

---

# ПОЛУЧЕНИЕ И ОБРАБОТКА РАСПЛАВОВ

УДК 669.18

**В. Б. Охотский**

Государственная металлургическая академия Украины, Днепропетровск

## ЗАКОН КВАДРАТНОГО КОРНЯ. ВАКУУМИРОВАНИЕ

*Для существующих технологий вакуумирования стали закон Сиверта соблюдается в первом приближении с учетом наложения других физико-химических процессов в системе.*

**Ключевые слова:** вакуумирование, закон Сиверта.

*Для існуючих технологій вакуумування сталі закон Сіверта виконується в першому наближенні з урахуванням накладання інших фізико-хімічних процесів в системі.*

**Ключові слова:** вакуумування, закон Сиверта.

*For existing technologies of steel vacuum degassing the Sieverts law is fulfilled as a first approximation considering the others physicochemical processes in the scheme.*

**Keywords:** vacuum degassing, Sieverts law.

Человечество в течение нескольких десятилетий, сознавая ограниченность природных материальных и энергетических ресурсов, шло по пути их экономии, что в металлургии выразилось в ограниченности темпов роста производства стали и повышении ее служебных свойств, стабилизировало темпы потребления, под-держивая их равновесие.

КНР, решая проблемы выхода на среднемировой уровень выработки ВВП на душу населения, в силу своих масштабов, нарушила это хрупкое равновесие, что стало одной из составляющих мирового экономического кризиса, начавшегося в 2008 г. Предполагающийся экономический рывок в Индии, который, вероятно, будет менее резким в силу действующей в этой стране модели экономики, сочетающей государственные и либеральные начала, благодаря масштабам этой страны будет достаточно впечатляющим.

Для ориентированной на экспорт металлургии Украины потеря рынков ЮВА и ТАР приведет к дальнейшему сокращению производства стали и поискам экономически обоснованных решений. В складывающихся обстоятельствах одним из них может стать производство элитных сталей с повышенными служебными свойствами, которое требует использования современных технологий и соответствует стандарту ISO. Снижение содержания водорода в стали относится к числу приоритетных задач этого класса, которая лишь ограниченно решается на стадии выплавки из-за достигаемого в системе равновесия [1], но успешно – при ее впечечной обработке вакуумированием, которое было впервые запатентовано Н. Bessemer (Великобритания) 145 лет тому назад, но получило промышленное применение спустя сто лет.

Одним из наиболее важных вопросов в производственных условиях является необходимая продолжительность вакуумирования для достижения требуемых результатов и уже в год освоения метода ДН было опубликовано [2] уравнение для определения необходимого количества циклов ( $n$ ) для установки массой 80 т в зависимости от начального  $H_n$  и конечного  $H_k$  содержаний водорода в стали и доли металла, поступающего в вакуум-камеру за цикл, однако, выражений для определения последней не приводилось.

Для вакуумирования в ковше массой 150 т с электромагнитным перемешиванием (LE) в работе [3] для прогноза изменения содержания в стали кислорода в качестве переменной использовали число Струхала, включающее скорость движения металла по оси ванны, которая неизвестна в производственных условиях.

Применительно к разливке под вакуумом (Т) крупных слитков [4] высказали предположение, что в исследованных условиях конечное содержание водорода достигало равновесного.

В 1970-1980 гг. в институтах и на ряде отечественных заводов применительно к местным условиям были получены статистические зависимости для определения  $H_k$  при вакуумировании методом RH в зависимости от кратности циркуляции  $R$ , расхода газа  $I$ , давления в вакуум-камере ( $P$ ), а для обезуглероживания стали при использовании метода ДН – полиномиальные уравнения с начальной его концентрацией в качестве переменной.

Необходим дальнейший анализ закономерностей вакуумирования различными методами: в печи ( $F$ ), на выпуске из печи ( $O$ ), ковше ( $L$ ), в том числе при продувке ванны аргоном (LA) и ЭМП (LE), переливе из ковша в ковш (P), при отливке слитков (Т), RH и ДН, в том числе с использованием в последнем случае аргона (ДНА).

