

Раздел 5 Внепечные способы обработки стали
Тема 5.1. Раскисление и легирование стали

Лекция №118

**Тема: Тепловые эффекты реакций раскисления и легирования стали.
Особенности технологии выплавки качественных сталей**

План лекции:

1. Тепловые эффекты реакций раскисления и легирования стали.
2. Особенности технологии выплавки качественных сталей.

Металлургия стали в настоящее время не является уже чисто прикладной наукой, «сборником технологических рецептов», каким она была несколько десятков лет назад. Сейчас невозможно не только развитие и совершенствование сталеплавильных процессов, но и получение качественной стали без использования данных современной науки, и прежде всего физической химии, физики, теплотехники, металлографии.

В ходе сталеплавильных процессов выделяется (или поглощается) теплота, достигается (или нарушается) равновесие протекающих реакций, лучистая энергия факела или электрической дуги превращается в тепловую и происходят другие энергетические процессы. Науку, изучающую законы теплового равновесия и превращения теплоты в другие виды энергии, называют термодинамикой. Химическая термодинамика изучает равновесие химических реакций, их тепловые эффекты. Обычно сталеплавильный агрегат представляет собой довольно сложную систему. Для характеристики системы используют величины, называемые параметрами состояния и параметрами процесса.

Параметры состояния – величины, служащие для характеристики состояния системы (давление, объем, температура, концентрация).

Параметры процесса – величины, характеризующие процесс, т.е. изменение системы, связанное с изменением параметров состояния. К их числу относятся энтальпия, энтропия, энергия Гельмгольца, энергия Гиббса.

В 1882 г. известный немецкий ученый Гельмгольц ввел понятия «свободной энергии» (энергия Гельмгольца) и «связанной энергии». Энергия Гельмгольца A определяется через внутреннюю энергию U (энергия движения молекул, внутримолекулярного движения атомов, их взаимодействия, энергия движения электронов и т.п.), энтропию S и температуру T равенством

$$A = U - TS.$$

Энергию Гельмгольца называют «свободной энергией при постоянном объеме»; также используют название «изохорно-изотермический потенциал» (сокращенно «изохорный потенциал»).

Сталеплавильные процессы обычно протекают при давлениях, близких к постоянным (т.е. являются изобарическими); для оценки этих процессов используют параметр G , предложенный американским ученым Гиббсом, определяемый через энтальпию H :

$$G = H - TS.$$

Энергия Гиббса связана с энергией Гельмгольца соотношением

$$G = A + pV,$$

Где p – давление;

V – объем.

В технической литературе можно встретить разные названия энергии Гиббса: свободная энергия (при постоянном давлении), термодинамический потенциал, изобарно-изотермический потенциал, изобарный потенциал и другие и разные обозначений этой величины: F , Z , Φ , G . 18-тый конгресс Международного союза чистой и прикладной химии в 1961 г. рекомендовал использовать символ G и название «энергия Гиббса». В настоящее время не существует методов определения абсолютного значения величин U , A , H , S , G . Для проведения термодинамических расчетов условились принимать энтальпию простых веществ (элементов) при 25 °С (298 К) равной нулю ($\Delta_{298} = 0$); энтропии всех веществ принимают равными нулю при абсолютном нуле ($S_0 = 0$ при $T = 0$). Соответственно для термодинамических расчетов используют величины *изменения* H , S , G , а именно: ΔH , ΔS , ΔG . Напомним, что при постоянном давлении $Q_p = -\Delta H$.

Общее уравнение для определения изменения энергии Гиббса ΔG при температуре T

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T.$$

Для проведения практических расчетов и сравнимости получаемых результатов оказалось удобным определять изменения для каждого рассматриваемого процесса (реакции) при стандартных условиях. В качестве стандартных обычно принимают условия, при которых парциальные давления для каждого компонента равны 100 кПа, активности каждого компонента равны 1, а конденсированные вещества (жидкости и твердые тела) в чистом виде находятся под давлением 100 кПа. Для того чтобы показать, что параметры заданы при стандартных условиях, используют индекс ° (ΔG° , ΔS° , ΔH°).

Между стандартным изменением ΔG° и константой равновесия существует непосредственная связь:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p.$$

Это соотношение применимо для любой температуры. В качестве «стандартной» принимают обычно температуру 25 °С, т.е. 298,15 К (обозначают индексом 298). При стандартных условиях и стандартной температуре пара-метры процесса обозначают следующим образом: ΔG°_{298} , ΔH°_{298} , ΔS°_{298} .

В большинстве случаев температура металлургических процессов существенно отличается от стандартной, поэтому величины ΔH могут существенно отличаться от величины ΔH°_{298} . Изменение величины ΔH в зависимости от температуры связано с изменением теплоемкости:

$$dH/dT = \Delta C_p; \quad \Delta H_{нт} = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

Если в пределах исследуемых температур происходит изменение состояния какого-либо компонента (аллотропическое превращение, плавление, испарение – это также обычно указывается в таблицах), то тепловой эффект этого изменения (часто используют понятие теплоты превращения $L_{пр}$ или $Q_{пр}$) должен быть учтен в расчетах:

$$\Delta H_{нт} = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{T_{кп}} \Delta C_p dT \pm L_{кп} + \int_{T_{кп}}^T \Delta C_p dT$$

Значения величины изменения энтропии ΔS° при изменении температуры также изменяются. Уравнение для расчета значений изменения энтропии при изменении температуры имеет вид

$$\Delta S_T^\circ = \int_{\theta}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

На практике зачастую температурные условия по ходу процесса существенно меняются. Это необходимо учитывать, чтобы дать тому или иному процессу точную количественную оценку.

