

УДК 669.046.582.2

А.В. Харченко, доцент, к.т.н.

Н.В. Личконенко, ст. преподаватель

ВТОРИЧНОЕ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ И РАФИНИРОВАНИЕ МЕТАЛЛА С УЧАСТИЕМ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Запорожская государственная инженерная академия

Виконано дослідження впливу питомого заряду шлаку на тиск газової фази, вміст домішок і легуючих елементів у процесі вторинного електротермічного легування та рафінування металу (ВЕЛР). Встановлено, що збільшення зовнішнього тиску дозволяє значно підвищити ефективність легування сталі лужноземельними металами за рахунок зменшення їх втрат у газовій фазі. Визначено головні параметри ВЕЛР для низьколегованих сталей.

Ключові слова: сталь, легування, рафінування, газова фаза, термодинаміка, кальцій, магній

Выполнено исследование влияния удельного заряда шлака на давление газовой фазы, содержание примесей и легирующих элементов в процессе вторичного электротермического легирования и рафинирования металла (ВЭЛР). Установлено, что увеличение внешнего давления позволяет значительно повысить эффективность легирования стали щелочноземельными металлами за счет уменьшения их потерь в газовой фазе. Определены основные параметры ВЭЛР для низколегированных сталей.

Ключевые слова: сталь, легирование, рафинирование, газовая фаза, термодинамика, кальций, магний

There is carried out the study of the influence of the specific charge for slag on the pressure of the gas phase, the content of impurities and alloying elements in the process of secondary electro-thermal alloying and refining (SEAR). It was established that the increase in external pressure can significantly increase the efficiency of doping-steel by alkaline earth metals due to reduced their loss in the gas phase. The main SEAR parameters for low-alloy steels have been determined.

Keywords: steel, alloying, refining, gas phase, thermodynamics, calcium, magnesium.

Введение. В ряде работ по результатам экспериментальных и теоретических исследований были изложены возможности вторичного электротермического легирования и рафинирования металла (ВЭЛР) для эффективного легирования и рафинирования жидкой стали [1-3]. Было показано, что одной из технологических особенностей ВЭЛР является существенное уменьшение массы шлака по ходу позитивного процесса, то есть процесса, в котором электрический заряд шлака является положительным. Как показывают теоретические расчеты, этот эффект сопровождается не только переходом анионов в металл, но и образованием газовой фазы при увеличении заряда шлака выше некоторого порогового уровня. Повышенный заряд шлака позволяет не только понизить содержание серы, кислорода и неметаллических включений в металле до сверхнизких величин, но и получить модифицированную сталь с содержанием кальция и магния свыше 0,04 %. Как известно, в абсолютном большинстве марок стали содержание этих элементов не регламентируется и фактически не превышает 0,001 %. При проведении экспериментальных исследований [3] фиксировали уменьшение массы шлака и интенсивное

газообразование, однако вопрос о массе, давлении и составе газовой фазы оставался открытым. Следует отметить, что газообразование препятствует интенсификации позитивного процесса ВЭЛР и способствует уменьшению его эффективности, поскольку из шлака в газовую фазу переходят и безвозвратно теряются такие ценные легирующие элементы, как марганец, кальций и магний.

При рассмотрении влияния заряда шлака на процесс ВЭЛР возникает также вопрос о выборе подходящей удельной величины универсальной независимой переменной. Представляется целесообразным выбрать в качестве таковой отношение заряда шлака, выраженное в Фарадеях, к числу молей шлака. Поскольку один Фарадей (F) равен заряду одного моля электронов, то переменная, выбранная таким образом, будет показывать количество элементарных зарядов, проходящих на один атом (ион) шлака, с соответствующим знаком. Такая переменная в дальнейшем будет именоваться удельным зарядом шлака, обозначаться как q и иметь размерность F/моль.

Постановка задачи. В работе ставится задача выполнить термодинамическое моделирование системы «металл-шлак-газ» в процессе ВЭЛР с учетом возможного газовыделения;

определить массу, давление и состав газовой фазы; разработать технологию уменьшения потерь легирующих элементов при увеличении положительного заряда шлака; определить основные параметры ВЭЛР для низколегированных сталей.

