



К 100-летию производства коррозионностойкой стали

Проанализированы закономерности кислородно-сталеплавильных технологий при выплавке коррозионностойкой стали. Ил. 4. Библиогр.: 9 назв.

Ключевые слова: сталь, коррозионностойкая, сталь, продувка, кислород

The patterns of oxygen steel-making technologies in the process of smelting of stainless steel are analyzed.

Keywords: steel, stainless, blow, oxygen

1. История и состояние вопроса

В 1910-1912 гг. фирмой SONP Kladno в Poldi сначала дуплекс процессом Томасовский конвертер – Мартеновская печь (МП) позже МП – ЭДП были проведены разработки стали Anti corro (25 % Ni, 14 % Cr) и в 1912 г. фирма Krupp (Германия) получила патент на коррозионностойкую Cr-Ni сталь (КС). Среди ряда направлений ее производства в 1930-х гг. преобладало использование ЭДП. С появлением в 1950-х гг. и развитием кислородно-сталеплавильных процессов начались работы в этом направлении.

Разработки и патенты фирмы Union Carbide (США) 1962-1965 гг. были положены в основу ее сотрудничества с фирмой Joslyn Stainless Steel Corp. (США) и 45 лет тому назад в 1967 г. был пущен первый 15-т конвертер, работавший АОД (argon-oxygen decarburization) процессом. В этом же году фирма August Thyssen на Edeltstahwerke в Witten (Германия) запустила процесс VOD (Vakuum oxygen decarburization), позволивший получать ультранизкие содержания углерода в сталях КС. Позже (1982) для этого August Thyssen – Heinrichshütte в Hattingen (Германия) и Aostag (Италия) этой цели начали использовать циркуляционное вакуумирование (RHO – RuhrStahl-Herevs) разработанные Ruhrstahl & G в Hattingen (Германия).

Объединив свои усилия фирмы Creusote – Zoike (Франция) и Uddeholm (Швеция) начали (1973) производство КС процессом CLU с донной продувкой чугуна парокислородной смесью.

Тандем DCC-ДМетИ для своего процесса газокислородного рафинирования (ТКР) также выбрал вариант дутья снизу и в 1987 году запустили 60-т конвертер. Позже были введены в эксплуатацию конвертеры разной садки в нашей стране и КНР.

Конвертерные и вакуумированные процессы стали главными, но не единственными производителями сталей КС. Все это время они выплавлялись и в ЭДП с продувкой кислорода через трубку (ЭДП-т) и фурму (ЭДП-ф). Имеется опыт (США, Германия) использования для этого конвертеров LD, в РФ-ковшового

барботажа (КБ) аргоно-кислородной смеси.

Установление физико-химических закономерностей этих процессов поможет в выборе технологии в зависимости от условий производства.

2. Термодинамика

При взаимодействии окислительной фазы с металлом оксиды железа окисляют хром по реакции



из константы равновесия которой можно получить характеристику процесса $\Phi_T \equiv L_{Cr} / (FeO)$, где $L_{Cr} \equiv (Cr) / [Cr]$.

На рис. 1 нанесены равновесные величины Φ_T в зависимости от температуры, полученные в работах [1] (линия I), [2] (II), [3] (III) и [4] (IV), а также усредненные данные для системы корольки металла в шлаке по конвертерам АОД (линия 1), продувки в ЭДП-т и ЭДП (Ф) (2), в LD смесью O_2 -Ar (3a) и только кислородом (4). Фактические и рассчитанные по уравнению (1) величины Φ_T близки между собой и, следовательно, те оксиды хрома, которые образуются в зоне взаимодействия окислительного дутья с металлом, попадая в шлак, перераспределяются в системе шлак-металл практически до состояния равновесия хрома в каплях металла в шлаке.

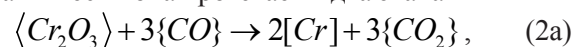
Такой же анализ применительно к системе шлак-металл ванны на тех же агрегатах показал, что Φ_T изменяется с температурой по другим закономерностям и равновесие не достигается.

3. Кинетика

В работах [5-7] методом вращающегося диска изучено взаимодействие твердого оксида хрома с металлом системы Fe-C, протекавшее в кинетическом режиме. Формально ее можно записать в виде



а фактически она протекает в два этапа



из которых второй является лимитирующим.

