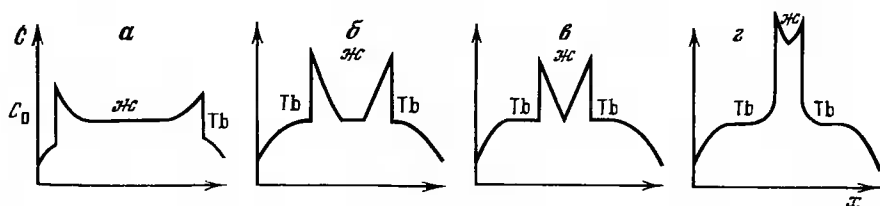


Рис. 2. Схематическое представление изменения концентрации примеси в твердой и жидкой фазах в начале кристаллизации (а), в установившемся состоянии (б), в начале затвердевания межзонального участка (в) и в конце кристаллизации (г)

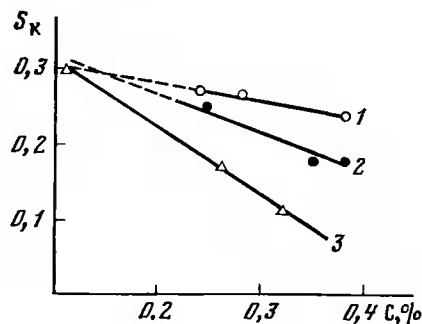


Рис. 3. Зависимость количества жидкой фазы в конце кристаллизации от содержания углерода в стали

Скорость охлаждения, град/мин: 1 — 4; 2 — 7; 3 — 22

Таблица 2

Результаты оценки толщины диффузионных слоев в лабораторных образцах

Марка стали	Скорость охлаждения, град/мин	Толщина слоя (мм), обогащенного			Средняя толщина слоя, мм	Марка стали	Скорость охлаждения, град/мин	Толщина слоя (мм), обогащенного			Средняя толщина слоя, мм
		C	Si	Mn				C	Si	[Mn]	
10	5	0,046	0,045	0,039	0,043	6	21	0,032	0,036	0,035	0,034
9	8	0,045	0,038	0,034	0,039	14	4	0,041	0,050	0,047	0,046
4	23	0,034	0,36	0,030	0,033	13	7	0,030	0,037	0,042	0,036
11	5	0,030	—	0,049	0,040	7	23	0,031	0,027	0,021	0,026
12	8	0,035	0,040	0,037	0,037						

Таблица 3

Изменение толщины диффузионного слоя по радиусу стальных слитков

Слиток	Относительное расстояние по радиусу слитка	Толщина слоя (мм), обогащенного		Средняя толщина слоя, мм	Слиток	Относительное расстояние по радиусу слитка	Толщина слоя (мм), обогащенного		Средняя толщина слоя, мм
		Mn	Si				Mn	Si	
ЭЛП	0,01	0,057	0,061	0,059	ВДП	0,65	0,074	0,076	0,075
	0,33	0,032	0,034	0,033		0,97	0,081	0,085	0,083
	0,65	0,127	0,124	0,126		0,03	0,073	0,075	0,074
	0,99	0,104	0,108	0,103		0,13	0,076	0,080	0,078
ВДП	0,01	0,095	0,096	0,096	Обычный	0,21	0,103	0,089	0,096
	0,36	0,066	0,070	0,058		0,92	0,083	0,093	0,088

новленные значения S_K удовлетворительно согласуются с недавними теоретическими расчетами [4].

Таким образом, распределение компонентов сплава в «конечной» дендритной ячейке (между осями высшего наблюдаемого на шлифе порядка) позволяет до некоторой степени восстановить ход ее затвердевания, изучить детали механизма кристаллизации и получить важные параметры для ее математического описания.

ЛИТЕРАТУРА

- Новиков И. И., Золотаревский И. С. Дендритная ликвация в сплавах. М.: Наука, 1966. 156 с.
- Борисов В. Т. Исследование механизма и кинетики роста кристаллов из расплава в однокомпонентных и двойных металлических системах. Автореф. дис. на соиск. уч. ст. докт. физ.-мат. наук. М.: ЦНИИЧМ, 1964.
- Тиллер В. А. Сегрегация растворимых примесей при затвердевании слитка. — В кн.: Жидкие металлы и их затвердевание. М.: Metallurgizdat, 1962, с. 409—434.

4. Журавлев В. А. О макроскопической теории кристаллизации сплавов.— Изв. АН СССР. Металлы, 1975, № 5, с. 94—99; 1976, № 1, с. 31—35.
5. Пфанн В. Зонная плавка. М.: Мир, 1970. 368 с.
6. Борисов В. Т. Исследование неравновесных явлений при кристаллизации сплавов и их влияние на формирование структуры.— В кн.: Проблемы металловедения и физики металлов. М.: Metallurgia, 1976, № 3, с. 85—96.

К ВОПРОСУ ВЫБОРА ОПТИМАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАСКИСЛИТЕЛЕЙ ПРИ ВЫПЛАВКЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

В. А. Воронов, Б. М. Никитин, В. В. Добрадин, Н. В. Пятница

При раскислении железа кремнием и алюминием на кривой растворимости кислорода наблюдаются экстремумы, которые связывают либо с изменением коэффициентов активности кислорода [1, 2], либо с возможным образованием растворимых в железе субокислов элементов-раскислителей [3, 4]. При этом концентрации раскислителей, при которых обнаруживаются минимумы, также значительно различаются между собой [1, 5, 6].

В связи с этим в работе исследовано и уточнено влияние кремния и алюминия на поведение кислорода в железе. Опыты проводили по следующей методике. Восстановленное железо, содержащее, %: 0,005 С; 0,002 S; 0,12—0,145 О и следы кремния и алюминия, расплавляли в корундовом тигле (диаметр 70 мм) в печи Таммана в проточной атмосфере аргона. При температуре 1600° С в металл одновременно опускали шесть корундовых чехлов (диаметр 12 мм) с прорезями, расположенными на расстоянии 50 мм от дна. В пяти чехлах находилась стружка алюминия из расчета на 0,25; 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0%. Время от начала опускания чехлов в расплав до полного охлаждения проб в проточной воде составляло 3 с. Такая быстрая кристаллизация позволяла избежать удаления неметаллических включений и получить во всех пробах металла одинаковую концентрацию кислорода. Аналогично получали образцы железа с содержанием кремния 0,25; 0,5; 1,0; 2,0 и 3,0%. Содержание кислорода определяли методом вакуум-плавления на экскалографе ЕА-1 при температуре 1700° С, а алюминия и кремния методом спектрального анализа.

Зависимость определяемой концентрации кислорода от содержания кремния и алюминия в железе приведена на рис. 1. Из рис. 1 видно, что с ростом содержания как кремния (рис. 1, а), так и алюминия (рис. 1, б) метод вакуум-плавления занижает по сравнению с фактической определяемую концентрацию кислорода, и тем больше, чем выше концентрация раскислителя. Так, при 2% Al и 3% Si определяемые концентрации кислорода составляют соответственно 11 и 42% от фактической. Факт полу-

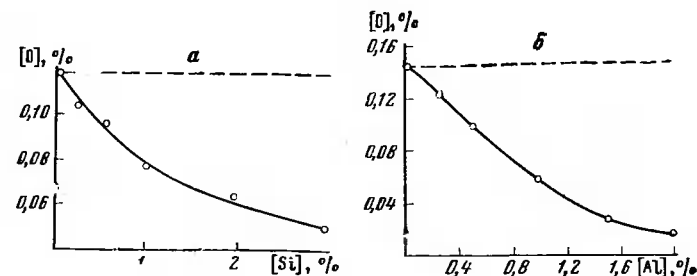
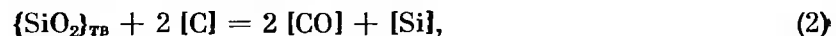
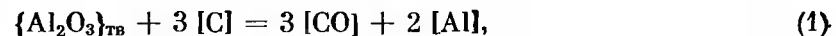


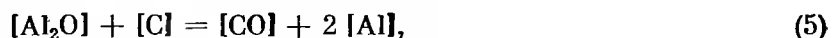
Рис. 1. Зависимость концентрации кислорода, определяемой методом вакуум-плавления от содержания кремния (а) и алюминия (б) (пунктир — содержание кислорода в исходных пробах)

чения при определении методом вакуум-плавления в железе, раскисленном алюминием, заниженных концентраций кислорода связывают с неполным восстановлением включений глинозема [7]. Однако в наших опытах все пробы металла содержали равное количество кислорода, а следовательно, и включений глинозема. Поэтому степень восстановления неметаллических включений и определяемые концентрации кислорода должны быть одинаковыми. Таким образом, полученные зависимости (рис. 1) должны интерпретироваться иначе.

На наш взгляд, основной причиной получения заниженных концентраций кислорода является существование в жидком металле комплексов, отвечающих составам Al_2O , SiO и CO , концентрации которых с ростом содержания раскислителей повышаются. На возможность существования субокислов указывалось в целом ряде работ [4, 8]. С учетом существования субокислов в системах $Fe-Si-O$ и $Fe-Al-O$ при вакуум-плавлении наряду с реакциями



будут протекать реакции



Используя термодинамические данные [1, 9], из реакций (4) — (7) при 1700° С и 3% С находим соответственно

$$\lg a_{[\text{Al}_2\text{O}_3]} = -2,123 + 1,333 \lg N_{\text{Al}} + 3,46 N_{\text{Al}}, \quad (8)$$

$$\lg a_{[\text{Al}_2\text{O}_3]} = -0,29 - 0,1 N_{\text{Al}} + 2 \lg N_{\text{Al}} + \lg a_{\text{CO}}, \quad (9)$$

$$\lg a_{[\text{SiO}_2]} = -1,555 + 2,8 N_{\text{Si}} + 0,5 \lg N_{\text{Si}}, \quad (10)$$

$$\lg a_{[\text{SiO}_2]} = -1,643 + \lg N_{\text{Si}} - 6,4 N_{\text{Si}} + \lg a_{\text{CO}}, \quad (11)$$

$\lg a_{[\text{CO}]}$ найден из реакции

$$\text{CO}_2 + [\text{C}] = 2 [\text{CO}], \quad (12)$$

при 1700° С и 3% С $\lg a_{[\text{CO}]} = -0,3$.

Полагая, что весь кислород, не восстановленный в процессе вакуум-плавания, находится в растворе в виде субокислов из соотношения

$$\lg a_{[\text{MeO}]} = \lg \gamma_{[\text{MeO}]} + \lg [\text{MeO}], \quad (13)$$

определяем коэффициенты активности Al_2O_3 и SiO (рис. 2):

$$\lg \gamma_{[\text{Al}_2\text{O}_3]} = \lg [\text{Al}_2\text{O}_3] - 3,4, \quad (14)$$

$$\lg \gamma_{[\text{SiO}]} = 0,5 \lg [\text{SiO}] - 0,75. \quad (15)$$

Растворимость кислорода в кремнии описывается уравнением [1]

$$\lg [\text{O}]_{\text{нас}} = -\frac{8100}{T} + 4,8. \quad (16)$$

С использованием данных работы [1] из соотношений (6) и (13) при 1600 и 1700° С в системе $\text{Si}-\text{O}$ находим $\lg \gamma_{[\text{SiO}]}$ соответственно равным $-2,306$ и $-2,04$. При 1600° С в системе $\text{Fe}-\text{Si}-\text{C}-\text{O}$

$$\lg \gamma_{[\text{SiO}]} = 0,5 \lg [\text{SiO}] - 1,05. \quad (17)$$

Данные, касающиеся растворимости кислорода в алюминии, в литературе отсутствуют. Согласно нашим исследованиям, при 1600 и 1700° С в алюминии растворяется 1,15 и 1,41% О, а $\lg \gamma_{[\text{Al}_2\text{O}_3]}$ в системе $\text{Al}-\text{O}$ соответственно равен $-2,355$ и $-1,918$. При 1600° С в системе $\text{Fe}-\text{Al}-\text{C}-\text{O}$

$$\lg \gamma_{[\text{Al}_2\text{O}_3]} = \lg [\text{Al}_2\text{O}_3] - 3,85. \quad (18)$$

