

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КИСЛОРОДНЫХ ДАТЧИКОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОПТИМАЛЬНОГО КОЛИЧЕСТВА АЛЮМИНИЯ ПРИ ЗАКУПОРИВАНИИ СЛИТКОВ КИПЯЩЕЙ СТАЛИ

**А.Н.Смирнов, Е.Н.Лебедев, (ДонНТУ, г. Донецк), Д.П.Кукуй,
В.В.Хорошилов (НПО «ДОНИКС» г. Донецк), В.С.Макуров,
А.Н.Сухомлинов (ПГТУ, г. Мариуполь)**

Разработана конструкция устройства для ввода кислородных датчиков в жидкую сталь и методика измерений активности кислорода в стали, разливаемой в изложницы. В мартеновском цехе ОАО «Запорожсталь» проведена серия опытных плавов с измерением окисленности и температуры стали в изложницах. Установлена взаимосвязь между расходом алюминиевой дроби, подаваемой в центровую и Э.Д.С. кислородных датчиков, погружаемых в изложницу в процессе разливки, что позволяет определять количество алюминия необходимого для получения требуемого балла раскисленности слитков.

Современная тенденция в производстве массовых видов металлопродукции сводится к значительному росту доли листового проката, увеличению его качества и повышению выхода годного.

Существующие в настоящее время технологии производства низкоуглеродистой кипящей стали не позволяют избежать нежелательных дефектов стального слитка. В то же время со стороны потребителей ужесточаются требования к механическим и служебным свойствам листовой продукции, в частности, для автолиста, эмалирования, сложной вытяжки. В связи с этим разработка оптимальных технологических параметров производства качественного стального листа с применением современных методов контроля состояния металла и методов его обработки является весьма актуальной задачей.

Процесс химического закупоривания стали в изложницах в случае ввода раскислителя на зеркало металла изучен достаточно полно. Однако, при сифонной разливке стали с вводом гранулированного алюминия в центровую коренным образом изменяются динамические условия процесса.

В условиях комбината «Запорожсталь» раскислители вводятся в изложницы в виде алюминиевых прутков, подвешиваемых по узким граням изложниц – для регулирования интенсивности кипения на первом этапе формирования стального слитка и в виде алюминиевой дроби, присажи-

ваемой в центровую в конце наполнения изложниц – для химического за-купоривания металла и обеспечения оптимальной структуры слитка на втором этапе его формирования. При этом количество алюминиевой дроби определяется субъективно - по поведению металла в изложницах первого поддона и корректируется в процессе разливки. В ряде случаев это приводит к недораскислению или перераскислению стали, что снижает выход годного листа при прокатке.

Поскольку содержание кислорода в стали изменяется в процессе выпуска и транспортировки металла к разливочной площадке, для введения оптимального количества раскислителя в изложницы необходимо знать содержание (активность) кислорода в разливаемой стали.

В последние годы достигнут значительный прогресс в контроле активности растворённого в стали кислорода электрохимическим методом [1]. Использование электрохимических датчиков с твёрдым электролитом позволяет быстро определить активность кислорода в стали в различные технологические периоды при производстве стали в печах, при выпуске, во время ковшового рафинирования и при разливке.

В большинстве работ [2-5 и др.] в качестве твёрдых электролитов используют твёрдые растворы оксидов, такие как ZrO_2 с добавками CaO или MgO ; ThO_2 с добавками Y_2O_3 ; Al_2O_3 с добавками ZrO_2 и TiO_2 , имеющих высокую проводимость кислородных ионов при высоких температурах. В качестве электродов сравнения используют, как правило, твёрдые смеси металл-оксид металла, например, $Cr + Cr_2O_3$, или $Mo + MoO_2$.

Э.Д.С. электрохимического элемента равна:

$$E = \frac{1}{4F} \int_{\mu_{O_2(1)}}^{\mu_{O_2(2)}} t_u d\mu_{O_2} = \frac{RT}{4F} \int_{P_{O_2(x)}}^{P_{O_2(c)}} t_u d \ln P_{O_2}, \quad (1)$$

где $F = 96487$ Кл/моль – число Фарадея;

$\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^0 + RT \ln P_{O_2}$ - химический потенциал кислорода;

$P_{O_2(c)}$, $P_{O_2(x)}$ - равновесное парциальное давление кислорода в электроде сравнения и исследуемом металле;

t_u – число переноса ионов в твёрдом электролите или доля ионной проводимости твёрдого электролита.

