

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Гомельский государственный технический
университет имени П. О. Сухого»

Институт повышения квалификации
и переподготовки

Кафедра «Металлургия и технологии обработки материалов»

ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

ПОСОБИЕ

**для слушателей специальности переподготовки
1-42 01 71 «Металлургическое производство
и материалобработка»
заочной формы обучения**

Гомель 2022

УДК 669.18(075.8)
ББК 34.327я73
Т33

*Рекомендовано научно-методическим советом
механико-технологического факультета ГГТУ им. П. О. Сухого
(протокол № 4 от 02.11.2021 г.)*

Составитель *В. А. Жаранов*

Рецензент: декан факультета автоматизированных и информационных систем
ГГТУ им. П. О. Сухого канд. техн. наук, доц. *И. И. Суторьма*

Т33 **Теория** и технология металлургического производства : пособие для слушателей специальности переподготовки 1-42 01 71 «Металлургическое производство и материалообработка» заоч. формы обучения / сост. В. А. Жаранов. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2022. – 133 с. – Систем. требования: PC не ниже Intel Celeron 300 МГц ; 32 Mb RAM ; свободное место на HDD 16 Mb ; Windows 98 и выше ; Adobe Acrobat Reader. – Режим доступа: <http://elib.gstu.by>. – Загл. с титул. экрана.

Пособие включает следующие вопросы: основы плавки стали, металлургические шлаки, рафинирование, в том числе на основе окислительного, сплавов на основе железа, раскисление, дегазацию и производственные вопросы современной сталеплавильной технологии. Также отражены вопросы внепечной обработки, экологии и разливки.

Для слушателей специальности переподготовки 1-42 01 71 «Металлургическое производство и материалообработка» ИПКиП.

УДК 669.18(075.8)
ББК 34.327я73

© Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого», 2022

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА.....	10
1.1 Материалы для доменного производства.....	10
1.2 Выплавка чугуна	15
2 ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА	24
3 КЛАССИФИКАЦИЯ СТАЛЕЙ.....	39
3.1 Маркировка сталей за рубежом.....	41
4 ШИХТОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	44
4.1.Metalлошихта	44
4.2. Чугун.....	44
4.3. Миксеры	47
4.4 Metalлолом.....	52
4.5 Новые виды металлошихты.....	54
4.6. Продукты прямого восстановления железа	56
4.7 Ферросплавы.....	57
4.8 Особенности обеспечения металлошихтой в XXI в.....	58
4.9 Добавочные и вспомогательные материалы	59
4.10 Окислители	62
4.11 Карбюризаторы и топливо.....	63
5 ОБЩИЕ ОСНОВЫ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА... 65	
5.1 Сталеплавильные шлаки.....	65
5.1.1 Источники формирования шлака:.....	65
5.1.2 Технологические свойства шлаков	68
5.1.3 Физические свойства шлака	70
5.1.4 Формирование основных шлаков	71
5.2 Требования к огнеупорным материалам футеровки рабочего пространства сталеплавильных агрегатов.....	71
6 ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ .. 75	

6.1	Поведение основных примесей шихты при производстве стали ..	75
6.2	Химическое сродство элементов	75
6.3	Условия окисления кремния.....	77
6.4	Условия окисления марганца	80
6.5	Удаление фосфора (дефосфорация).....	81
6.6.	Удаление серы (десульфурация)	84
6.7	Роль реакции окисления углерода	86
6.8	Основы дегазации стали	89
6.9	Раскисление стали	92
6.10	Неметаллические включения в стали	95
	Легирование стали.....	99
7	КИСЛОРОДНО-КОНВЕРТЕРНЫЙ ПРОЦЕСС	102
7.1	Устройство кислородного конвертера.....	103
7.2	Технология плавки	106
7.3	Режим дутья	109
7.4	Реакция окисления примесей	111
7.5	Шлаковый режим	115
7.6	Технико-экономические показатели процесса	117
8	ВЫПЛАВКА СТАЛИ В ЭЛЕКТРОПЕЧАХ	118
8.1	Выплавка стали в электродуговой печи	120
8.2	Технология плавки в основной дуговой электропечи.....	121
8.3	Технология плавки в кислой дуговой электропечи.....	123
8.4	Выплавка стали в индукционных печах	125
9	ВНЕПЕЧНАЯ ОБРАБОТКА СТАЛИ	127
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	132
	ЛИТЕРАТУРА	133