Основная часть исследований. В качестве объекта исследования выбрали раскисленную жидкую сталь марок 09Г2С, 12ГС и 30ГС при температуре 1600 °С, покрытую слоем равновесного шлака. Массу металла принимали равной 150 т, начальную массу шлака - 1,5 т. Состав печного шлака, %: 45 CaO, 20 FeO, 20 SiO₂, 10 MnO, 3 MgO, 1,5 Al₂O₃, 0,3 S и 0,2 P₂O₅. Такой состав является типичным для шлака окончания конвертерной плавки. Кроме того, помимо низколегированных сталей, исследовали углеродистый полупродукт состава, %: 0,120 Mn, 0,050 C,

0,035 S, 0,015 P. и 0,001 Si, который используют для получения низколегированных сталей.

Как видно на рис. 1, при изменении величины удельного заряда шлака q для каждой из рассматриваемых марок стали существует область спокойного металла с полным отсутствием газовой выделения. Эта область расширяется при повышении внешнего давления. Данный факт может рассматриваться как очевидный элемент технологии уменьшения потерь анионов в газовой фазе при положительном процессе. При повышении удельного заряда шлака свыше 1,0 F/моль имеет место подобный характер изменения кривых давления для всех марок стали перед выходом на горизонтальный участок при давлении 180 кПа. Это означает, что повышением внешнего давления до 200 кПа можно добиться полного подавления газовой выделения.

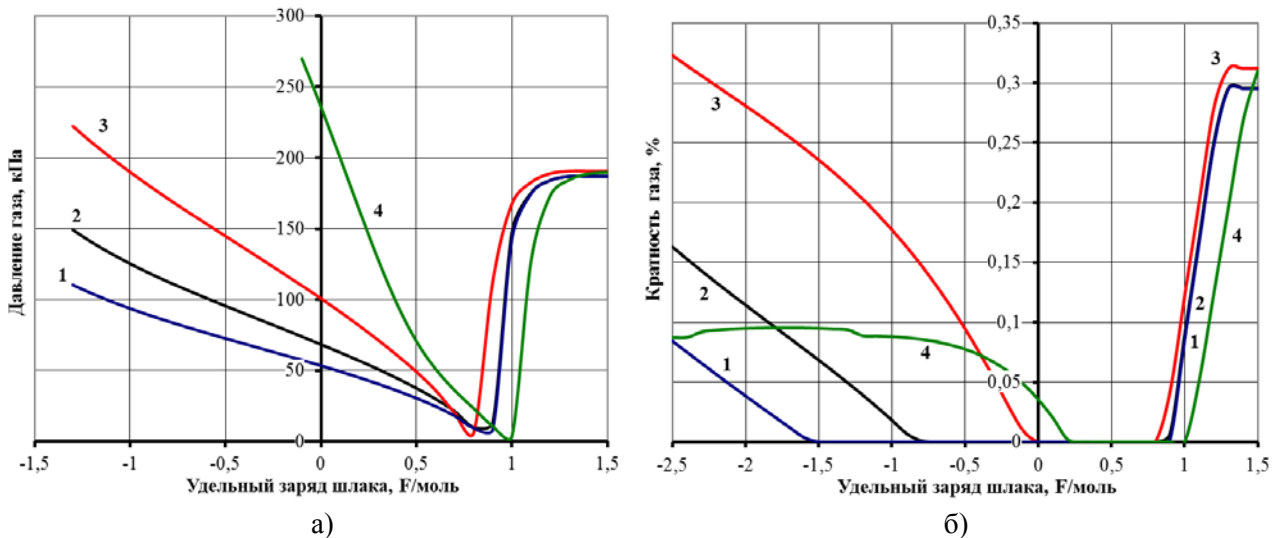


Рисунок 1 – Влияние удельного заряда шлака на давление (а) и кратность (б) газовой фазы:
1 – 09Г2С, 2 – 12ГС, 3 – 30ГС, 4 – полупродукт

Все кривые на рис.1,а имеют характерные минимумы в интервале $q = 0,75...1,0$ F/моль, при которых жидкий металл приобретает устойчивость к вакуумированию, что важно учитывать при рафинирующих переделах в вакууме с применением постоянного тока и наведением шлака. При снижении внешнего давления ниже значений, представленных на кривых, начинается выделение газовой фазы, как видно на рис. 1,б. В суммарном давлении газовой фазы преобладает парциальное давление оксида углерода (СО) в левой ветви каждой кривой и парциальное давление паров кальция и магния в правой ее части.

