УДК 669.18.001.57 https://doi.org/10.34185/tpm.3.2021.05

Камкіна Л.В., Величко О.Г., Камкін В.Ю.

Фізико-хімічні основи і математичне моделювання процесів дегазації при позапічній обробці сталі

Kamkina L., Velichko O., Kamkin V.

Physico-chemical bases and mathematical modeling of degassing processes in out-of-furnace steel processing

Анотація. Об'єкт дослідження – процеси вакуумної обробки рідкої сталі після її випуску із сталеплавильного агрегату.

Мета роботи – дослідження процесів дегазації рідкої сталі при вакуумуванні та оптимізація умов зниження газонасиченості металу.

Метод дослідження – використання динамічної математичної моделі, розробленої з урахуванням положень лімітування процесу дифузійними ланками перенесення кордоні метал – газова фаза.

Розроблено математичні моделі дегазації металу в ківшах з продувкою аргоном з урахуванням розподілу газів з металу за трьома статтями – у бульбашки CO, у бульбашки аргону та через відкриту поверхню металу. У всіх варіантах зміни технологічних параметрів спостерігається блокування значної частини поверхні розділу метал – газова фаза потоком кисню. Це пов'язано з тим, що потоки кисню по масі приблизно на порядок вищі за потоки водню. При зміні технологічних параметрів відбувається процес саморегулювання перерозподілу потоків водню і кисню. Це в першу чергу пов'язано з великим відхиленням реакції утворення CO від рівноваги. При заміні аргону в продувному газі азотом поведінка CO і водню в бульбашках при вакуумній обробці металу практично залишається однаковим. Основу продуктів реакції зневуглецювання становить CO. У міру видалення кисню з металу вміст CO у бульбашках продувного газу падає, а за рахунок цього зростає вміст водню та азоту. Вміст CO і водню в бульбашках продувного газу не залежить від співвідношення в ньому аргону і азоту при вакуумній обробці. Оптимальне співвідношення продувної суміші можна змінюва-ти в залежності від марки сталі, що виплавляється.

Зіставлення розрахункових та експериментальних даних свідчить про досить високу адекватність моделі натурі.

Ключові слова: ВАКУУМНА ОБРОБКА РІДКОЇ СТАЛІ, МАТЕМАТИЧНІ МОДЕЛІ, ВАКУУМУВАННЯ, МЕХАНІЗМ ВИДАЛЕННЯ КИСНЮ І ВОДНЮ В ГАЗОВУ ФАЗУ

Abstract. The object of research is the processes of vacuum treatment of liquid steel after its release from the steelmaking unit.

The purpose of the work is to study the processes of degassing of liquid steel under vacuum and optimize the conditions for reducing the gas saturation of the metal.

The research method is the use of a dynamic mathematical model, developed taking into account the provisions of process limitation by diffusion links of the metal - gas phase boundary transfer.

Mathematical models of degassing of metal in ladles with argon purge have been developed, taking into account the distribution of gases from metal according to three articles - in CO bubbles, in argon bubbles and through the open surface of the metal. In all variants of change of technological parameters blocking of a considerable part of a surface of a section of a metal - gas phase by a stream of oxygen is observed. This is because oxygen flows are about an order of magnitude higher than hydrogen flows. At change of technological parameters there is a process of self-regulation of redistribution of streams of hydrogen and oxygen. This is primarily due to the large deviation of the reaction of CO formation from equilibrium.

When replacing argon in the purge gas with nitrogen, the behavior of CO and hydrogen in the bubbles during vacuum treatment of the metal remains almost the same. The basis of the products of the decarburization reaction is CO. As oxygen is removed from the metal, the CO content in the purge gas bubbles decreases, and due to this, the hydrogen and nitrogen content increases. The content of CO and hydrogen in the bubbles of the purge gas does not depend on the ratio of argon and nitrogen in the vacuum treatment. The optimal ratio of the purge mixture can be changed depending on the grade of steel being smelted.

Comparison of calculated and experimental data indicates a fairly high adequacy of the model in kind.

Keywords: VACUUM TREATMENT OF LIQUID STEEL, MATHEMATICAL MODELS, VACUUMING, MECHANISM OF REMOVAL OF OXYGEN AND HYDROGEN IN GAS PHASE

Вступ. Отримання якісного металу в сталеплавильних агрегатах обмежується можливостями регулювання фізико-хімічних умов протікання основних реакцій, що викликає необхідність розробки процесів позапічної обробки сталі. Однією з основних проблем виплавки сталі в ДСП-технології є підвищений вміст азоту в напівфабрикаті. Особливо це стосується тих марок сталей, від яких затребувана висока пластичність та сталей для виробництва катанки. Одним із завдань ковшової обробки є зниження концентрації розчинених газів у металі – кисню, водню, азоту [1-14]. Найбільш ефективним способом дегазації сталі є її вакуумування. При цьому широко використовується метод вакуумування в ковші з одночасним продуванням інертним газом.

Проблемні питання видалення розчинених у залізі газів. Прогнозування рівня азоту, водню в розплавленому металі визначається термодинамікою розчинів двохатомних газів в залізі та кінетикою поглинання і десорбції азоту з навколишнього середовища і в навколишнє середовище

Камкіна Людмила Володимирівна – д.т.н., проф. НМетАУ
Величко Олександр Григорович – д.т.н., проф. НМетАУ,
Камкін Володимир Юрійович - НМетАУ

Kamkina Lydmila – d.t.s. NMetAU
Velichko Oleksandr – d.t.s. NmetAU
Kamkin Volodymyr – NmetAU

через розділу фаз метал-шлак, метал-газ. В свою чергу, значну роль відіграють технологічні можливості окремих виробничих циклів та якість сталевого брухту. Врахування перелічених вимог визначає вибір відповідного режиму рафінування та дозволяє виробляти сталь з бажаним рівнем розчинених газів в металі. Розвиток методу безперервного розливання призвело до посилення вимог до рідкої сталі за температурою. У зв'язку з тим, що в киснево-конвертерному процесі неможливо досить точне регулювання температури металу в кінці плавки через високі швидкості окислювальних реакцій, розвиток отримав спосіб позапічного нагрівання рідкої сталі на установках ковш-піч. Нагрів сталі в ковші дозволив збільшити кількість присаджуваних феросплавів, яка була обмежена для ковша без нагріву 1,5 %, забезпечити глибоку десульфурацію металу шляхом наведення високоосновного відновлювального шлаку, високоефективно використовувати продування металу аргоном, забезпечуючи дегазацію, перемішування металу, кращу взаємодію. Як правило, позапічна обробка сталі включає її вакуумування, яке дозволяє найбільш повно видаляти водень, проводити вакуумно-вуглецеве розкислення та глибоке зневуглецювання металу (менше 0,01% С).