В системе $\text{Fe}-\text{Si}-\text{Al}-\text{O}$ общее содержание кислорода будет складываться из кислорода, связанного в субокислы железа, кремния и алюминия:

$$\sum [\text{O}] = 0,228 \frac{a_{[\text{Al}_2\text{O}_3]}}{\gamma_{[\text{Al}_2\text{O}_3]}} + 0,364 \frac{a_{[\text{SiO}]}}{\gamma_{[\text{SiO}]}} + 0,222 \frac{a_{[\text{FeO}]}}{\gamma_{[\text{FeO}]}}. \quad (19)$$

Рис. 2. Влияние содержания субокислов на их коэффициент активности

1, 2 — $\lg \gamma_{[\text{FeO}]}$; 3, 4 — $\lg \gamma_{[\text{SiO}]}$; 5, 6 — $\lg \gamma_{[\text{Al}_2\text{O}_3]}$; $T, ^\circ\text{C}$: 1, 3, 5 — 1700; 2, 4, 6 — 1600

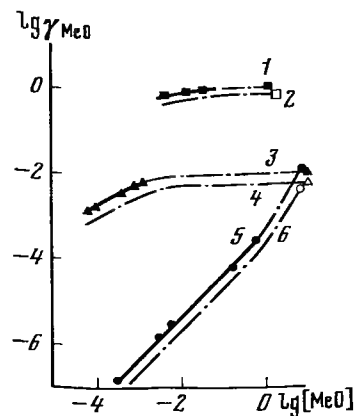
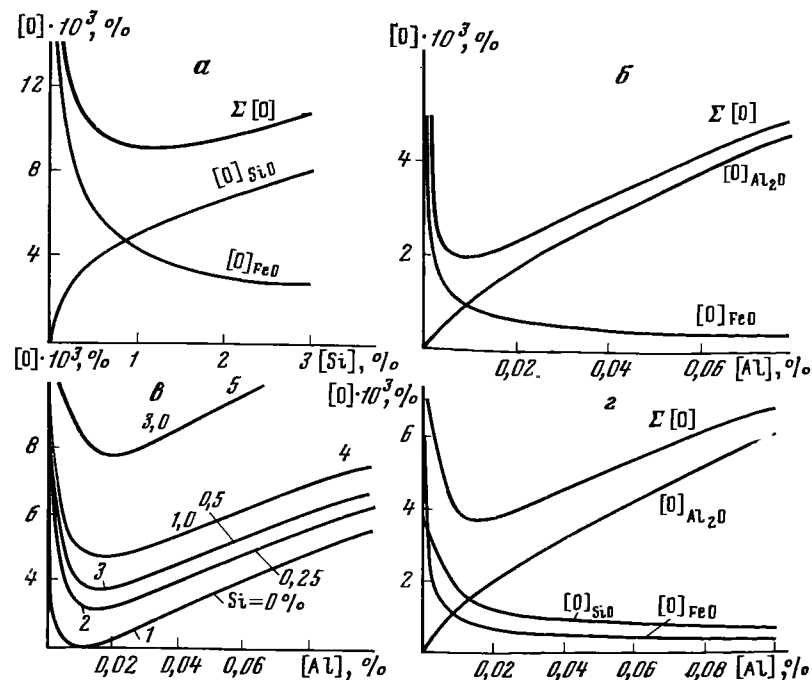


Рис. 3. Растворимость кислорода в расплавах $\text{Fe}-\text{Si}-\text{O}$ при 1600° С и $a_{\text{SiO}_2} = 1$ (а), $\text{Fe}-\text{Al}-\text{O}$ при 1600° С и $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$ (б) и $\text{Fe}-\text{Si}-\text{Al}-\text{O}$ при 1600° С и $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$ (в) и 0,5% Si (г)

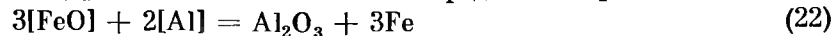
с, Si, %: 1 — 0; 2 — 0,25; 3 — 0,5; 4 — 1,0; 5 — 3,0



Активности субокислов алюминия, кремния и железа определяем из реакций (4) и



Коэффициент активности FeO определен из реакции



и концентрационной зависимости кислорода от содержания алюминия [9]. При 1600° С (рис. 2)

$$\lg \gamma_{[\text{FeO}]} = 0,28 \lg [\text{FeO}] + 0,415. \quad (23)$$

Результаты расчетов суммарных концентраций кислорода для систем Fe—Si—O (при $a_{\text{SiO}_2} = 1$) и Fe—Al—O, Fe—Si—Al—O (при $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$) в зависимости от содержания кремния и алюминия приведены на рис. 3. В отличие от литературных данных [1, 5, 6] оптимальные содержания как кремния, так и алюминия смещены в сторону низких концентраций и при 1600° С для систем Fe—Si—O и Fe—Al—O составляют соответственно 1,20 и 0,009% Al. Минимальные концентрации кислорода для указанных систем соответственно равны 0,0092 и 0,0020%. В системе Fe—Si—Al—O (рис. 3, в, г) рост содержания кремния до 3% приводит к повышению оптимальной концентрации алюминия с 0,009 до 0,0020% и минимального содержания кислорода 0,0020 до 0,0078%. В реальных сплавах на основе железа наблюдаемые минимальные концентрации кислорода [10] и наиболее высокие технологические показатели отвечают оптимальной концентрации алюминия, равной 0,002—0,025%, что хорошо согласуется с приведенными на рис. 3, в, г расчетами.

На основе проведенных исследований и термодинамических расчетов показано, что в многокомпонентных системах кислород может находиться в виде комплексов, отвечающих составам субокислов элементов-раскислителей. Для расчета суммарной концентрации кислорода в стали предложено уравнение

$$\sum [\text{O}] = 0,228 \frac{a_{[\text{Al}_2\text{O}]} }{\gamma_{[\text{Al}_2\text{O}]} } + 0,34 \frac{a_{[\text{SiO}]} }{\gamma_{[\text{SiO}]} } + \\ + 0,222 \frac{a_{[\text{FeO}]} }{\gamma_{[\text{FeO}]} } + 0,571 \frac{a_{[\text{CO}]} }{\gamma_{[\text{CO}]} }.$$

Для систем Fe—Si—O, Fe—Al—O и Fe—Si—Al—O построены концентрационные зависимости растворимости кислорода от содержания алюминия и кремния. При 1600° С оптимальные содержания раскислителей для указанных систем соответственно равны, %: 1,2 Si, 0,009 Al и 0,009—0,020 Al (при 0 — 3,0 Si).

ЛИТЕРАТУРА

1. Куликов И. С. Раскисление металлов. М.: Металлургия, 1975. 504 с.
2. Аверин В. В. О минимуме на кривой растворимости кислорода в сложнолегированных сплавах.— Докл. АН СССР, 1977, 232, № 1, с. 148—150.
3. Самарин А. М. Теоретические основы металлургических процессов. М.: ИМЕТ АН СССР, 1959, с. 3—29.
4. Никитин Б. М., Петров А. К., Пятница Н. В. Химизм процесса раскисления стали алюминием.— В кн.: Инструментальные и подшипниковые стали. М.: Металлургия, 1976, № 3, с. 75—82.
5. Кузнецов В. М., Самарин А. М. Влияние марганца и кремния на раскислительную способность алюминия.— В кн.: Физико-химические основы производства стали. М.: Наука, 1964, с. 5—14.

6. Шевцов В. Б., Бровков В. А., Шевцов Е. И., Штраух В. П. Термодинамика растворов кислорода в железоалюминиевых расплавах.— В кн.: Неметаллические включения и газы в литейных сплавах. Запорожье: ЗМИ, 1976, с. 58—59.
7. Казаков А. А. Кислород в жидкой стали. М.: Металлургия, 1972. 200 с.
8. Куликов И. С. Термодинамика процессов раскисления. М.: Металлургия, 1969. 61 с.
9. Эллиот Д. Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1969. 252 с.
10. Данилов П. М., Крамаров А. Д., Еременко С. Н., Глазкова Л. В. Содержание кислорода и неметаллических включений в стали при раскислении ее алюминием.— Изв. вузов. Чер. мет., 1961, № 8, с. 48—55.

ВЛИЯНИЕ МИКРОДОБАВОК НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ

В. А. Основин, Ю. П. Судаков, А. В. Зайцев,
Г. И. Овчаренко, Л. А. Шапоренко, В. М. Лепинских

Количество δ-феррита в аустенитно-ферритных сталях оказывает существенное влияние на их технологические и служебные свойства [1, 2]. Известно, например, что с увеличением δ-феррита снижается пластичность этих сталей при горячей обработке давлением слитков и заготовок. Можно полагать, что при одинаковом содержании δ-феррита свойства рассматриваемых сталей будут зависеть от его формы. Однако вопрос о влиянии внешних факторов на форму δ-феррита изучен недостаточно.

В аустенитно-ферритных сталях δ-феррит образуется и обособляется в самостоятельную фазу в начале затвердевания. Поэтому на количество и размер его частиц может оказать влияние межфазное натяжение σ_{12} на границе расплав—δ-феррит. Имеется много сведений о влиянии добавок различных элементов на поверхностные свойства расплавов. Однако они относятся в основном к поверхностному натяжению на границе металл—газ σ_{23} , так как надежных методов оценки σ_{12} для многокомпонентных расплавов нет. Данных о связи σ_{12} и σ_{23} недостаточно, и они относятся в основном к однокомпонентным расплавам. Связь между σ_{12} и σ_{23} для чистых металлов описывается зависимостью [3, 4]

$$\sigma_{12} = \sigma_{23} \left(\frac{\delta_1}{\delta_2} \right) \frac{\rho}{\lambda}, \quad (1)$$

где ρ и λ — теплоты сублимации и испарения, отнесенные к одной частице; δ_1 и δ_2 — плотности кристалла и расплава соответственно. Однако нет достаточных оснований предполагать наличие такой связи для технических расплавов, подобно тем, на базе которых созданы аустенитно-ферритные стали.

Таблица 1

Химический состав сталей, %

Марка стали	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Ti
07X25H13	0,05	0,85	1,86	0,003	0,018	23,80	12,64	—
08X19H9Ф2С2	0,06	0,75	1,35	0,003	0,018	23,70	12,70	—
07X25H12Г2Т	0,09	0,73	1,65	0,009	0,019	25,23	12,14	0,6
08X20H9Г7Т	0,07	0,75	6,75	0,009	0,019	20,00	9,81	0,7

В работе изучено влияние ввода различного количества некоторых раскислителей на размер и количество частиц δ -феррита и на поверхностное натяжение. Полагали, что таким путем можно оценить влияние добавок на форму δ -феррита и проследить качественную связь между σ_{23} и σ_{12} . В качестве объекта исследования выбраны четыре аустенитно-ферритные стали (табл. 1).

Поверхностное натяжение расплавов определяли методом максимального давления в газовом пузыре. Все замеры проводили в атмосфере гелия при температуре 1550° С. Показания прибора, регистрирующего максимальное давление в пузыре, автоматически записывались на диаграммную ленту. Количество и форму δ -феррита изучали на слиточках, полученных после замера поверхностного натяжения. Скорость охлаждения металла после замера поверхностного натяжения стремились выдерживать постоянной, с тем чтобы исключить влияние этого фактора на форму δ -феррита. Образцы для исследования закалывали от температуры 1100° С. Количество δ -феррита оценивали магнитометрическим методом на приборе ФА-1. Форму δ -феррита изучали визуально и посредством методов объемной количественной металлографии, которая позволяет характеризовать трехмерную микроструктуру по результатам исследования двумерных сечений. Форму δ -феррита аппроксимировали условно в виде цилиндров. Среднее число частиц в единице объема рассчитывали по формулам [5]. Форму δ -феррита характеризовали количеством частиц N в 1 см³ и средним объемом частиц V , который рассчитывали по формуле $V = P/N$, где P — весовая доля δ -феррита в 1 см³.

Изучено влияние алюминия, титана, циркония и церия, расчетные количества которых варьировали от 0 до 0,3—0,4%. Цирконий вводили в виде SiZr, остальные добавки — в виде чистых металлов. Расчетные и фактические содержания элементов раскислителей удовлетворительно совпадали для алюминия, титана, циркония. Угар церия был значительным и составил 50%. На рис. 1 и в табл. 2 приведены результаты изучения влияния раскислителей на σ_{23} и форму δ -феррита.