Придание шлаку отрицательного заряда позволяет выполнить окислительное рафинирование, которое сопровождается переходом катио-

нов кислорода в металл и встречным переходом анионов, в том числе фосфора, в шлак. При таком негативном процессе наблюдается увеличение массы шлака за счет окисления железа и других примесей. Кроме того, образуется газовая фаза с преобладанием СО из-за окисления углерода в металле. На рис. 2 показано изменение содержания углерода в стали при окислительном рафинировании в негативном процессе ВЭЛР. Для всех исследуемых сталей эта величина монотонно уменьшается при увеличении отрицательного заряда до -4,5 F/моль. Горизонтальные участки кривых соответствуют давлению образования СО ниже внешнего атмосферного давления, когда выделение газовой фазы еще не началось.

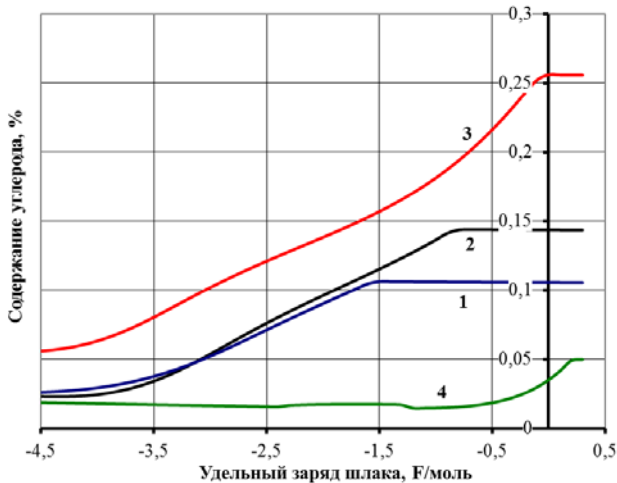
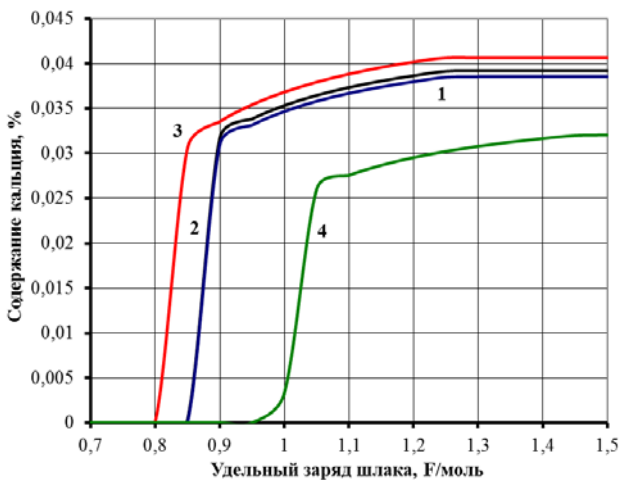
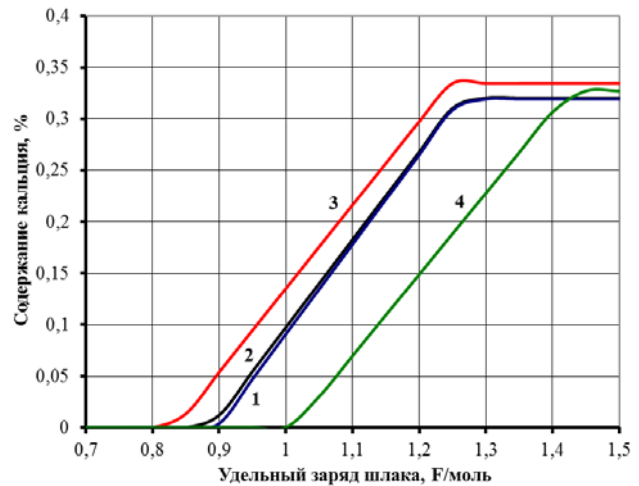


