

МОДЕЛЮВАННЯ ВАКУУМУВАННЯ НИЗЬКОВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ В КОВШІ З УРАХУВАННЯМ НАБЛИЖЕННЯ РЕАКЦІЙ ДЕГАЗАЦІЇ ДО РІВНОВАГИ

Величко О.Г.¹, Камкін В.Ю.¹, Рудько К.В.²

¹Український державний університет науки і технологій, м.Дніпро, Україна

²ДП «Дніпростандартметрологія», Дніпро, Україна

Анотація. *Об'єкт дослідження - процес вакуумування сталі в ковші. Мета дослідження – визначити степінь наближення реакції дегазациї до рівноваги та показники видалення за статтями. Методи дослідження - теоретичні дослідження базуються на основних положеннях фізичної хімії і теорії металургійних процесів, термодинамічні розрахунки нерівноваги реакцій дегазациї. Наукова новизна - при вакуумних процесах дегазациї істотну роль грає наближення відповідних реакцій до рівноваги, в промислових вакуумних установках рівновага між вуглецем і киснем, розчиненими в сталі, не досягається із-за виключно малих концентрацій взаємодіючих речовин швидкість хімічної реакції зменшується настільки, що не дозволяє за час обробки навіть наблизитися до стану термодинамічної рівноваги. Практична значимість - для забезпечення високого ступеня реалізації розкислювальної здатності вуглецю в умовах вакууму необхідно: застосовувати основну футеровку сталерозливних ковшів; підтримувати високу основність шлаку і мінімальний вміст оксидів заліза в ньому; перемішувати розплав в ковші інертним газом для полегшення умов зародження продуктів реакції окислення вуглецю.*

Ключові слова: *дегазация, вакуумування, ківш, водень, азот, кисень, нерівноважність реакцій.*

Вступ. В цей час велика кількість металевих деталей при виробництві побутової техніки та кузовів легкових автомобілів отримують із тонкого холоднокатаного сталевого листа методами штамповки та глибокої витяжки. Основні вимоги до листових сталей для глибокої витяжки – підвищена реформованість, висока міцність та якість поверхні виробів. Даним вимогам задовольняють ІФ – сталі, досягнення властивостей у яких визначається вимогами за хімічним складом – надверхнизьким вмістом вуглецю, азоту, низьким вмістом домішок кольорових металів ($Cr < 0,03\%$, $Cu < 0,03\%$), кремнія ($Si < 0,2\%$), сірки ($S < 0,01\%$), так і вимогами до механічних властивостей та якості поверхні листа. Закордонні виробники отримують в ІФ – сталях

наднизькі концентрації вуглецю менше 0,002% і азота менше 0,002%, що забезпечує підвищені пластичні властивості та добру штампованість.

Аналіз наукової інформації. Тонкі сталеві листи, що застосовуються в автомобілебудуванні, можна розділити на три групи: традиційні сталі для холодного штампування ($\sigma_T < 210$ МПа, $\sigma_B < 340$ МПа); високоміцні сталі ($\sigma_T > 210$ МПа, $\sigma_B > 340$ МПа); особливоміцні сталі ($\sigma_T > 550$ МПа, $\sigma_B > 750$ МПа). Стандартною технологією виплавки ІF – сталей в киснево-конверторному цеху ОАО «ММК» є виплавка напівпродукту в кисневому конвертері. При випусканні металу із конвертора для розкислення, легування та наведення шлаку в ківш віддають алюміній, металевий марганець чи фє-ромарганець, а також вапно. Далі метал рафінують на циркуляційному ваку-уматорі і проводять мікролегування ніобієм і титаном на агрегаті ківш-піч

Виробництво м'яких ІF-сталей успішно освоєно на металургійних підприємствах Європи, Америки. Ця сталь по своїй суті є добре дегазованим технічним чистим залізом, що має високу пластичність.