С использованием опубликованных данных была проанализирована степень приближения к равновесию конечных концентраций водорода  $H_k$ , азота  $N_k$ , кислорода растворенного  $O_k$  и в НВ ( $O_{НВ}$ ), а также произведения (СО) К (в дальнейшем условное обозначение  $CO_k$ ).

На рис. 1 представлено расположение области (ограничены пунктиром) прямоугольником и точками экспериментальных данных, полученных в агрегатах садкой  $10^{-2}$ - $10^2$  т в диапазонах остаточных давлений и конечных результатов, относительно равновесной линии I закона Сивертса.

Для водорода (рис 1, а) и азота (рис. 1, б) обращает на себя внимание значительный разбег конечных концентраций, в том числе ниже равновесных значений. Это связано с нестабильностью остаточного давления, поступлением газов из шлака и добавляемых материалов, с разным содержанием в стали поверхностно-активных элементов, препятствующих десорбции газов. В исследовании [5] в широком диапазоне  $p$  получена зависимость для  $H_k$  (линия 1), близкая к равновесной I.

Конечное содержание азота  $N_k$  (как и  $H_k$ ) приближается к равновесию при  $p \approx 10$  мм рт. ст., но с меньшим разбросом величин (рис. 1, б).

Остаточное содержание  $O_k$  и  $O_{НВ}$  при LE расположено как выше, так и ниже равновесной линии I – для реакции  $1/2 O_2 \rightarrow [O]$ , а в технологиях L, P, RH и ДН – областью прямоугольника ниже ее. Эти данные подтверждают мнение, что остаточное содержание кислорода при вакуумировании регулируется остаточным содержанием углерода  $C_k$ .

Ограниченное количество случаев для  $CO_k$  и узкий диапазон исследуемых давлений (рис. 1, в) позволяют только предположить, что раскисление и обезуглероживание стали могут достигать равновесия. По-видимому, на практике в силу разных причин благодаря надежности контроля главным параметром вакуумирования является его продолжительность, устанавливаемая и поддерживаемая на необходимом уровне для определенных групп марок стали, что в условиях переменных давления и начальной концентрации газа в стали вызывает различную степень приближения его конечной концентрации к равновесию.