Чаще всего используют формулу

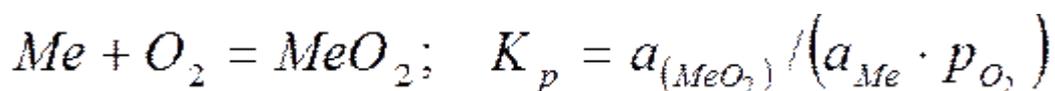
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S;$$

где ΔH и ΔS близки к средним значениям ΔH и ΔS для данного интервала температур.

Значения приводят обычно в виде $\Delta G = A + BT$.

При изменении температуры изменяются и ΔH и ΔS , но ΔS изменяется в большей мере, в результате оказывается, что $\Delta G \leq 0$; при равновесии $\Delta G = 0$, поэтому величина ΔG , если реакция написана в направлении ее протекания, всегда получается с минусом. Если в результате расчета величина ΔG получается с плюсом, то реакция (процесс) идет в обратном направлении. Процесс или реакция могут идти самопроизвольно лишь в том случае, когда энергия Гиббса системы уменьшается.

Изменение энергии Гиббса используют для определения меры химического сродства веществ. Константа равновесия K_p характеризует степень протекания реакции в ту или иную сторону. Поскольку $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ и $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$, то $-RT \ln K_p = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, откуда $R \ln K_p = \Delta S^\circ - \Delta H^\circ/T$. Отсюда видно, что чем больше величина ΔS° и чем меньше $\Delta H^\circ/T$, тем полнее идет реакция. Из уравнения видно также, что чем выше температура, тем большее значение имеет величина ΔS° (энтропийный фактор) и меньшее $\Delta H^\circ/T$ (энтальпийный фактор). При производстве стали протекают процессы окисления железа и его примесей (углерода, кремния, марганца) и образования соответствующих оксидов (CO, SiO₂, MnO). Способность железа и его примесей окисляться, т.е. химическое сродство к кислороду, часто выражают при помощи давления диссоциации оксидов. Давление диссоциации в данном случае представляет собой давление кислорода p_{O_2} при равновесии системы кислород-оксид:



В случае чистых металла и оксида $a_{(MeO_2)} = 1$ и $a_{Me} = 1$, а тогда

$$K_p = 1/p_{O_2} \quad \text{и} \quad \Delta G^\circ = RT \ln p_{O_2}.$$

Таким образом давление диссоциации является мерой прочности оксида: чем меньше эта величина, тем прочней оксид.

В сталеплавильной ванне участвующие в реакциях компоненты находятся в виде раствора в металле (железе) и шлаке. Вещество, переходя в раствор, становясь компонентом раствора, теряет свою индивидуальность. Значения термодинамических функций для процессов, реакций, происходящих между веществами, находящимися в растворе, существенно отличаются.

Обычно в качестве стандартного состояния выбирают либо чистое вещество, либо однопроцентный раствор этого вещества.

Если p – давление пара компонента, находящегося в растворе, а p° – давление пара компонента в стандартном состоянии, то отношение p/p° принято называть активностью данного компонента и обозначать a , т.е. $p/p^\circ = a$. Активность вещества в стандартном состоянии принимают равной единице.

Для термодинамических расчетов активность представляет собой вспомогательную расчетную величину, которая «характеризует степень связанности молекул, атомов или ионов исследуемого компонента. При образовании данным компонентом в растворе каких-либо соединений его активность понижается, и, наоборот, активность возрастает при уменьшении сил взаимодействия между частицами растворителя и растворенного вещества.

Большинство компонентов, встречающихся в металлургической практике, образует в железе растворы, далекие от идеальных. Соотношения между составом и свойствами большинства реальных растворов очень сложны и не всегда ясны. Положение облегчается тем, что обычно мы имеем дело с растворами в железе небольших количеств (часто $< 1\%$) других компонентов. При уменьшении концентрации растворенного вещества свойства реального раствора приближаются к свойствам идеального. Такие растворы принято называть *бесконечно разбавленными* или *разбавленными*. В этих случаях принято использовать закон Генри, согласно которому в разбавленном растворе давление пара растворенного вещества p_j прямо пропорционально его концентрации c_j ; т.е. $p_j = r c_j$, где r – коэффициент (константа Генри). Обычно реальные растворы подчиняются закону Генри при изменении концентрации в интервале от долей процента до нескольких процентов.

В достаточно сильно разбавленном растворе можно принять активность – равной концентрации: $a_j = c_j$ или $a_j = x_j$. При повышении концентрации растворенного компонента приходится вводить вспомогательную величину $\gamma_j = a_j/x_j$, соответственно $a_j = \gamma_j x_j$. Величина γ_j называемая *коэффициентом активности*, характеризует степень отклонения свойств рассматриваемого компонента в данном растворе от его свойств в идеальном растворе. Для идеальных растворов $\gamma = 1$. К таким растворам близки растворы никеля, кобальта, марганца, хрома в железе.

Для обозначения коэффициентов активности обычно используют буквы γ или f . Буквой γ обозначают коэффициент активности при использовании соотношения $a_j = \gamma_j x_j$, т.е. тогда, когда концентрация выражается в мольных долях (компонента j). Если массовая концентрация выражается в процентах, то

для обозначения чаще используют букву f . В реальных условиях на величину коэффициента активности компонента в растворе влияет взаимодействие растворенных в металле других компонентов. В тех случаях, когда компонент растворен в металле, принято использовать квадратные скобки, например [C], [Mn], [Si] и т.д. В случаях, когда речь идет о концентрации того или иного компонента в шлаке, используют круглые скобки: (FeO), (MnO), (CaO) и т.д.