Основні положення вихідної моделі. В основу даної роботи покладено розроблену раніше математичну модель зневуглецювання рідкої сталі [15-18] з урахуванням двомасштабного переносу, що включає макроперенесення в об'ємі металу і мікроперенесення на межах диспергованої фази, якою є бульбашки СО.

Основними положеннями вихідної моделі [8], покладеними в основу запропонованої моделі, є наступні.

1. Лімітує ланкою дрібномасштабного перенесення є дифузія кисню в металі до поверхні розділу метал - пузир СО при вмісті вуглецю вище 0,05 - 0,1%.

2. Кінетика великомасштабного рівня визначається перенесенням реагентів в обсязі металу за рахунок турбулентної дифузії (перемішування металу спливаючими бульбашками СО) і швидкістю реакції в макрообсязі, що містить принаймні один або кілька міхурів СО. Реакція в такому обсязі розглядається як квазігомогенна і швидкість окислення вуглецю розраховується за виразом $V_C = K_V [C] ([O] - [O]r)$, де K_V - константа швидкості реакції, що визначається з експериментальних даних; [O] та [O]r - концентрації кисню в металі та рівноважна з вуглецем.

3. Математичне опис процесу тільки одному рівні не може бути проведено, оскільки процес утворення диспергованої фази (бульбашок СО) носить імовірнісний характер.

4. Зазвичай при ковшової обробці сталі окисний шлак сталеплавильного агрегату видаляють по можливості повніше і наводять синтетичний шлак з мінімальним вмістом оксидів заліза. У цих випадках обмін киснем між металом та шлаком практично відсутня, а товщина шару шлаку може чинити лише гідростатичний тиск при знаходженні міхура СО поблизу поверхні металу.

Таким чином, перенесення кисню при технології чистого вакуумування відбувається тільки в об'ємі металу за рахунок турбулентної дифузії.

Для оцінки впливу вакуумування зниження вмісту газів, виконали аналіз зміни загального вмісту азоту, кисню і водню, досягнутих при різних схемах обробки сталі С82Д (таблиця 1).

Таблиця 1 Загальний вміст газів у металі

Методи	Загальний середній вміст газів, ppm			
	[O]	[H[		[N]
		ківш	Через 5 днів	
EAF -LF-VD- CC	30	9,8	2.0	70
EAF-VD-LF-CC	49	13	2.0	69
EAF- LF-CC	45	18	2.0	84

Вміст азоту в готовому сорті, виробленому без вакуумування дещо вище, проте підвищення його вмісту після МНЛЗ не пов'язане зі схемою позапічної обробки і може бути пояснено або систематичною помилкою визначення, або неефективністю захисту струменя, що малоймовірно.

Слід враховувати і те, що для металопродукції малих перерізів проблема водню не варто гостро.

Постановка задачі. У всіх випадках видалення розчинених газів у металі істотну роль відіграє кінетика процесів на межі металу - газова фаза і ступінь наближення до рівноваги реакції розчинений газ - газова фаза, а також реакції видалення декількох газів.

Моделювання та докладний аналіз термодинамічних та кінетичних особливостей розчинення газів у металі дозволили з'ясувати їхню поведінку в металі під час продування металу інертними газами у ковші та при вакуумуванні.

Математична модель процесу вакуумування в ковші з одночасним продуванням аргоном.

Встановили, що прогрів пузиря аргону до температури металу відбувається при спливанні за 0,2 - 0,3 с, дифузія газів в обсязі бульбашок відбувається швидко і процес не лімітує. Лімітування процесу здійснюється лише зовнішньою дифузією.

Утворюються при окисненні вуглецю бульбашки СО при відсутності інших газів у момент зародження і до відриву від центрів зародження не містять водню. За наявності в металі декількох роз-

чинених газів їх парціальний тиск у пухирях, що утворюються, повинні бути рівноважними з вмістом газів у металі.

В основу математичної моделі увійшли рівняння видалення розчиненого кисню

$$[\mathrm{C}] = [\mathrm{O}] = \{\mathrm{CO}\}, \quad (1)$$

водню та азоту – за рахунок виділення його у вигляді молекул, що утворюють пухирці газу

$$[\mathrm{H}] = \frac{1}{2}\mathrm{H}_2 . \quad (2)$$

$$[\mathrm{N}] = \frac{1}{2}\mathrm{N}_2 . \quad (3)$$

При подальшому зростанні бульбашок у їх обсяги відбуватиметься дифузія водню, кисню та вуглецю з утворенням CO на поверхні міхура. Концентрації водню та кисню на межі міхур – метал, рівноважні з вмістом домішок у металі будуть

$$[\mathrm{H}]_r = K_H\sqrt{P_{H_2}}, \quad (4)$$

$$[N]_r = K_N\sqrt{P_{N_2}}, \quad (5)$$

$$[\mathrm{O}]_r = P_{CO}/([\mathrm{C}]K_C), \quad (6)$$

где K_N K_H и K_C – константы равновесия реакций растворения азота, водорода и окисления углерода.

Характер процесів масообміну між розчиненими в металі газами ([H], [N], [O]) і бульбашками барботуючих газів визначалося наближенням системи до рівноваги. Процес масовіддачі газу, розчиненого в металі, з міхуром може бути описаний виразом

$$m_\Gamma = \int_0^\tau (\beta_\Gamma([\Gamma]-[\Gamma]_\Gamma)\cdot S_\Gamma \cdot d\tau, \quad (7)$$

де β_Γ – коефіцієнт масовіддачі між металом та пузиром, [Г] та $[\Gamma]_\Gamma$ – концентрація газу в металі та рівноважна з пузиром, S – площа поверхні розділу газ-метал, τ - час спливання міхура. Рівноваги пов'язані з розчинністю газів при певному парціальному тиску цього газу міхурах.