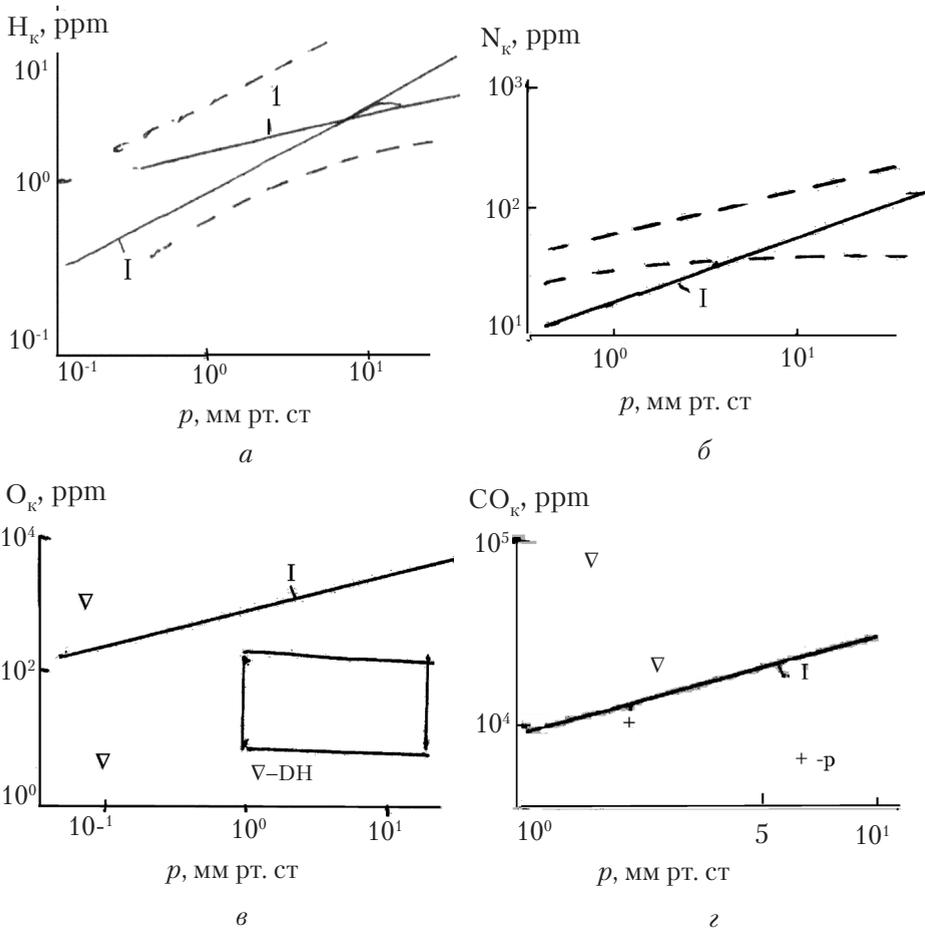


Рис. 1. Соотношение с равновесными конечными содержаниями водорода (а), азота (б), кислорода (в) и произведения  $CO_k$  (г)

Большая определенность результатов вакуумирования достигается при исследовании динамики отдельных плавков, особенно в лабораторных условиях. Исходя из известной закономерности  $\ln [(C_H - C^*) / (C_K - C^*)] = -\beta FT / V$ , где  $C_H, C_K, C^*$  – начальная, конечная и равновесная концентрации газа;  $\beta$  – коэффициент его массопереноса из объема  $V$  к поверхности  $F$  во времени  $t$  при наличии, по крайней мере, трех значений  $C_H, C_K$  и промежуточного  $C$ , можно найти равновесную концентрацию  $C^*$  по уравнению

$$C^* = (C^2 - C_H C_K) / (2C - C_H - C_K), \tag{1}$$

характерную и усредненную для плавки в целом.

Для ряда опубликованных исследований такого рода были определены величины  $C^*$  по (1), приведенные к ней  $\bar{C}_K \equiv C_K / C^*$ , которые представлены в табл. 1

Анализ ее показывает, что при вакуумировании в лабораторной печи (L) удаление водорода, кислорода и углерода идет до равновесия, а азот его не достигает. Удаление водорода в лабораторном ковше без продувки (L) также близко к равновесию, а при продувке аргоном (LA) – дальше от равновесия. Во всех лабораторных экспериментах величина  $C^*$ , рассчитанная по уравнению (1), была положительной, что является одним из подтверждений ее достоверности, как и тот факт, что  $\bar{C}_K \rightarrow 1$ .

В промышленных экспериментах достоверность величины  $C_K$  подтверждена для

Таблица 1. Величина  $\bar{C}_k$

Элемент	Лабораторные			Промышленные		
	F	L	LA	LE	DH	RH
H	$\frac{1,0-1,4^*}{1,1/0}$	$\frac{1,1}{1,1/0}$	$\frac{1,9}{1,9/0}$	$\frac{?}{?/100}$	$\frac{1,8}{1,8/0}$	$\frac{0,4-1,2}{0,9/33}$
N	$\frac{2,6}{2,6/0}$	-	-	-	-	$\frac{1,0}{1,0/0}$
O	$\frac{0,4-1,2}{0,8/0}$	-	-	$\frac{?}{?/100}$	-	$\frac{1,1}{1,1/0}$
O	$\frac{1,2}{1,2/0}$	-	-	-	-	$\frac{1,0}{1,0/50}$

\*числитель – диапазон; знаменатель – средняя/доля отрицательных результатов, %

водорода в технологии DH, азота и кислорода – в RH. Расчет  $\bar{C}_k$  по (1) для водорода и углерода в последней давал не всегда достоверные результаты, а в технологии с ЭМП в ковше (LE) для водорода и кислорода – недостоверен (знак вопроса и 100 % отрицательных величин  $\bar{C}_k$ ).