Рисунок 2 – Влияние удельного заряда шлака на содержание углерода в стали:

1 – 09Г2С, 2 – 12ГС, 3 – 30ГС, 4 – полупродукт



а)



б)

Рисунок 3 – Влияние удельного заряда шлака на содержание кальция в стали при внешнем давлении 100 кПа (а) и 200 кПа (б): 1 – 09Г2С, 2 – 12ГС, 3 – 30ГС, 4 – полупродукт

Повышение внешнего давления до 200 кПа оказывается достаточным, чтобы довести содержание кальция в стали до 0,30...0,35 %, как видно на рис. 3,б. В этом случае большая часть кальция шлаковой фазы переходит не в газовую фазу, а в металл.

Следует отметить практически линейную зависимость содержания кальция от удельного заряда шлака на восходящих участках кривых при повышенном давлении. Это создает возможность надежного управления требуемым содержанием кальция в стали от следов до верхнего предела 0,35 %. Для дальнейшего увеличения содержания кальция в стали необходимо повысить долю CaO в шлаке и массу самого шлака.

Если содержание кальция в стали с увеличением положительного заряда шлака монотон-

но растет от весьма малых значений до верхнего предела, то содержание магния проходит через максимумы 0,020...0,026 %, приблизительно соответствующие минимальным давлениям образования газовой фазы, как видно на рис. 4,а. При дальнейшем увеличении заряда шлака содержание магния заметно уменьшается и стабилизируется на уровне 0,01 % при $q > 1,25$ F/моль. Это связано с тем, что часть магния переходит в газовую фазу. Повышение внешнего давления до 200 кПа практически устраняет максимум на кривых (рис. 4,б), но не увеличивает максимальное содержание магния в стали. Для получения стали с более высоким содержанием магния необходимо увеличивать долю MgO в шлаке.

В отличие от традиционного способа ввода щелочноземельных металлов в сталь в виде до-рогостоящей порошковой проволоки при помощи трайб-аппаратов технология ВЭЛР позволяет использовать для этого кальций и магний, содержащиеся в металлургических шлаках.

На рис. 3 и 4 показано влияние удельного заряда на содержание кальция и магния в стали.

Очевидно, что относительно высокое парциальное давление паров кальция не позволяет получить высокое его содержание в стали при обычном атмосферном давлении, так что 0,04 % Ca является пределом для всех исследуемых марок стали (рис. 3,а).