При розрахунках рівноваги у системі метал - бульбашки необхідно знати парціальний тиск реагуючих газів у пузирі. За наявності кількох газів у пузирі $[\Gamma_1]$, $[\Gamma_2]$, ... $[\Gamma_i]$ парціальний тиск кожного газу може бути визначений за виразом

$$P_i = \frac{(m_i/M_i)P}{(m_1/M_1 + m_2/M_2 + ... + m_i/M_i)}, \quad (8)$$

де m_1, m_2, ... m_i – маси газів в газовій суміші, M_1, M_2, ... M_i – молекулярні маси цих газів, P – загальний тиск, під яким знаходиться газова суміш.

Теоретичні дослідження. У реальних умовах вакуумної обробки сталі в ківшах з продуванням інертними газами видалення водню та кисню в газову фазу може здій снюватися за трьома статтями:

- у бульбашки CO, що утворюються при розкисленні сталі вуглецем;
- у бульбашки інертного газу;
- через поверхню металу, відкриту від шлаку.

При цьому до кордона метал – газова фаза з металу спрямовані три потоки: водню, вуглецю та кисню. Можна вважати, що потік вуглецю еквівалентний потоку кисню для утворення CO. Усі реакції видалення газів з металу гетерогенні та їх швидкості пропорційні площам поверхні, де відбувається взаємодія. Прийнято, що площі, зайняті потоками, пропорційні величинам потоків водню та вуглецю з киснем:

$$j_H = \beta_H([\mathrm{H}]-[\mathrm{H}]_r), \quad (9)$$

$$j_{O-C} = 1{,}75\beta_O([\mathrm{O}]-[\mathrm{O}]_r), \quad (10)$$

де: $[\mathrm{H}]_r$ та $[\mathrm{O}]_r$ – концентрації, рівноважні з відповідною газовою фазою, які розраховані за рівняннями (4) и (6); β_H и β_O – коефіцієнти масовіддачі водню та кисню на межі метал – газова фаза.

Площі поверхні, на які діють потоки водню і кисню з вуглецем при діючій поверхні S_{P_i} маси газів, що дифундують у відповідну фазу, будуть

$$S_{H_i} = \frac{j_{H_i}}{j_{H_i} + j_{O-C_i}} S_{P_i}, \quad (11)$$

$$S_{OC_i} = \frac{j_{O-C_i}}{j_{H_i} + j_{O-C_i}} S_{P_i} \quad (12)$$

$$m_{H_i} = \int_0^\tau \beta_H([\mathrm{H}]-[\mathrm{H}]_r) S_{H_i} d\tau, \quad (13)$$

$$m_{CO_i} = 1{,}75\int_0^\tau \beta_O([\mathrm{O}]-[\mathrm{O}]_r) S_{OC_i} d\tau, \quad (14)$$

де τ - час спливання пузирів CO та аргону. Загальна маса газів, що видаляються у бульбашки, у цьому випадку виходить множенням на частоту їх утворення - ν_P; для відкритої поверхні металу τ - час відповідного періоду розрахунку (зазвичай 1 секунда).

Склад металу за вмістом водню, кисню і вуглецю розраховувався по різниці концентрацій домішок на попередньому та наступному кроці розрахунку з урахуванням убутку домішок у відповідній статті витрати

$$[\mathrm{H}]_{k+1} = [\mathrm{H}]_k - \sum_1^n \int_0^\tau \frac{m_{H_i}(\tau)\nu_{P_i}}{V_M} d\tau, \quad (15)$$

$$[O]_{k+1} = [O]_k - \sum_1^n \int_0^\tau \frac{16}{28} \frac{m_{CO}(\tau)\nu_{P_i}}{V_M} d\tau, \quad (16)$$

$$[C]_{k+1} = [C]_k - \sum_1^n \int_o^\tau \frac{12}{28} \frac{m_{CO_i}(\tau)\nu_{P_i}}{V_M} d\tau, \quad (17)$$

де *к* – номер шагу розрахунку, *n* – кількість статей видалення газів, ν_P – частота утворення пузирів, концентрація речовин виражена в кг/м^3.

Обговорення результатів.

Поведінка системи метал – газова фаза при видаленні кисню і водню вивчалася для випадку зміни вмісту кисню в межах 0,002 – 0,01%, витрати аргону при продуванні 0,10 – 0,25 м^3/хв, кількості сопел у дутьовій вставці 1 - 20. Для всіх випадків приймалася маса металу в ковші - 100 т, висота шару металу - 2,9 м, вміст вуглецю в металі - 0,6%.

Встановлено, що видалення кисню відбувається, головним чином у бульбашки СО. Частка кисню, що видаляється в пузирі СО в більшості варіантів розрахунку становить 60 - 70% і тільки при збільшенні кількості сопел в продувній фурмі частка кисню, що видаляється, в пузирі СО падає до 40%, але при цьому зростає частка видалення водню у бульбашки аргону у зв'язку з підвищенням їхньої питомої поверхні.

Основне видалення водню (50-70%) відбувається через відкриту поверхню металу. Істотно зростає частка водню, що видаляється через поверхню металу за її збільшення. Встановлено зменшення швидкості видалення водню зі зростанням вмісту кисню. Останнє явище здається незвичайним, оскільки зі збільшенням вмісту кисню зростає кількість бульбашок СО і, здавалося б, має бути зростання видалення кисню в ці бульбашки. Це пояснюється тим, що частка площі, зайнята потоком водню зі зростанням вмісту кисню падає, отже зростає частка площі, зайнята потоком кисню, тобто потік кисню блокує поверхню пузирів СО. Збільшення витрати аргону призводить до зростання частки водню, що видаляється в бульбашки аргону і зменшення частки водню, що видаляється в бульбашки СО.

При зміні технологічних параметрів спостерігається блокування значної частини поверхні розділу метал - газова фаза потоком кисню. Це в першу чергу пов'язано з великим відхиленням реакції утворення СО від рівноваги.

Використання азоту в складі продувальної суміші. Загальноприйнятою думкою є неприпустимість попадання азоту в рідку сталь, так як при його розчиненні в залізі сталь стає схильною до старіння. У зв'язку з цим використання газів з підвищеним вмістом азоту (повітряне дуття, кисневе дуття з підвищеним вмістом азоту 1 - 5%) вважається неприпустимим. Однак є деякі дані про продування низьковуглецевого металу азотом при ковшовій обробці [18-20].

За відсутності переходу розчиненого газу з металу безпосередньо в атмосферу основне його видалення відбувається через поверхню метал - пузир. Процес переходу розчиненого газу з металу в пузир є гетерогенним і складається з наступних стадій: а) дифузія в об'ємі металу; б) дифузія через прикордонний прошарок; в) адсорбційно-кінетичний акт на поверхні пузиря; г) дифузія газу в об'єм пузиря.

