

7. Григорьев С.М. Термодинамический анализ и математическое моделирование применительно к технологии получения губчатого вольфрама / С.М. Григорьев, М.С. Карпунина, А.С. Москаленко [и др.] // Сталь. – 1999, №11. – С.33-36.
8. Григорьев С.М. Математическая модель термодинамического равновесия в системе W-O-C применительно к технологии получения губчатого вольфрама / С.М. Григорьев, М.С. Карпунина, А.С. Москаленко [и др.] // Сталь. - 1999. - №12. - С. 31-34.
9. Плинер Ю.Л. Металлургия хрома / Ю.Л. Плинер, Г.Ф. Игнатенко, С.И. Лаппо. – М.: Металлургия, 1965. – 392с.
10. Справочник по редким металлам / Под. ред. В.Е. Плющева. – М.: Мир, 1965. – 946 с.
11. Корнилов И.И. Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом / И.И. Корнилов, В.В. Глазова – М.: Наука, 1967. – 256с.
12. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.2/ Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.
13. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Г.В. Самсонов, А.Л. Борисова, Жидкова Т.Л [и др.] – М.: Металлургия, 1978. – 472с.
14. Дергунова В.С. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами / В.С. Дергунова, Ю.В. Левинский, А.Н. Шуршаков [и др.] – М.: Металлургия, 1974. – 288с.
15. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения – М.: Металлургия, 1976. –176с.
16. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1970. – 328с.
17. Крестовников А.Н. Справочник по расчетам равновесий металлургических систем / А.Н. Крестовников, Л.П. Владимиров, Б.С. Гуляницкий [и др.] . – М.: Государственное научно-техническое издание литературы по черной и цветной металлургии, 1963. – 356с.
18. Куликов И.С. Термодинамика оксидов: справ. изд. – М.: Металлургия, 1986. – 138с.
19. Карпунина М.С. Термодинамический анализ и математическое моделирование применительно к технологии получения губчатого вольфрама / М.С. Карпунина, А.С. Москаленко, С.М. Григорьев [и др.] // Сталь. – 1999, №11. – С.33-36.

Надійшла до редакції 11.05.2011

Рецензент д.т.н., проф. М.П. Ревун

© Петрищев А.С., Григорьев С.М., Прус И.В.

УДК 669.18.046.558.2:550.34.013.4

Р.В. Синяков, Е.Л. Корзун

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСКИСЛЕНИЯ СТАЛИ МОНОЛИТНЫМ УГЛЕРОДОМ

Математическим моделированием обработки нераскисленного металла твердым углеродом в монолитном состоянии показано, что разработанная на основе принципа квазилокального равновесия модель адекватно отражает особенности поведения элементов в металле при их диффузионном растворении. Показано, что получение концентраций кислорода ниже равновесных с углеродом значений связано с локальностью

протекающих в реакционной зоне процессов и наличием факторов способствующих их эффективности: высокое содержание элементов в реакционной зоне; постоянный градиент концентраций кислорода и углерода, обеспечивающий непрерывный поток элементов; удаление продуктов реакции из системы. Объяснено отсутствие науглероживания металла при концентрациях углерода до 0,25% тем, что основная масса последнего (80-95%) расходуется на раскисление металла

Ключевые слова: углерод, раскисление, модель, квазилокальное равновесие.

Введение и состояние вопроса

Раскисление металла является одним из основных мероприятий определяющих качество стали. Сам процесс удаления кислорода ограничен кинетическими и термодинамическими факторами, что обуславливает выбор средств для проведения этой процедуры. В конце прошлого столетия Сапиро В.С. с сотрудниками предложили метод рафинирующей обработки жидкого металла, основанный на взаимодействии твёрдого углерода в монолитном виде с растворенным в металле кислородом [1,2]. Эксперименты, проведенные в промышленных условиях, показали эффективность предложенного способа - достигались концентрации кислорода в металле ниже равновесных с объёмной концентрацией углерода. При этом практически отсутствовало науглероживание металла, в отдельных случаях наблюдали снижение содержания углерода в расплаве.