Из данных рис. 1 видно, что σ_{23} зависит от состава расплава (изменяется от марки к марке) и от условий раскисления. В исходном состоянии без добавок раскислителей σ_{23} для сталей

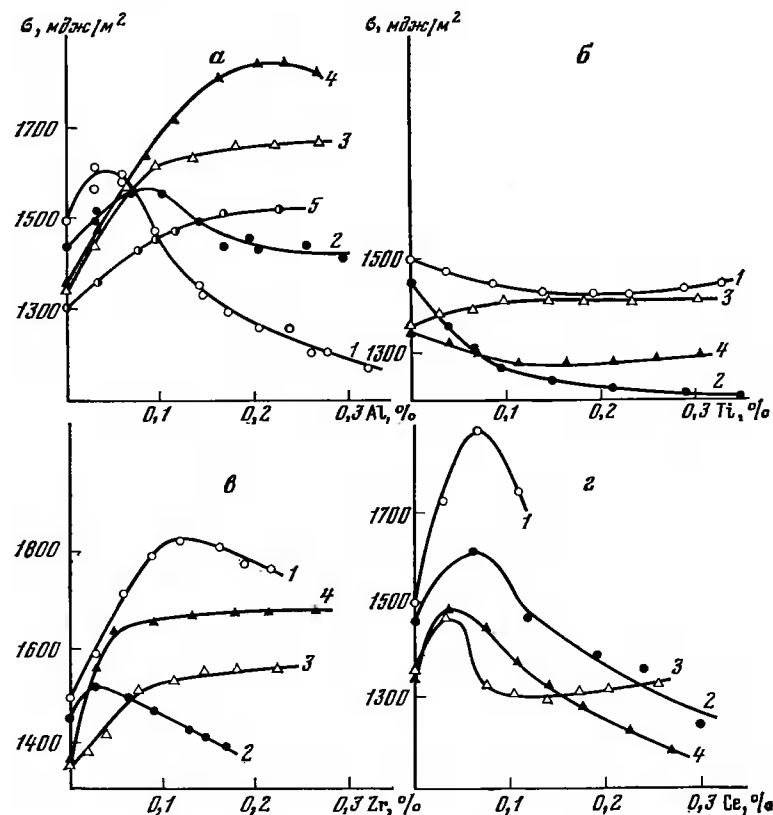


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения расплавов нержавеющей стали от содержания Al (а), Ti (б), Zr (в) и Ce (г)

Марка стали: 1 — 08X19H9Ф2С2; 2 — 07X25H13; 3 — 08X20H9Г7Т; 4 — 07X25H12Г2Т; 5 — 07X25H13 + 0,8% Ti

08X20H9Г7Т и 07X25H12Г2Т составляло 1350, 07X25H13 — 1450 и 08X19H9Ф2С2 — 1600 мДж/м². Однако условия и раскисления влияют более существенно. Титан в расплавах сталей 07X25H13 и 08X19H9Ф2С2 поверхностно-активен, добавка его в титансодержащие расплавы 07X25H12Г2Т и 08X20H9Г7Т практически не влияет на σ_{23} . На кривых $\sigma = f(\text{Ce})$ наблюдаются четко выраженные максимумы для всех расплавов. Повышение σ_{23} можно объяснить уменьшением содержания свободного кислорода вследствие добавок церия, который обладает большой раскислительной способностью. При дальнейшем увеличении количества вводимого церия проявляются его поверхностно-активные свойства. Подобные влияния его наблюдаются и для других расплавов на основе железа [6].

Таблица 2
Влияние раскислителей на форму δ -феррита

Марка стали	Содержание раскислителя, %	Количество δ -феррита, %	N 10 ⁶	V 10 ⁶ , мм ³	Марка стали	Содержание раскислителя, %	Количество δ -феррита, %	N 10 ⁶	V 10 ⁶ , мм ³
07X25H13	—	12,8	8,2	15,6	08X20H9Г7Т	—	16,0	3,0	53,3
	0,299Al	13,7	6,3	21,7		0,263Al	20,3	3,9	52,1
	0,580Ti	17,0	3,1	56,1		0,300Ti	20,5	1,6	128,1
	0,241Zr	15,4	2,8	17,0		0,260Ce	17,0	9,1	18,7
	0,125Ce	14,2	5,9	24,1		0,212Zr	16,8	8,8	19,1
07X25H12Г2Т	—	27,5	5,5	50,0	08X19H9Ф2С2	—	11,1	2,8	39,6
	0,269Al	28,8	5,6	51,4		0,331Al	12,8	2,9	28,1
	0,304Ti	29,4	2,2	133,6		0,328Ti	15,8	8,8	60,9
	0,256Ce	28,8	8,8	32,7		0,188Ce	11,6	8,9	43,0
	0,269Zr	30,2	8,3	35,4		0,219Zr	11,6	42,7	2,7

Влияние циркония и алюминия на σ_{23} зависит от состава стали. Интересно, что для расплавов без титана эти элементы поверхностно-активны, для титансодержащих расплавов — инактивны. Особенно это относится к алюминию. Для подтверждения этого факта провели дополнительный эксперимент. Изучали зависимость $\sigma = f(\text{Al})$ для стали 07X25H13, в которую ввели 0,8% Ti. После присадки титана σ понизилась с 1450 до 1305 мДж/м², а затем с вводом алюминия σ непрерывно повышалась и превзошла значения, наблюдаемые для стали 07X25H13 (рис. 1, а). Инактивность алюминия в присутствии титана подтверждает мнение автора работы [7] о том, что поверхностные свойства элементов в расплавах не всегда аддитивны. Однако для объяснения отмеченного экспериментального результата с точки зрения существующих теорий нет достаточных данных.

Условия раскисления оказывают существенное влияние на размер частиц δ -феррита, причем влияние различных раскислителей неравнозначно. Титан во всех случаях существенно укрупняет размер частиц δ -феррита, церий и особенно цирконий измельчают. Влияние алюминия зависит от его количества и от содержания в стали титана (подробнее рассмотрено ниже).

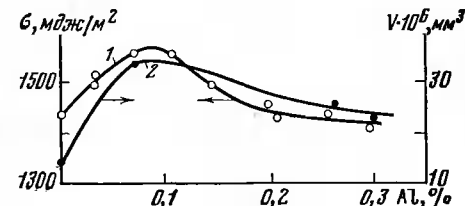
Для анализа зависимости $V = f(\sigma)$ по данным рис. 1 и табл. 2 рассчитывали относительные изменения поверхностного натяжения ε_σ и среднего размера частиц δ -феррита:

$$\varepsilon_\sigma = \frac{\sigma_1 - \sigma_{\text{н}}}{\sigma_{\text{н}}}, \quad \varepsilon_V = \frac{V_1 - V_{\text{н}}}{V_{\text{н}}},$$

где σ_1 и V_1 — значения поверхностного натяжения и среднего размера частиц δ -феррита после введения раскислителей; $\sigma_{\text{н}}$ и $V_{\text{н}}$ — то же, для образцов без раскисления.

В случае добавок церия ε_σ и $\varepsilon_V < 0$. Это указывает на то, что уменьшение σ_{23} , вызванное добавками церия, приводит к уменьшению частиц δ -феррита. Можно полагать, что церий в процессе образования δ -феррита является модификатором первого рода. Модифицирующий эффект, видимо, связан с тем, что снижение σ_{23} , вызванное добавками церия, обуславливает снижение σ_{12} , подобно зависимости (1). Заметное изменение размера частиц

Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения стали 07X25H13 и среднего объема одной частицы δ -феррита от содержания Al



δ -феррита происходит при сравнительно небольших значениях ε_σ . Для циркония $\varepsilon_\sigma > 0$, $\varepsilon_V < 0$, т. е. добавки его в исследуемые расплавы приводят к увеличению σ_{23} и уменьшению размера частиц δ -феррита. По всей вероятности, цирконий является модификатором второго рода, гетерогенному образованию зародышей δ -феррита способствуют мелкие тугоплавкие включения двуокиси циркония. Однако обнаружить эти включения с помощью металлографического микроскопа не удалось.

Титан мало снижает σ_{23} , но значительно укрупняет частицы δ -феррита. Связь между σ_{23} и V в случае алюминия зависит от присутствия в стали титана. На рис. 2 показано влияние алюминия на σ и V для стали 07X25H13. Видно, что эти показатели хорошо коррелируют, т. е. алюминий является модификатором первого рода. Аналогичный эффект наблюдается и для стали 08X19H9Ф2С2. В присутствии же титана (сталь 08X20H9Г7Т и 07X25H12Г2Т) присадки алюминия не оказывают влияния на размер δ -феррита. Роль алюминия как модификатора в этом случае не проявляется. Таким образом, в случае добавок церия и алюминия (сталь 07X25H13 и 08X19H9Ф2С2) наблюдаемая связь между σ_{23} и размером частиц δ -феррита может быть объяснена на основе существующих представлений о роли поверхностного натяжения при образовании новой фазы. В остальных случаях установленная связь между σ_{23} и V не может быть однозначно объяснена с этой точки зрения.

Одной из возможных причин этого обстоятельства является то, что между межфазным натяжением на границе расплав—кристалл и поверхностным натяжением на границе расплав—газ не всегда есть соответствие. Изменение значений σ_{12} , вызванное добавками в расплав других элементов, не обязательно обуславливает аналогичное изменение σ_{23} . На рис. 3 показано влияние добавок на размер частиц δ -феррита в стали 08X19H9Ф2С2.