Аналіз результатів. Відповідно до розробленої математичної моделі встановлено, що при заміні аргону в продувному газі азотом поведінка СО і водню в бульбашках цього газу практично залишається однаковою (рис.1, 2).

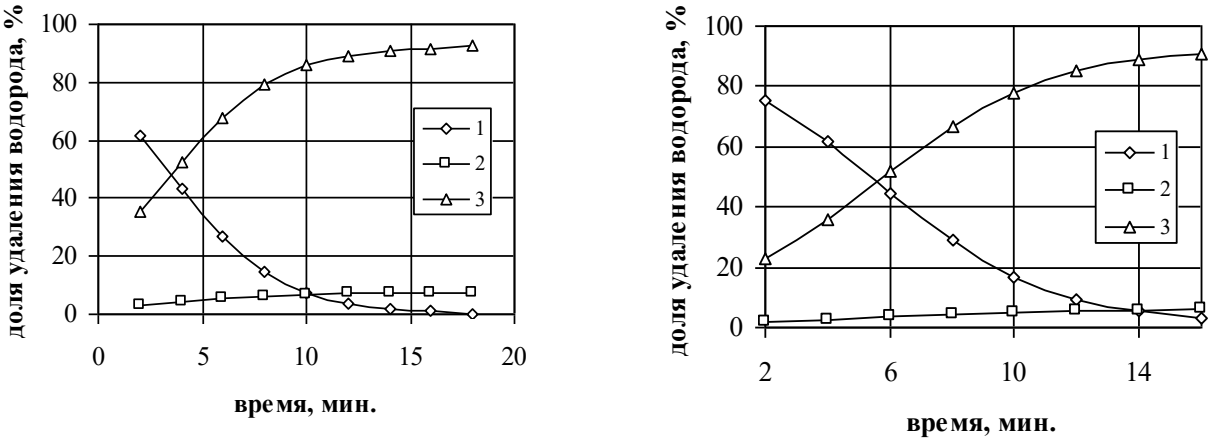

Рисунок 1 – Частка видалення кисню по статтям при інтенсивності продувки аргоном (а) и азотом (б) 2 м^3/хв.: 1 – в пузир СО, 2 – в пузир аргона, 3 – через поверхню

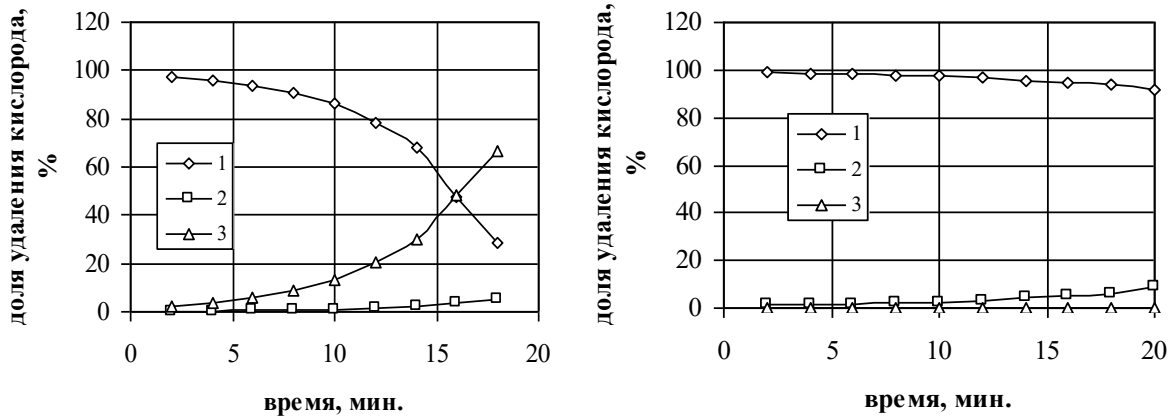

Рисунок 2 - Частка видалення водню за статтями: 1 – у пузир CO, 2 – у пузираргону, 3 – через поверхню. Інтенсивність продування Ar = 2 м^3/хв.

Встановлено, що вміст CO та водню в бульбашках продувного газу не залежить від співвідношення в ньому аргону та азоту.

Заміна частини аргону азотом в продувному газі призводить до перерозподілу величин і напряму потоків азоту з металу в бульбашки продувного газу. Частка азоту, що надходить з продувного газу в метал, при цьому зростає, але перехід азоту з металу в бульбашки CO і через поверхню залишається достатнім, щоб забезпечити загальне зниження концентрації азоту в металі (рис. 3). Для цього необхідно мати низький залишковий тиск над металом та відповідні вимоги щодо вмісту азоту в металі.

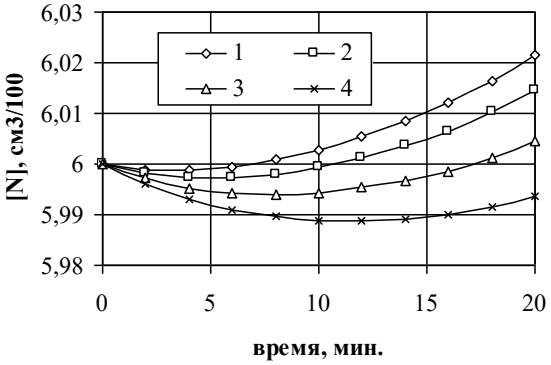

Рисунок 3 - Зміна концентрації азоту в металі при різних співвідношеннях аргону та азоту в продувній суміші: 1 - аргону 0, азоту 0,1; 2 – аргону 0,2, азоту 0,2; 3 – аргону 0,25, азоту 0,15; 4 - аргону 0,3, азоту 0,1 м3/хв.

Оптимальне співвідношення азоту та аргону в продувній суміші при виробництві сталей становить 1...3. Використання азоту як інертного газу рекомендується для продування металу рядового сортаменту, в якому відсутні нітридоутворюючі елементи.

Також встановлено, що оптимальне співвідношення азоту та аргону в продувній суміші при вакуумній обробці сталі становить 1...2. Основу продуктів реакції знвуглецювання становить CO. У міру видалення кисню з металу вміст CO у бульбашках продувного газу падає, а за рахунок цього зростає вміст водню та азоту. Вміст CO і водню в бульбашках продувного газу не залежить від співвідношення в ньому аргону та азоту при вакуумній обробці.

Вивчення впливу шлакового покриву на видалення газів (водню та азоту).