В качестве гипотезы, авторы предположили, что эффект «выкачивания» кислорода из объёма расплава обусловлен локальным превышением концентрации углерода в реакционной зоне над концентрацией его в объёме ванны. На этой основе ими была разработана модель оценивающая величину отклонения концентрации кислорода от равновесной с углеродом вне реакционной зоны [2]. Согласно модели степень переокисления $\Delta[O]$ может быть отрицательной величиной, предельное значение которой равно:

$$\Delta[O] = -mP_{CO} / [C]_{об}, \quad (1)$$

где $[C]_{об}$ - объёмная концентрация углерода в металле, %.

Как видно, предложенный подход носит чисто качественный характер, не позволяющий оценить количественно степень раскисления металла и, тем более, ответить на вопрос о причинах существенных отрицательных отклонений фактических концентраций кислорода от равновесных с углеродом значений, и отсутствии науглероживания металла.

Постановка задачи

Поэтому в данной работе была предпринята попытка разработки модели позволяющей количественно описать исследуемый процесс, что даст возможность получить ответы на поставленные вопросы.

Основные материалы исследования

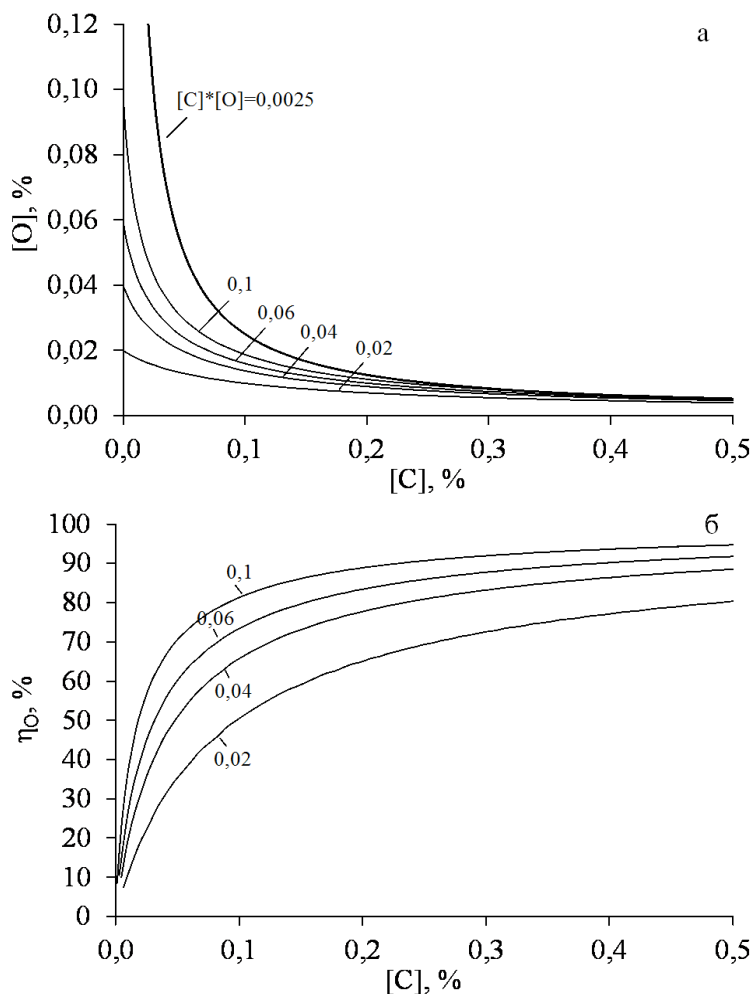
В работах [1,2] авторы обработку стали в 10-тонном конвертере вели с использованием углеродистого блока, который погружали в ванну и выдерживали его с различной длительностью. Как отмечается, характерной особенностью процесса является наличие в расплаве двух областей: реакционной зоны, локализованной вблизи монолитного углерода, где наблюдается интенсивное выделение оксида углерода, и «остальной» ванны. Более того, исследованиями установлено, что в пределах реакционной зоны содержание углерода достигало $3\div 4\%$, что намного выше, чем в объеме металла. Т.е. происходит диффузионное растворение углеродистого блока. Со временем этот процесс переходит в стационарный режим, поддерживая высокую концентрацию углерода в реакционной зоне.

