



### Список литературы

1. Семенов Б. И., Куштаров К. М. Производство изделий из металла в твердожидком состоянии. Новые промышленные технологии. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2010. – 224 с.
2. Юрко Д., Бони Р. Производители отливок высокого качества литьем под давлением по технологии SSR™ // Литейн. пр-во. 2006. – № 8. – С.15-17.
3. Пат. 85981 UA. МПК9 И22D 17/00 В22D 7/20. Спосіб реолиття / В. П. Головаченко, Г. П. Борисов, В. М. Дука. – Опубл. 10.03.2009, Бюл. № 5.
4. Мондольфо Л. Ф. Структура и свойства сплавов: Пер. с англ. – М.: Metallurgia, 1979. – 640 с.
5. Асхабов А. М. Международная конференция по фазовым переходам, посвященная 50-летию Института физики Дагестанского научного центра РАН: Тез. докл. (12-15 сентября 2007, Махачкала, 2007. – С. 211-216.
6. Полоцкий И. Г., Левин Г. И. // Вопросы физики металлов и металловедения. – Киев: Изд-во АН УССР, 1959. – С.160-166.
7. Friedman A. H., Wallace J. F., Carbanazo F. A. // Foundry. – 1957. – V. 85, №11. – S.1952-980.
8. Сатырин Г. В. // Изв. АН СССР. Металлы. – 1977. – № 4. – С.108-110.
9. Влияние виброгидроциркуляционной обработки на структуру и свойства алюминиевых отливок / В. П. Головаченко, Г. П. Борисов, В. М. Дука, А. Г. Вернидуб // Процессы литья. – 2010. – № 5. – С. 78-83.
10. Добаткин В.И., Эскин Г.И. Закономерности модифицирования и недендритной кристаллизации легких сплавов // Процессы литья. – 1992. – № 1. – С. 31-37.

Поступила 24.10.2012

УДК 669.162.212: 621.746.32

**С. Б. Бойченко, Ю. С. Пройдак\*, Б. М. Бойченко\***

Опытно-инструментальный завод, Днепропетровск

\*Национальная металлургическая академия Украины, Днепропетровск

## **МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ СОДЕРЖАНИЕ ВОДОРОДА В СТАЛИ В ПРОМЕЖУТОЧНОМ КОВШЕ МНЛЗ**

*Приведен анализ источников и раскрыты механизмы процессов растворения водорода в жидкой стали и ее дегазации в промежуточном ковше МНЛЗ. Оценены кинетика процессов и их возможности по обеспечению стабильно низкого содержания водорода в стали перед ее кристаллизацией.*

**Ключевые слова:** сталь, водород, шлак, футеровка, промежуточный ковш, машина непрерывного литья заготовок (МНЛЗ), адсорбция, десорбция, механизм, кинетика, массоперенос, инертный газ, гидродинамика ванны.

## Получение и обработка расплавов

Наведено аналіз джерел та розкрито механізми процесів розчинення водню в рідкій сталі та її дегазації в проміжному ковші МБЛЗ. Оцінена кінетика процесів і їх можливості по забезпеченню стабільно низького вмісту водню в сталі перед її кристалізацією.

**Ключові слова:** сталь, водень, шлак, футеровка, проміжний ківш, машина безперервного лиття заготовок (МБЛЗ), адсорбція, десорбція, механізм, кінетика, масопереніс, інертний газ, гідродинаміка ванни.

*The analysis of the sources and mechanisms of the processes disclosed dissolution of hydrogen in liquid steel and its degassing in tundish CCM (machines of the continuous casting). Evaluated the kinetics of the processes and their ability to provide a stable.*

**Keywords:** steel, hydrogen, slag, lining, tundish, continuous casting machine (CCM), adsorption, desorption, mechanism, kinetics, mass transfer, inert gas, bath hydrodynamics.