Для условий [5-7] и этапа (2b) по [9] была рассчитана удельная интенсивность процесса i_p , мг/см²с, ко-

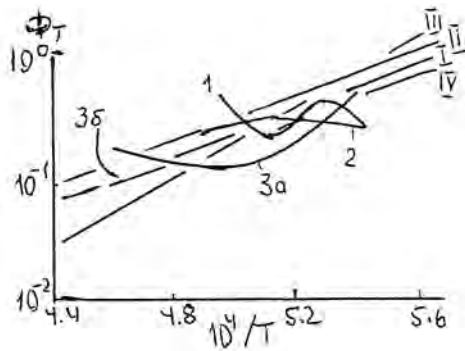


Рис. 1. Термодинамика системы металл-шлак, содержащей хром

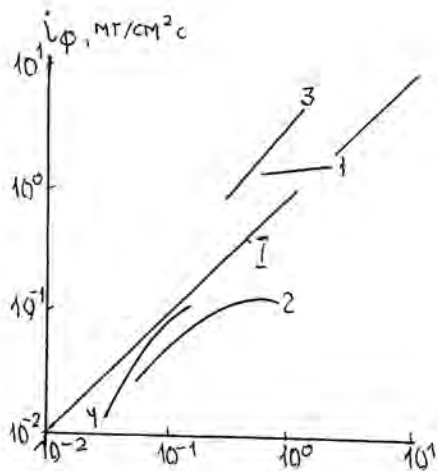


Рис. 2. Кинетика процесса взаимодействия металла и шлака в системе, содержащей хром

торая на рис. 2 сопоставлена с фактической i_ϕ в [5] (линия 1), [6] (2) и [7] (3). Полученные зависимости весьма близки к линии равных значений I.

Реакция (2) может протекать во вторичной зоне взаимодействия окислительного дутья с металлом и, судя по полученным результатам, скорость восстановления оксидов хрома, образовавшихся в первичной зоне взаимодействия, определяется содержанием углерода в металле и его температурой.

В [8] реакция (2) исследована применительно к оксидам хрома, растворенным в шлаке, а полученные результаты представлены на рис. 2 линией (4), которая весьма близка к линии равных значений I. Таким образом, скорость восстановления оксидов хрома в шлаке также определяется содержанием углерода в каплях металла и температурой. Последняя во всех процессах получения сталей КС может достигать величин, значительно превышающих обычные для сталеплавильных процессов, что обеспечивает уменьшение потерь хрома как с термодинамической, так и с кинетической стороны.

4. Обезуглероживание

Так как служебные свойства сталей КС повышаются с уменьшением содержания углерода, все процессы заканчиваются на весьма низкой его концентрации, хотя могут начинаться с характерной для чугунов.

На рис. 3 по величине коэффициента усвоение кислорода на обезуглероживание (η_c) представле-

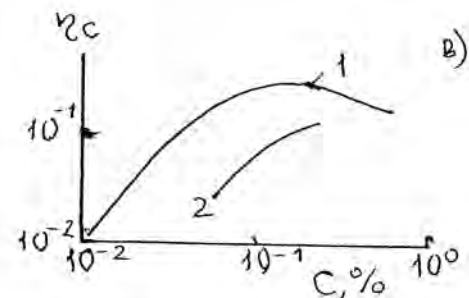
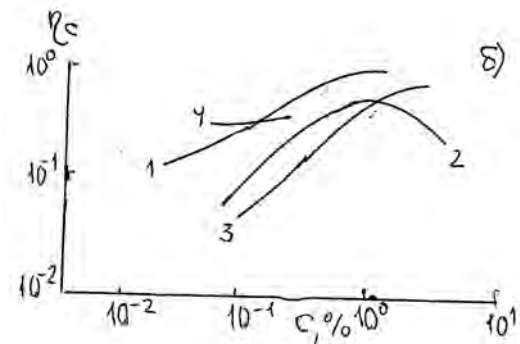
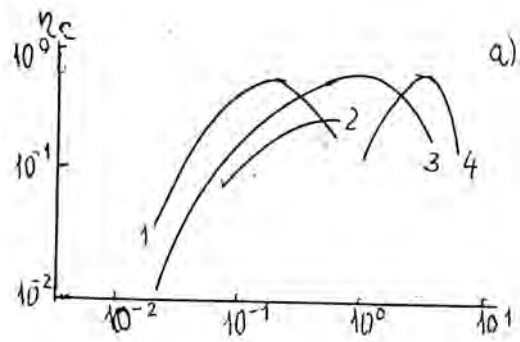


Рис. 3. Обезуглероживание металла в группах процессов А (а), Б (б) и В (в)

ны три характерные группы процессов: А) продувка сверху по технологии ЭДП-Т (линия 1) ЭДП-Ф (2), LD (3) и окислительная продувка феррохрома (4); Б – продувка в конвертерах AOD (1), CLU (2), ГКР (3), ковшевой барботажа (КБ) (4), томасовском (Т) хромистого чугуна (5); В) вакуумное обезуглероживание КС стали процессом VOD (1) и RHO (2). В большинстве процессов более или менее отчетливо можно установить критическую концентрацию углерода ($C_{кр}$), ниже которой величина η_c уменьшается.