Протягом багатьох років вивчали процеси поглинання азоту із металу шлаками різного складу. До кінця так і нез'ясований механізм передачі азоту з атмосфери в метал через шлак і навпаки від металу до шлаку та в атмосферу. Основні висновки вчених [21-25] про механізми взаємодії азоту зі шлаком, наступні (на основі експериментів):

- шлаки будь-якого складу містять розчинений азот;
- шлаки беруть участь у процесі передачі азоту з атмосфери до металу;
- розчинність азоту в шлаку залежить від основності та ступеня окисленості;
- Найбільша кількість азоту міститься в шлаку відновлювального періоду основної електроплавки (до 0,23%);
- всі рафінувальні шлаки містять близько 0,003% азоту;
- концентрація азоту в шлаках однозначно не пов'язана з концентрацією його в металі;
- не можна точно визначити форми існування азоту у шлаках (нітриди, карбіди, ціаніди).

При продуванні аргоном металу на установці ковш-піч виявлено, що при зниженні інтенсивності процесу зневуглецювання для більш повного видалення газів поверхня металу повинна бути відкритою від шлаку (рис.4, 5).

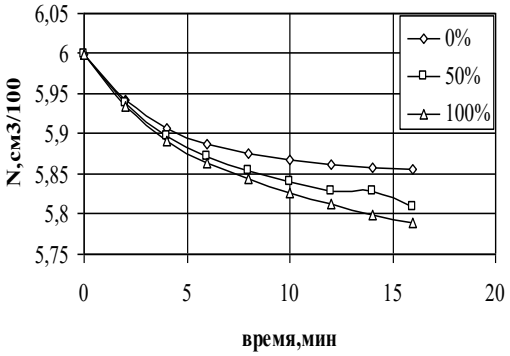

Рисунок 4. Вплив відкритої поверхні на видалення азоту при продуванні аргоном 2 м^3/хв.

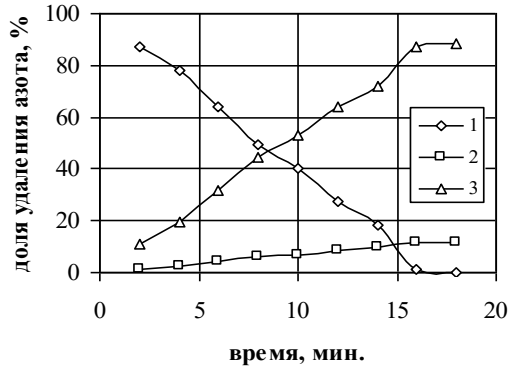

Рисунок 5. Частка видалення азоту 1- в пузир CO, 2 – в пузир аргона, 3 – через поверхню, продувка металу аргоном 2 м^3/мин при відкритій поверхні металу від шлаку.

Однак при цьому постійно відбуватиметься паралельний процес переходу газу з атмосфери в метал (переважно для азоту), оскільки шлак є захисним покривом металу від атмосфери (рис. 4, 5).

При аналізі процесу заміни продувного аргону на продувну суміш, що містить азот, відбувається насичення металу азотом, яке залежить від складу і кількості шлаку при обробці металу на УКП. Виявлено, що основне видалення азоту з металу (рис. 4) відбувається при інтенсивному процесі знеуглерожування в пузир CO. Отже, що більше протікатиме процес зневуглецювання, то більше вийде азоту з металу. Однак при виробництві сталей необхідно суворе дотримання марочного вмісту вуглецю та азоту.

Таким чином використовувати продувну суміш, що містить азот, можливо для отримання більш широкого класу сталей з низьким вмістом вуглецю.

Поведінка азоту при кристалізації металу, обробленого продувочними сумішами з азотом

Утворення бульбашок у металі при розливанні на МНЛЗ відбувається за двома варіантами: за рахунок підвищеного вмісту розчинених газоутворюючих елементів або за рахунок взаємодії газоутворюючих елементів. Для утворення та зростання бульбашок необхідно виконання нерівності:

$$p_{CO} + p_{H_2} + p_{N_2} > p + g\rho_м h_м + g\rho_ш h_ш \quad (18)$$

Зародки пузирів, що утворилися, будуть рости і перетворюватися на газові бульбашки лише тоді, коли концентрація розчинених у металі вуглецю, кисню, водню і азоту будуть перевищувати значення, які відповідають рівновазі з CO, H_2 і N_2 у зародку.

Після зародження пузир починає зростати і вирішальну роль у процесі зростання пузиря грає дифузія атомів газу до поверхні розділу пузир-метал. Збільшення у розмірах бульбашки відбувається за рахунок зменшення розчинності азоту при зниженні температури та дифузії газу CO, який при цьому прагне зайняти максимальний об'єм при мінімальному тиску окремих газів у ньому. Усередині пузиря і на його поверхні відбувається асоціація атомів газу і молекул CO, чим і обумовлюється подальша дифузія в бульбашку газу, що зазнала молекулярне перетворення. Єдиного виразу для коефіцієнта дифузії азоту не виявлено, тому на основі літературних даних виведено емпіричний вираз залежності коефіцієнта дифузії від температури:

$$D_N = (0.008 \cdot T - 9.49) \cdot 10^{-9}, \; м^2/сек \quad (19)$$

На підприємстві "завод-1" проведено серію плавок одержанням у металі підвищеного вмісту азоту (близько 0.015%) на виході з ДСП. Після позапічної обробки та розливання заготовки мали значний дрібний міхур (рис.6). Хімічний склад отриманої сталі після позапічної обробки наступний: C = 0.05 %, Mn = 0.35 %, Cu = 0.23 %, Si = 0.11 %, Ni = 0.12 %, P = 0.02 %, S = 0.014 %, Gr = 0.056 % , N = 0.0156% та ін. Витрата алюмінію становив 1,5 кг/т. Розлив металу здійснювали без захисту струменя при температурі 1550^{o}C. Переріз заготовки 120x120 мм.