### Состояние вопроса

Актуальность работы вызвана обнаруженным авторами повышением содержания водорода в стали в производственных условиях после ее пребывания в промежуточном ковше (промковше) машины непрерывного литья заготовок [1].

#### Постановка задачи исследования

Анализ процессов поглощения жидким металлом водорода в промковше и возможностей его удаления позволяет определить меры по стабилизации производства металлопродукции нужного качества.

#### Изложение основных результатов

Процессы в промежуточном ковше МНЛЗ являются завершающими и существенно определяют качество стальной заготовки, поскольку непосредственно вслед за ними происходит кристаллизация стали.

Водород в футеровочных материалах ковша, шлаковых составляющих, продуктах сгорания обогревающего газа содержится в растворенном состоянии и в порах, капиллярах в виде влаги (свободной и химически связанной).

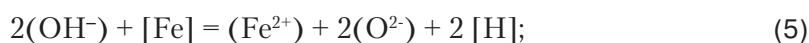
В зоне контакта с этими материалами происходит взаимодействие жидкого металла с влагой по следующим реакциям:



Основные шлаки и неметаллические включения, как впервые показал В. И. Явойский [2], хорошо растворяют водяной пар по реакции



и способны передавать водород металлу



По Сивертсу равновесная концентрация водорода в жидком железе [H] составляет, ppm

$$[H] = K_H \sqrt{P_{H_2} \cdot 10^9}, \quad (7)$$

где  $P_{H_2}$  – парциальное давление водорода в газовой фазе на границе с металлом, МПа;  $K_H$  – константа растворимости водорода в жидком железе определяется уравнением Чипмена [2]

$$\lg K_H = -\frac{1670}{T} - 1,68. \quad (8)$$

При высокой температуре, малом содержании кислорода в стали парциальное давление водорода  $P_{H_2} \approx P_{H_2O}$  [3].

Учитывая, что давление водяных паров при испарении влаги в капиллярах под слоем жидкого металла (при постоянном объеме) согласно расчетам возрастает в 1244 раза, а при нагреве до температуры жидкого металла – еще ~ в 7 раз, поступление водорода в сталь из материалов футеровки и вводимых в ковш шлакообразующих смесей при наличии в них связанной или свободной влаги следует считать основным источником возрастания [H].

Конечно, движение влаги в капиллярах, порах рабочего слоя футеровки ковша, возобновляемого после каждой серии, и частиц шлаковых смесей определяется своими законами и не происходит мгновенно. Расчеты по методикам, представленным в работе [4], показали, что вследствие небольшой толщины слоя (30-45 мм) и малых размеров частиц смесей массопоток водяных паров в жидкий металл в этом случае протекает без заметных препятствий и иссякает обычно к концу 4-й плавки в серии.

Поглощение водорода сталью в промковше происходит также по реакциям (4)-(6) вследствие растворения водяного пара в шлаковой фазе и на поверхности неметаллических включений, увлекаемых потоками вниз в результате чрезмерно интенсивной их циркуляции, поскольку над жидкими фазами находится обычная воздушная атмосфера даже при наличии крышки ковша.

В итоге описанных процессов концентрация водорода в стали в промежуточном ковше возрастает, как оказалось, с 0,5 (после вакуумирования) до 3-5 ppm и более при разливке первых 3-4-х плавков непрерывной серии [1].

Для исключения подобных сбоев в производстве высококачественных и, особенно, флокеночувствительных сталей проанализируем возможности десорбции поглощенного ими водорода до их попадания в стаканы-дозаторы ковша.

Процесс десорбции водорода из жидкой стали состоит из трех стадий [4]: перенос растворенного в металле газа к поверхности раздела его с газовой фазой; адсорбция атомов водорода в поверхностном слое жидкого металла:  $[H] - H_{пов}$ ; молизация адсорбированных атомов в молекулы и переход их в газовую фазу:  $2H_{пов} = H_2$ .