Таким образом, если написано $[Mn] + (FeO) = (MnO) + Fe_{ж}$, то это означает, что реакция происходит между растворенным в металле (железе) марганцем и растворенной в шлаке закисью железа. Константа равновесия этой реакции может быть записана следующим образом:

$$K^{Mn} = \frac{a_{(MnO)}}{a_{[Mn]} a_{(FeO)}} \quad \text{или} \quad K^{Mn} = \frac{\gamma_{(MnO)}(MnO)}{\gamma_{Mn} [Mn] \gamma_{(FeO)} FeO}$$

$$\text{или} \quad K^{Mn} = \frac{f_{(MnO)}(MnO)}{f_{Mn} [Mn] \cdot f_{(FeO)}(FeO)}$$

2 Особенности технологии выплавки качественных сталей

Электросталеплавильному способу принадлежит ведущая роль в производстве качественной и высоколегированной стали. Благодаря ряду принципиальных особенностей этот способ приспособлен для получения разнообразного по составу высококачественного металла с низким содержанием серы, фосфора, кислорода и других вредных или нежелательных примесей и высоким содержанием легирующих элементов, придающих стали особые свойства – хрома, никеля, марганца, кремния, молибдена, вольфрама, ванадия, титана, циркония и других элементов.

2.1. Шихтовые материалы

Основной составляющей шихты (75-100%) электроплавки является стальной лом. Лом не должен содержать цветных металлов и должен иметь минимальное количество никеля и меди; желательно, чтобы содержание фосфора в ломе не превышало 0.05% при более высоком содержании фосфора продолжительность плавки возрастает. Лом не должен быть сильно окисленным (ржавым). С ржавчиной (гидратом окиси железа) вносится в металл много водорода. Лом должен быть тяжеловесным, чтобы

обеспечивалась загрузка шихты в один прием (одной бадьей). При легковесном ломе после частичного расплавления первой порции шихты приходится вновь открывать печь и подсаживать шихту, что увеличивает продолжительность плавки.

В последнее время расширяется применение металлизированных окатышей и губчатого железа – продуктов прямого восстановления обогащенных железных руд. Они содержат 85-93% Fe, основными примесями являются окислы железа, SiO₂ и Al₂O₃. Отличительная особенность этого сырья – наличие углерода от 0.2-0.5 до 2% и очень низкое содержание серы, фосфора, никеля, меди и других примесей, обычно имеющих в стальном ломе. Это позволяет выплавлять сталь, отличающуюся повышенной чистотой от примесей. Переплав отходов легированных сталей позволяет экономить дорогие ферросплавы. Эти отходы сортируют по химическому составу и используют при выплавке сталей, содержащих те же легирующие элементы, что и отходы.

Для повышения содержания углерода в шихте используют чугуны, кокс и электродный бой. Основное требование к чугуну – минимальное содержание фосфора, поэтому чтобы не вносить много фосфора в шихту малых печей не более 10% чугуна, а в большегрузных не более 25%.

В качестве шлакообразующих в основных печах применяют известь, известняк, плавиковый шпат, боксит, шамотный бой; в кислых печах – кварцевый песок, шамотный бой, известь. В качестве окислителей используют железную руду, прокатную окалину, агломерат, железные окатыши, газообразный кислород. К шлакообразующим и окислителям предъявляются те же требования, что и при других сталеплавильных процессах: известь не должна содержать более 90% CaO, менее 2% SiO₂, менее 0.1% S и быть свежееобожженной, чтобы не вносить в металл водород. Железная руда должна содержать менее 8% SiO₂, поскольку он понижает основность шлака, менее 0.05% S и мене 0.2% P; желательно применять руду с размером кусков 40-100 мм, поскольку такие куски легко проходят через слой шлака и непосредственно реагирует с металлом. В плавиковом шпате, применяемом для разжижения шлака содержание CaF₂ должно превышать 85%.

В электросталеплавильном производстве для легирования и раскисления применяются практически все известные ферросплавы и легирующие.

2.2. Плавка в основной печи на углеродистой шихте

Данная технология также носит название технологии плавки на свежей шихте с окислением и применяется на печах малой и средней (до 40 т) емкости при выплавке качественных легированных сталей. Плавка состоит из

следующих периодов: 1. заправка печи; 2. загрузка шихты; 3. плавление; 4. окислительный период; 5. восстановительный период; 6. выпуск стали.

Заправка печи. Заправка – это исправление изношенных и поврежденных участков футеровки пода. После выпуска очередной плавки с подины удаляют остатки металла и шлака. На поврежденные подины и откосов забрасывают магнезитовый порошок или же магнезитовый порошок, смешанный с каменноугольным пеком (связующим). Длительность заправки 10-15 мин.

Загрузка шихты. При выплавке стали в печах малой и средней емкости шихта на 90-100% состоит из стального лома. Для повышения содержания углерода в шихту вводят чугуны (до 10%), а также электродный бой или кокс. Общее количество чугуна и электродного боя или кокса должно быть таким, чтобы содержание углерода в шихте превышало нижний предел его содержания в готовой стали на 0.3% при выплавке высокоуглеродистых сталей, на 0.3-0.4 % при выплавке среднеуглеродистых и на 0.5% для низкоуглеродистых. Этот предел несколько снижается при росте емкости печи. Чтобы совместить удаление части фосфора с плавлением шихты в завалку рекомендуется давать 2-3% извести.

Загрузку ведут бадьями или корзинами. В корзины и бадьи шихту укладывают в следующей последовательности: на дно кладут часть мелочи, чтобы защитить подину от ударов тяжелых кусков стального лома, затем в центре укладывают крупный лом, а по периферии средний и сверху – оставшийся мелкий лом. Плотная укладка шихты улучшает ее проводимость, обеспечивая устойчивое горение дуги, ускоряя плавление. Для уменьшения угара кокс и электродный бой кладут под слой крупного лома.