В результате в реакционной зоне появляются термодинамические условия к образованию оксида углерода отличные от таковых в объеме металла: наличие кислорода и высокое содержание углерода. За счёт раскисления металла в реакционной зоне существуют два противоположно направленных потока: с одной стороны поток углерода, постоянно поддерживаемый монолитным блоком, с другой стороны поток кислорода, подпитываемый новыми порциями металла за счёт перемешивания ванны пузырями CO.

Важным условием, определяющим успешность представленного механизма, является необходимость быстрого удаления образующихся продуктов реакции из зоны взаимодействия [3]. В противном случае образующийся оксид углерода, покидая реакционную зону, будет растворяться в объеме металла. Согласно данным [2] этого не происходит, что подтверждается интенсивным кипением ванны вблизи монолитного углерода.

Для имитации процессов происходящих в реакционной зоне разработали схему, аналогичную [3,4], в качестве остова которой приняли термодинамическую модель [5,6]. Кинетику растворения углерода представили в виде смены «реакционных» зон, в которых принимается равновесное состояние системы [7], с учётом диффузионной подвижности рассматриваемых элементов. Для этого ввели безразмерный параметр, отражающий относительную диффузионную подвижность кислорода, как отношение коэффициентов диффузии кислорода и углерода. По данным [8], коэффициент диффузии углерода в жидком железе при 1600°C равен $7,2 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, а коэффициент диффузии кислорода, согласно обширному обзору, выполненному в [9], равен $1,4 \times 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$. Таким образом, относительная диффузионная подвижность кислорода будет равна 2.

На рис. 1 представлены результаты моделирования обработки металлического расплава монолитным углеродом согласно механизму, представленному выше. Как видно (рис. 1 (а)), в процессе обработки возможно получение концентраций кислорода ниже равновесных с объёмной концентрацией углерода.

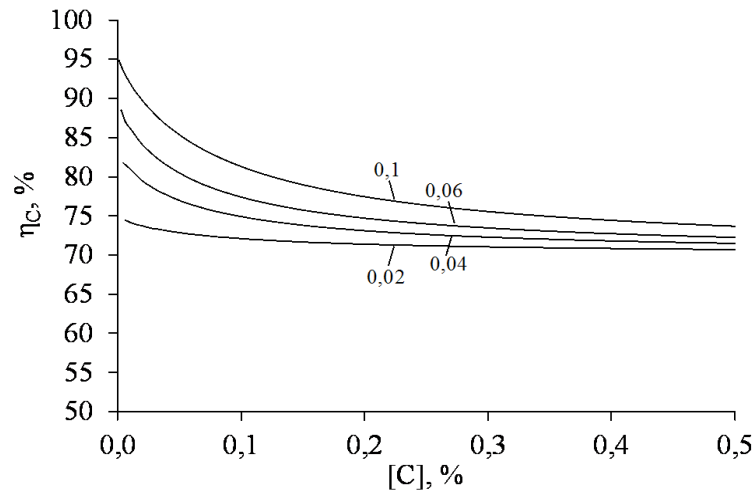


Цифры у кривых – исходное содержание кислорода в металле, %

Рисунок 1 – Моделирование содержания кислорода (а) и степень раскисления металла (б) в металле в зависимости от конечного содержания углерода. Относительная диффузионная подвижность кислорода - 2.

Кривые содержания кислорода в металле в зависимости от концентрации углерода для разных исходных значений кислорода лежат ниже равновесной кривой, описываемой выражением $[C] \times [O] = 0,0025$. Удаление кислорода происходит практически при любом исходном его содержании в металле.