Скорость первой и второй стадий описывается уравнением первого порядка

$$dc / d\tau = k (F/V) (c - c_{р. пов}), \quad (9)$$

где  $\tau$  – время, с;  $c - c_{р. пов}$  – градиент концентраций в данный момент и равновесной с газовой фазой;  $k$  – коэффициент массопереноса водорода, м/с;  $F/V$  – отношение поверхности металла, контактирующей с газом, к его объему, м<sup>-1</sup>.

Скорость третьей стадии описывается уравнением второго порядка

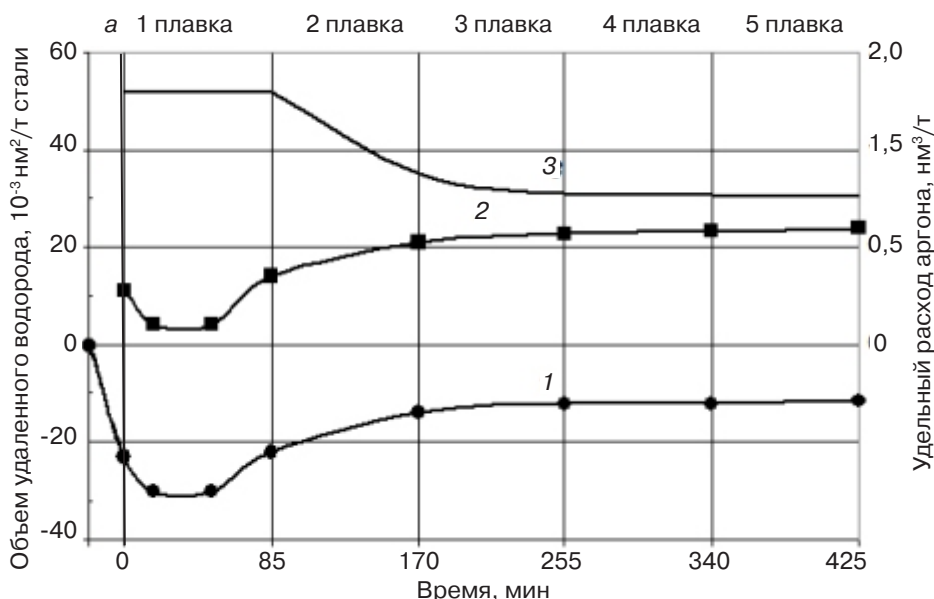
$$dc / d\tau = F (k_2 c_{\text{пов}}^2 - k_1 P_{\text{H}_2}), \quad (10)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости прямой и обратной реакций.

Однако экспериментально установили [5], что скорость удаления газов из металла описывается кинетическим уравнением первого порядка (9), а лимитирующим звеном является диффузионно-адсорбционная стадия.

В распространенных сегодня промковшах имеют место потоки, характеризующиеся малыми величинами сомножителей ( $F/V$ ) и  $k = D/\delta$  (где  $D$  – коэффициент диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\delta$  – толщина пограничного неперемешиваемого слоя металла,  $\text{м}$ ) в уравнении (9). Возможности дегазации стали в этом случае невелики в сравнении с потенциалом прихода водорода в соответствии с уравнениями (1)-(7). Это подтверждено в данной работе результатами экспериментов в промковше массой 23 т при разливке хромомарганцевой флокеночувствительной стали (рисунок).

Картина резко меняется (рисунок), если сталь в промковше продувать через дно аргоном, что совпадает с современными тенденциями [6] очищения стали таким способом от неметаллический включений.