В случае чисто ионной проводимости в твёрдом электролите ($t_u = 1$) уравнение (1) переходит в известное уравнение Нернста:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2(c)}}{P_{O_2(x)}} \quad (2)$$

Реальные твёрдые электролиты имеют, как правило, смешанный характер проводимости, что требует введения поправок к формуле (2).

В настоящее время на металлургических заводах контроль окислен-

ности стали производят устройствами «Селох» («Электронайт», Бельгия) и УКОС – ТЗ («Эмитрон», Россия).

Однако, рабочие блоки указанных устройств, защищенные картонной трубкой со стальным колпачком и вводимые в металл на штанге, являются дорогостоящими, т.к. содержат термопару ПР 30/6.

Применение этих блоков для измерения окисленности кипящей стали приводит к дополнительным затратам, а блоки без термопар (СВ-5) в настоящее время сняты с производства. Попытка использовать блоки СВ-5 в работе [5] оказалась неудачной, т.к. трубка из картона при погружении в металл вызывала сильное искрение кипящей стали в изложнице. Это приводило к налипанию оксидов на внутреннюю поверхность изложницы и как результат – дефектам слитков. Защита картонной трубки кольцами из шамота утяжеляет сменный блок и создает неудобства при выполнении измерений. Кроме того, массивный сменный блок охлаждает металл в точке замера, что вызывает погрешность в показаниях активометра. При погружении такого блока в металл на его поверхность намораживается стальная корка, дополнительно увеличивающая его массу. В последнем случае возможен отрыв блока от штанги и попадание его в слиток, что заведомо приведет к браку при прокатке металла. В связи с изложенным, в настоящей работе было разработано новое устройство для измерения окисленности стали в изложнице, схема которого приведена на рис 1.

Устройство работает следующим образом. Кислородный датчик 1 трубчатого типа диаметром 4,5 мм и длиной 30 мм выполнен из ZrO_2 стабилизированного Y_2O_3 и защищен от механических повреждений картонным колпачком 2. В качестве электрода сравнения используются $Mo + MoO_2$ с токосъемником из молибдена.

Кислородный датчик вставлен в алундовую трубку 3 на огнеупорной замазке 4. Алундовая трубка 3 на такой же замазке посажена в кислородную трубку 5, которая служит не только для ввода кислородного датчика, но является также токосъемником от жидкой стали. Кислородная трубка крепится в муфте 6 стопорным винтом 7. Муфта 6 закреплена на трубе 8, длиной 3 м, через которую пропущен медный провод в фарфоровой изоляции, подключаемый к контакту 9, соединенному с электродом сравнения стальным проводником в керамической изоляции.