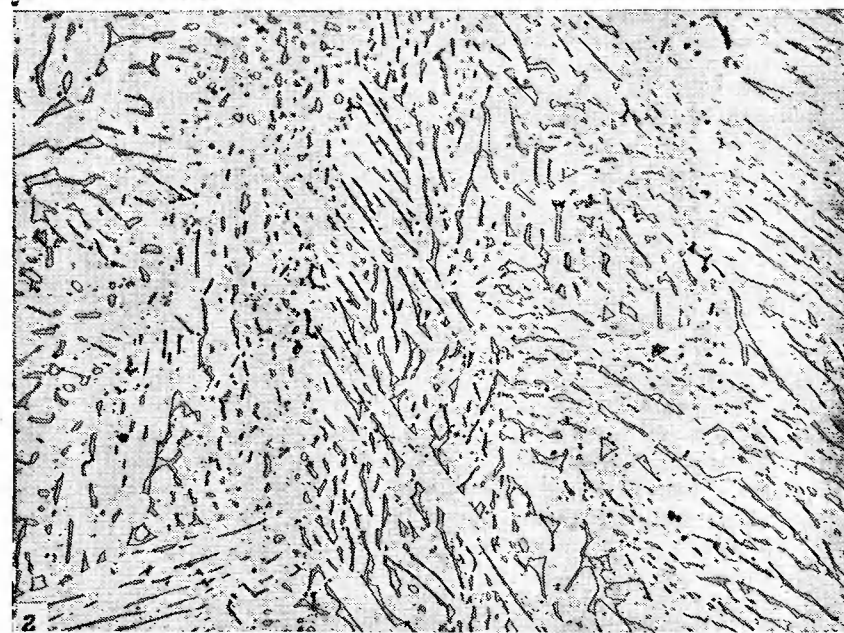
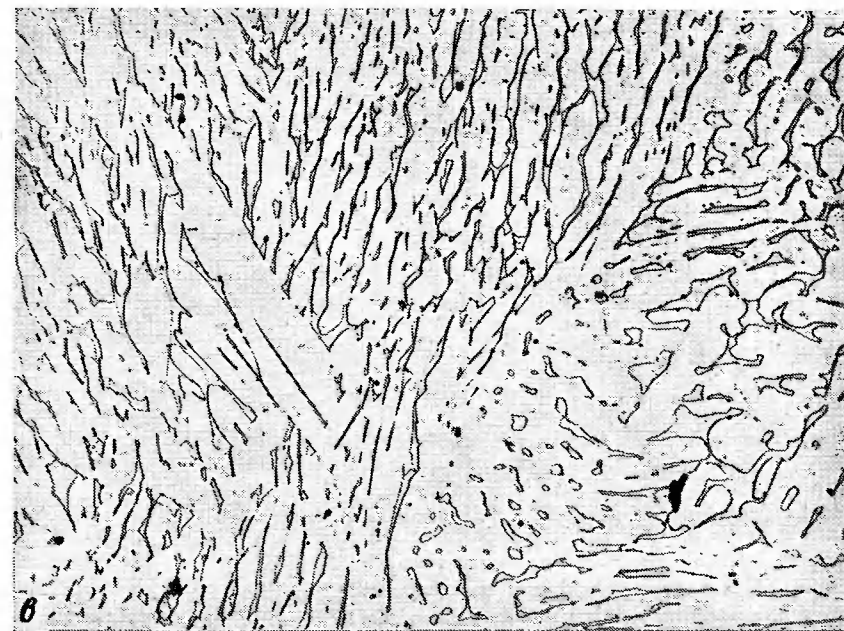
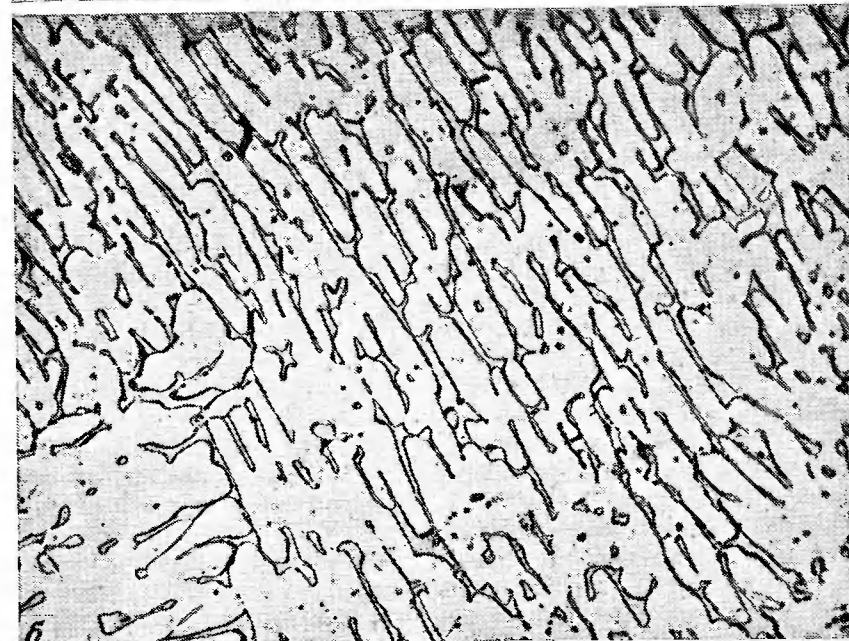
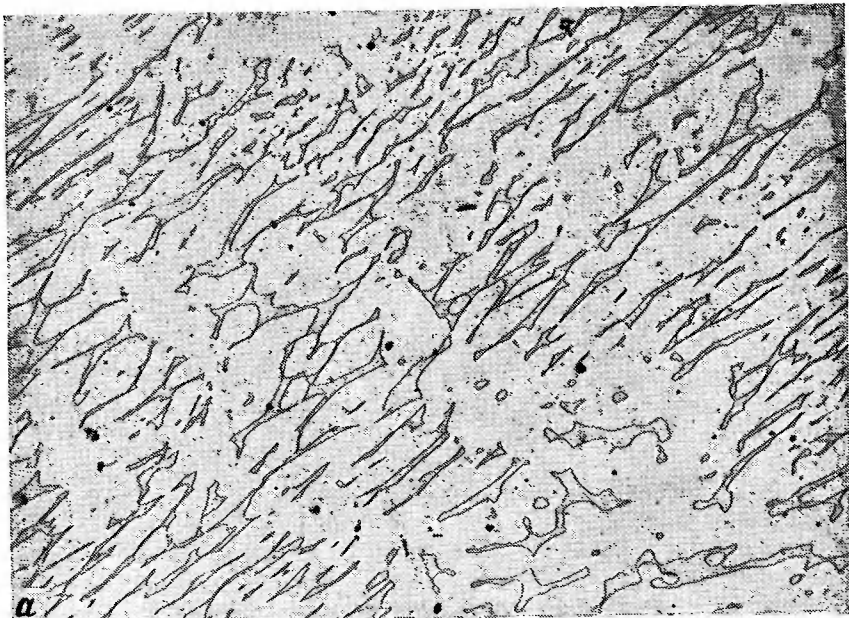


Рис. 3. Влияние добавок раскислителей на размер частиц δ -феррита в стали 08X19H9Ф2C2

a — 0,28% Al; *б* — 0,33% Ti; *в* — 0,19% Ce; *г* — 0,22% Zr

Рис. 3. (окончание)

1. Чижиков Ю. М. Прокатываемость стали и сплавов. М.: Metallurgizdat, 1961. 451 с.
2. Дзугутов М. Я. Пластическая деформация высоколегированных сталей сплавов. М.: Metallurgizdat, 1971. 422 с.
3. Щербаков Л. М., Байков В. С. Поверхностное напряжение металлов на границе с газом и с собственным расплавом. — В кн.: Поверхностные явления в металлургических процессах. М.: Metallurgizdat, 1963, с. 200—205.
4. Кукин Л. Л. Поверхностные явления в металлах. М.: Metallurgizdat, 1955. 304 с.
5. Бдник Дж. Р., Гледман Т. Количественная металлография. — М.: Мир, 1973, т. 1, с. 277—331.
6. Поволоцкий Д. Я. Раскисление стали. М.: Металлургия, 1972. 207 с.
7. Попель С. И. Теория металлургических процессов. М.: ВИНТИ, 1971. 131 с.

КИНЕТИКА ПЕРЕХОДА СЕРЫ ИЗ ШЛАКА В МЕТАЛЛ ПРИ РАЗЛИВКЕ СТАЛИ

В. А. Денисов, С. Л. Сивков, Н. Н. Власов, Д. К. Бутаков

С целью оценки степени поглощения серы металлом из шлаков, применяемых при разливке стали сифоном и сверху, исследовали кинетику перехода серы в металл из доменного и ваграночного шлаков и шлака золы ТЭЦ (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав шлаков, %

Шлак	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	S	TiO ₂	C	Fe ₂ O ₃
Доменный	38,7	10,35	43,0	4,50	0,4	0,71	1,62	—	—
Ваграночный	51,8	7,30	17,7	2,10	14,5	0,5	—	—	—
Из золы ТЭЦ	46,1	17,98	7,4	2,15	5,74	0,6	—	9,8	4,37

Опыты проводили на стали марок 09Г2; 10тр, 20тр, М16С и колесной в печи Таммана. Навеску металла 500—600 г расплавляли в алуновом тигле и доводили до температуры 1550 и 1600° С. Затем на поверхность металла присаживали навеску шлака (0,2—0,6% от веса металла), который после расплавления выдерживали при заданной температуре до 60 мин. По ходу выдержки отбирали пробы металла на углерод и серу. Результаты экспериментов приведены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что на всех марках стали содержание серы увеличивается при выдержке ее под доменным, ваграночным шлаками и шлаком из золы ТЭЦ. При использовании доменного шлака абсолютное увеличение содержания серы для разных ма-

Таблица 2

Изменение содержания серы в металле при выдержке под шлаком при 1600 °С

Шлак	Марка стали	Вес металла, г	Вес шлака, г	Время выдержки, мин	[C], %	[S], %	$\frac{\Delta S_{абс}}{\Delta S_{отн}}$	$I_S = \frac{(S)}{[S]}$
Доменный	Колесная	552	1	30	0,59 0,54	0,026 0,033	0,007 35	21,52
		548	2	30	0,63 0,57	0,023 0,028	0,005 22	25,36
		598	3	30	0,63 0,61	0,031 0,040	0,009 30	17,75
		589	1	60	0,63 0,58	0,024 0,028	0,004 17	25,36
	Зсп	537	1	60	0,18 0,17	0,019 0,040	0,021 110	17,75
		564	2	60	0,18 0,17	0,022 0,031	0,009 41	22,90
	09Г2	539	3	60	0,18 0,17	0,021 0,032	0,011 51	22,18
		554	3	60	0,09 0,09	0,023 0,033	0,010 30	21,52
Ваграночный	10тр	602	3	60	0,10 0,09	0,031 0,065	0,034 110	10,92
		614	3	30	0,17 0,17	0,022 0,025	0,003 13,5	20,00
		614	3	60	0,17 0,16	0,022 0,028	0,006 27,2	17,85
		614	3	30	0,18 0,17	0,020 0,023	0,003 15	21,74
	М16С	614	3	60	0,18 0,17	0,020 0,025	0,005 25	20,00
		576	1	60	0,18 0,18	0,030 0,033	0,003 10	18,18
		600	3	60	0,18 0,19	0,031 0,037	0,006 19,4	16,22

Примечание. В числителе — исходное содержание. в знаменателе — содержание после выдержки; ваграночный шлак при 1550 °С.

рок стали находится в пределах 0,004—0,034%. При использовании ваграночного шлака и шлака из золы ТЭЦ оно составляет 0,003—0,006%. На колесной стали содержание серы в металле в первые 15 мин выдержки растет со скоростью $0,35 \cdot 10^{-3} \%$ /мин, за-

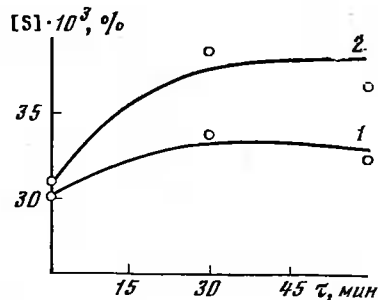


Рис. 1. Зависимость изменения содержания серы в стали 20тр при 1600° С от продолжительности выдержки под шлаком из золы ТЭЦ

Вес шлака, г: 1 — 1; 2 — 3

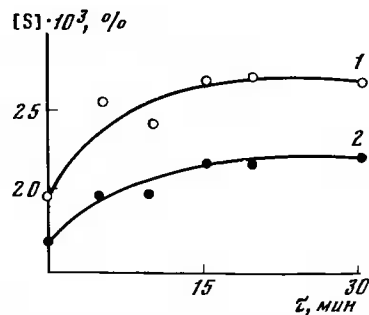


Рис. 2. Зависимость изменения содержания серы в стали 3сп от продолжительности выдержки под доменным шлаком, вес шлака 3 г

Т, °С: 1 — 1550; 2 — 1600

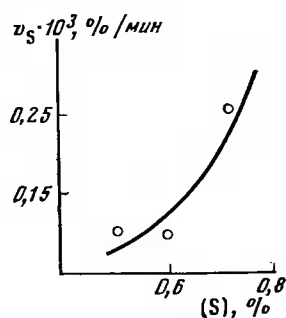


Рис. 3. Скорость перехода серы из шлака в металл в зависимости от ее содержания в шлаке

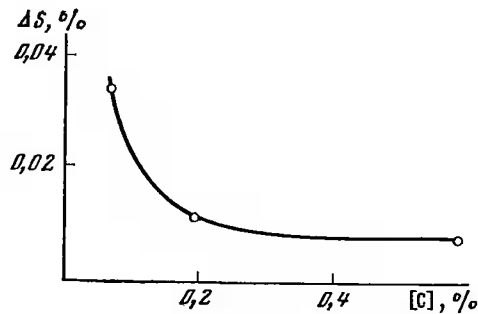


Рис. 4. Зависимость количества поглощенной металлом серы из шлака от содержания углерода в стали

тем стабилизируется, а через 30—35 мин выдержки снова начинает увеличиваться, но со скоростью $0,062 \cdot 10^{-3} \%$ /мин. С понижением температуры (до 1550° С) характер кинетической кривой остается таким же, но абсолютное значение содержания серы в металле возрастает. Это вызвано, вероятно, снижением коэффициента диффузии ионов серы в шлаке и их концентрации у границы раздела фаз [1].