Плавление. После окончания завалки электроды опускают почти до касания с шихтой и включают ток. Под действием высокой температуры дуг шихта под электродами плавится, жидкий металл стекает вниз, накапливаясь в центральной части подины. Электроды постепенно опускаются, проплавляя в шихте "колодцы" и достигая крайнего нижнего положения. По мере увеличения количества жидкого металла электроды поднимаются. Это достигается при помощи автоматических регуляторов для поддержания определенной длины дуги. Плавление ведут при максимальной мощности печного трансформатора.

Во время плавления происходит окисление составляющих шихты, формируется шлак, происходит частичное удаление в шлак фосфора и серы. Окисление примесей осуществляется за счет кислорода воздуха, окислы и ржавчины, внесенных металлической шихтой.

За время плавления полностью окисляется кремний, 40-60% марганца, частично окисляется углерод и железо. В формировании шлака наряду с продуктами окисления (SiO_2 , MnO , FeO) принимает участие и окись кальция,

содержащаяся в извести. Шлак к концу периода плавления имеет примерно следующий состав, %: 35-40 CaO; 15-25 SiO₂; 8-15 FeO; 5-10 MnO; 3-7 Al₂O₃; 0.5-1.2 P₂O₅. низкая температура и наличие основного железистого шлака благоприятствует дефосфорации. В зоне электрических дуг за время плавления испаряется от 2 до 5% металла, преимущественно железа.

Для ускорения плавления иногда применяют газокислородные горелки, вводимые в рабочее пространство через под или стенки печи. Для уменьшения продолжительности плавления часто применяют продувку кислородом, вводимым в жидкий металл после расплавления шихты с помощью фурм или стальных футерованных трубок. При расходе кислорода 4-6 м²/т длительность плавления сокращается на 10-20 мин.

Продолжительность периода плавки определяется мощностью трансформатора и составляет от 1.1 до 3.0 ч. Расход электроэнергии за время плавления составляет 400-480 кВт*/ч.

Окислительный период

Задача окислительного периода плавки состоит в следующем:

- а) уменьшить содержание в металле фосфора до 0.01-0.015%;
- б) уменьшить содержание в металле водорода и азота;
- в) нагреть металл до температуры близкой к температуре выпуска (на 120-130 °С выше температуры ликвидуса).

Кроме того, за время периода окисляют углерод до нижнего предела его содержания в выплавляемой стали. За счет кипения (выделения пузырьков СО при окислении углерода) происходит дегазация металла и его перемешивание, что ускоряет процессы дефосфорации и нагрева.

Окисление примесей ведут, используя либо железную руду (окалину, агломерат), либо газообразный кислород.

Окислительный период начинается с того, что из печи сливают 65-75% шлака, образовавшегося в период плавления. Шлак сливают не выключая печь, наклонив её в сторону рабочего окна на 10-12°. Слив шлака производят для того, чтобы удалить из печи перешедший в шлак фосфор. Удалив шлак, в печь присаживают шлакообразующие: 1-1.5% извести и при необходимости 0.15-0.25% плавикового шпата, шамотного боя или боксита.

После формирования жидкоподвижного шлака в ванну в течение всего окислительного периода ведут продувку кислородом; печь для слива шлака в течение периода наклонена в сторону рабочего окна. Присадка руды вызывает интенсивное кипение ванны – окисляется углерод, реагируя с окислами железа руды с выделением большого количества пузырьков СО. Под воздействием газов шлак вспенивается, уровень его повышается и он стекает в шлаковую

чашу через порог рабочего окна. Новую порцию руды присаживают, когда интенсивность кипения металла начинает ослабевать. Общий расход руды составляет 3-6.5% от массы металла. С тем, чтобы предотвратить сильное охлаждение металла, единовременная порция руды не должна быть более 0,5-1%.

Для успешного протекания той реакции необходимы высокие основность шлака и концентрация окислов железа в нем, а также пониженная температура. Эти условия создаются при совместном введении в печь извести и руды.

Из-за высокого содержания окислов железа в шлаках окислительного периода условия для протекания реакции десульфурации являются неблагоприятными и десульфурация получает ограниченное развитие: за все время плавления и окислительного периода в шлак удаляется до 30-40% серы, содержащейся в шихте.

При кипении вместе с пузырьками СО из металла удаляются водород и азот. Этот процесс имеет большое значение для повышения качества электростали, поскольку в электропечи в зоне электрических дуг идет интенсивное насыщение металла азотом и водородом. В связи с этим электросталь обычно содержит азота больше, чем мартеновская и кислородно-конвертерная сталь.

Кипение и перемешивание обеспечивает также ускорение выравнивания температуры металла и его нагрев. За время окислительного периода необходимо окислить углерода не менее 0.2-0.3% при выплавке высокоуглеродистой стали и 0.3-0.4% при выплавке средне- и низкоуглеродистой стали.

Шлак в конце окислительного периода имеет примерно следующий состав, %: 35-50 CaO; 10-20 SiO₂; 4-12 MnO; 6-15 MgO; 3-7 Al₂O₃; 6-30 FeO; 2-6 Fe₂O₃; 0.4-1.5 P₂O₅. содержание окислов железа в шлак зависит от содержания углерода в выплавляемой марке стали; верхний предел характерен для низкоуглеродистых сталей, нижний – для высокоуглеродистых.

Окислительный период заканчивается тогда, когда углерод окисляется до нижнего предела его содержания в выплавляемой марке стали, а содержание фосфора снижено до 0.010-0.015%. Период заканчивают сливом окислительного шлака. Полное скачивание окислительного шлака необходимо, чтобы содержащийся в нем фосфор не перешел обратно в металл во время восстановительного периода.

Восстановительный период

Задачами восстановительного периода являются:

- а) раскисление металла;
- б) удаление серы;
- в) доведение химического состава стали до заданного;
- г) корректировка температуры.

Все эти задачи решаются параллельно в течение всего восстановительного периода; раскисление металла производят одновременно осаждающим и диффузионным методами.