ВВЕДЕНИЕ

Металлы являются основой экономики страны. В природе очень редко металлы встречаются в чистом виде. К ним относятся золото, серебро, медь. Остальные металлы находятся в виде соединений – руд, которые принято называть полезными ископаемыми. На заре развития человеческого общества люди научились получать и обрабатывать такие металлы, как медь, железо, серебро, золото, олово и свинец. По мере развития культуры число используемых человеком металлов увеличивалось: к началу XIX в. составляло 20, а к концу достигло 50.

Промышленная классификация металлов. Металлы и сплавы условно принято подразделять на две основные группы - черные и цветные. Такая классификация сложилась исторически. К черным металлам относят железо и его сплавы (чугун, сталь, ферросплавы). Остальные металлы составляют группу цветных.

Из металлов особое значение имеет железо: в общемировом производстве металлов свыше 90 % приходится на железо и его сплавы. Широкое применение черных металлов в различных областях техники объясняется их ценными физическими и механическими свойствами, а также и тем, что железные руды широко распространены в природе, а производство чугуна и стали сравнительно дешево и просто.

Объем производства черных металлов в значительной степени определяет уровень технического развития той или иной страны. Современное машиностроение является основным потребителем производимых металлургической промышленностью металлов. В любой отрасли машиностроения - тяжёлом машиностроении, станкостроении, судостроении, автомобильной и авиационной промышленности, электронике и радиотехнике из черных металлов изготовляют огромное число деталей машин и приборов. Значительная доля черных металлов потребляется современным промышленным и гражданским строительством.

Большое значение в современной технике имеют и цветные металлы, которые широко применяют во всех отраслях народного хозяйства: в машиностроении, самолётостроении, радиомеханике и электронике. Все большее производство и применение цветных металлов в технике объясняется их физико-механическими и другими свойствами, которыми не обладают черные металлы и сплавы. Металлы в чистом виде применяются очень редко, за исключением меди

и алюминия. Эти металлы используются в основном в электротехнической промышленности, как проводники электрического тока. Чистые металлы широко используются как компоненты (легирующие элементы) для получения сплавов. К таким металлам относятся медь, алюминий, магний, никель, титан, вольфрам, а также бериллий, германий, кремний. Наша страна имеет мощную черную и цветную металлургию, обеспечивающие потребности промышленности в металле в виде прокатной продукции. Развитие металлургии идёт по пути совершенствования методов плавки и разливки металла, механизации и автоматизации производства, внедрения новых перспективных технологических процессов, обеспечивающих улучшение технико-экономических показателей и качества выпускаемой продукции.

Современное металлургическое производство представляет собой сложный комплекс различных производств, базирующийся на месторождениях руд, коксующихся углей, энергетических мощностях. Оно включает следующие комбинаты, заводы, цехи (рисунок 1):

- 1) шахты и карьеры по добыче руд и каменных углей;
- 2) горно-обогатительные комбинаты, где готовят руды к плавке, т. е. обогащают их;
- 3) коксохимические заводы или цехи, где осуществляют подготовку углей, их коксование и извлечение из них полезных химических продуктов;
- 4) энергетические цехи для получения сжатого воздуха (для дутья доменных печей), кислорода, а также очистки газов металлургических производств;
- 5) доменные цехи для выплавки чугуна и ферросплавов;
- 6) заводы для производства ферросплавов;
- 7) сталеплавильные цехи (конвертерные, мартеновские, электросталеплавильные) для производства стали;
- 8) прокатные цехи, в которых слитки стали перерабатывают в сортовой прокат - балки, рельсы, прутки, проволоку, а также лист и т. д.

Основой современной металлургии стали является двухступенчатая схема, которая состоит из доменной выплавки чугуна и различных способов его передела в сталь. При доменной плавке, осуществляемой в доменных печах, происходит избирательное восстановление железа из руды, но одновременно из руды восстанавливаются также фосфор и в небольших количествах марганец и кремний; железо науглероживается и частично насыщается серой. В результате из руды

получают чугун - сплав железа с углеродом, кремнием, марганцем, серой и фосфором.