На рис. 1 приведена зависимость изменения содержания серы в металле при выдержке под большим количеством шлака, которая объясняется наличием большего количества ионов S^{2-} в объеме шлака. Кинетическая кривая перехода серы из доменного шлака в сталь 3сп приведена на рис. 3. В первые 15 мин выдержки

сера переходит в металл со скоростью $\sim 0,33 \cdot 10^{-3} \%$ /мин, затем снижается и к 30 мин выдержки стабилизируется. Увеличение содержания серы в металле за 60 мин при использовании ваграночного шлака и шлака золы ТЭЦ равно $\sim 0,007 \%$, а для доменного — $0,010 \%$. Таким образом, можно ожидать, что использование доменного шлака в составе шлакообразующей смеси, применяемой при разливке стали, даст большее увеличение содержания серы в металле, чем использование золы ТЭЦ и ваграночного шлака. Это вызвано, вероятно, тем, что доменный шлак содержит больше серы, чем шлак из золы ТЭЦ и ваграночный шлак и, кроме того, доменный шлак наименее окислен.

Зависимость скорости перехода серы из шлака в металл при разном ее содержании в шлаке приведена на рис. 3. Чем выше содержание серы в шлаке, тем выше скорость ее перехода в металл, несмотря на разницу в составе шлака, особенно содержания в нем СаО.

Исследование влияния содержания углерода в стали на количество поглощенной серы показало (рис. 4), что с его увеличением количество поглощенной серы уменьшается. Эти данные подтверждают, что углерод тормозит процесс перехода серы из шлака в металл, повышая термодинамическую активность серы [2]. К тому же увеличение содержания углерода способствует снижению содержания кислорода, активность которого термодинамически связана с активностью серы [3]. Как показывают данные работы [4], лимитирующей стадией процесса перехода серы из металла в шлак является диффузия серы в шлаке. Аналогичный вывод можно сделать и на основании полученных результатов.

В заключение следует отметить: 1) при разливке стали через слой жидкого шлака целесообразно применять в составе шлакообразующих смесей компоненты с минимальным содержанием серы; 2) учитывая, что поглощение серы металлом определяется диффузией ее в шлаке, при разливке стали необходимо уменьшать мощность конвективного перемешивания системы шлак—металл путем влияния на свойства шлака и условия разливки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. М.: Металлургия, 1966, ч. II. 703 с.
2. Самарин А. М., Шеварцман Л. А. Влияние углерода на активность серы, растворенной в жидком железе. — Изв. АН СССР. ОТН, 1951, № 3, с. 407—411.
3. Fischer W. A., Engelbrecht H. Desulphurization and deoxidation of steel metls. — Iron. and Steel, 1956, 29, N 1, p. 19—20.
4. Войнов С. Г., Шалимов А. Г., Косой Л. Ф., Калининков Е. С. Рафинирование стали синтетическими шлаками. М.: Металлургия, 1970. 199 с.

Гидродинамика ванны и массообмен при кислородно-конвертерных процессах. Баптизманский В. И. — В кн.: *Металлургические методы повышения качества стали.* М.: Наука, 1979.

Обобщены результаты новейших исследований в рассматриваемой области. При продувке сверху возможны различные режимы взаимодействия окислителя с металлом, из которых наиболее типичным для практики является режим заглубленной в ванну струи. При этом происходит вовлечение металла в струю с образованием капель со средним размером около 100 мкм, сгорающих преимущественно в окислы железа. При любом способе продувки (сверху, снизу, сбоку) образуется реакционная зона сложной структуры, состоящая из первичного и вторичного участков, наблюдается периодическое образование газовых объемов. Церемешивание ванны и массоперенос в ней определяется динамикой обезуглероживания. При продувке в режиме заглубленной струи процессы окисления элементов в основном лимитируются массообменом.

Илл. 2.

УДК 669.1:061.6

Металлургическая технология и задачи науки. Лякишев Н. П. — В кн.: *Металлургические методы повышения качества стали.* М.: Наука, 1979.

Рассмотрена тенденция развития металлургической технологии по стадиям производства до 2000 г. Высказаны соображения о направлениях развития исследовательских работ применительно к процессам производства чугуна, стали, процессам термомеханической обработки стали, обработки металлов давлением.

УДК 669.18:621.746.75

Неметаллические включения в стали. Поволоцкий Д. Я. — В кн.: *Металлургические методы повышения качества стали.* М.: Наука, 1979.

Обобщены литературные и экспериментальные данные условий образования и трансформации окисных включений в стали. Анализ условий образования окисных включений в жидком металле показал, что зарождение начинается с возникновения двухкомпонентных зародышей, содержащих закись железа и окисел раскислителя. При его росте состав меняется. Расчеты с учетом необходимых пере-сыщений по обоим компонентам подтвердили возможность гомогенного зарождения включений. Полученные результаты согласуются с экспериментальными при учете реактивного характера диффузии на участке выделения включений.

Приведенные результаты исследований показали, что первичные и вторичные включения частично остаются в металле и влияют на его качество. Прослежена последовательно трансформация этих включений в стали, выплавленной, а также переплавленной в разных агрегатах. Замеры изменения активности кислорода в сплавах Fe—Si—O при температурах 1600—1350° С и наблюдения под электронно-эмиссионным микроскопом позволили проследить образование включений при кристаллизации металла. Опыты с использованием зонного переплава позволили отделить третичные включения от первичных и вторичных и изучить некоторые условия их образования. Замеры активности кислорода и непосредственные наблюдения под электронно-эмиссионным микроскопом позволили изучить некоторые процессы образования неметаллических включений в твердом металле.

Илл. 4, библи. 14 назв.

УДК 669.18:669.851.86

Применение р. з. м. в металлургии стали. Аверин В. В. — В кн.: *Металлургические методы повышения качества стали.* М.: Наука, 1979.

Приведены физические и химические свойства р.з.м., а также термодинамические соотношения, определяющие взаимодействие р.з.м. с примесями (кислородом, азотом, серой) с образованием оксидов, сульфидов и окисульфидов в стали. Обращено внимание на необходимость учета взаимодействия р.з.м. с легирующими элементами.

Илл. 4, табл. 3, библи. 22 назв.

УДК 669.14.018.8—154.046.56

Кинетические закономерности обезуглероживания высокохромистых расплавов в вакууме. Кац Л. Н., Ким Е. К., Григорян В. А. — *Металлургические методы повышения качества стали.* М.: Наука, 1979.

В работе исследованы закономерности окисления углерода при взаимодействии газообразного окислителя с высокохромистым расплавом в отсутствии окисной фазы на поверхности металла в зависимости от величины остаточного давления $P_{ост}$ и интенсивности подвода окислителя $v_{ок}$ и влияние этих же параметров

на значение концентрации углерода $[C_{ок}]$, по достижении которой происходит образование окисной фазы на поверхности расплава. На основе полученных результатов предложена схема, показывающая концентрации углерода в объеме металла и на реакционной поверхности при различных значениях $P_{ост}$ и $v_{ок}$ и связь величины $[C]_{кр}$ с диффузионными процессами в газовой фазе и металле с учетом термодинамических условий.

Илл. 4, табл. 1, библи. 8 назв.

УДК (669.3 + 669.5) — 154:536.423.1

Испарение железа и его сплавов с поверхностно-активными компонентами в вакууме. Романович Д. А., Свяжин А. Г., Явойский В. И. — В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

Исследование выполнено методом плавки во взвешенном состоянии при температурах 1590—1685° С, скорость испарения железа в вакууме 10^{-4} мм рт. ст. не зависит от содержания кислорода и серы, но зависит от содержания углерода в сплаве. В отсутствие химического взаимодействия углерод не испаряется, кислород может испаряться путем перехода в активированное состояние комплексов Fe—O. Сера удаляется за счет испарения и за счет взаимодействия с растворенными в металле кислородом и углеродом.

Илл. 5, библи. 2 назв.

УДК 669.183.3.083.43

Исследование процесса дегазации металла при отливке крупных слитков в вакууме. Кряковский Ю. В., Чурсин Г. И., Жульев С. И., Чулков В. И., Свяжин А. Г., Лебедев В. Н. — В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

Комплексным исследованием, проведенным в лабораторных и промышленных условиях, показано, что при отливке слитков в вакууме значительная роль в дегазации принадлежит струе металла; на эффективность дегазации влияет степень разрыхления и окислительное воздействие эвакуированного пространства. Определены количественные закономерности дегазации кислой стали марки 35ХНЗМФА в условиях, наиболее близких к вакуумной обработке струи металла. На основании полученных данных разработан и внедрен способ повышения интенсивности дегазации металла в струе аргоном, позволяющий на 25—40% повысить эффективность удаления водорода и на 40% снизить содержание неметаллических включений при улучшении пластических и вязкостных свойств металла готовых изделий ответственного назначения.

Илл. 3, табл. 1, библи. 9 назв.

УДК 669.184, 244

Рафинирование фосфористых чугунов в кислородных конвертерах емкостью 300 т. Смирнов Л. А., Клейн А. Л., Махницкий В. А., Кричевцов Е. А., Удовенко В. Г., Донской С. А. — В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

Впервые в отечественной практике, применительно к условиям конвертеров емкостью 300 т разработана и внедрена технология выплавки стали из чугуна с содержанием фосфора 0,6—1,0% одно- и двухшлаковым процессами без оставления конечного шлака. На стадии внедрения проведено более 500 опытных плавов с оставлением в конвертере до 20 т конечного шлака от предыдущей плавки. Изучены особенности дефосфорации металла при использовании одно- и двухшлакового процесса без оставления и с оставлением конечного шлака. Фактическое распределение фосфора между шлаком и металлом по ходу продувки на порядок меньше, чем равновесные значения, подсчитанные по Хелю. Только к концу продувки наблюдается тенденция приближения к равновесию.

При оставлении в конвертере до 20 т конечного шлака увеличиваются показатели распределения фосфора ($P_2O_5/[P]$) и отношение C/P. Расход извести в зависимости от количества оставленного шлака снижается на 18—33 кг/т стали. Показана возможность при двухшлаковом процессе прогнозировать содержание фосфора в металле в конце второго периода по отношению углерода к фосфору, полученному в конце первого периода. Так, при отношении $C_1/P_1 > 6$ содержание фосфора в металле перед выпуском плавки не превышает 0,020%. Показана целесообразность продолжения исследований в направлении использования фосфористых шлаков в качестве удобрения.

Илл. 4, библи. 6 назв.

УДК 669.184:669.046.546.2

Термодинамика и кинетика удаления серы из шлаков в газовую фазу. Травин О. В., Югов П. И., Журавлев В. М., Паршин С. И., Мокрова В. П. — В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

В лабораторных условиях исследовано окисление серы из шлаков конвертерного и доменного типа в атмосфере CO—CO₂ и Ag—O₂ при температурах 1600—1800 К. Определены основные термодинамические параметры десульфурации шлаков газовыми смесями. Установлено, что в смесях CO—CO₂ сера из шлаков удаляется в основном в виде двуокиси серы и сероокиси углерода, соотношение которых зависит от парциального давления двуокиси углерода. Лимитирующим звеном процесса окисления является диффузия серы в шлаке, осложненная диффузией окислителя в газовой фазе. Найденная величина энергии активации близка к энергии активации вязкого течения шлаков доменного типа.

Илл. 2, библи. 5 назв.

УДК 669.187.2—621—365.5

Десульфурация легированных сталей при вакуумной индукционной плавке в тиглях из окиси кальции. Герасимова Г. С., Шалимов А. Г., Бочков Ю. М., Галицкий Ю. П., Сафонов Ю. И., Оржеховская А. И. — В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

Исследована эффективность протекания процессов десульфурации при выплавке в вакуумной печи емкостью 15 кг с тиглем из плавильной CaO сталей 03Н18К9М5, 03Х20Н32М3Б и ШХ15. Показана возможность проведения процесса глубокой десульфурации сложнотермостойких сталей в тиглях из CaO. Степень десульфурации сталей достигает 85—95% при достижении концентрации серы 0,001—0,002% в течение 10—12 мин. Основным фактором, определяющим эффективность десульфурации в тиглях из CaO, является не уровень содержания кислорода или величина f_S , а присутствие в расплаве достаточного количества Al (до 0,15% по расчету). Введение Al в расплав, по-видимому, может способствовать одновременному протеканию на границе расплав—футеровка реакций, связанных с восстановлением Ca, а также образованием CaS и относительно легкоплавких соединений типа 3CaO·Al₂O₃ и 5CaO·3Al₂O₃.

Илл. 4, табл. 2, библи. 8 назв.