При аналізі макроструктури металу виявлено нещільності твердої заготовки, які пов'язували з високим вмістом азоту під час випуску з ДСП. Однак, як показано вище (рівняння 18), для утворення пузиря азоту при затвердінні заготовки тиск у пузирі має бути більше суми парціального тиску азоту в атмосфері та феростатичного тиску. Розрахунками показано, що максимально можливий тиск за даних умов плавки і розливання для існування пузиря склало близько 19500 Па, а парціальний тиск над металом становив близько 80000 Па. Оскільки парціальний тиск азоту над металом істотно вищий, ніж максимально можливий тиск у пузирі, то в цих умовах пузир азоту існувати не може. При цьому співвідношенні тисків існує лише можливість переходу азоту з атмосфери в рідкий розплав у процесі розливання металу. Для перехода азоту з атмосфери до металу необхідна дисоціація молекул азоту на атоми. Цей перехід можливий при температурах вище 2000^{o}C. При розливанні металу температурний режим відповідає цьому значенням і азот не переходить з

атмосфери в метал при розливанні даної марки сталі. Розливання здійснювалося без захисту струменя з зануреною розливною склянкою під захисним шлаком, що знижує можливість переходу азоту в метал до мінімуму.

Виходячи з припущення про можливість утворення пузиря CO або пузи що складається з двох газів CO і N_2 при розливанні металу, розраховували значення тиску CO + N_2, яке склало близько 82000 Па, що менше 1 атм. Таким чином, при виплавці цієї марки сталі не виявлено умов утворення бульбашок при підвищеному вмісті азоту в металі на випуску з ДСП. Проведені дослідження підтвердили висловлювання В. І. Явойського «На відміну від водню азот майже ніколи не виділяється з металу в процесі кристалізації і ніколи не є причиною утворення пузирів, пористості або свищів (за винятком зварних швів)».

Вивчаючи питання, про заміну складу продувного газу, досліджували можливість заміни аргону на азот у процесі позапічної обробки. У процесі продування металу азотам відбувається максимальне розчинення азоту в металі. Однак, при розливанні металу можливе відхилення в поведінці азоту при затвердінні через зниження температури. Сталь 35СГ, виплавлена в ДСП з допустимим вмістом азоту, у процесі позапічної обробки продувалася азотам, темплет якої представлений на рис.6

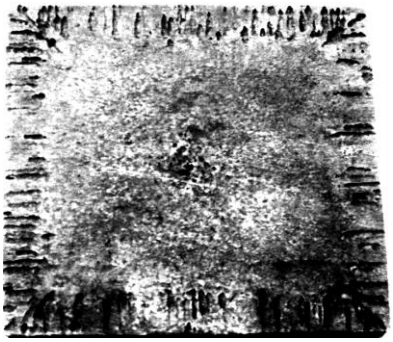

Рисунок 6. Темплет заготовки, отриманий внаслідок обробки металу азотом у процесі позапічної обробки.

Товщина безпузиристої зони визначена за темплетом, склала 1 мм, а радіус пори для утворення пузиря становив близько 0,5 мм. При дослідженні поведінки азоту в процесі затвердіння безперервної заготовки на математичній моделі використовували вираз (19). Результати розрахунків на математичній моделі представлені на рисунку 7.

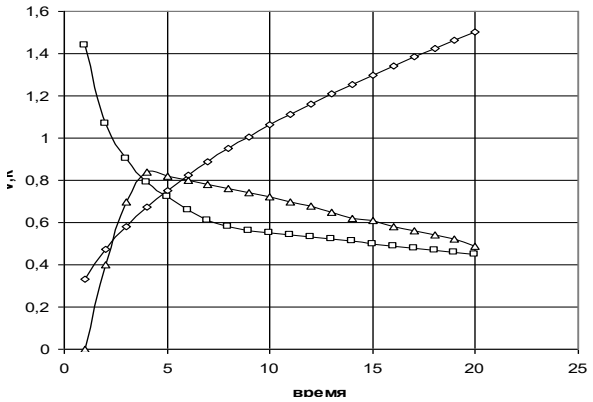

Рисунок 7. Товщина затверділої кірки (1), зміна швидкості затвердіння (2) та швидкості зростання пузиря (3), початок (A) та кінець (B) формування зони пузирів на час формування заготовки.

Утворення пузиря починається у верхніх горизонтах кристалізатора і продовжується на глибині 1,2 м. На цій глибині практично одночасно відбувається два процеси: зменшення тиску в пузирі щодо парціального та феростатичного та перевищення швидкості кристалізації над швидкістю зростання пузиря. Довжина пузиря, отримана на математичній моделі, відповідає довжині пузиря знятого з темплету, наведеного на малюнку 8. Рівність довжин пузиря говорить про адекватність математичної моделі.

Однак у проведених дослідженнях не враховувалося взаємний вплив газів CO і N_2 на пузир, що зародився.

Таким чином, проведеними дослідженнями встановлено, що підвищений вміст азоту в металі на виході з ДСП не впливає на формування макроструктури безперервного зливка; у процесі позапічної обробки при продуванні металу азотом, відбувається насичення металу до граничних концентрацій при вибраному температурному режимі; при підвищенні парціального тиску за рахунок збільшення вмісту вуглецю в сталі, можливе одночасне виділення азоту і CO в бульбашки, що утворилися.

Висновки.

У всіх варіантах зміни технологічних параметрів спостерігається блокування значної частини поверхні розділу метал - газова фаза потоком кисню. Це пов'язано з тим, що потоки кисню по масі приблизно на порядок вищі за потоки водню. При зміні технологічних параметрів відбувається процес саморегулювання перерозподілу потоків водню і кисню. Це в першу чергу пов'язано з великим відхиленням реакції утворення CO від рівноваги

При заміні аргону в продувному газі азотом поведінка CO і водню в бульбашках при вакуумній обробці металу практично залишається однаковим. Основу продуктів реакції зневуглецювання становить CO. У міру видалення кисню з металу вміст CO у бульбашках продувного газу падає, а за рахунок цього зростає вміст водню та азоту. Вміст CO і водню в бульбашках продувного газу не за-

лежить від співвідношення в ньому аргону і азоту при вакуумній обробці. Оптимальне співвідношення продувної суміші можна змінювати в залежності від марки сталі, що виплавляється.

Використання спіненого шлаку при позапічній обробці металу на установці ковш-піч дозволить розширити асортимент сталей, що виплавляються з використанням як продувний газ азот або його суміш з аргоном, при цьому значно знизиться собівартість одержуваного продукту і не погіршиться властивості металу. Залежно від властивостей та будова шлаків, як показали результати математичного моделювання, можливо покращення процесів газовиділення та більшповного використання азоту в якості продувного газу..