После удаления окислительного шлака в печь присаживают ферромарганец в количестве, необходимом для обеспечения содержания марганца в металле на его нижнем пределе для выплавляемой стали, а также ферросилиций из расчета введения в металл 0.10-0.15% кремния и алюминий в количестве 0.03-0.1%. Эти добавки вводят для обеспечения осаждающего раскисления металла.

Далее наводят шлак, вводя в печь известь, плавиковый шпат и шамотный бой. Через 10-15 мин. шлаковая смесь расплавляется и после образования жидкоподвижного шлака приступают к диффузионному раскислению. Вначале, в течение 15-20 мин. раскисление ведут смесью, состоящей из извести, плавикового шпата и кокса в соотношении 8:2:1, иногда присаживают один кокс. Далее начинают раскисление молотым 45 или 75%-ным ферросилицием, который вводят в состав раскислительной смеси, содержащей известь, плавиковый шпат, кокс и ферросилиций в соотношении 4:1:1:1, содержание в этой смеси уменьшают. На некоторых марках стали в конце восстановительного периода в состав раскислительной смеси вводят более сильные раскислители – молотый силикокальций и порошкообразный алюминий, а при выплавке ряда низкоуглеродистых сталей диффузионное раскисление ведут без введения кокса в состав раскислительных смесей.

Суть диффузионного раскисления, протекающего в течение всего периода, заключается в следующем. Так как раскисляющие вещества применяют в порошкообразном виде, плотность их невелика и они очень медленно опускаются через слой шлака. В шлаке протекают следующие реакции раскисления:



в результате содержание FeO в шлаке уменьшается и в соответствии с законом распределения $(\text{FeO})/[\text{FeO}] = \text{const}$ кислород (в виде FeO) начинает путем диффузии переходить из металла в шлак (диффузионное раскисление). Преимущество диффузионного раскисления заключается в том, что поскольку реакции раскисления идут в шлаке, выплавляемая сталь не загрязняется продуктами раскисления – образующимися окислами. Это способствует получению стали с пониженным содержанием неметаллических включений.

По мере диффузионного раскисления постепенно уменьшается содержание FeO в шлаке и пробы застывшего шлака светлеют, а затем становятся почти белыми. Белый шлак конца восстановительного периода электроплавки имеет следующий состав, %: 53-60 CaO; 15-25 SiO₂; 7-15 MgO; 5-8 Al₂O₃; 5-10 CaF₂; 0.8-1.5 CaS; < 0.5 FeO; < 0.5 MnO.

Во время восстановительного периода успешно идет десульфурация, поскольку условия для её протекания более благоприятные, чем в других сталеплавильных агрегатах. Хорошая десульфурация объясняется высокой основностью шлака восстановительного периода ($\text{CaO/SiO}_2 = 2.7-3.3$) и низким (< 0.5 %) содержанием FeO в шлаке, обеспечивающим сдвиг равновесия реакции десульфурации $[\text{FeS}] + (\text{CaO}) = (\text{CaS}) + (\text{FeO})$ вправо (в сторону более полного перехода серы в шлак). Коэффициент распределения серы между шлаком и металлом $(\text{S})/[\text{S}]$ в восстановительный период электроплавки составляет 20-50 и может достигать до 60 в электропечи с основной футеровкой можно удалить серу до тысячных долей процента.

Для улучшения перемешивания шлака и металла и интенсификации медленно идущих процессов перехода в шлак серы, кислорода и неметаллических включений в восстановительный период рекомендуется применять электромагнитное перемешивание, особенно на большегрузных печах, где удельная поверхность контакта металл-шлак значительно меньше, чем в печах малой емкости.

Длительность восстановительного периода составляет 40-100 мин. За 10-20 мин. до выпуска проводят корректировку содержания кремния в металле, вводя в печь кусковой ферросилиций. Для конечного раскисления за 2-3 мин. до выпуска в металл присаживают 0.4-1.0 кг алюминия на 1 т стали. Выпуск стали из печи в ковш производят совместно со шлаком. Интенсивное перемешивание металла со шлаком в ковше обеспечивает дополнительное рафинирование – из металла в белый шлак переходит сера и неметаллические включения.

Порядок легирования

При выплавке легированных сталей в дуговых печах порядок легирования зависит от сродства легирующих элементов к кислороду. Элементы, обладающие меньшим сродством к кислороду, чем железо (никель, молибден) во время плавки не окисляются и их вводят в начальные периоды плавки – никель в завалку, а молибден в конце плавления или в начале окислительного периода.

Хром и марганец обладают большим сродством к кислороду, чем железо. Поэтому металл легируют хромом и марганцем после слива окислительного шлака в начале восстановительного периода.

Вольфрам обладает большим сродством к кислороду, чем железо и он может окисляться и его обычно вводят в начале восстановительного периода. Особенность легирования вольфрамом заключается в том, что из-за высокой температуры плавления он растворяется медленно и для корректировки состава ферровольфрам можно присаживать в ванну не позднее, чем за 30 до выпуска.

Кремний, ванадий и особенно титан и алюминий обладают большим сродством к кислороду и легко окисляются. Легирование стали феррованадием производят за 15-35 мин. до выпуска, ферросилиций – за 10-20 мин. до выпуска. Ферротитан вводят в печь за 5-15 мин. до выпуска, либо в ковш. Алюминий вводят за 2-3 мин. до выпуска в ковш.

Выплавка стали методом переплава

На металлургическом заводе отходы легированной стали разливаемой в изложницы, достигают 25-40%. По мере накопления отходов выплавляют сталь методом переплава. Плавку ведут без окисления или с не продолжительной продувкой кислородом, что позволяет сохранить значительную часть содержащихся в отходах ценных легирующих элементов.