УДК 669.3.787:541.134

Применение высокотемпературных гальванических элементов для изучения раскислительной способности сплавов, содержащих щелочноземельные металлы. Белоусов А. А., Лепинских Б. М. — В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

Методом ЭДС исследована кинетика раскисления меди сплавами Al—Mg, Al—Ca, Al—Sr и Al—Ba при 1300° С. Показано, что скорость дегазации и глубина раскисления увеличиваются с повышением содержания щелочноземельного элемента в сплаве. Составы сплавов, обладающих наибольшей раскислительной способностью, рекомендованы для промышленного использования.

Илл. 3, библи. 3 назв.

УДК 669. 046.55:537.7

К вопросу об активности закиси железа в шлаковой фазе, насыщенной продуктами раскисления. Меджибожский М. Я. — В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

Обычно считали, что при повышении концентрации в стали элемента — раскислителя определенной величины, соответствующей образованию равновесного с металлом шлака, насыщенного продуктом раскисления, закись железа в шлаке исчезает и шлак содержит лишь твердые продукты раскисления. Такое предположение термодинамически неправомерно, так как даже при малом содержании кислорода $a(FeO) = [FeO]/L_O > 0$. Твердые продукты раскисления должны во всех случаях содержать определенное количество закиси железа, активность которой пропорциональна активности кислорода в металле. При раскислении комплексными раскислителями твердые продукты раскисления должны содержать не только окисел наиболее сильного раскислителя, но и окислы других элементов, содержащихся в металле (Al₂O₃, SiO₂, MnO, FeO и т. д.). Полученные опытные данные подтверждают это.

Табл. 1.

Особенности зарождения различных продуктов раскисления в стали. Кузьминых Е. В., Попель С. И., Жданович К. К. — В кн.: *Металлургические методы повышения качества стали*. М.: Наука, 1979.

Оценена интенсивность зарождения продуктов раскисления разного состава в жидкой стали, содержащей С, Si, Al, в зависимости от концентрации в ней кислорода. Расчет произвели с учетом флуктуаций частиц кислорода и раскислителей. Межфазное натяжение между металлом и зародышами оценивали по формуле С. И. Попеля и В. В. Павлова. Рассчитаны критические пересыщения при зарождении частиц разного состава. Зарождение включений, богатых FeO, идет значительно быстрее, чем чистых окислов.

Илл. 3, библи. 6 назв.

УДК 669.12:541.8:546.21:546.17

О растворимости кислорода в твердом железе. Федотов В. П., Виноградов Н. И., Жагина Е. Б. — В кн.: *Металлургические методы повышения качества стали*. М.: Наука, 1979.

Определено изменение содержания кислорода и азота в образцах железа, выдержанных под слоем окислов железа в течение 6—135 ч в интервале температур до 900° С. Содержание кислорода в литых образцах, не содержащих дефектов структуры, изменялось незначительно. В образцах, имеющих дефекты структуры, с повышением температуры соответственно повышалось содержание кислорода. Высказано предположение, что наблюдаемые величины растворимости газов в твердом металле обуславливаются наличием примесных и легирующих компонентов, а также дефектов, способных к взаимодействию с газовыми примесями. Имеются критические величины искажения структуры как поверхности, так и объема металла за счет энергетических воздействий, как внешних, так и внутренних, до достижения которых химическая активность к процессу взаимодействия с газами существенно не изменяется, а выше которых возникают энергетически активные центры, определяющие процесс взаимодействия с газами.

Илл. 4, библи. 9 назв.

УДК 669.18

Диссоциация и образование окисных включений при нагревах и охлаждении металла. Уразова В. А., Волков А. Е., Коннов Ю. П., Борисов В. Т., Духин А. Н. — В кн.: *Металлургические методы повышения качества стали*. М.: Наука, 1979.

Капли металла различного химического состава расплавляли в аргодувной печи и охлаждали из жидкого состояния со скоростями 5·10²—10³ град/с. Исследование неметаллических включений в закаленных образцах показало, что наличие в стали даже незначительного количества нескольких элементов — раскислителей обуславливает образование устойчивой при высоких температурах окисной фазы. В этом случае основное количество включений составляют первичные и вторичные. При одном элементе — раскислителе, даже таком активном, как алюминий (в количестве до 0,20%), при нагреве металла до 1520—1540° С происходит диссоциация значительного количества окисных включений. Определенную роль в диссоциации включений играет углерод, повышающий растворимость кислорода в металле. Размеры образующихся при кристаллизации включений зависят от параметров дендритной структуры, которые определяются условиями охлаждения металла.

Илл. 2, табл. 3, библи. 3 назв.

УДК 669.12:669.786:669.787

Вакуумтермическое рафинирование железа и сплавов железа с кремнием от кислорода и азота в твердом состоянии. Федотов В. П. — В кн.: *Металлургические методы повышения качества стали*. М.: Наука, 1979.

Рассмотрены некоторые вопросы проблемы взаимодействия газов с железом, а именно процесс рафинирования от газов за счет вакуумной обработки в твердом и жидком состоянии и обратный процесс поглощения металлом газа в твердом состоянии (определение величины растворимости).

Степень рафинирования от водорода, азота и кислорода определяется термодинамическими и кинетическими параметрами для данной системы в условиях эксперимента. Для сплавов железа, содержащих 1—2% кремния, имеет место значительное изменение изотермы газоотделения в области температур 625—1350° С.

Илл. 3, табл. 3, библи. 9 назв.

УДК 669.787:541.8

Изучение растворимости кислорода при кристаллизации в системе железо — кремний. Близиных С. А., Вишкарёв А. Ф., Камалов А. Р., Явойский В. И. — В кн.: *Металлургические методы повышения качества стали*. М.: Наука, 1979.

Обсуждены трудности получения политерм растворимости кислорода электрохимическим методом (непостоянство доли ионной проводимости твердого электролита в ходе изменения температуры расплава и т. д.). Предложено использование двух электродов сравнения. При снижении температуры активность кислорода снижается, но при фазовых переходах наблюдается резкое изменение уровня активности. Вычислена константа раскисления в интервале 1600—2000 К.

Илл. 3, библи. 4 назв.

УДК 669.12:669.787

О поверхностью и объемном содержании кислорода в железе. Федотов В. П., Жагина Е. Б. — В кн.: *Металлургические методы повышения качества стали*. М.: Наука, 1979.

При анализе на содержание кислорода методом плавания в графитовом тигле образцов одного и того же металла, но разных по весу, следует считать, что при этом существенно изменяется величина отношения поверхности к весу образца.

Используя зависимость общего содержания кислорода от отношения величины поверхности к весу образца, можно оценить объемное содержание газа в образце, содержание его на поверхности и фактическую величину поверхности, которая не однозначна геометрической величине. При одной степени подготовки образцов содержание кислорода на поверхности железа не является однозначной величиной, а обуславливается структурными особенностями как поверхности, так и объема металла в зависимости от энергетических параметров.

Илл. 2, библи. 3 назв.

УДК 669.14:620.192.43/49

Первичные включения при раскислении железа марганцем, кремнием, алюминием и сплавами Mn—Al и Si—Al. Якушев А. М., Кудрин В. А., Косой Б. Л. — В кн.: *Металлургические методы повышения качества стали*. М.: Наука, 1979.

Изучали форму и размеры включений, образующихся в первые секунды после введения в металл кусковых раскислителей. При раскислении кремнием образуются глобулярные включения, которые достигают максимального размера через 2—3 мин. При раскислении марганцем максимальный размер включений в 5—6 раз больше и достигается уже через 15 с; вначале формируются несколько осей растущего кристалла, в результате утолщения которых получают сплошные частицы неправильной формы. При раскислении алюминием и сплавами Mn—Al и Si—Al образуются скопления включений, форма и размеры которых зависят от состава раскислителя.

Илл. 3, библи. 4 назв.

УДК 669.14:620.192.45

Исследование процесса выделения неметаллических включений при введении в расплав сильных нитридообразующих элементов. Менделев В. А., Уточкин Ю. И., Григорян В. А. — В кн.: *Металлургические методы повышения качества стали*. М.: Наука, 1979.

С использованием методики встречной диффузии изучены условия образования нитридов титана и циркония в железе при различных значениях парциального давления азота в газовой фазе. При введении титана или циркония в расплавленное железо с низким содержанием азота (менее 0,006%) в металле выделяются только окисные включения. С увеличением концентрации азота в сплаве образуются и нитридные включения, которые выпадают на готовых подложках — окислах. При наличии в металле градиента концентрации нитридообразующего элемента и большом парциальном давлении азота в атмосфере печи происходит его интенсивное поглощение и перенос в расплав потоком нитридообразующего элемента. В этих условиях в зонах с низкой концентрацией титана или циркония может происходить выделение из металла газообразного азота.

Илл. 4, библи. 2 назв.

УДК 669.184.1

Об одном способе описания многофазных дутьевых протоков кислородного конвертера. Кольцов А. Т., Яковлев В. В.— В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

Рассмотрена задача о формировании многофазной струи в условиях постепенного эжектирования частиц по длине дутьевого потока кислородного конвертера. Описание базируется на приближенном методе расчета осредненных параметров в сочетании с моделью гомогенного течения. Приведены данные об изменении осевых концентраций кислорода по длине потока при продувке заглубленной струей. Илл. 4, библи. 5 назв.

УДК 669.183.046.5

Гидродинамика зоны взаимодействия газовой струи с жидкостью. Баптизмаский В. И., Охотский В. Б., Величко А. Г.— В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

Изучен процесс выделения газа при продувке жидкости сверху неассимилируемым газом и при продувке металла кислородом. Установлено, что в зоне интенсивного барботажа выделение газа идет значительными объемами, при разрушении которых на поверхности происходит образование всплесков жидкости. На основании экспериментов найдена зависимость между высотой всплеска и размером выделяющихся газовых объемов, которая сопоставлена с расчетной по разработанной модели. Получено удовлетворительное совпадение. Изучен процесс образования всплесков при продувке металла кислородом. Разработана модель, по которой обработаны экспериментальные данные. Илл. 3, библи. 6 назв.

УДК 536.521

Оптимальная пирометрия излучения чугуна и стали. Свет Д. Я., Саяпина В. И., Бельский О. И., Левчук В. В., Ежова Т. Н., Парфинович А. Ф.— В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1980.

Описаны метод и системы оптимальной фотоэлектронной пирометрии излучения с автоматической коррекцией излучательной способности в заданных пределах. Рассмотрен опыт промышленной эксплуатации указанных параметров при сливе чугуна из миксера конвертерного цеха, в зоне вторичного охлаждения, на выпуске чугуна из доменной печи, в том числе в условиях повышенной задымленности литейного двора. Приведены исследования по измерению температуры жидкого металла в конвертере световодным устройством. Илл. 2, библи. 5 назв.

УДК 669.14:621.746.75

Изучение образования неметаллических включений с помощью локального измерения активности кислорода. Дейф Ф. А., Кряковский Ю. В., Явойский В. И.— В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

Разработана методика локального замера активности кислорода в железе методом ЭДС по высоте тигля — капилляра. При этом твердым электролитом служит стенка капилляра, а стандартными электродами — изолированные друг от друга кольца из графитового порошка. При раскислении поверхности металла и последующей выдержке фиксировали значения ЭДС на разных уровнях по высоте капилляра. Полученные значения активности кислорода и содержания элемента раскислителя в сочетании с результатами изучения состава разнотипных неметаллических включений позволяют судить о термодинамических условиях их образования. Отмечено явление электрохимического переноса кислорода через твердый электролит. Илл. 2.

УДК 669.141.243.669.02

Усовершенствованный способ непрерывного измерения активности кислорода в жидкой стали в промышленных условиях. Казаков А. А., Матвеев Ю. В., Гриневич И. П., Кандыла П. А., Алексеенко Л. С., Виноградов Н. М., Протасов А. П.— В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

Усовершенствование состояло в следующем: в качестве твердого электролита использовали колпачки из двуокиси циркония, стабилизированные окисью ит-

трия; в качестве электрода сравнения — воздух; током сьем от жидкой стали осуществляли через специальный токоотъемник. Активность кислорода рассчитывали по термодинамическим данным без использования каких-либо эмпирических коэффициентов. Датчик использовали для непрерывного измерения окисленности металла в мартеновских печах и в промежуточных ковшах УНРС. Определена взаимосвязь между показаниями датчика и технологическими факторами. Илл. 3, библи. 7 назв.