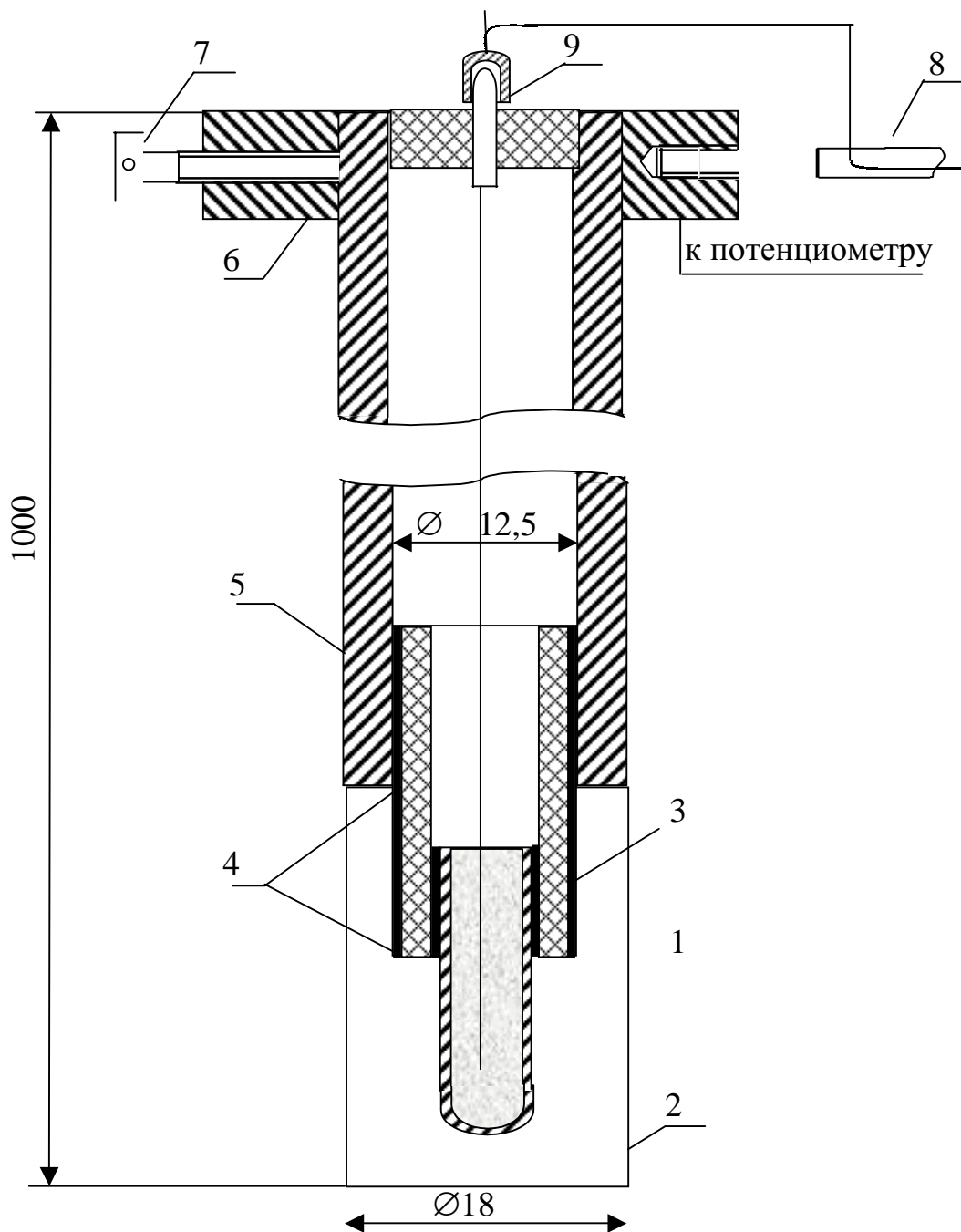


Рисунок 1 – Схема устройства для измерения окисленности стали в изложнице:

1 – картонный колпачок, 2 – кислородный датчик, 3 – втулка из глинозема, 4 – огнеупорная замазка, 5 – кислородная трубка, 6 – муфта, 7 стопорный винт, 8 – штанга, 9 – токосъемник.

Длина алундовой трубки 3 составляла не менее 50 мм, в противном случае в точке замера может сказываться охлаждающее действие кислородной трубки.

Для проведения замера устройство на 30-40 с погружали в изложницу после наполнения ее металлом на 2/3 высоты. При этом трубу 8 опира-

ли на край изложницы. Регистрацию Э.Д.С. кислородного датчика производили самопишущим электронным потенциометром КСП-3 с пределами измерения 0-500 мВ.

С целью отработки методики измерения окисленности стали в изложницах и использования результатов замеров для определения количества алюминиевой дроби провели исследования при разливке стали 08 кп мартеновской печи № 1 ОАО «Запорожсталь». Результаты приведены в таблице.

Таблица 1 – Результаты, полученные на опытных плавках с измерением температуры и окисленности стали 08 кп в изложницах типа 2Б (масса слитка 17,5 т)

Температура на выпуске, С	Время выпуска, мин.	Время транспорт. ковша, мин.	Время от начала выпуска до начала разливки, мин.	Время заполнения поддона, мин-с			Расход алюминия, кг Балл раскисленности			Температура стали в изложнице перед закупориванием, °С		Показания активометра, мВ	
				1	2	3	1	2	3	1	2	1	2
1633	13	5	18	7-30	9-40	11-20	27 2	25 1,2,2,2	23 1	1550	1540	150	150
1635	20	7	27	6-10	8-30	11-40	18 1	21 1,2,2,1	20 1	1520	1540	195	-
1623	15	6	21	6-30	8-50	12-00	22 2,2,2,3	20 1,2,2,2	18 2,2,2,1	1560	1548	185	185
1633	12	5	17	7-20	9-40	13-00	33 2	33 2	31 1,2,2,1	1544	1526	200	235
1629	13	5	18	6-20	10-00	12-00	29 0,1,0	35 0,1,1,0	37 2	1535	1520	190	175
1635	10	10	20	6-00	9-00	12-30	35 2	33 2	31 1	1543	1516	240	200

Примечание. Цифры 1,2,3 показывают номера поддонов по порядку разливки

Измерения окисленности стали производили в левой изложнице первого и второго поддонов по ходу разливки.

Одновременно с измерением окисленности измеряли температуру стали по методике [6]. Для измерения температуры использовали термопары ВР20/5, рабочий спай которых защищали тонкостенным кварцевым колпачком. Время измерения составляло 15-20 с. Погрешность измерений оценивали как ± 5 °С.