При плавке без окисления углерод и фосфор не окисляются, поэтому содержание фосфора в шихте не должно быть выше его допустимых пределов в готовой стали, а содержание углерода на 0.05-0.1% ниже, чем в готовой стали, в связи с науглероживанием металла электродами.

В шихту помимо легированных отходов вводят мягкое железо – шихтовую заготовку с низким содержанием углерода и фосфора и, при необходимости, феррохром и ферровольфрам.

Загрузку и плавление шихты производят как при обычной плавке; в период плавления загружают 1-1.5% извести или известняка. После расплавления шлак, как правило, не скачивают, сразу приступая к проведению восстановительного периода. При этом раскисление, десульфурацию и легирование металла производят обычным способом. При диффузионном раскислении из шлака восстанавливается хром, вольфрам и ванадий. Если после расплавления шлак получился густым из-за высокого содержания окиси магния, его скачивают и наводят новый.

При выплавке стали методом переплава сокращается расход ферросплавов, на 10-30% возрастает производительность печи, на 10-20% сокращается расход электроэнергии и электродов.

Особенности технологии плавки в большегрузных печах

Опыт эксплуатации большегрузных (80-300 т) печей показал, что применение традиционной технологии не обеспечивает получения в этих печах сталей высокого качества. Это объясняется рядом причин.

В большегрузных печах приходится использовать менее качественный стальной лом, который отличается легковесностью, загрязненностью ржавчиной и другими примесями, а также непостоянством упомянутых характеристик его качества. Это приводит к нестабильности протекания периода плавления и значительным колебаниям в количестве образующегося за время плавления шлака, его основности и окисленности, а также к значительным колебаниям в содержании углерода и фосфора в металле к моменту расплавления шихты. Это не позволяет иметь стабильную технологию окислительного периода: в частности, существенно возрастает расход окислителей, а в конце периода металл и шлак более окислены, чем в малых печах.

Другим важным фактором, определяющим выбор технологии плавки в большегрузных печах это малая эффективность восстановительного периода, что вызвано рядом причин.

Так из большегрузных печей не удастся полностью удалить окислительный шлак, а поскольку эти печи снабжены мощными пылегазоотсасывающими устройствами, при их работе из-за подсоса воздуха в рабочем пространстве не удастся создать восстановительную атмосферу. По этим причинам во время восстановительного периода трудно получить шлак с низким содержанием FeO даже при интенсивной его обработке порошкообразными раскислителями.

Условия проведения восстановительного периода ухудшаются также в связи с тем, что в крупных печах заметно меньше поверхность контакта шлак-металл, которая должна быть достаточно большой для обеспечения медленно протекающих процессов диффузии серы и кислорода из металла в шлак. Из-за большой глубины ванны удельная поверхность контакта шлак-металл для печи емкостью 100 т составляет около $0.2 \text{ м}^3/\text{т}$, в то время как для 10-т печи – около $6 \text{ м}^3/\text{т}$.

Еще одной неблагоприятной особенностью работы большегрузных печей является то, что при увеличении выдержки жидкого металла в печи

наблюдается усиленное растворение в шлаке футеровки; шлак в результате этого содержит повышенное количество MgO и становится густым, малореакционноспособным. Это обстоятельство снижает эффективность рафинирования металла и заставляет снижать длительность восстановительного периода.

Все это привело к тому, что в большегрузных печах вынуждены были отказаться от традиционной технологии с проведением длительного восстановительного периода и диффузионного раскисления. К настоящему времени разработаны и применяются целый ряд разновидностей упрощенной технологии плавки стали в большегрузных электропечах. Можно выделить две разновидности технологии:

- а) выплавка сталей упрощенного сортамента одношлаковым процессом;
- б) выплавка высококачественных сталей по упрощенной технологии с последующим внепечным рафинированием стали.

Общим для всех разновидностей второго направления технологии является стремление использовать крупные печи в основном для расплавления шихты, нагрева металла и проведения окислительных процессов – дефосфорации и обезуглероживания; иногда в печи проводят также легирование и формирование требуемого перед выпуском состава шлака.

Для большегрузных печей характерны следующие особенности начальной плавки:

- для обеспечения требуемого содержания углерода в металле и в связи с непостоянным его угаром в период расплавления в шихту вводят повышенное количество чугуна (до 30% от массы шихты при выплавке углеродистых сталей);

- с тем, чтобы совместить дефосфорацию с расплавлением и целью сокращения периодов плавления и окислительного в завалку вводят железную руду или агломерат в количестве до 2% от массы шихты и известь (до 3%);

- шихту загружают в два приема, в связи с тем, что весь легковесный лом обычно не помещается в загрузочной корзине; сначала загружают основную массу лома и после его частичного расплавления и оседания делают "подвалку" – корзиной загружают оставшуюся часть лома.

Одношлаковый процесс

Технологию выплавки стали под одним шлаком без восстановительного периода применяют для выплавки сталей упрощенного сортамента: углеродистые и низколегированные стали, легированные хромом, кремнием, марганцем, никелем.

В шихту в зависимости от требуемого содержания углерода в стали вводят до 25-30% чушкового чугуна. С тем, чтобы совместить дефосфорацию с расплавлением в завалку дают 2-3% извести и до 1.5% железной руды или агломерата.

После расплавления шихты из печи самотеком удаляют максимальное количество шлака и начинают продувку ванны кислородом, подаваемым через фурму, которую вводят в рабочее пространство печи через свод. При повышенном содержании фосфора в металле перед продувкой в печь загружают известь и плавиковый шпат.

Продувку ведут до получения заданного содержания углерода в металле. После прекращения продувки в печь загружают силикомарганец или ферромарганец и при необходимости феррохром в количестве, обеспечивающем получение заданного содержания в стали марганца и хрома. Затем сталь выпускают в ковш, куда для получения требуемого содержания кремния и для раскисления вводят ферросилиций и алюминий. С тем чтобы предотвратить переход из шлака в металл окислов железа и снизить угар кремния и марганца печь наклоняют так, чтобы металл в течение первой трети длительности выпуска шел без шлака. Никель вследствие низкого сродства к кислороду при плавке не окисляется и его можно вводить в завалку.