Досягнення низьких концентрацій азоту в розплаві ускладнене тим, що він розчиняється в металі при високих температурах, особливо в зонах реакцій, що йдуть з виділенням значної кількості тепла. Інтенсивна деазотація може відбуватися тільки в ході інтенсивного зневуглецювання в ванні конвертера, де створюються умови для вимивання азоту з розплаву бульбашками спливаючих оксидів вуглецю. При цьому продування її необхідно виконати киснем, що містить не більше 0,1 % азоту.

Застосування мікролегування означає, що в рідку сталь ввели елемент, вміст якого зазвичай не перевищує 10-15 %. Крім очевидної відмінності в масовій частці, що дозволяє відрізнити легуючі і мікролегуючі елементи, різний і механізм їх впливу: легуючі елементи переважно впливають на матрицю сталі, в той час як вплив мікролегуючих елементів значною мірою визначається виділенням надлишкових фаз і утворенням нітридів і карбідів. Дисперсні виділення фаз, які формуються в структурі при розпаді пересичених твердих розчинів, перешкоджають руху дислокацій, викликаючи зміцнення матриці, впливають на розмір аустенітного і феритного зерна, на типи

структурних складових. Разом з утворенням карбідів і нітридів кількість вільних атомів вуглецю і азоту настільки зменшується, що виключається (або в значній мірі зменшується) проникнення їх в кристалічну решітку заліза в якості атомів впровадження.

Термодинамічні основи ковшової обробки металу.

Одним з поширених методів ковшової обробки є вакуумування в ковшах з одночасною продувкою металу інертним газом, зазвичай аргоном. Одна з основних цілей вакуумування - це зниження вмісту в металі розчинених газів - водню, кисню і, по можливості, азоту. Істотним показником ефективності процесу дегазації є повнота завершення реакцій, яка може бути оцінена за величиною наближення цих реакцій до рівноваги. За результатами моделювання на математичній моделі [1] зроблена оцінка наближення реакцій дегазації до рівноваги і з'ясовані фактори, що впливають на неї.

Розрахунки теплообміну показали, що прогрів бульбашки аргону відбувається при граничних умовах першого роду, і час його нагрівання до температури металу становить 0,2-0,4 секунди і не лімітують інші процеси. Згідно з розрахунками, масообмін газів в бульбашці з металом протікає при значеннях числа Біо дифузійного – Bi_D менше 0,2, що свідчить лише про зовнішнє лімітування, тобто стадією, що визначає швидкість процесу, є дифузія через прикордонний шар. Це відповідає відомим літературними даними [2, 3], згідно з якими лімітуючою ланкою процесів дегазації є перехід реагентів через прикордонний шар на міжфазному кордоні між металом і газовою фазою.

При відхиленні системи від рівноваги виникають потоки речовин з металу в газову фазу, які пропорційні відповідним коефіцієнтам масовіддачі – β (м/с) і різниці концентрацій речовин в металі і рівноважної з газовою фазою. При

малих концентраціях речовин їх активності можуть бути замінені концентраціями (кг/м³). При цьому потік i -го компонента з металу в газову фазу буде визначатися рівнянням

$$j_i = \beta_i ([G]_i - [G]_{\text{рівн.},i}), \text{ кг/ (м}^2 \times \text{с)} \quad (1)$$

Концентрації водню, азоту і кисню, рівноважні з газовою фазою будуть знаходитися з виразів:

$$[H]_{\text{рівн.}} = K_H \times \sqrt{P_{H_2}} \quad (2)$$

$$[H]_{\text{рівн.}} = K_N \times \sqrt{P_{H_2}} \quad (3)$$

$$[O]_{\text{рівн.}} = \frac{P_{CO}}{[C] \times K_C} \quad (4)$$

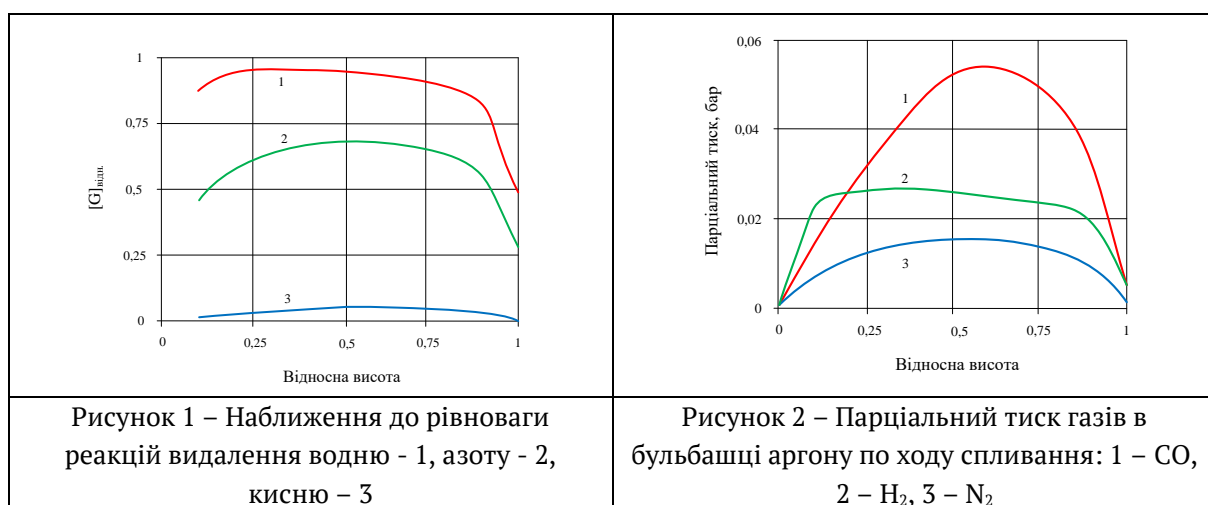
де K_H , K_N та K_C - константи рівноваги реакцій розчинення водню, азоту і окислення вуглецю.

Як видно з виразу (1) інтенсивність потоків речовин пропорційна різниці фактичної і рівноважної концентрацій. Отже, управляти процесом дегазації можна, вибираючи оптимальні умови наближення системи до рівноваги. Як показник наближення системи до рівноваги прийнято відношення вмісту газу в металі, рівноважне з парціальним тиском цього газу у відповідній газовій фазі, до фактичного його вмісту в металі

$$[G]_{\text{відн.}} = [G]_{\text{рівн.,i}} / [G]_i \quad (5)$$

У початковій стадії видалення газів, коли в бульбашці або над поверхнею металу даний газ відсутній, його парціальний тиск дорівнює нулю і рівноважний з ним вміст газу також дорівнює нулю, отже, і це відношення також дорівнює нулю. При досягненні в металі концентрації, рівноважної з вмістом даного газу в газовій фазі, це відношення дорівнює одиниці. З метою пошуку можливих оптимальних режимів дегазації металу було проведено математичне моделювання впливу різних технологічних факторів на наближення системи до рівноваги.