Баланс удаленного и поглощенного сталью водорода в промежуточном ковше МНЛЗ в ходе разливки первых 5-ти плавков непрерывной серии: а – период подачи стали в промковше; 1 – данные плавков текущего производства; 2 – результаты расчетов с использованием уравнения (11) для варианта продувки аргоном с расходом 2,  $1 \text{ м}^3/\text{т}$  стали; 3 – желательный режим ввода аргона для получения гарантированно низкого ( $< 2 \text{ ppm}$ ) содержания [H]

Как известно, играя роль вакуумных пустот, пузырьки инертного газа экстрагируют из жидкой стали водород. В условиях равновесия распределение водорода между металлом и пузырьками определяется уравнением (7). Из предположения, что этот закон соблюдается, Д. Я. Поволоцкий [5] получил следующее уравнение для определения необходимого количества инертного газа с целью заданной дегазации,  $\text{м}^3/\text{т}$  стали:

$$V = 1120 \cdot K_{\text{H}}^2 \cdot P (1/[H]_{\text{к}} - 1/[H]_{\text{о}}) + ([H]_{\text{к}} - [H]_{\text{о}}), \quad (9)$$

где  $P$  – давление над расплавом, МПа;  $[H]_{\text{о}}$  и  $[H]_{\text{к}}$  – начальное и конечное содержание водорода в стали, % ( $10^{-4} \text{ ppm}$ ).

Решающее влияние на эффективность дегазации оказывают первые 2 сомножителя уравнения (9). Чем выше  $(F/V)$ , то есть чем меньше размеры продуваемых пузырей, чем равномернее они распределены в металле, чем больше толщина слоя продуваемого металла, и, значит, емкость промковша, а также чем больше удельный расход газа через совместное влияние  $K$  и  $F/V$ , тем выше эффективность удаления водорода при движении его к разливочным стаканам.

Как следует из рисунка, расход аргона может быть снижен от плавки к плавке с достижением того же уровня дегазации по мере уменьшения приходной части материального баланса водорода вследствие дообжига футеровки и составляющих шлака жидкой сталью и появления над ее поверхностью аргона, защищающего металл от контакта с атмосферой.

Удельный расход аргона, очевидно, должен выбираться таким, чтобы обеспечить необходимую дегазацию и очищение стали от неметаллических включений, но не слишком высоким, который приведет к затягиванию их обратно в сталь усилившимися при этом нисходящими потоками жидких фаз.

Дальнейшие возможности промежуточного ковша по дегазации стали от водорода в 5-10 раз больше водородопоглощаемости основных шлаков, чем тех же масс металла. Количественно она выражается (по оценке большинства исследователей) обобщенной в работе [7] зависимостью типа

$$a_{(\text{OH}^-)} = K \sqrt{a_{(\text{CaO})}} \quad , \quad (12)$$

где  $a_{(\text{OH}^-)}$  и  $a_{(\text{CaO})}$  – соответственно активности иона гидроксила и оксида кальция в шлаке.

При нейтральной газовой атмосфере целесообразно ограниченное расчетное обновление состава и количества шлака в промковше в ходе непрерывной серии спуском его части и вводом свежих порций  $\text{CaO}$ , которые не являются серьезным усложнением технологии непрерывной разливки стали.

### Выводы

- Раскрыты источники и механизм процессов попадания водорода в жидкую сталь в промежуточном ковше МНЛЗ и ее дегазации.
- Оценена кинетика этих процессов.
- На основе производственных и расчетных данных доказана возможность преобладания в промежуточном ковше процессов насыщения стали водородом над ее дегазацией на первых плавках непрерывной серии разливки.
- Предложены меры по интенсификации процессов дегазации стали в промежуточном ковше МНЛЗ.



### Список литературы

1. Бойченко С. Б., Пройдак Ю. С., Стоянов А. Н. Изменение содержания водорода при непрерывной разливке высокопрочных сталей, выплавленных в дуговой электропечи // *Металлургическая и горноруд. пром-сть.* – 2012. – № 7. – С. 114-117.
2. Явойский В. И. Газы в ваннах сталеплавильных печей. – Свердловск: Metallurgizdat, 1952. – 243 с.
3. Меджибожский М. Я. Основы термодинамики и кинетики сталеплавильных процессов. – Киев; Донецк: Вища школа, 1979. – 280 с.