При выплавке легированных кремнием сталей применяют технологию плавки с частичным раскислением шлака. Сущность технологии заключается в следующем: после окончания продувки в печь вводят ферромарганец для получения заданного содержания марганца в стали и немного 65 %-ного ферросилиция (до 2 кг на 1 т стали) и дают раскислительную шлаковую смесь – известь (10 кг/т), плавиковый шпат (2 кг/т), кокс (1-2 кг/т). После непродолжительной выдержки металл выпускают в ковш, куда для окончательного раскисления и легирования дают ферросилиций и алюминий. При работе по такой технологии учитывают, что диффузионное раскисление шлака сопровождается рефосфорацией – переходом из шлака в металл фосфора.

Технология одношлакового процесса позволяет сократить длительность плавки, расход электроэнергии, огнеупоров и шлакообразующих.

Плавка с рафинированием металла в ковше печным шлаком

Технология применяется на печах емкостью 100-200 т. В завалку вводят до 25-30% чугуна; 1.5-2.0% руды и 2-3% извести. В конце периода плавления и окислительном периоде ведут продувку ванны кислородом, подаваемым через сводовую фурму. После получения требуемого для данной марки стали содержания углерода продувку заканчивают и сливают шлак окислительного периода (75-80% шлака).

Далее в печь загружают ферросилиций из расчета ввести в металл около 0.15% кремния, ферромарганец, вводя заданное количество марганца и, если необходимо, феррохром. Наводят новый шлак добавками извести, плавикового шпата и шамота (25; 5-10 и 5-10 кг/т соответственно). В середине периода на основании результатов анализа отбираемых проб металла в печь вводят корректирующие добавки ферросплавов.

За 8-10 мин до выпуска шлак разжижают добавкой плавикового шпата (~4 кг/т) так, чтобы содержание CaF_2 в шлаке было 10-15%. Столь высокое содержание CaF_2 необходимо для обеспечения малой вязкости и высокой рафинирующей способности шлака. Перед выпуском шлак дополнительно раскисляют порошкообразным алюминием (8.8 кг/т); необходимо, чтобы конечный шлак содержал менее 1% FeO и более 50% окиси кальция при основности 2.7-3.4.

При выпуске в ковш сначала сливают шлак, а затем металл, что обеспечивает их интенсивное перемешивание, десульфурацию и удаление неметаллических включений. Алюминий для окончательного раскисления вводят в ковш.

Плавка с рафинированием в ковше синтетическим шлаком

Технология применяется на крупнотоннажных печах емкостью 60-200 т в цехах, имеющих специальную печь для выплавки синтетического шлака.

В завалку вводят до 25% чугуна, известь (1.5-3.5%) и железную руду (2-3%). После расплавления проводят продувку ванны кислородом. Окислительный шлак сливают, в металл вводят ферромарганец, рассчитывая на нижний предел содержания марганца в выплавляемой стали, и ферросилиций из расчета введения 0.15-0.20% кремния. Далее наводят небольшое количество (~ 1% от массы металла) известковистого шлака добавками извести, шамота, плавикового шпата. Восстановительный период, как таковой, отсутствует, вместо него проводится кратковременная (~ 30 мин) доводка, в течение которой сталь доводят до заданных температуры и состава, вводя необходимые легирующие добавки. Раскисление шлак не производят.

Перед выпуском стали из печи сливают 80-90% шлака. Далее выпускают сталь в ковш с залитым туда синтетическим шлаком, который обеспечивает рафинирование металла от серы и неметаллических включений. Во время выпуска в ковш вводят ферросилиций и при необходимости ферротитан и феррованадий. После окончания выпуска в ковш вводят для окончательного раскисления. Обычно применяют синтетический известково-глиноземистый шлак (~ 55% CaO и 45% Al₂O₃), который заливают в ковш в количестве 4-6% с температурой 1650-1700 °С.

Технология с продувкой в ковше порошкообразными реагентами

Плавку ведут, как правило, по технологии одношлакового процесса, получая металл заданного состава и с требуемой температурой. Выпущенную в ковш слать продувают порошкообразными смесями, в состав которых входят активные по отношению к сере и кислороду элементы: карбид кальция, силикокальций, гранулированный магний. Порошкообразные реагенты вдувают в струе аргона, подавая их с помощью пневмонагнетателя через погружаемую в металл футерованную фурму.

Продувка в течение нескольких минут обеспечивает снижение содержания серы, кислорода, неметаллических включений. Кроме того, при обработке жидкой стали кальцием и магнием повышаются свойства металла в результате модифицирующего воздействия этих элементов.

Плавка с рафинированием и доводкой металла вне печи

Плавку ведут по следующей технологии: расплавляют стальной лом с добавкой чугуна и проводят окислительный период с продувкой ванны кислородом, обеспечивая дефосфорацию, обезуглероживание и нагрев металла до требуемой температуры. Далее металл без шлака выпускают в ковш и транспортируют его на специальную установку, где путем различных видов внепечной обработки жидкого металла получают сталь требуемого состава и свойств. Эти установки позволяют продувать металл различными порошкообразными реагентами с целью десульфурации, раскисления и удаления неметаллических включений; обработку вакуумом и продувку аргоном с введением при этом в металл раскислителей и корректирующих добавок ферросплавов; вдувание науглероживателей, замер и корректировку температуры расплава.

