

Г.Н. Трегубенко

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА УСВОЕНИЯ АЗОТА ЖИДКОЙ СТАЛЬЮ ИЗ КАРБАМИДСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАТУР С ЦЕЛЬЮ РАЗРАБОТКИ ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Аннотация. Определено какие технологические факторы и как влияют на ассимиляцию азота жидкой сталью из карбамидсодержащих лигатур. Это позволяет разработать эффективную технологию применения новых лигатур для производства сталей с карбонитридным упрочнением. Ключевые слова: сталь, азот, лигатура, карбамид, ассимиляция, модель, технология.

Введение

Постоянная интенсификация условий эксплуатации машин, агрегатов и строительных конструкций ставит перед металлургами достаточно сложную задачу создания новых сталей массового производства, обладающих комплексом высоких потребительских свойств. Принципиально новый уровень свойств достигается в сталях с карбонитридным упрочнением, микролегированных азотом и сильными нитридообразующими элементами (V, Nb, Ti, Al и др.). Наличие в стали высокодисперсных карбонитридов или нитридов приводит к измельчению зерна, параллельному повышению прочностных характеристик и ударной вязкости, снижению температурного порога хладноломкости и т.п.

Постановка проблемы в общем виде

Одной из важных причин, сдерживающих расширение производства сталей с карбонитридным упрочнением, является дефицит и очень высокая стоимость азотоносителей.

Анализ последних исследований и публикаций

В настоящее время технология производства низколегированных и углеродистых сталей с карбонитридным упрочнением традиционна, т.е. в основном такая же, как у базовых сталей [1]. В качестве азотоносителей обычно используют азотированные в твердом

состоянии сплавы хрома, марганца, реже ванадия, главными недостатками которых являются прежде всего дефицитность и очень высокая стоимость, а также крайне низкая однородность по концентрации азота и, соответственно, сложность обеспечения его стабильного содержания в стали и, как следствие, уровня свойств готового проката [1].

Методы легирования сталей азотом непосредственно из газовой фазы либо очень дорогие (плазменно-дуговая плавка [2], автоклавные процессы [3] и др.) либо пока имеют крайне ограниченное распространение (газо-кислородное рафинирование в конвертерах с донной продувкой газовыми смесями переменного состава [4]) и недоступны для массового производства углеродистых и низколегированных сталей с карбонитридным упрочнением.

В литературе имеются сведения [5] о попытках использования в качестве азотоносителя при выплавке низколегированных сталей минеральных и органических соединений (например, селитры, карбамида и др.). Однако сколь-нибудь широкого распространения в сталеплавильной практике эти азотосодержащие материалы не получили ввиду их нетехнологичности (мелкодисперсность, малая плотность) и крайне низкого усвоения азота жидкой ванной.

Получение новых недорогих и эффективных азотсодержащих лигатур (АЛ) с регулируемым, высоким и равномерным содержанием азота может быть осуществлено путем совместного окускования порошковых ферросплавов практически любого состава (в том числе отходов ферросплавного производства) и недефицитных азотсодержащих соединений.

Основным ингредиентом АЛ является азотоноситель. В качестве последнего нами [6] был выбран карбамид (мочевина) – вещество очень богатое азотом (46,7%). По способу производства мочевины является самым доступным азотоносителем, что связано с ее широким применением как органического удобрения. Кроме того, карбамид является нетоксичным, невзрывоопасным и не дорогим азотсодержащим соединением.

Постановка задачи

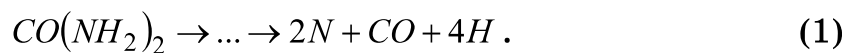
В настоящее время все известные теоретические и технологические закономерности ассимиляции азота жидким металлом определены для легирования или газообразным азотом [7] или азотирован-

ными ферросплавами, в которых азот существует в виде нитридной фазы или твердого раствора [8]. Что касается нового класса азотсодержащих лигатур с принципиально иной формой существования азота (органические соединения), то как теоретические, так и экспериментальные данные по усвоению азота из них жидким металлом практически отсутствуют. Поэтому целью работы являлось моделирование процесса усвоения азота жидкой сталью из карбамидсодержащих лигатур для разработки эффективной технологии их применения.