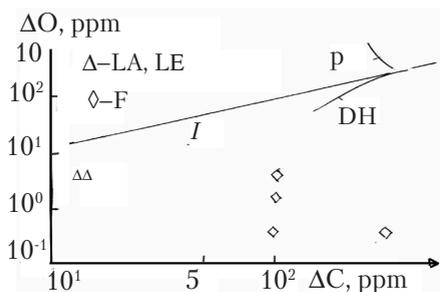


Рис. 2. Совместное удаление углерода и кислорода при вакуумировании

удаление углерода и кислорода.

Так как степень участия шлака неизвестна во всех рассмотренных случаях, то найденное соответствие экспериментальных данных закону Сивертса можно считать удовлетворительным.

Если удаление  $i$ -го элемента лимитируется его массопереносом в металле [6], то формально его удельная интенсивность может быть представлена моделью переноса на поверхность полуограниченного пространства [7]

$$i_i = \frac{C_i \sqrt{D_v \rho_1}}{100 \sqrt{\pi \tau}}, \quad (2)$$

где  $C_i$  – концентрация;  $D_v$  – виртуальный коэффициент эффективной диффузии;  $\rho_1$  – плотность металла;  $\tau$  – время.

За время  $dt$  через поверхность ванны металла площадью  $F$  будет перенесена масса  $dm_i = i_i F dt$ , что вызовет изменение концентрации на величину  $dC_i = 100 dm_i / M_1$ , где  $M_1$  – масса металла. Интегрируя это выражение в пределах  $C_n$  при  $\tau = 0$  до  $C_k$  при  $\tau = \tau$ , где  $C_n, C_k$  – начальная и конечная концентрации  $i$ -го элемента после подстановок и преобразований, получим выражение для определения  $D_v$  при вакуумировании стали в ковше

$$D_v = [\ln(C_n / C_k) \pi^{1/2} H_k / 2T^{1/2}], \quad (3)$$

где  $H_k$  – высота ванны металла в ковше. Для процессов RH и RH  $\tau = M_1/G_1$ , где  $G_1$  – массовая интенсивность циркуляции металла. Для окислительного вакуумирования  $D_{CO} = (D_O D_C)^{1/2}$ .

Результаты анализа опубликованных данных сведены в табл. 2, согласно которой величины  $D_v$  для элементов (Э) и радиоактивных изотопов (RI) [9] при выпуске плавки в ковш (О), методов RH и DH, DHA в ряде случаев одного порядка.

**Таблица 2. Величина  $D_v$ , см<sup>2</sup>/с**

Параметр	Метод									
	F			O				L		
М, т	0,01-0,07			30				70-180	10-88	
Э	Н	Н	СО	Н	Н	О	RI	Н	Н	
$D_v$	$\frac{11-28^*}{17}$	0,6	0,05	$\frac{262-300}{275}$	$\frac{58-106}{64}$	$\frac{1390-1440}{1415}$	$\frac{15-50}{32}$	$\frac{2-44}{18}$	11	

продолжение табл. 2

Параметр	Метод									
	LA		LE			P			T	
М, т	70		90			88-100			89	
Э	Н	Н	Н	Н	О	Н	Н	СО	Н	Н
$D_v$	144	10	62	$\frac{42}{142}$	$\frac{2-10}{6}$	$\frac{2-352}{188}$	$\frac{5-81}{58}$	$\frac{4-24}{12}$	352	78

продолжение табл. 2

Параметр	Метод									
	RH					DH				DHA
М, т	60-250				100-150	60-100			-	100
Э	Н	Н	О	СО	RI	Н	Н	О	RI	Н
$D_v$	$\frac{60-1012}{464}$	25	$\frac{3-10}{6}$	7	$\frac{9-80}{44}$	$\frac{36-83}{47}$	$\frac{5-58}{32}$	31	$\frac{11-23}{18}$	189

\*числитель – диапазон, знаменатель – средние

Сопоставление усредненных величин  $D_H$  с  $D_v$  для методов L, LA, P, RH, DH, T и с  $D_{CO}$  – для RH (рис. 3) показывает, что в первом случае она больше, а во втором они выходят на линию 1 равных значений, очевидно, вследствие влияния на  $D_{CO}$  газовыделения при окислительном вакуумировании.