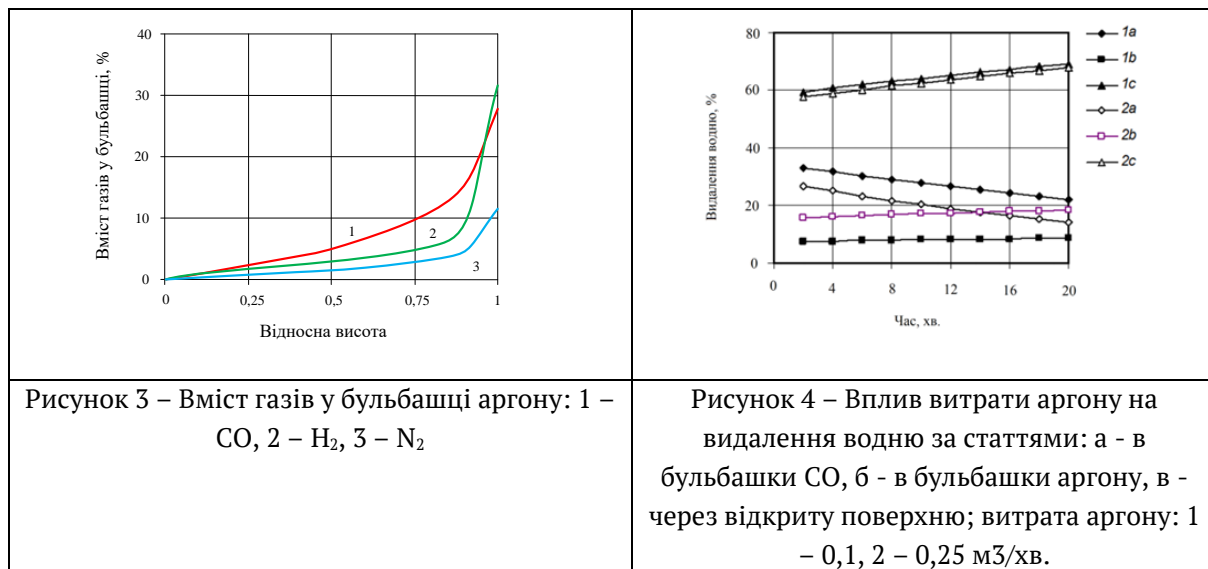
Оцінка наближення до рівноваги реакцій видалення кисню, азоту та водню на десятій хвилині процесу вакуумування (рис. 1) показала, що найближче до рівноваги знаходиться реакція видалення водню, надалі - реакція видалення кисню, реакція видалення азоту займає проміжне місце.



Зміна парціального тиску газів в бульбашці аргону при спливанні в вакуумі показало, що в цьому випадку парціальний тиск водню також швидко досягає свого граничного значення і при подальшому підйомі практично не змінюється (рис. 2). Парціальний тиск СО проходить через максимум. У другій половині спливання парціальний тиск падає, так як загальний тиск знижується, а дифузія не встигає компенсувати це зниження.

В процесі спливання вміст газів в бульбашці аргону змінюється (рис. 3). Вміст СО в міхурі весь час помітно зростає, в той час як вміст водню істотно зростає тільки в верхніх горизонтах металу при низьких загальних тисках в бульбашці. Все це дозволяє пояснити суттєве наближення реакції видалення водню до рівноваги і досить слабке наближення для реакції зневуглицювання.

Величина наближення до рівноваги робить істотний вплив на долю видалення газів за статтями: в бульбашки СО, в бульбашки аргону і через відкриту поверхню металу. На рисунку 4 наведено дані видалення водню за статтями при вакуумуванні, з якого випливає, що збільшення витрат аргону з 0,1 до 0,25 м³/хв підвищує його видалення в бульбашки аргону, приблизно, вдвічі, але при цьому падає частка видалення в бульбашки СО. Основною статтею є видалення через поверхню металу (60 – 70 %).



Таким чином при вакуумних процесах дегазації істотну роль грає наближення відповідних реакцій до рівноваги. Однак, в промислових вакуумних установках рівновага між вуглецем і киснем, розчиненими в сталі, не досягається. Основні причини цього явища полягають в наступному: при

виключно малих концентраціях взаємодіючих речовин, швидкість хімічної реакції зменшується настільки, що не дозволяє за час обробки навіть наблизитися до стану термодинамічної рівноваги; практика промислового вакуумування показує, що навіть невелика кількість FeO в рафінувальному шлаку (до 1%) в значній мірі сприяє тому, що рівновага реакції не досягається. Крім того, численними дослідженнями встановлено прямий зв'язок вмісту (% FeO) перед вакуумуванням, а також концентрації кисню до і після вакуумування з величиною середнього бала оксидів і кінцевою концентрацією кисню в сталі.

У зв'язку з цим для забезпечення високого ступеня реалізації розкислювальної здатності вуглецю в умовах вакууму необхідно: застосовувати основну футеровку сталерозливних ковшів, до складу якої входять важко відновлювані оксиди; підтримувати високу основність шлаку і мінімальний вміст оксидів заліза в ньому; перемішувати розплав в ковші інертним газом для полегшення умов зародження продуктів реакції окислення вуглецю.