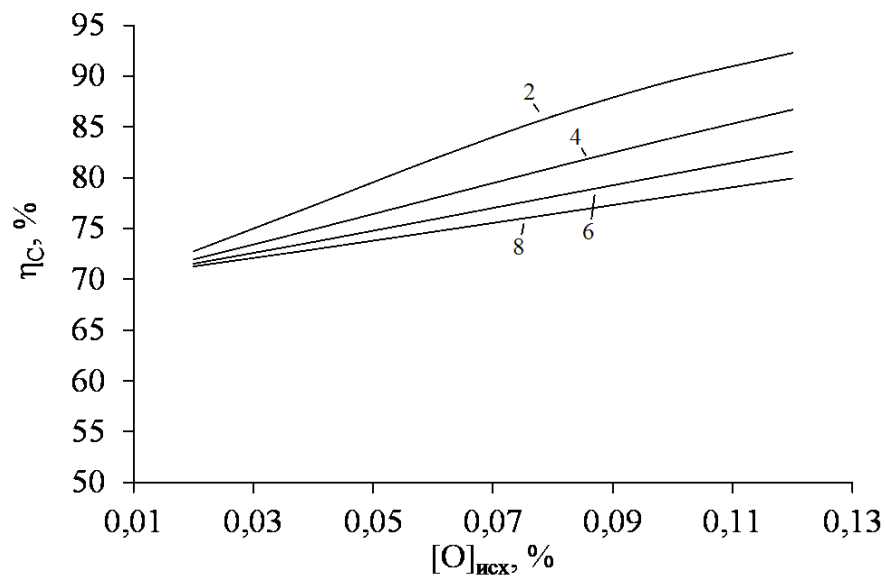
Авторы [2] отмечали факт различного поведения системы при концентрациях углерода ниже и выше 0,20%. При высоких концентрациях углерода эффект отрицательного переокисления проявляется меньше, что согласуется с расчётом – при концентрации углерода в металле выше 0,25-0,3% кривые содержания кислорода в металле почти сливаются с равновесной кривой. Степень раскисления металла при вводе углерода до концентраций, соответствующих сотым долям процента, равна 50% (рис. 1 (б)), что объясняет практическое отсутствие науглероживания металла при низких содержаниях углерода. Основная масса вводимого углерода 80-95% расходуется на раскисление металла (рис. 2).



Цифры у кривых – исходное содержание кислорода в «активной» зоне, %.

Рисунок 2 – Расчётный расход углерода на раскисление в зависимости от его конечного содержания в стали.

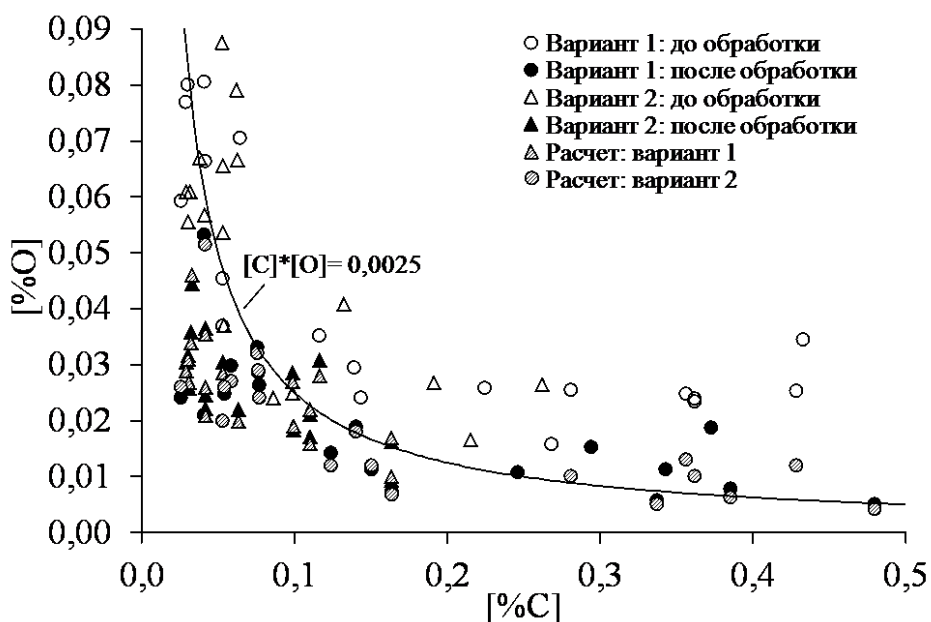
С увеличением исходного содержания кислорода в металле и уменьшением расхода углерода степень использования углерода на раскисление металла растёт (рис. 3).



Цифры у кривых – расход углерода, кг/тонну.

Рисунок 3 – Расчётная степень использования углерода на раскисление в зависимости от исходного содержания кислорода.

На рис. 4 представлены результаты промышленных плавов по обработке нераскисленного металла углеродистым блоком в 10-т конвертере [1,2].



Вариант 1 – длительность обработки 3÷6 мин, вариант 2 – 1,5 – 2,5 мин.