Плавка с использованием металлизированных окатышей

Основу окатышей (губки) составляет железо с содержанием углерода от 0.2-0.5 до 2%, они содержат также некоторое количество невосстановленных окислов железа и пустую породу (в основном SiO₂ и Al₂O₃), количество

которой должно быть не более 3-7% от массы окатышей. Отличительная особенность этого сырья – малое содержание серы, фосфора, меди, никеля, хрома и других примесей, обычно содержащихся в стальном ломе (Pb, Sn, Bi, Zn, As, Sb). Это облегчает и упрощает процесс выплавки и получение стали высокого качества, высокой степени чистоты (суммарное содержание примесей в стали получается в 3-10 раз меньше, чем при выплавке из стального лома).

Если содержание металлизированных окатышей в шихте не превышает 25-30% от её массы, то технология электроплавки существенно не отличается от обычной. Переработка шихты, основу которой составляют металлизированные окатыши требует применения специфической технологии. Особенности этой технологии являются:

- непрерывная загрузка окатышей со скоростью, пропорциональной подводимой в печь электрической мощности, причем загрузка должна начинаться после сформирования в печи ванны жидкого металла;

- совмещение периода плавления с окислительным (обезуглероживанием);

- упрощение технологии плавки в связи с малым содержанием в шихте вредных примесей – серы и фосфора.

Степень металлизации окатышей должна находиться в определенных пределах, обеспечивающих кипение ванны в процессе их загрузки и плавления. Оптимальное содержание окатышей в шихте составляет 60-70% от её массы - при большем их содержании возрастает длительность расплавления и плавки в целом.

Плавку начинают с загрузки стального лома, который в количестве 30-40% от массы металлической шихты заваливают в печь одной порцией. Далее подают напряжение и после расплавления лома в сформировавшуюся жидкую ванну начинают непрерывную загрузку окатышей; обычно их загружают в зону электрических дуг с помощью автоматизированной системы через отверстие в своде печи. Скорость подачи окатышей согласуют с подводимой в печь электрической мощностью так, чтобы температура ванны была на 30-40 °С выше температуры плавления металла, поскольку при более низкой величине перегрева плавление затягивается.

Период загрузки и расплавления совмещают с окислительным, т.е. проводят его так, чтобы обеспечить непрерывное окисление углерода (кипение ванны). При этом благодаря перемешиванию ускоряется плавление окатышей, обеспечиваются дегазация ванны и получение в конце периода заданного содержания углерода в металле. Для обеспечения кипения степень металлизации

окатышей должна находиться в пределах 90-97%, что соответствует остаточному содержанию кислорода в окатышах от 1.2 до 0.6% (при более низком содержании остаточного кислорода не будет кипения ванны.). При недостаточной степени металлизации существенно возрастает расход электроэнергии из-за протекания эндотермической реакции восстановления окислов железа. Для обеспечения кипения ванны металлизированное сырье должно содержать определенное количество углерода, если содержание углерода недостаточно для обеспечения кипения, то в ванну вдувают карбюризаторы.

По ходу плавления в печь загружают известь для ошлакования кислой пустой породы (SiO_2 и Al_2O_3) окатышей. Основность шлака в связи с низким содержанием в окатышах серы и фосфора может быть меньшей, чем при плавке на шихте из стального лома и составлять 1.5-2.0. В конце периода плавления необходимо получить требуемое в выплавляемой стали содержание углерода; при недостатке углерода прибегают к вдуванию в ванну карбюризаторов, избыточный углерод окисляют путем кратковременной продувки кислородом.

После окончания плавления применяют различные варианты ведения заключительной части плавки. Один из них – нагрев металла до требуемой температуры и выпуск в ковш, где производят внепечную доводку стали и рафинирование; другой – проведение в печи кратковременной доводки, в течение которой проводят нагрев, раскисление и легирование.

Вопросы для самоконтроля:

1. Какому способу производства принадлежит ведущая роль в производстве качественной и высоколегированной стали?
2. Могут ли быть легирующими элементами: хром, марганец, кремний, титан, ванадий и другие химические элементы?
3. Где производят внепечную доводку стали и рафинирование?
4. Охарактеризуйте плавку с рафинированием и доводкой металла вне печи?
5. Охарактеризуйте плавку с использованием металлизированных окатышей?
6. Охарактеризуйте плавку с продувкой в ковше порошкообразными реагентами?
7. Охарактеризуйте плавку с рафинированием в ковше синтетическим шлаком?
8. Охарактеризуйте плавку с рафинированием металла в ковше печным шлаком?

Использованная литература

1. Воздвиженский, В. М. Литейные сплавы и технология их плавки в машиностроении / В. М. Воздвиженский, В. А. Грачев, В. В. Спасский. – М. : Металлургия, 1984. – 432 с.
2. Ярополов, И. И. Плавка стали в электрических печах / И. И. Ярополов, А. В. Нецветаев. – Санкт-Петербург. : СПбГПУ. 2005. – 142 с.
3. Роменец, В. А. Дуговые сталеплавильные печи (техничко-экономический анализ) / В. А. Роменец. – М. : Металлургия, 1971. – 216 с.
4. Шульте, Ю. А. Производство отливок из стали / Ю. А. Шульте. – Киев: Вища школа, 1983. – 184 с.
5. Теория и технология производства стали: Учебник для вузов. – М. : Мир. - 2003. – 528 с.
6. Соколов, А. Н. Рациональные режимы работы дуговых сталеплавильных печей / А. Н. Соколов. – М., 1960. – 316 с.
7. Огороков, Н. В. Дуговые сталеплавильные печи / Н. В. Огороков. – М., 1971. – 412 с.
8. Морозов, А. Н. Современное производство стали в дуговых печах. – М. : Металлургия. 1971. – 384 с.
9. Линчевский, Б. В. Металлургия черных металлов / Б.В. Линчевский, А.Л. Соболевский, А.А. Кальменев. – М. 1986. – 360 с.