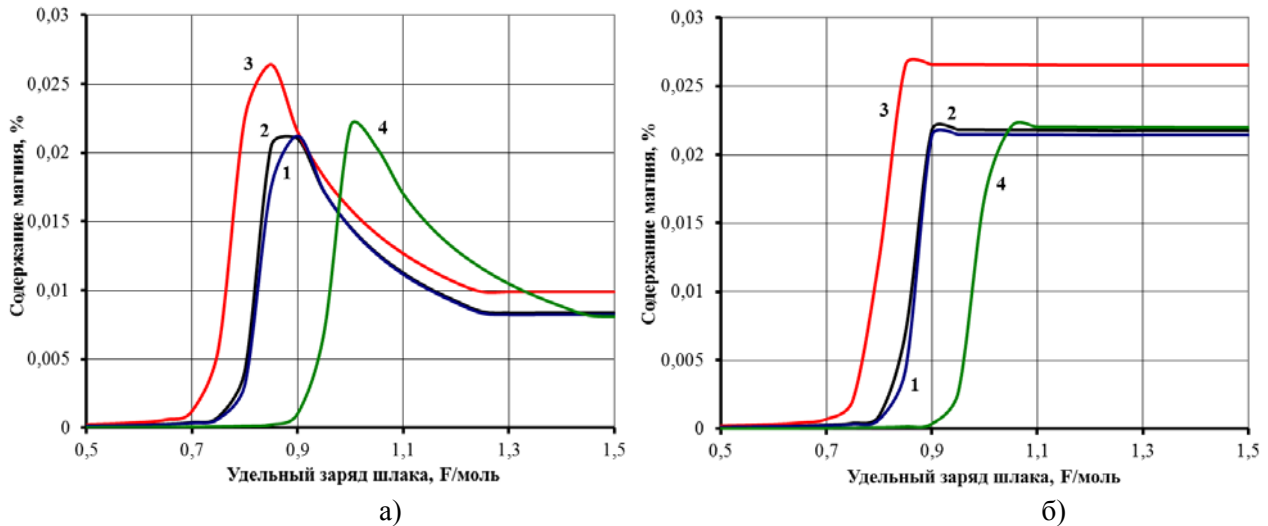


Рисунок 4 – Влияние удельного заряда шлака на содержание магния в стали при внешнем давлении 100 кПа (а) и 200 кПа (б): 1 – 09Г2С, 2 – 12ГС, 3 – 30ГС, 4 – полупродукт

Интересно отметить, что модифицированную сталь с высоким содержанием кальция и магния, а также сверхнизким содержанием серы и кислорода, можно получить даже с использованием нелегированного полупродукта и конвертерного шлака.

На рис. 5,а проиллюстрировано, что как в позитивном, так и в негативном процессах можно добиться существенного снижения содержания серы; кислород удаляется только в позитивном процессе (рис. 5,б).

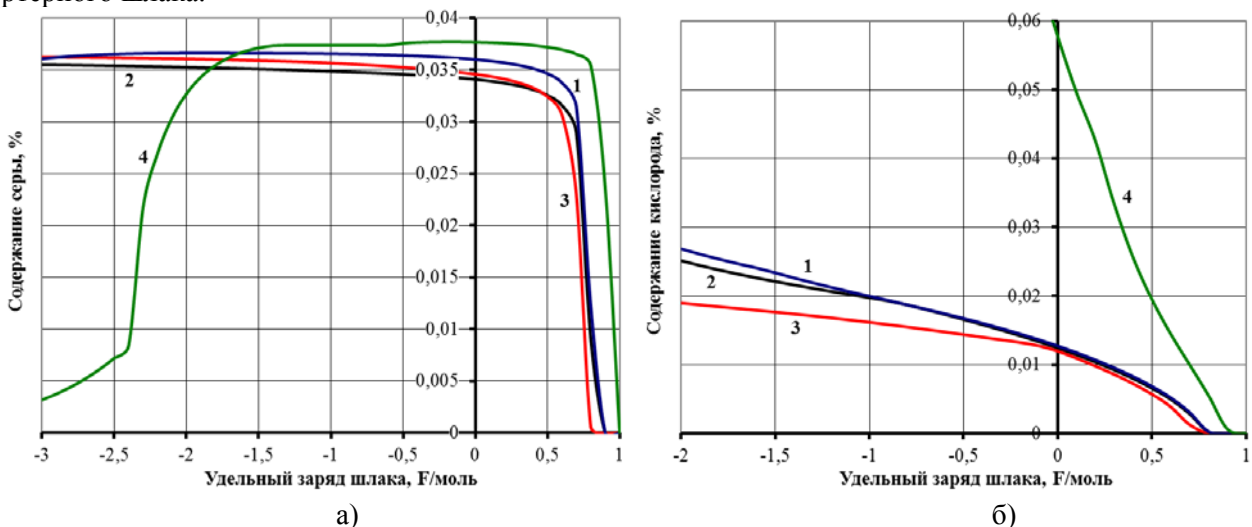


Рисунок 5 – Влияние удельного заряда шлака на содержание серы (а) и кислорода (б) в стали: 1 – 09Г2С, 2 – 12ГС, 3 – 30ГС, 4 – полупродукт

В позитивном процессе наблюдается переход катионов кислорода и серы в шлак из-за смещения равновесия в подсистеме «металл-шлак». В негативном процессе снижение содержания серы возможно за счет увеличения массы шлака и его сульфидной емкости. Однако после негативного процесса следует скачивать насыщенный примесями шлак и далее проводить позитивный процесс с новым шлаком для удаления из металла избыточного кислорода.