Изложение основного материала исследования

При легировании АЛ можно предложить следующую модель усвоения азота сталью:

1. Разложение органического азотосодержателя (карбамида) на промежуточные соединения (биурет, меламин, циануровую кислоту, аммиак), которые в итоге превращаются в азот, монооксид углерода и водород:



2. В результате химического взаимодействия атомарного азота со сталью и с компонентами активного наполнителя АЛ происходит насыщение окружающих слоев расплава азотом, образование и диссоциация промежуточных нитридных фаз:

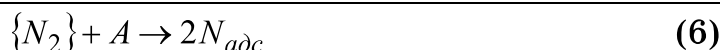


Разложение карбамида при контакте АЛ с жидкой сталью протекает очень быстро и при этом выделяется большое количество атомарного азота и только часть его взаимодействует на этой стадии с металлом. Большая часть атомов азота рекомбинирует в молекулу и десорбируется:



3. Образующиеся по реакции (5) газовые пузырьки перемещаются к поверхности ванны и взаимодействуют с менее насыщенными верхними слоями металла. При этом переход азота в расплав через межфазную поверхность может быть представлен следующей моделью:

а) адсорбция молекул азота на поверхности металла:



б) растворение адсорбированных атомов азота в металле:



где A – адсорбционный центр;

$[N]_{нов}$ – содержание растворенного в металле азота у поверхности раздела сталь – газ, мас. %.

4. Перенос азота в металле через диффузионный пограничный слой.

5. Конвективный перенос в объеме металла.

Первые две и последняя стадии не могут тормозить общий процесс, т.к. реакция (1) протекает очень быстро, образование газовых пузырьков при легировании АЛ не должно встречать сколь-нибудь серьезных энергетических и кинетических затруднений, а интенсивное перемешивание металла в ковше при выпуске исключает лимитирующий характер конвективного массопереноса азота в объеме. В случае присадки АЛ в печь, интенсивные конвективные потоки создаются за счет перемешивания ванны пузырьками газов, образующихся по реакции (1).

Учитывая, что поверхностно-активные вещества (ПАВ) занимают адсорбционные центры на поверхности раздела сталь – газ, то кинетическая константа перехода азота из газового пузырька в расплав (k) по реакциям (6) и (7) обратно пропорциональна концентрации ПАВ:

$$k = \frac{B}{[O] + 0,5[S]} - C, \quad (8)$$

где $[O]$ и $[S]$ – содержание кислорода и серы в расплаве, мас. %;

B и C – константы, определяющие k в строго фиксированных условиях.

Поэтому, если лигатуру присаживают в хорошо раскисленный металл и/или активный наполнитель АЛ содержит сильный раскислитель (десульфуратор) типа FeMn, SiMn, FeSi, SiCa, FeTi, Al, PЗМ и т.п., адсорбционная стадия также вряд ли может быть лимитирующей. Таким образом, наиболее вероятен контроль за ассимиляцией азота сталью со стороны его массопереноса в диффузионном пограничном слое. Тогда скорость насыщения жидкой стали азотом (v) будет описываться известным уравнением [7]:

$$v = \beta \frac{S_{нов}}{V_m} ([N]_{нов} - [N]_{\tau}), \quad (9)$$

где β – коэффициент массопереноса азота, м/с;

$S_{нов}$ – поверхность контакта газовой пузырьки – сталь, м²;

V_m – объем металла, м³;

$[N]_{\tau}$ – содержание азота в объеме ванны в момент времени τ , мас. %.

В описанных условиях можно ожидать практически мгновенного достижения равновесной концентрации азота ($[N]_{пр}$) на поверхности контакта стали с газовым пузырьком. Соответственно величина $[N]_{нов}$ в уравнении (9) может быть принята равной:

$$[N]_{пр} = K_N \sqrt{P_{N_2}}, \quad (10)$$

где K_N – константа растворимости азота в жидкой стали, мас. % / Па^{0,5};

P_{N_2} – парциальное давление азота в газовом пузырьке, Па.

На основании закона Дальтона и реакций (1), (5), и учитывая массовое содержание элементов в карбамиде и молекулярные веса азота, водорода и монооксида углерода, получаем:

$$P_{N_2} = 0,25 P_{общ} \approx 0,25 (P_{вн} + g \rho_m h_{погр}), \quad (11)$$

где $P_{общ}$ – общее давление смеси газов в пузырьке, Па;

$P_{вн}$ – внешнее давление газовой фазы, в обычных условиях равно атмосферному давлению, Па;

g – ускорение силы тяжести, 9,8 м/с²;

ρ_m – плотность металла, кг/м³;

$h_{погр}$ – глубина погружения АЛ в ванну, м.

Так как, глубина погружения АЛ в ванну невелика, ферростатическим давлением металла в уравнении (11) в первом приближении можно пренебречь. Таким образом, парциальное давление азота в газовом пузырьке приблизительно равно 0,25 атм и соответственно $[N]_{пр} \approx 0,5 K_N$.

На основании предложенной схемы ассимиляции азота сталью при легировании АЛ, видно, что протекание реакций (2) – (7) и дальнейший перенос азота через диффузионный пограничный слой в объ-

ем металла являются зависимыми событиями. Поэтому, согласно теории вероятностей, общее усвоение азота сталью ($\eta_{общ}$) будет равно:

$$\eta_{общ} = \eta_{ат} + (1 - \eta_{ат}) \cdot \eta_{пуз}, \quad (12)$$

где $\eta_{ат}$ – степень усвоения атомарного азота в результате протекания реакций (2) – (4);

$\eta_{пуз}$ – степень усвоения азота из газовых пузырьков.