Температура стали в изложницах в процессе разливки по данным измерений на опытных плавках находилась в пределах 1520-1560 °С. Для большинства плавков различия в температуре разливаемой стали не превышали 15 °С.

Воспользовавшись формулой (2) оценим влияние температуры металла на результат измерения активности кислорода в жидкой стали в случае значения Э.Д.С. кислородного датчика равной 200 мВ и максимальной разнице в температуре металла в 30 °С.

1) $E=200$ мВ, $t=1530$ °С (1803 К);

$$\lg a_{[O]} = 2,685 - \frac{10,087 \cdot 200 + 5661}{1803} = -1,573, \quad a_{[O]} = 0,0267 \sim 0,03.$$

2) $E=200$ мВ, $t=1560$ °С (1833 К);

$$\lg a_{[O]} = 2,685 - \frac{10,087 \cdot 200 + 5661}{1833} = -1,504, \quad a_{[O]} = 0,0313 \sim 0,03.$$

Таким образом, температурный фактор при измерении активности кислорода в изложнице играет несущественную роль, и его можно не принимать в расчет.

Время прохождения ковша от начала выпуска до начала разливки на опытных плавках изменялось в пределах 17–27 мин, а температура стали на выпуске составляла 1623–1635 °С. Эти условия обеспечивают небольшие различия в температуре разливаемой стали.

На рис. 2 приведена зависимость количества алюминия необходимого для получения первого балла раскисленности слитков в зависимости от показаний кислородных датчиков. Существенные различия данных Э.Д.С. для плавков двух серий связаны с тем, что использовались кислородные датчики разных партий, хотя характер зависимости при этом сохраняется.

В целом проявляется закономерность снижения окисленности при увеличении Э.Д.С.

Таким образом, представляется возможным определять необходимое количество алюминиевой дроби по показаниям активометра без расчета истинной активности кислорода. Для этого необходимо использовать кислородные датчики высокого качества с достаточной термостойкостью, позволяющей погружать их непосредственно в жидкую сталь.

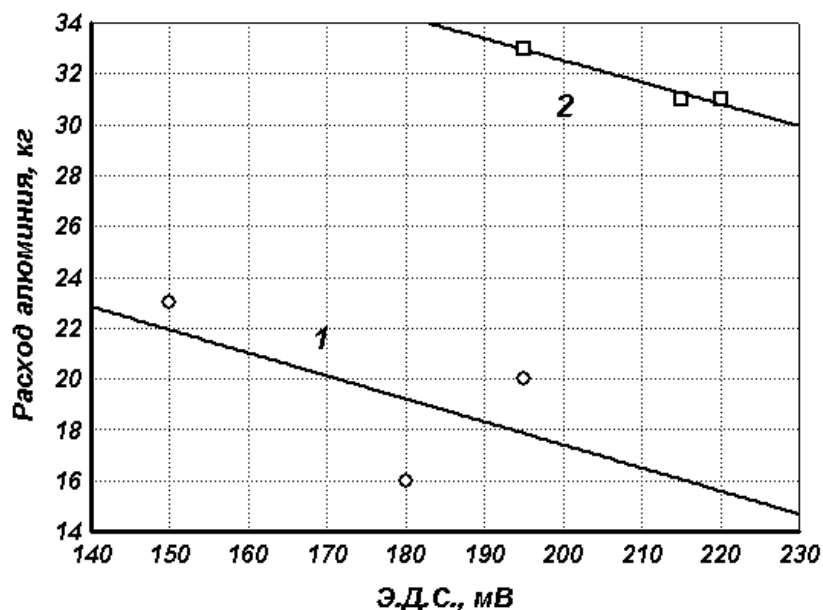


Рисунок 2 – Зависимость расхода алюминиевой дроби на поддон с изложницами типа 2 Г от показаний активометра для получения первого балла раскисленности слитков (цифры у кривых соответствуют датчикам разных партий).

При измерении активометрами в ряде случаев наблюдались значительные колебания э.д.с., что может быть связано с нарушением ионной проводимости твердого электролита или появлением в нем микротрещин. Поэтому для промышленного внедрения предлагаемой методики необходимо иметь кислородные датчики с высокой воспроизводимостью результатов.

Важной задачей является корректировка расхода алюминиевой дроби по ходу разливки. С этой целью провели «посифонные» измерения активности кислорода на опытной плавке. Показателем окисленности стали считали величину обратной Э.Д.С. ($1/E$).

На рис. 3 приведена зависимость изменения окисленности стали по порядку разливки поддонов, из которой следует, что окисленность стали в процессе разливки возрастает (особенно на первых трех поддонах). Это требует дополнительной корректировки расхода алюминия в процессе разливки.