Теоретически с помощью ВЭЛР можно практически полностью удалить серу и кислород из металла за счет эффективного смещения

равновесия в системе «металл-шлак-газ». Однако при насыщении шлака кислородом и серой шлаковая фаза становится термодинамически нестабильной и может начаться ее испарение раньше, чем произойдет полное удаление серы. Вопрос о термодинамической устойчивости неэлектронейтральной шлаковой фазы достаточно сложен и требует отдельного исследования, в том числе рассмотрения функции стабильности ψ , введенной Люписом [4].

В табл. 1 приведены основные параметры ВЭЛР при различных технологических операциях, в том числе удельный заряд шлака, оптима-

льные параметры шлака и металла, а также достигаемый результат.

Таблица 1 – Основные параметры ВЭЛР при различных технологических операциях

Технологическая операция	Удельный заряд шлака, F/моль	Оптимальные параметры ^{*)} шлака и металла	Достижимый результат
Раскисление	0,4...0,5	$\leq 20\% (FeO)$	$\leq 0,003\% [O]$
Окислительное рафинирование, обезуглероживание	-4,5...-2,0	$\geq 0,1\% [C]$	$\leq 0,03\% [C]$ $\leq 0,005\% [Si]$
Десульфурация	0,6...0,8	$\leq 20\% (FeO)$, $\leq 0,3\% (S)$	$\leq 0,003\% [S]$
Дефосфорация	-2,0...-1,5	$\leq 0,2\% (P_2O_5)$, $\leq 0,1\% [Si]$	$\leq 0,005\% [P]$
Легирование марганцем, хромом, алюминием	0,5...0,8	$\leq 20\% (FeO)$, $\geq 10\% (MnO)$, (SiO_2) , (Cr_2O_3) , $\geq 5\% (Al_2O_3)$	$\Delta[Mn] = 0,15...0,30\%$ $\Delta[Si]$ $= 0,10...0,50\%$ $\Delta[Cr] =$ $0,15...0,30\%$ $\Delta[Al] = 0,01...0,10\%$
Легирование кальцием, магнием	0,8...1,2	$\leq 20\% (FeO)$, $\geq 20\% (CaO)$, $\geq 5\% (MgO)$,	$0,035...0,35\% [Ca]$ $0,020...0,030\% [Mg]$

Примечание: *) Оптимальные параметры шлака и металла требуют корректировки применительно к другим маркам стали

Выводы. Установлено, что в процессе ВЭЛР увеличение как положительного, так и отрицательного удельного заряда шлака по абсолютной величине сопровождается образованием газовой фазы, объем выделения которой зависит от внешнего давления. При атмосферном давлении в позитивном процессе значительная часть кальция переходит в газовую фазу, что не позволяет

получить его содержание в стали свыше 0,04 %. Повышение внешнего давления до 200 кПа при удельном заряде шлака $\geq 1,0$ F/моль увеличивает верхний предел содержания кальция в стали до 0,35 %. Для легирования стали щелочноземельными металлами технология ВЭЛР позволяет использовать металлургические шлаки вместо дорогостоящей порошковой проволоки.

Библиографический список

1. Харченко, А. В. Вторичное легирование и рафинирование стали в установках печь-ковш / А. В. Харченко, Н. В. Личконенко, Н. В. Горяйнова // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2012. – Вип. 1(26). – С. 17-21. – Библиогр.: с. 21.
2. Харченко, А. В. Экспериментальные исследования технологии вторичного электро-термического легирования и рафинирования / А. В. Харченко, Д. А. Лаптев, Д. А. Лупол, С. В. Башлий // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2014. – Вип. 1(31). – С. 30-35. – Библиогр.: с. 35.
3. Харченко, А. В. Термодинамика и кинетика процесса вторичного электротермического легирования и рафинирования металла / А. В. Харченко, А. Г. Кириченко, Ю. А. Белокопья, Е. Ю. Скорородко // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2015. – Вип. 1(33). – С. 9-13. – Библиогр.: с. 13.
4. Люпис, К. Химическая термодинамика материалов [Текст] / К. Люпис. – М. : Металлургия, 1989. – 503 с. – Библиография в конце каждого раздела. – 2500 экз. – ISBN 5-229-00001-5.

Стаття надійшла до редакції 23.05.2016 р.
Рецензент, проф. С.А. Гаврилко

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>