УДК 669.18

Комплексная технология получения подшипниковой стали. Жданович К. К., Упшинский Е. А., Явойский В. И., Шмырев А. И., Зельбет Б. М., Сафонов В. Л.— В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

Разработана комплексная технология получения подшипниковой стали методом смешения в сталеразливочном ковше углеродистого полупродукта с высокоуглеродистой жидкой лигатурой с одновременной обработкой синтетическим шлаком и последующей продувкой аргоном. Показано, что в раскислении полупродукта принимает участие углерод. Произведена классификация кислородосодержащих выключений, сделано предположение о их природе. Приводятся результаты стендовых испытаний. Илл. 3, табл. 2.

УДК 669.18:669.14.018.24.

Об участии углерода в процессе раскисления при получении высокоуглеродистых хромистых сталей методом смешения. Жданович К. К., Кузьминых Е. В., Пермикина Н. М.— В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

С помощью термодинамических расчетов установлено, что при концентрации С и Si, имеющих место во время смешения полупродуктов и лигатуры с целью получения подшипниковой стали, раскислительная способность углерода выше, чем кремния, а также алюминия при небольших содержаниях его в металле. Лабораторные эксперименты показали, что углеродистые лигатуры способны глубоко раскислить металлы. Эти факты и результаты промышленных испытаний позволяют считать, что при получении подшипниковых сталей смешением углерод участвует в процессе раскисления. Илл. 4, библи. 7 назв.

УДК 669.083.4

Исследование поведения кислорода в высоколегированных сталях и сплавах при плавке в вакууме. Агеев П. Я., Войновский Е. В., Петров Г. К., Казаков А. А., Карасев В. П., Безуглов А. И., Чернов Б. Г.— В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

Изучено поведение кислорода в высоколегированных сталях и сплавах при плавке в вакуумных индукционных печах в зависимости от температуры металла при плавке и материала тигля. Исследованию были подвергнуты стали и сплавы на железной и никелевой основе с концентрацией в них хрома до 60%. Содержание кислорода в готовом металле при выплавке в тиглях на основе корунда ($Al_2O_3 \geq 80\%$, остальное MgO) изменяется в зависимости от концентрации хрома в сплаве, в то время как при плавке в тиглях на магнезитовой основе ($MgO \geq 70\%$, остальное Al_2O_3) наблюдается значительно больший прирост содержания кислорода в сплавах. Независимо от состава сплава и исходной футеровки тигля, увеличение температуры металла при плавке с 1500 до 1700°С приводит к двух-трехкратному повышению кислорода в металле. Однако абсолютное содержание кислорода в промышленных сплавах невелико и составляет не более 0,002—0,004%. Поэтому перегрев металла при плавке на 300—350° выше температуры ликвидуса не опасен. Стойкость тигля на корундовой основе с повышением температуры не падает, зарастание тигля при этом снижается. Илл. 2.

УДК 669.187.2—621—365.5

Металлургические возможности вакуумной плазменно-индукционной печи. Шалимов Ал. Г., Петников Н. В., Гарчев А. Б., Окороков Г. Н., Каринский В. Н., Позднеев Н. П., Суриг А. Н.— В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

Исследована возможность выплавки стали в плазменно-индукционной вакуумной печи емкостью 15 кг. Использование дополнительного плазменного нагрева

позволяет в 2 раза снизить время расплавления шихты при одновременном снижении удельного расхода электроэнергии на 14,5%. Дополнительный плазменный подогрев поверхности ванны в 4 раза повышает константы скорости обезуглероживания стали 03X18H12 и интенсифицирует процессы испарения Pb и Bi. Скорость удаления азота близка к обычной вакуумной индукционной плавке.

Илл. 4, табл. 1.

УДК 669.187.2:621.365.2

Новые возможности повышения качества сталей из металлizedованного сырья. Дорощев Г. А. — В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

Изложены данные о одностадийных процессах, основанных на получении стали непосредственно из высококачественного металлizedованного сырья. Описаны принципы нового способа производства стали, разработанного в Донецком политехническом институте, а также технология плавки, технологические возможности процесса повышения качества металла. Рассмотрены достоинства, недостатки, области применения одностадийных процессов.

Библ. 7 назв.

УДК 669.187.2:621.365.2

Реакционная способность топлива в процессах металлizationи железорудных моношихт. Войтковский Ю. Б., Карабасов Ю. С., Крейнин С. М., Чижилова В. М. — В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

Приведены данные по параметрам внутренней структуры некоторых углеродных материалов, являющихся восстановителями в процессе металлizationи. Показано, что восстановительная способность твердого топлива определяется степенью упорядочения углерода в материале.

Илл. 4, табл. 2, библ. 1 назв.

УДК 669.187.2:621.365.2

Особенности восстановления гематита и магнетита твердым углеродом. Войтковский Ю. Б., Карабасов Ю. С., Крейнин С. М., Чижилова В. М. — В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

Установлено, что низкотемпературное восстановление гематита протекает через нестехиометричный магнетит. Появление дефектных промежуточных фаз объясняет различие скоростей восстановления гематита и магнетита.

Илл. 5, библ. 8 назв.

УДК 669.18

О механизме удаления газов и неметаллических включений при обработке жидкой стали галлоидными солями. Спинько Г. В., Фролов В. Н., Глушкин Л. Я. — В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

Предложен механизм удаления газов и неметаллических включений при обработке жидкой стали хлористым натрием. Исходя из скоростей взаимной диффузии азота из жидкой ванны в пузырьки и из пузырьков в металл показано, что лимитирующим звеном в диффузии азота является граница раздела газ — жидкость. Определены критические размеры частичек соли, обеспечивающие удаление азота. При обработке в промышленных условиях солью фракции 0—5 мм стали 10X18H1M содержание азота снижено почти в 2 раза, а неметаллических включений — в 1,5 раза.

Табл. 2.

УДК 669.046.554:669.046.587.6

Внепечное рафинирование жидкой стали шлаками из самоплавких смесей. Крупман Л. И., Курдюков А. А., Сочнев А. Е., Зац Е. Л., Гавронский Б. В., Ярославцев Ю. Г. — В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

Приведены результаты рафинирования различных сталей шлаками, получаемыми из самоплавких смесей. Показано, что при расходе смеси 30—40 кг/т обеспечивается снижение содержания серы в 2—3 раза, существенное повышение

чистоты стали по неметаллическим включениям, увеличение пластичности металла при пониженных температурах. Разработаны новые типы смесей одновременного рафинирования и легирования стали.

Илл. 4, табл. 2, библ. 2 назв.

УДК 629.187.26

Роль поверхностного натяжения в процессе рафинирования стали от окисных неметаллических включений Волков С. Е., Пупынина С. М. — В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

Определены поверхностные свойства на границах раздела в системе нержавеющая сталь — фтористые шлаки — неметаллические включения. Сопоставление величин работы адгезии включений к шлаку и металлу позволяло сделать вывод о том, что поверхностные свойства на границах раздела в указанной системе не оказывают влияния на удаление окисных неметаллических включений при обработке металла фтористыми шлаками.

Илл. 3, табл. 3, библ. 9 назв.

УДК 669.18—147:621.746.047

Физические основы кристаллизации непрерывноотливляемого слитка и пути дальнейшего развития непрерывной разливки стали. Дубовенко И. П., Дюдкин Д. А., Семенов А. Н., Дубовенко Ю. П., Мартынов О. В. — В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

Рассмотрены различные схемы роста твердой фазы в расплаве при кристаллизации железоуглеродистых сплавов методами термодинамики неравновесных процессов и путем моделирования на ЭВМ. Модель описывает процесс затвердевания непрерывного слитка с учетом теплофизических и диффузионных параметров металла в твердой и жидкой фазе. Приведены данные о перспективах дальнейшего развития НРС.

Илл. 2.

УДК 669.18

Влияние примесей на свойства стали в жидком состоянии в процессе кристаллизации. Дуб В. С., Хлямов Н. А., Побода А. С., Боровский О. Б. — В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

Методом проникающих излучений изучено совместное влияние серы, фосфора, меди, мышьяка на плотность хромоникельмолибденовой стали. Приведены данные изменения скорости образования твердой фазы в процессе кристаллизации.

Илл. 2, табл. 2, библ. 2 назв.

УДК 669.18

Влияние микролегирования на свойства литой низкоуглеродистой стали. Чистяков В. Ф., Полонская С. М., Пискова Е. П., Аверин В. В. — Сб. Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

Изучена макроструктура и физико-химические характеристики литого металла низкоуглеродистых мнрох сталей (трубной и листово́й) промышленной выплавки с разливкой металла под экзотермическими шлакообразующими брикетами обычного состава и с добавками р.з.м. и щ.з.м. Добавки в стали 0,03% ферроцерия или 0,03% церийкальциевой лигатуры уменьшают степень развития ликвационных процессов, изменяют состав и морфологию сульфидной фазы. В изломах листово́й стали обнаружены области разрушения с ячеистым изломом (рельефом), наличие которых определяет уровень механических свойств. В трубной стали уровень свойств контролируется морфологией сульфидной и других неметаллических фаз. Ячеистый рельеф в литой трубной стали не обнаружен. Применение микролегирования трубной стали позволяет полностью устранить в трубной стали угловые трещины.

Илл. 4, библ. 2 назв.

Влияние характера вынужденного движения расплава в жидкой ванне при вакуумном дуговом переплаве на структурные особенности слитка. Чернов Ю. В., Мошняга В. Н., Щербаков А. Н., Шарамкин В. И., Микельсон А. Э.— В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1980.

В работе приведены данные модельных экспериментов по определению характера движения расплава в жидкой ванне применительно к вакуумному дуговому переплаву и результаты исследования металла, выплавленного в промышленной вакуумной дуговой печи при наличии значительно искажения собственного магнитного поля. Установлено, что скорость движения металла в горизонтальной плоскости в ванне квадратного и прямоугольного сечений при токе 1500 А и напряженности вертикального магнитного поля 70 Э составляет соответственно 55 и 4% от скорости в соответствующей точке ванны круглого сечения. Показано, что применение кристаллизаторов квадратного и прямоугольного сечений при переплаве ливационно-чувствительных сталей в промышленных вакуумных дуговых печах позволит существенно улучшить качество металла и снизить затраты при производстве металла.

Илл. 4.

Изучение характера движения расплава в жидкой сердцевине слитка стали во время его затвердевания. Скребцов А. М., Васильковская Н. П.— В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

В помощью метода радиоактивных изотопов показано, что в жидком ядре кристаллизующихся слитков спокойных и кипящих марок сталей движения расплава качественно совпадали, несколько отличаясь друг от друга количественно. В начальные периоды формирования слитка (до начала образования зоны равноосных кристаллов) расплав узкой полосой со скоростью 3—5 см/с движется сверху вниз, а жидкое ядро медленно поднимается снизу вверх; в ядре преобладает неупорядоченная конвекция расплава, интенсивность которой падает от верхней к нижней части слитка. Схема движения расплава в жидком ядре затвердевающих слитков как спокойных, так и кипящих сталей согласуется, кроме дополняющего положения о переменной интенсивности конвекции расплава в жидком ядре, со схемой, предложенной Г. П. Иванцовым только для слитка спокойной стали.

Илл. 3, библи. 8 назв.

Изменение физических свойств жидкого металла в процессе формирования крупного слитка. Арсентьев П. П., Мартынов С. А., Аникин Ю. А., Чурсин Г. М.— В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

Различия в изменениях физических свойств жидкой стали объяснены с точки зрения вязкостной активности ливирующих элементов и особенностями кристаллизации соответствующих зон и уровней крупного слитка.

Илл. 4, библи. 3 назв.

Особенности строения крупных кузнечных слитков, отлитых из стали с различным содержанием примесей. Дуб В. С., Лобода А. С., Хлямов Н. А., Красинский В. В., Литвак В. А., Горский А. В., Пыхтарь Л. К., Боровский О. В., Пименов Г. А.— В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

Изучены свойства стали в процессе кристаллизации крупных кузнечных слитков массой 147 т, отлитых в вакууме из хромоникельмолибденовой стали. В слитке из стали с низким содержанием примесей скорость образования твердой фазы по всей высоте центральной зоны была выше, чем в слитке с обычным содержанием примесей. Увеличение скорости образования твердой фазы способствовало уменьшению ликвации по сечению слитков.