Степень усвоения азота по пузырьковому механизму можно определить следующим образом:

$$\eta_{пуз} = \frac{V_{усв}}{V_{выд}}, \quad (13)$$

где $V_{усв}$ – объем азота, усвоенного сталью по пузырьковому механизму, м³;

$V_{выд}$ – объем азота, выделяющегося при вводе АЛ, м³.

В наших условиях азот с достаточной степенью точности можно считать идеальным газом и соответственно объем азота, усвоенного сталью из газовых пузырьков можно определить из уравнения Менделеева – Клайперона:

$$V_{усв} = \frac{M_m}{\mu_N \cdot 100\%} ([N]_к - [N]_0) \frac{RT_{лег}}{P_{вн} + g\rho_m h_{погр}}, \quad (14)$$

где M_m – масса металла, кг;

μ_N – молекулярный вес азота, кг/моль;

$[N]_к$ и $[N]_0$ – конечное и исходное содержание азота в стали, мас. %;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

$T_{лег}$ – температура стальной ванны при легировании АЛ, К.

Из уравнений (9) и (14) после элементарных алгебраических преобразований и с учетом ранее принятых допущений, получим:

$$V_{усв} = \frac{\beta S_{нов} \rho_m RT_{лег}}{\mu_N P_{вн} \nu \cdot 100\%} (0,5K_N - [N]_{\tau}) ([N]_к - [N]_0). \quad (15)$$

Объем азота, выделившегося из АЛ, можно выразить как:

$$V_{выд} = \frac{q}{\rho_N} m_{АН} = \frac{q}{\rho_N} x m_{АЛ}, \quad (16)$$

где q – массовая доля азота в азотоносителе (в карбамиде она равна ~0,47);

ρ_N – плотность азота, кг/м³;

$m_{АН}$ – масса азотоносителя, вводимого при легировании АЛ, кг;

x – массовая доля азотоносителя в АЛ, обычно $x=0,15-0,20$;

$m_{АЛ}$ – масса АЛ, кг.

Подставляя уравнения (15) и (16) в (13), получим:

$$\eta_{усв} = \frac{\beta S_{нов} \rho_M \rho_N R T_{лег}}{\mu_N P_{вн} \nu q x m_{АЛ} \cdot 100\%} (0,5 K_N - [N]_{\tau}) ([N]_k - [N]_0). \quad (17)$$

На основании уравнения (17) можно определить, какие факторы и как влияют на степень усвоения азота по пузырьковому механизму.

Несмотря на то, что доля $\eta_{муз}$ в общем усвоении азота достаточно высока, вклад $\eta_{ам}$ может быть весьма существенным, особенно при использовании АЛ на базе отсевов ФМн(70-78), МнС17 и ФХ800. В то же время $\eta_{ам}$ близко к 0 при легировании лигатурами на базе отсевов ФС65 и ФС45, т.к. расплав, находящийся в контакте с АЛ значительно пересыщается кремнием, который уменьшает K_N и в данных условиях не образует нитридов. Таким образом, для повышения степени усвоения азота сталью, в т.ч. и $\eta_{ам}$, необходимо, чтобы активный наполнитель АЛ содержал в достаточном количестве элементы, существенно повышающие растворимость азота в расплаве (Mn, Cr и др.), и сильные нитридообразующие элементы (Ti, Al, Nb, V и др.).

В качестве одного из существенных факторов, повышающих как $\eta_{муз}$, так и $\eta_{ам}$, следует отметить интенсивность перемешивания ванны в процессе легирования. При перемешивании стали (например, в ковше падающей струей либо в печи электромагнитным перемешиванием) происходит, во-первых, выравнивание состава металла в ванне и, во-вторых, куски АЛ, имеющие плотность ниже жидкой стали, увлекаются движущимся металлом вглубь расплава. Это приводит к тому, что происходит взаимодействие большего объема расплава с атомарным азотом, выделяющимся по реакции (1), и соответственно увеличивается $\eta_{ам}$.

Положительное влияние перемешивания на величину $\eta_{муз}$ связано с направленностью перемещения масс металла. В принуди-

тельно не перемешиваемой ванне относительно холодные слои металла по ее периферии опускаются вниз, вызывая тем самым восходящие потоки более нагретого металла в центральной части ванны. Такая направленность конвективного движения металла будет способствовать более быстрому перемещению газовых пузырьков и, соответственно, снижению степени усвоения азота. При интенсивном перемешивании стали движение металла тормозит всплытие пузырьков, что должно приводить к увеличению продолжительности контакта сталь – пузырьки (это по своему влиянию аналогично увеличению $S_{нов}$ в выражении (17)) и соответственно увеличивать $\eta_{нуз}$.