Бібліографічний опис

1. Siddhartha Misra, R.P. Stone, M. Kan, R.J. Fruehan. Hydrogen and nitrogen pickup from ladle additions. March 2006. Iron and Steel Technology, 3(3):236-245.
2. Richard J. Fruehan, Siddhartha Misra. Hydrogen and Nitrogen Control in Ladle and Casting Operations. January 2005. Iron and Steel Technology, 1(4). DOI: https://doi.org/10.2172/840933.
3. Shan Yu, Jyrki Miettinen, Lei Shao, Seppo Louhenkilpi. Mathematical Modeling of Nitrogen Removal from the Vacuum Tank Degasser. October 2014. Steel Research International. 86(5). DOI: https://doi.org/10.1002/srin.201400093
4. Kaiyu Peng, Chang Liu, Lifeng Zhang, Yu Sun. Numerical Simulation of Decarburization Reaction with Oxygen Blowing During RH Refining Process. April 2022. Metallurgical and Materials Transactions B. DOI: https://doi.org/10.1007/s11663-022-02519-0
5. Epstein, H., Chipman, J. & Grant, N.J. Hydrogen in steelmaking practice. JOM 9, 597–608 (1957). https://doi.org/10.1007/BF03397917. Published 23 November 2017. DOI https://doi.org/10.1007/BF03397917
6. W. Derda, Jerzy Siwka, Cz. Nowosielski. Controlling of the nitrogen content during EAF - Technology and continuous casting of steel. January 2008. Archives of Metallurgy and Materials. 53(2):523-529.
7. Dongping Zhan, Jiaxi Wang, Luoyi Huang, Huishu Zhang. Effect of Slag Compositions on Change Behavior of Nitrogen in Molten Steel. May 2022. Metals - Open Access Metallurgy Journal. 12(5):846. DOI: https://doi.org/10.3390/met12050846
8. Gaye H. Inclusion formation in steels. In: Cramb A, ed. The making, shaping and treating of steel, casting volume. 11th ed. Chap. 3. Pittsburgh: AIST; 2003.
9. Hino M, Ito K. Thermodynamic data for steelmaking. In: The 19th Committee for Steelmaking; 2010; Tohoku. Sendai: Tohoku University Press; 2010.
10. Kimihisa Ito, R. J. Fruehan. Thermodynamics of nitrogen in CaO-SiO2-AI2O3 slags and its reaction with Fe-Csat. Melts. June 1988. Metallurgical and Materials Transactions B. 19(3):419-425. DOI: https://doi.org/10.1007/BF026577390
11. Fumihiko Tamura, Hideaki Suito. Thermodynamics of oxygen and nitrogen in liquid iron equilibrated with CaO SiO 2 Al 2 O 3 slags. February 1993Metallurgical and Materials Transactions B 24(1):121-130. DOI: https://doi.org/10.1007/BF02657878.
12. Glueckauf E, Kitt GP. The hydrogen content of atmospheric air at ground level. Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society. 1957;83(358):522-528.
13. Epstein H, Chipman J, Grant NJ. Hydrogen in steelmaking practice. JOM. 1957;9(4):597-608.
14. Kerlie WL, Richards JH. Origin and elimination of hydrogen in basic open-hearth steels. JOM. 1957;9(12):1541-1548.
15. Яковлев Ю. Н., Величко А. Г., Камкина Л. В. Динамическая модель окисления углерда при вакуумной обработке стали в ковшах.// Вестник ПГТУ.- Вып.№ 7. Мариуполь – ПГТУ, 2000ю – С. 45-50.
16. Яковлев Ю.Н., Камкина Л.В. Математическая модель обезуглероживания жидкой стали с учетом микро- и макропереноса // Вестник приазовского государственного технического университета. – Вып. № 7. Мариуполь. – ПГТУ, 1999. –С. 63–71
17. Яковлев Ю.Н., Величко А. Г., Камкина Л.В. Математическая модель окисления углерода при вакуумной обработке стали в ковшах. // Вестник Приазовского государственного технического университета. – Вып. № 10 – 2000. Мариуполь. –ПГТУ, 2000. – С. 45 – 52.
18. Морозов А. Н. Водень та азот у сталі. Металургіздат, 1950.; Чуйко Н. М. Азот в твердій і рідкій електросталі. Теорія та практика металургії, 1936 № 4, с. 55-72.
19. I. V. Golub, Yu. N. Yakovlev, and L. V. Kamkina, “Behavior of Nitrogen during the Solidification of a Continuously Cast Bar,” Metallurgicheskaya i Gornorudnaya Promyshlennoct’, No. 7, 221–224 (2006).
20. Chen Zhiping and Dong Hanju, “Study on Nitrogen Increasing from Steelmaking to Continuous Casting at Baosteel Meishan,” in Proceedings of the 5th European Oxygen Steelmaking Conference, Aachen, Germany (Stahleisen GmbH, Aachen 2006), pp. 86–90.

21. P.-S. Bringhenti Lascosqui, F.-J. Saraiva Rodrigues, M.-A. Castro Barcellos. New developments in the production of ultra low carbon steel for automotive applications at CST Arcelor Brasil. February 2007Revue de Métallurgie 104(2):67-71. DOI: https://doi.org/10.1051/metal:2007131
22. Taishi Matsushita, Ilja Belov, Dimitrios Siafakas, Anders E. W. Jarfors. Interfacial phenomena between molten iron and molten slag–Effect of nitrogen on the Marangoni convection. May 2021Journal of Materials Science. 56(13):1-12. DOI: https://doi.org/10.1007/s10853-020-05730-z
23. Ryo Inoue, Hideaki Suito. Thermodynamics of O, N and S in liquid Fe equilibrated with CaO-Al2O3-MgO slags. April 1994Metallurgical and Materials Transactions B 25(2). DOI: https://doi.org/10.1007/BF02665206
24. John Provis, Jannie S J Van Deventer. Reaction Engineering in Metallurgical Processing. October 2009. DOI: https://doi.org/10.1002/14356007.n22_n01. In book: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry
25. Mansour Soltanieh, Yousef Payandeh. Relationship between Oxygen Chemical Potential and Steel cleanliness. September 2005. Journal of Iron and Steel Research International 12(5):28-34. https://www.researchgate.net/publication/235914455_Relationship_between_Oxygen_Chemical_Potential_and_Steel_cleanliness