Илл. 2, табл. 2, библи. 5 назв.

Исследование способа плазменно-дугового переплава металлов при пониженном давлении. Петников Н. В., Бирюков В. В., Захаров А. А., Тужиков В. Ф., Окорочков Г. Н., Коринец В. Р.— В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

Установлено, что при переплаве сплавов типа ЭП99 и 79НМ в диапазоне давлений 10^{-2} — 10^{-3} мм рт. ст. снижение содержания кислорода и азота достигает 50 и 70% соответственно. При этом существенного изменения химического состава не происходит.

Илл. 2, библи. 1 назв.

Регулирование движения капель стали в шлаке с помощью электрического тока. Панфилов А. М., Пойгин Б. Н., Попель С. И., Деев А. В.— В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

На установке с рентгеновизуальной системой наблюдения изучили элек, трокапиллярное движение (ЭКД) капель меди и стали ШХ15 в шлаке: 40 CaO, 40 SiO₂, 20 Al₂O₃ при различных напряженностях электрического поля. Для случая диффузионного торможения процессов разряда ионов на межфазной границе выведено уравнение для расчета скорости ЭКД капель по параметрам, определяемым в поляризационных измерениях. Из анализа опытных данных по ЭКД найдены плотности заряда на каплях.

Илл. 1, библи. 9 назв.

Раскисление расплавов железа углеродом в условиях плазменно-дугового нагрева. Черкасов П. А., Андреева О. В., Кашин В. И.— В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

Исследована кинетика взаимодействия растворенных в железе углерода и кислорода на образцах, содержащих 0,287% и 0,024% С. Установлено, что в ходе раскисления металла за 10—15 с происходит выделение основной массы окиси углерода. В результате плазменно-дугового переплава концентрация кислорода снижается с 0,015—0,020 до 0,0001—0,0006%. Определена раскислительная способность углерода. Произведение $m = [C] \cdot [O]$ найдено равным $1 \cdot 10^{-6}$ для сплава с 0,287% С и $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ для сплава с 0,024% С.

Илл. 2, библи. 7 назв.

Изучение кинетики процессов при циркуляционном вакуумировании раскисленной и частично раскисленной стали. Верховцев Э. В., Аншелев И. И., Крут Ю. М., Пономарев Н. А., Ситников В. Ф., Ежов А. А., Бакума С. С., Дьяков С. И., Зырянов В. М., Лапинер Ю. В.— В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

Приведены параметры отечественной установки циркуляционного вакуумирования стали в ковшах емкостью 120 т. Промышленными экспериментами установлено влияние на эффективность вакуумной обработки следующих технологических параметров: кратности циркуляции, длительности процесса, расхода аргона, остаточного давления в вакуумной камере, окисленности исходного металла. Приведена зависимость температурных потерь стали в процессе обработки от степени разогрева футеровки вакуумной камеры, толщины шлакового покрыва в ковше и перегрева металла в печи. Тесноту связи параметров оценивали на ЭВМ «Мир-2».

Илл. 3, табл. 1.

Механизм взаимодействия струи металла с окружающей средой в процессе разлива различных марок сталей. Купцов Г. В., Явоянский В. И., Егоров Н. А., Афонин С. З., Климашин П. С.— В кн.: Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979.

Изучение механизма взаимодействия жидкого металла с окружающей средой производили в производственных условиях при разливе сталей с различной степенью раскисленности на МНЛЗ. Поведение кислорода в струе разливаемого металла контролировали по содержанию его в пробах литого металла и по изменению активности кислорода. Установлено, что количество кислорода, физиче-

ски захваченного струей и всенного под поверхность ванны, одинаково для различных марок сталей. Основным источником поступления кислорода в металл при разливе являются абсорбционные процессы, протекающие между жидким металлом и кислородом атмосферы. Повышение содержания элементов—раскислителей в стали приводит к увеличению доли кислорода, абсорбированного струей разливаемого металла.

Илл. 2, табл. 1, библ. 2 назв.

УДК 669.15:532.13*522.14

Влияние шихтовых материалов на свойства промышленных сталей в жидком и твердом состояниях. Кушнир М. Н., Баум Б. А., Терещенко В. Т., Дадешкелиани Ю. Т., Зубарева А. Г., Тинькова Е. В. В кн.: *Металлургические методы повышения качества стали*. М.: Наука, 1979.

Изучено влияние типа шихтовых материалов (шихта прямого восстановления и обычная металлургическая) на кинематическую вязкость, плотность, поверхностное натяжение, электросопротивление и магнитную восприимчивость ряда жидких сталей. Результаты исследования свойств расплавов сопоставлены с механическими, служебными и некоторыми физическими характеристиками твердого металла. Показано, что использование в шихте металла прямого восстановления способствует получению расплава с повышенными значениями вязкости, плотности, поверхностного натяжения и электропроводности. В процессе производства стали под влиянием внешних воздействий (нагрев, перемешивание и т. д.) влияние типа шихты на свойства расплавленных сталей ослабляется. Состояние расплава перед кристаллизацией оказывает существенное влияние на свойства твердого металла. При этом наблюдается следующая корреляция: из двух образцов стали близкого состава лучшие механические и эксплуатационные свойства имеет тот, который в жидком состоянии обладает повышенными величинами вязкости, плотности и поверхностного натяжения.

Илл. 4, табл. 2, библ. 4 назв.

УДК 669.18:621.746—412

Формирование химической неоднородности в процессе кристаллизации расплавов систем Fe—C—X—O. Уразильев А. X.—Сб. *Металлургические методы повышения качества стали*. М.: Наука, 1979.

Предложен метод построения модели диаграмм состояния четверных систем Fe—C—X—O. Разработаны модели диаграмм состояния систем Fe—C—Mn—O и Fe—C—V—O, с помощью которых установлены термодинамические закономерности формирования химической неоднородности в процессе кристаллизации расплавов указанных систем.

Илл. 4, библ. 3 назв.

УДК 669.18:546.11

Определение водорода в металлах методом нагрева в несущем газе. Панкратьева Л. Н., Черкасов П. А.—В кн.: *Металлургические методы повышения качества стали*. М.: Наука, 1979.

Экспресс-анализ водорода в металлах осуществлен нагревом в кварцевой экстракционной камере в несущем газе (аргон) с использованием детектора теплопроводности в аналитическом устройстве установки «Динометр» фирмы «Штроляйн». Диапазон измерений $1-10^{-4}$ нг водорода. Чувствительность метода по 2 σ -критерию равна $1-10^{-7}$ вес.% для образца весом в 1 г. Обнаружена потеря водорода в печи с графитовым нагревателем, которая возрастает от 18 до 44% пропорционально уменьшению концентрации водорода в газе-носителе от 0,4 до 0,04 об.%, соответственно. В области температур 600—1100°С исследована кинетика выделения водорода из стали У7, легированной стали (16%Cr, 5%Ni, 1%Mo) и феррованадия.

Илл. 4, табл. 1, библ. 2 назв.

УДК 533.9.669—154:546.17

Влияние параметров плазменно-дуговой плавки на кинетику абсорбции азота сплавами на основе железа. Торхов Г. Ф., Грановский В. К., Латаш Ю. В.—В кн.: *Металлургические методы повышения качества стали*. М.: Наука, 1979.

Изучено влияние режимов плазменно-дуговой плавки на кинетику абсорбции азота сплавами на основе железа. Определена пороговая концентрация азота, соответствующая началу азотного кипения. Увеличение суммарного тока плазмотронов способствует повышению пороговой концентрации азота в металле. Показано, что увеличение парциального давления азота в газовой фазе и сниже-

ние общего давления газа в плавильной камере способствуют повышению скорости абсорбции азота жидким металлом. Определены зоны абсорбции, пороговая концентрация азота, соответствующая началу азотного кипения, и значения эффективного коэффициента массопереноса.

Илл. 4, табл. 1, библ. 10 назв.

УДК 669.14:536.421.4:620.184

Исследование закономерностей кристаллизации стали методом рентгеноспектрального микроанализа. Путилов Н. Т., Романов А. А., Рябов В. В., Ватолин Н. А.—В кн.: *Металлургические методы повышения качества стали*. М.: Наука, 1980.

С помощью изучения особенностей распределения компонентов в стали в дендритных ячейках между осями высшего наблюдаемого на шлифе порядка исследования закономерности кристаллизации. Показана роль в этом процессе обогащенных примесью диффузионных слоев, оценена их толщина. Выявлено, что затвердевание ячейки может заканчиваться скачком при наличии остатка жидкости 10—30%.

Илл. 3, табл. 3, библ. 6 назв.

УДК 669.046.558:669.19

К вопросу выбора оптимальных концентраций раскислителей при выплавке сплавов на основе железа. Воронов В. А., Никитин Б. М., Добрадин В. В., Пятница Н. В.—Сб. *Металлургические методы повышения качества стали*. М.: Наука, 1979.

В работе изучено влияние кремния и алюминия на поведение кислорода в железе. Экспериментально показано, что при 2% Al и 3% Si концентрации кислорода, определяемые методом вакуум-плавления, занижены и составляют соответственно 11 и 42% от фактической. Сделано предположение, что в жидком железе кислород находится в виде растворимых комплексов SiO, CO, Al₂O, FeO и т. д. С учетом последнего проведен термодинамический анализ и определены коэффициенты активности субоксидов.

Предложено уравнение для расчета суммарной концентрации кислорода в сплавах железа. Для систем Fe—Si—O, Fe—Al—O и Fe—Al—Si—O построены концентрационные зависимости растворимости кислорода от содержания кремния и алюминия. При 1600°С для систем Fe—Si—O и Fe—Al—O минимальные концентрации кислорода 0,0092 и 0,002% наблюдаются при содержаниях раскислителей 1,2% Si и 0,009% Al. В системе Fe—Si—Al—O рост содержания кремния до 3% приводит к росту минимального содержания кислорода до 0,0078%, оптимальная концентрация алюминия — до 0,02%.

Илл. 3, библ. 10 назв.

УДК 541.532.612]

Влияние микродобавок на физико-химические свойства и структуру нержавеющих сталей. Основин В. А., Судаков Ю. П., Зайцев А. В., Овчаренко Г. И., Лепинских В. М.—Сб. *Металлургические методы повышения качества стали*. М.: Наука, 1979.

Исследовано влияние добавок на поверхностное натяжение и микроструктуру нержавеющих сварочных сталей 07X25H13, 08X20H9T7T, 07X25H12T2T, 08X19H9Ф2С2. Установлено, что состав металла, количество и вид вводимых добавок оказывает существенное влияние на количество и форму δ -феррита.

Илл. 3, табл. 2, библ. 7 назв.

УДК 621.746:669.054.82

Кинетика перехода серы из шлака в металл при разливе стали. Денисов В. А., Сивков С. Л., Власов Н. Н., Бутаков Д. К.—Сб. *Металлургические методы повышения качества стали*. М.: Наука, 1979.

Исследована кинетика перехода серы в металл из шлаков, применяемых при разливе стали. Изучено влияние на количество и скорость перехода серы температуры, массы и состава шлака, содержания в нем серы, состава стали и продолжительности выдержки ее под шлаком.

Показано, что на всех марках стали содержание серы в металле увеличивается при выдержке его под шлаком. Увеличение исходного содержания серы в шлаке приводит к росту скорости ее перехода в металл. Углерод снижает количество и скорость перехода серы в металл. Даны рекомендации по использованию шлаков при разливе стали.

Илл. 4, табл. 2, библ. 4 назв.

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА СТАЛИ

Утверждено к печати

**Научным советом по физико-химическим основам
металлургических процессов
и Институтом металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР**

Редактор В. Я. Дашевский

Художник И. В. Таланова

Художественный редактор С. А. Литвак

Технический редактор В. Д. Прилепская

Корректор Л. В. Лукичева

ИБ № 16449

Сдано в набор 28.04.79.

Подписано к печати 12.09.79.

Т-13542. Формат 60×90^{1/16}

Бумага типографская № 1

Гарнитура обыкновенная

Печать высокая

Усл. печ. л. 18,0. Уч.-изд. л. 19,4

Тираж 1200 экз. Тип. зак. 1835

Цена 2 р. 90 к.

Издательство «Наука»

117864 ГСП-7, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 90

2-я типография издательства «Наука»

121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

2 р. 90 к.