Весьма важным фактором, влияющим на многие компоненты уравнения (17), является температура легирования. При этом ее увеличение положительно влияет на коэффициент массопереноса (β), т.к. возрастает экспоненциально коэффициент диффузии и поверхность образующихся газовых пузырьков ($S_{нов}$). С другой стороны, с ростом температуры снижается растворимость азота в стали (K_N), что отрицательно сказывается как на $\eta_{нуз}$, так и на $\eta_{ам}$.

Согласно уравнению (17) увеличение скорости насыщения жидкой стали азотом (ν), в т.ч. путем увеличения массы АЛ ($m_{АЛ}$) и доли азотоносителя в ней (x), приводит к уменьшению $\eta_{нуз}$. Аналогично влияние этих величин и на $\eta_{ам}$. Увеличение степени насыщения металла азотом также отрицательно влияет на его усвоение. Поэтому для значительного увеличения степени усвоения азота, в т.ч. и при необходимости получения высокого содержания азота в стали, близкого к пределу растворимости, следует присаживать АЛ порционно. При этом объем порции при присадке в печь должен постепенно уменьшаться, а в ковш – увеличиваться (т.к. количество металла в ковше с течением времени увеличивается).

Выводы

На основании моделирования процесса усвоения азота жидкой сталью из карбамидсодержащих лигатур разработана эффективная технология их применения. Согласно которой для обеспечения стабильного и максимального усвоения азота сталью при использовании АЛ необходимо:

- 1) активный наполнитель АЛ должен по возможности иметь

высокую плотность и содержать компоненты, существенно повышающие растворимость азота в стали, нитридообразующие элементы и сильный раскислитель (десульфуратор);

2) присадка АЛ должна осуществляться в хорошо раскисленный металл, в максимальной степени легированный элементами, повышающими растворимость азота в стали;

3) присадку новых лигатур необходимо производить при возможно более низкой температуре, обеспечивающей качественную разливку металла;

4) положительное влияние на усвоение азота оказывает интенсивность перемешивания металла, что позволяет рекомендовать присадку АЛ преимущественно в ковш при выпуске стали;

5) при присадке лигатур в печь их следует вводить порционно – не более 6,7 кг/т в один прием, постепенно уменьшая относительную массу порции;

6) для лучшего усвоения азота необходимо притапливать лигатуры более тяжелыми легирующими;

7) для исключения выноса кусков АЛ из ковша их фракция должна быть более 20 мм, при этом верхней предел крупности должен обеспечивать их свободное прохождение через отверстие бункера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свяжин А.Г. Азот при производстве стали. Теория и технология [Текст] / А.Г. Свяжин // Труды конференции «Металлургия и металлурги 21 века». – М.: МИСиС, 2001. – С. 305-320.
2. Medovar B.I. Arc-Slag Remelting of steel and alloys [Текст] / B.I. Medovar, V.Ya. Saenko, G.M.Grigorenko et al. – Cambridge Intern. Soc. Pull, 1996. - 160 p.
3. Рашев Ц.В. Высокоазотистые стали. Metallurgy под давлением. [Текст] / Ц.В. Рашев – София, Болгария: Проф. Марин Дринов. – 1995. – 240 с.
4. Нефедов Ю.А. Разработка и промышленное освоение технологии выплавки коррозионностойких сталей методом ГКР [Текст] / Ю.А. Нефедов, А.В. Рабинович, Ю.В. Садовник // Сб. "Современные проблемы металлургии". – Днепропетровск: ГМетАУ, 1999. – Вып. I. – С. 102-113.
5. Ефименко С.П. Некоторые физико-химические аспекты проблемы производства легированных азотом сталей плавильными методами [Текст] / С.П. Ефименко, В.И. Алексеев // Металлы. – 2002. – № 1. – С. 10-17.
6. Трегубенко Г.Н. Разработка технологии низкотемпературного жидкофазного синтеза окускованных азотсодержащих лигатур [Текст] / Г.Н. Трегубенко, Б.А. Нижегородов, Н.В. Игнатов и др. // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2001. – № 4. – С. 24-27.
7. Лакомский В.И. Взаимодействие диатомных газов с жидкими металлами при высоких температурах [Текст] / В.И. Лакомский – К.: Наукова думка, 1992. – 231 с.
8. Венец Ю.С. Моделирование усвоения азота стальной ванной из азотированных ферросплавов [Текст] / Ю.С. Венец, Г.Н. Трегубенко, М.И. Тарасьев, А.В. Рабинович // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2000. – № 4. – С. 35-38.