На рис. 4а сопоставлены величины η_c^{max} и $C_{кр}$, при которой они достигаются. Для процессов Т (рис. 3а) и КБ (рис 3б) положение максимума η_c неопределенно. Согласно рис. 4а увеличение содержания углерода, при котором начинается процесс, сопровождается ростом η_c^{max} . Исключение составляет технология ЭДП-Т, с которой начались кислородно-сталеплавильные процессы производства сталей КС, которая по этому признаку осталась непревзойденной.

Если в качестве характеристики процесса принять соотношение конечных содержания углерода (C_k) и величины η_c (рис. 4б), то в этом случае их связь менее очевидна. Процесс VOD обеспечивает минимальное C_k (0,01 % С), к нему приближаются AOD

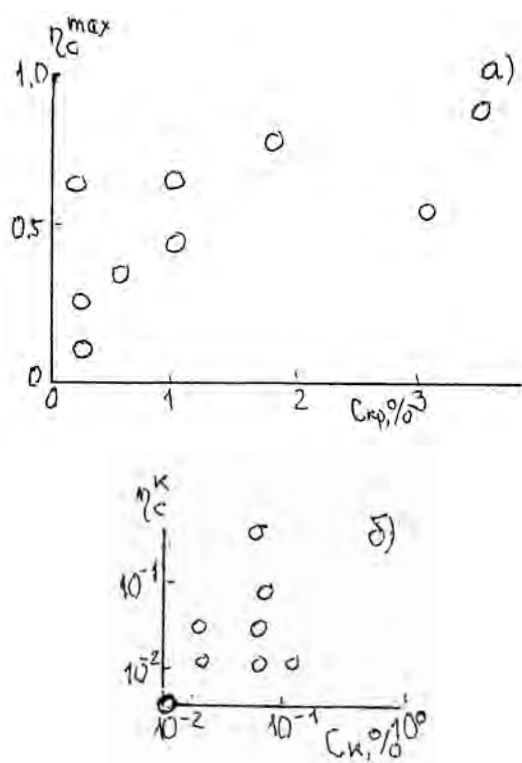


Рис. 4. Влияние содержания углерода в металле на η_c при $C_{кр}$ (а) и C_k (б)

и, вновь-таки ЭДП-Т (0,02 % С). Но последний имеет при этом низкий η_c , что сопровождается значительными окислением железа и ростом окисленности шлага. Если принять в качестве показателя отношение $\Phi_k \equiv C_k / \eta_c^k$, то оно минимально (0,18) у процесса АОД, а приближающийся к нему процесс КБ (0,22) так и не был внедрен. Очевидно, благодаря именно этой характеристике процессом АОД выплавляется в

мире около 80 % всей КС стали. У технологии ЭДП-Т ее величина 0,5, а у ЭДП-Ф – 0,8, и глубинная продувка сверху в современном конструктивном оформлении позволит избавиться от проблемы стойкости футеровки. правда, появится проблема стойкости дутьевого устройства и связанная с ней проблема ТБ. Об этом говорит опыт глубинной продувки мартеповской ванны, опробованной на ряде отечественных предприятий.

Библиографический список

1. Явойский В.И., Дземлян С.К. // Сталь. - 1947. - № 4. - С. 302-309.
2. Строганов А.И., Морозов А.Н. // В кн. Физико-химические основы производства стали. – М.: Metallurgy, 1961. – С. 33-43.
3. Pathy R.V., Ward R.G. // JISI. - 1964. - V. 202. - P. 995-1000.
4. Шенк Г. // Черные металлы. - 1966. - № 3. - С. 3-12.
5. Дьяконов В.И., Попельс С.И. // Изв. вузов. Черная металлургия. - 1966. - № 3. - С. 3-7.
6. Бармин Л.Н., Сотников А.И., Пльшиевский А.А. // Изв. вузов. Черная металлургия. - 1968. - № 8. - С. 20-23.
7. Покровский К.Н. // Сталь. - 1969. - № 11. - С. 989-994.
8. Пльшевский А.А. // Изв. вузов. Черная металлургия. - 1977. - № 12. - С. 21-23.
9. Охотский В.Б. Модели металлургических систем. – Днепропетровск: Системные технологии, 2006. – 287 с.

Поступила 24.01.2013

Уважаемые читатели!

Уже сегодня можно оформить подписку изданий
ООО «Укрметаллургинформ «НТА» на второе полугодие 2013 г.:

Индекс: 74311

- журнал «Металлургическая и горнорудная промышленность» на русском языке;

Индекс: 49501

- журнал «Металлургическая и горнорудная промышленность» на русском языке, CD-ROM;

Индекс: 49502

- журнал «Metallurgical and mining industry» на английском языке.

через каталог «Изданий Украины», каталог России «Газеты. Журналы»
и через редакцию журнала.

Редакция:

ул. Дзержинского, 23, г. Днепропетровск, Украина, 49027,
к/т 056-744-81-66; т/ф 0562-46-12-95.