Рисунок 4 – Соотношения концентраций углерода и кислорода в стали до и после обработки монолитным углеродом в конвертере при разной длительности обработки в сравнении с расчётными значениями.

Приведённые на этом рисунке результаты моделирования показали хорошую сходимость с промышленными данными, что подтверждает адекватность рассматриваемого механизма и разработанной на его основе модели.

Выводы

Таким образом, моделированием обработки нераскисленного металла монолитным углеродом показано, что, ранее разработанная на основе принципа квазилокального равновесия, модель [3,4] адекватно отражает некоторые особенности поведения элементов в металле при их диффузионном растворении.

Моделированием показано, что в процессе обработки металла монолитным углеродом возможно получение концентраций кислорода ниже равновесных с углеродом значений. Это явление не связано с нарушением термодинамических основ, а является отражением локальности протекающих процессов и наличием факторов способствующих их эффективности: высокое содержание элементов в реакционной зоне; постоянный градиент концентраций кислорода и углерода, обеспечивающий непрерывный поток; быстрое удаление продуктов реакции из системы.

Отсутствие науглероживания металла при концентрациях углерода до 0,25% объясняется тем, что основная масса последнего 80-95% расходует-ся на раскисление металла.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

1. Терещенко В.Т. Механизм раскисления стали монолитным углеродом / В.Т. Терещенко, В.С. Сапиро, Н.П. Семенов // Известия вузов. Черная металлургия. – 1975, № 1. – С.31–34.
2. Сапиро В.С. Причины отрицательных отклонений фактических концентраций кислорода от равновесных при окислении углерода в сталеплавильной ванне / В.С. Сапиро, Н.П. Семенов // Известия вузов. Черная металлургия. – 1989, № 3. – С.43–46.
3. Наконечный А.Я. Оценка десульфурации железа марганцем / А.Я. Наконечный, В.Н. Урцев, Р.В. Синяков [и др.] // Сталь. – 2010, № 5. – С.69–73.
4. Наконечный А.Я. Марганец как десульфуратор металла / А.Я. Наконечный, Р.В. Синяков // Труды конференции "Инновационные технологии внепечной металлургии чугуна и стали". – Донецьк, ДонНТУ, 2011. – С.137-142.
5. Харченко А.В. Экспериментальные основания термодинамической модели коллективизированных электронов / А.В. Харченко, А.Г. Пономаренко // Наукові праці ДонНТУ Вип.66. Серія "Металургія". – Донецьк, ДонНТУ, 2003. – С.17-24.
6. Харченко А.В. Термодинамическое моделирование системы «металл-шлак-газ» с учетом энтальпийного теплового баланса //Металл и литье Украины. – 2005, № 6. – С.13-17.
7. Пономаренко А.Г. Термодинамика и кинетика в современных системах управления металлургической плавкой / А.Г. Пономаренко, Р.В. Синяков, С.В. Довгонюк, Е.Л. Корзун // Вестник ЮУрГУ. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2002. – № 2 – С.32–35.
8. Григорян В.А. Теоретические основы электросталеплавильных процессов / В.А. Григорян, Л.Н. Белянчиков, А.Я. Стомахин – М.: Металлургия, 1987. – 272с.
9. Линчевский Б.В. Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами. – М.: Металлургия, 1986. – 222с.

Надійшла до редакції 26.10.2011

Рецензент д.т.н., проф. О.А. Троянський

© Синяков Р.В., Корзун Е.Л.

УДК 669.15-198

А.С. Петрищев, С.М. Григорьев, И.В. Прус

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ Cr-O-C
ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
ХРОМОСОДЕРЖАЩЕЙ ЛИГАТУРЫ**

Проведены соответствующие расчёты равновесия в системе Cr-O-C и выполнен анализ термодинамических закономерностей углеродотермического восстановления с участием в качестве восстановителя карбидов хрома, который свидетельствует о большой вероятности параллельного развития карбидообразования. Это подтверждает ничтожно низкую вероятность получения безуглеродистого продукта в этой системе. Полученные результаты являются одним критерием теоретической основы для разработки методов утилизации хрома из металлооксидного сырья при выплавке хромосодержащих марок стали, где нет жёстких ограничений по углероду.