Если выделение газов при вакуумировании лимитируется внешним массообменом к образующимся газовым пузырям, то его результаты в виде функции  $\Phi_3 = \ln(C_H/C_K)$  пропорциональны коэффициенту молекулярной диффузии элемента  $D_3$  ( $\Phi_3 \sim D_3^{1/2}$ ). На рис. 3 это сравнение представлено для соотношения  $\Phi_H$  и  $\Phi_N$  линией 1, которая проходит через область усредненных данных сопоставления  $D_v$  этих элементов при разных методах разливки. Возможно, что перенос водорода в отличие от N, O, C и совместного

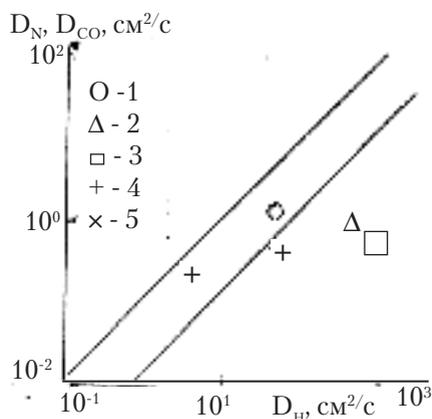


Рис. 3. Сопоставление  $D_N$  и  $D_{CO}$  с  $D_H$

двух последних элементов идет при большей величине  $D_v$  вследствие большей интенсивности газовой выделения, как автокаталитический процесс.

### Выводы

Проанализированы экспериментальные данные, полученные при существующих технологиях вакуумирования стали, и показано их удовлетворительное соответствие закону Сиверта.



### Список литературы

1. Охотский В. Б. Закон квадратного корня. Плавка // Процессы литья. – 2011. – № 5. – С. 3-8.
2. Hardens F. // St. Eis. – 1956. – № 26. – S. 1221-1228.
3. Физико-химические основы вакуумного процесса в черной металлургии / В. В. Мясников, О. Н. Шнейтер, А. В. Егоров и др. – М.: Наука, 1984. – 61 с.
4. Scalise V., De Negri A., Diccareli V. // Ji Si. – 1960. – V. 195. – P. 260-266.
5. Яровский А. В., Чайкин Б. С., Бокума С. С // Сталь. – 1974. – № 5. – С. 414-417.
6. Охотский В. Б. Модели металлургических систем. – Днепропетровск: Системные технологии, 2006. – 287 с.
7. Crank J. Mathematics of Diffusion. – Oxford: Clarendon Press, 1956. – 326 p.
8. Скребцов А. М. Радиоактивные изотопы в сталеплавильных процессах. – М.: Металлургия, 1972. – 304 с.

Поступила 06.06.2011

УДК 669.017.16: 537.528

**В. Н. Цуркин, А. В. Синчук, Г. В. Волков\*,  
Kyung-Hyun Kim\*\***

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, Николаев

\*ГП НПКГ «Зоря»-«Машпроект», Николаев

\*\*Корейский институт материаловедения, Чангвон

## ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СИЛУМИНОВ ПУТЕМ ЖИДКОФАЗНОЙ ЭЛЕКТРОГИДРОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ

*Показано, что жидкофазная электрогидроимпульсная обработка сплава Al-Si-Mg (AK7), модифицированного титаном, гарантированно обеспечивает измельчение дендритной структуры, повышение на 20 % предела прочности и до 2 раз относительного удлинения по сравнению со стандартными характеристиками в литом состоянии, формирование высокого уровня механических свойств сплава после термической обработки. Эффективность модифицирования связана с фрагментацией, растворением и компактизацией крупных частиц  $TiAl_3$  в акустическом поле под действием кавитации и вязкого трения.*

**Ключевые слова:** модифицирование, электрогидроимпульсная обработка, интерметаллидная частица, растворение, компактизация, механические свойства.

*Показано, що рідиннофазна електрогідроімпульсна обробка сплаву Al-Si-Mg (AK7),*