Reference

1. *Siddhartha Misra, R.P. Stone, M. Kan, R.J. Fruehan. Hydrogen and nitrogen pickup from ladle additions. March 2006. Iron and Steel Technology, 3(3):236-245.*
2. *Richard J. Fruehan, Siddhartha Misra. Hydrogen and Nitrogen Control in Ladle and Casting Operatio.-s. January 2005. Iron and Steel Technology, 1(4). DOI: https://doi.org/10.2172/840933.*
3. *Shan Yu, Jyrki Miettinen, Lei Shao, Seppo Louhenkilpi. Mathematical Modeling of Nitrogen Removal from the Vacuum Tank Degasser. October 2014. Steel Research International. 86(5). DOI: https://doi.org/10.1002/srin.201400093*
4. *Kaiyu Peng, Chang Liu, Lifeng Zhang, Yu Sun. Numerical Simulation of Decarburization Reaction with Oxygen Blowing During RH Refining Process. April 2022. Metallurgical and Materials Transactions B. DOI: https://doi.org/10.1007/s11663-022-02519-0*
5. *Epstein, H., Chipman, J. & Grant, N.J. Hydrogen in steelmaking practice. JOM 9, 597–608 (1957). https://doi.org/10.1007/BF03397917. Published 23 November 2017. DOI https://doi.org/10.1007/BF03397917*
6. *W. Derda, Jerzy Siwka, Cz. Nowosielski. Controlling of the nitrogen content during EAF - Technology and continuous casting of steel. January 2008. Archives of Metallurgy and Materials. 53(2):523-529.*
7. *Dongping Zhan, Jiaxi Wang, Luoyi Huang, Huishu Zhang. Effect of Slag Compositions on Change Behavior of Nitrogen in Molten Steel. May 2022. Metals - Open Access Metallurgy Journal. 12(5):846. DOI: https://doi.org/10.3390/met12050846*
8. *Gaye H. Inclusion formation in steels. In: Cramb A, ed. The making, shaping and treating of steel, casting volume. 11th ed. Chap. 3. Pittsburgh: AIST; 2003.*
9. *Hino M, Ito K. Thermodynamic data for steelmaking. In: The 19th Committee for Steelmaking; 2010; Tohoku. Sendai: Tohoku University Press; 2010.*
10. *Kimihisa Ito, R. J. Fruehan. Thermodynamics of nitrogen in CaO-SiO2-AI2O3 slags and its reaction with Fe-Csat. Melts. June 1988. Metallurgical and Materials Transactions B. 19(3):419-425. DOI: https://doi.org/10.1007/BF026577390*
11. *Fumihiko Tamura, Hideaki Suito. Thermodynamics of oxygen and nitrogen in liquid iron equilibrated with CaO SiO 2 Al 2 O 3 slags. February 1993Metallurgical and Materials Transactions B 24(1):121-130. DOI: https://doi.org/10.1007/BF02657878.*
12. *Glueckauf E, Kitt GP. The hydrogen content of atmospheric air at ground level. Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society. 1957;83(358):522-528.*
13. *Epstein H, Chipman J, Grant NJ. Hydrogen in steelmaking practice. JOM. 1957;9(4):597-608.*
14. *Kerlie WL, Richards JH. Origin and elimination of hydrogen in basic open-hearth steels. JOM. 1957;9(12):1541-1548.*
15. *Iakovlev Yu. N., Velychko A. H., Kamkyna L. V. Dynamycheskaia model okyslenyia uhlerda pry va-kuumnoi obrabotke staly v kovshakh.// Vestnyk PHTU.- Vыp.№ 7. Maryupol – PHTU, 2000iu – S. 45-50.*
16. *Iakovlev Yu.N., Kamkyna L.V. Matematycheskaia model obezuhlerozhyvanyia zhydkoi staly s uche-tom mykro- y makroperenosa // Vestnyk pryazovskoho hosudarstvennoho tekhnycheskoho unyversy-teta. – Vыp. № 7. Maryupol. – PHTU, 1999. –S. 63–71*
17. *Iakovlev Yu.N., Velychko A. H., Kamkyna L.V. Matematycheskaia model okyslenyia uhleroda pry vakuumnoi obrabotke staly v kovshakh. // Vestnyk Pryazovskoho hosudarstvennoho tekhnycheskoho unyversyteta. – Vыp. № 10 – 2000. Maryupol. –PHTU, 2000. – S. 45 – 52.*
18. *Morozov A. N. Voden ta azot u stali. Metalurhizdat, 1950.; Chuiko N. M. Azot v tverdii i ridkii elektrostali. Teoriia ta praktyka metalurhii, 1936 № 4, s. 55-72.*

19. *I. V. Golub, Yu. N. Yakovlev, and L. V. Kamkina, "Behavior of Nitrogen during the Solidification of a Continuously Cast Bar," Metallurgicheskaya i Gornorudnaya Promyshlennoct, No. 7, 221–224 (2006).*
20. *Chen Zhiping and Dong Hanju, "Study on Nitrogen Increasing from Steelmaking to Continuous Casting at Baosteel Meishan," in Proceedings of the 5th European Oxygen Steelmaking Conference, Aachen, Germany (Stahleisen GmbH, Aachen 2006), pp. 86–90.*
21. *P.-S. Bringhenti Lascosqui, F.-J. Saraiva Rodrigues, M.-A. Castro Barcellos. New developments in the production of ultra low carbon steel for automotive applications at CST Arcelor Brasil. February 2007Revue de Métallurgie 104(2):67-71. DOI: https://doi.org/10.1051/metal:2007131*
22. *Taishi Matsushita, Ilja Belov, Dimitrios Siafakas, Anders E. W. Jarfors. Interfacial phenomena between molten iron and molten slag–Effect of nitrogen on the Marangoni convection. May 2021Journal of Materials Science. 56(13):1-12. DOI: https://doi.org/10.1007/s10853-020-05730-z*
23. *Ryo Inoue, Hideaki Suito. Thermodynamics of O, N and S in liquid Fe equilibrated with CaO-Al2O3-MgO slags. April 1994Metallurgical and Materials Transactions B 25(2). DOI: https://doi.org/10.1007/BF02665206*
24. *John Provis, Jannie S J Van Deventer. Reaction Engineering in Metallurgical Processing. October 2009. DOI: https://doi.org/10.1002/14356007.n22_n01. In book: Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*
25. *Mansour Soltanieh, Yousef Payandeh. Relationship between Oxygen Chemical Potential and Steel cleanliness. September 2005. Journal of Iron and Steel Research International 12(5):28-34. https://www.researchgate.net/publication/235914455_Relationship_between_Oxygen_Chemical_Potential_and_Steel_cleanliness*