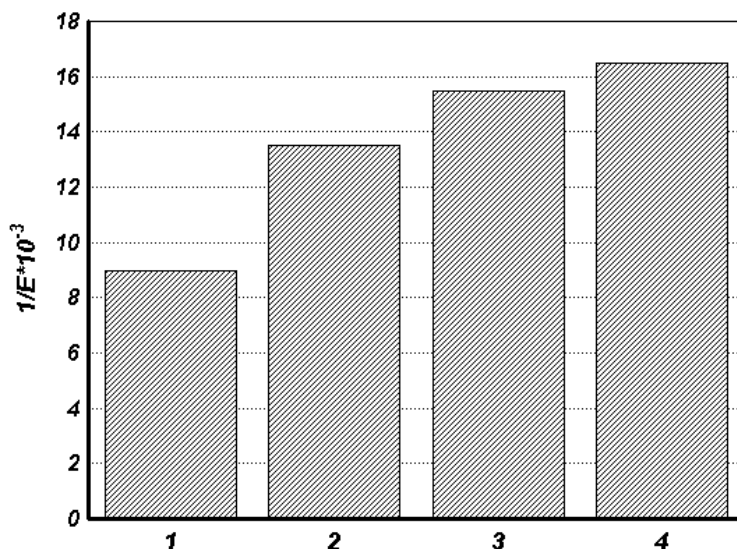


Рисунок 3 – Зависимость окисленности стали в изложнице от номера поддона по порядку разливки.

Выводы

1. Анализ литературных данных показал, что в мировой металлургической практике активность кислорода в жидкой стали измеряют с помощью высокотемпературных гальванических элементов с твердым электролитом (активометров), однако существующие приборы являются дорогими и неудобными для проведения измерений в процессе разливки кипящей стали.
2. Разработана конструкция устройства для ввода кислородных датчиков в жидкую сталь при разливке в изложницы, исключающая разбрызгивание стали при проведении замера и ухудшение качества поверхности слитка. В предложенном устройстве имеется только один токосъемник, вторым является кислородная трубка, используемая для погружения устройства в металл.
3. Измерения температуры жидкой стали в изложницах малоинерционными термомпарами разового погружения позволили установить, что температура металла колеблется в узких пределах 1530 – 1560 °С, что позволяет не вводить температурную поправку к показаниям активометра.
4. Результаты измерения активности кислорода на опытных плавках показали возможность определения расхода алюминия при закупоривании слитков в зависимости от показаний Э.Д.С. кислородных датчиков, однако для разных партий датчиков величина измеряемой Э.Д.С. существенно различается. Таким образом, для внедрения измерений в производство необходимо использовать датчики с хорошей воспроизводимостью показаний.

5. Измерения активности кислорода в жидкой стали на разных поддонах по ходу разливки показали, что активность кислорода в металле в процессе разливки существенно увеличивается, это требует корректировки расхода алюминиевой дроби при закупоривании слитков разных поддонов.

Список литературы

1. Твердые электролиты в металлургии / Рыжонков Д.И., Пандерин С.Н., Серов Г.В. – М.: Металлургия, 1992. – 248 с.
2. Janke D. Basic Consideration on the Design of Oxygen Probes for Continuous Measurements in Steel Melts. // Arch. Eisen-hüttenw.- 1983.- Bd. 54, № 7.- S. 259-266.
3. Iwase M., Yamamoto M., Tenida M. Thermal-shock Behavior of Zirconia-based Solid Electrolyte for Use in Steelmaking Processes // Transactions of Iron and Steel Inst. of Japan.- 1982.- V. 22, № 5.-P. 349 – 354.
4. Nakamura H., Moria T. Study of Solid Electrolyte Oxygen Activity Measurement in Steelmaking Process // Solid State Ionics. North-Holland Publishing Company.-1983.- № 9.- P. 1257 – 1262.
5. Аксененко В.А. Разработка и внедрение рациональной технологии раскисления и разливки низкоуглеродистой стали с целью улучшения качества и повышения выхода годного металла // Автореферат канд. диссертации.- Днепропетровск,1992.- 18 с.
6. Макуров С.Л., Казачков Е.А. Измерения температуры в незатвердевшем ядре стальных слитков, отливаемых сифонным способом // Изв. вузов. Чёрная металлургия.- 1978.- № 11.- С.39-41.

© Смирнов А.Н., Лебедев Е.Н. Кукуй Д.П.,
Хорошилов В.В. Макуров В.С., Сухомлинов А.Н. 2005