Як показує практика, при вмісті вуглецю в сталі близько 0,50% за рахунок вакуумно-вуглецевого розкислення концентрацію кисню в металі вдається знижувати до 0,002–0,003%, що нижче рівноважної з вмістом кремнію, але вище рівноважної з розчиненим у металі алюмінієм. Тому при введенні кремнію в метал після вакуумно-вуглецевого розкислення первинні ендогенні включення не утворюються. За рахунок зниження вмісту розчиненого в металі кисню шляхом розкислення вуглецем під вакуумом подальше облягати розкислення протікає з мінімальним вигаром розкислювачів. Такий спосіб обробки рекомендується для виробництва вільної від великих оксидних включень і їх локальних скупчень особливо чистої сталі.

Для запобігання надмірно бурхливого розвитку під вакуумом реакції окислення вуглецю проводять часткове розкислення сталі шляхом підвищення в ній вмісту кремнію і (або) алюмінію. Завдяки перемішуванню металу і застосуванню порівняно невеликої кількості розкислювачів, можливе досягнення такого ж високого ступеня чистоти сталі по оксидним включенням, як і при вакуумуванні сталі в нерозкисленому виді. Як показали результати

моделювання, реакція видалення водню близька до рівноваги, а кисню далека від рівноваги. Для видалення водню в бульбашки аргону необхідно збільшувати витрату аргону, а кисню - площу поверхні бульбашок аргону.

ЛІТЕРАТУРА

1. Яковлев Ю.М., Величко А. Г., Камкіна Л.В. Математична модель окислення вуглецю під час вакуумної обробки сталі в ковшах. // Вісник приазовського державного технічного університету. - Вип. № 10 - 2000. Маріуполь. - ПДТУ, 2000. - С. 45 - 52.
2. Явойський В. І., Явойський А. В. Наукові основи сучасних процесів виробництва сталі. М.: Металургія, 1987, 184 с.
3. Кнюппель Г. Розкислення і вакуумна обробка сталі, М.: Металургія, 1973, 312 с.

Modeling of vacuuming of low-carbon steel in a ladle taking into account the approach of degasation reactions to equilibrium

Velichko O, Kamkin V., Rudko K.

Abstract. *The object of research is the process of vacuuming steel in a ladle. The purpose of the study is to determine the degree of approach of degassing reactions to equilibrium and removal rates by articles. Research methods - theoretical studies are based on the basic provisions of physical chemistry and the theory of metallurgical processes, thermodynamic calculations of the non-equilibrium reactions of degassing. Scientific novelty - in vacuum degassing processes, the approximation of the corresponding reactions to equilibrium plays a significant role, in industrial vacuum installations, the equilibrium between carbon and oxygen dissolved in steel is not achieved due to extremely small concentrations of interacting substances, the speed of the chemical reaction decreases so much that it does not allow for processing time to even approach the state of thermodynamic equilibrium. Practical significance - to ensure a high degree of implementation of the deoxidizing ability of carbon in vacuum conditions, it is necessary to: apply the main lining of steel pouring ladles; maintain a high basicity of slag and a minimum content of iron oxides in it; mix the melt in the ladle with an inert gas to facilitate the conditions for the nucleation of carbon oxidation reaction products.*

Keywords: *degassing, vacuuming, ladle, hydrogen, nitrogen, oxygen, nonequilibrium reactions.*

REFERENS

1. Yakovlev Yu.N., Velychko A. H., Kamkina L.V. Matematycheskaia model okysleniia uhleroda pry vakuumnoi obrabotke staly v kovshakh. // Vestnyk pryazovskoho hosudarstvennoho tekhnicheskoho unyversyteta. - Выр. № 10 - 2000. Maryupol. - PHTU, 2000. - S. 45 - 52.
2. Yavoiskyi V. Y., Yavoiskyi A. V. Nauchnye osnovy sovremennykh protsessov proyzvodstva staly. M.: Metallurhiya, 1987, 184 s.
3. Kniuppel H. Raskyslenye y vakuumnaia obrabotka staly, M.: Metallurhiya, 1973, 312 s.