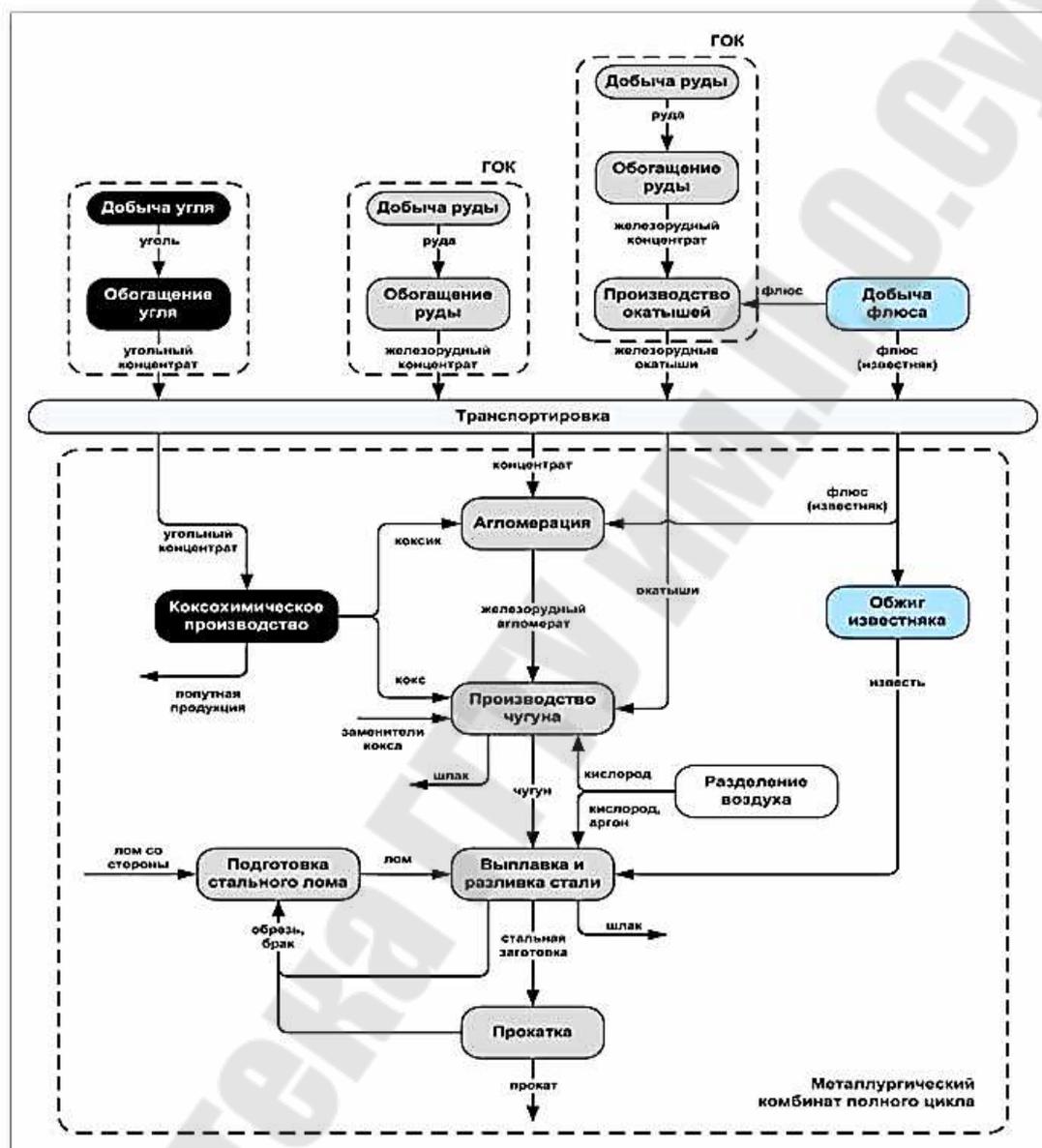


Рис. 1. Схема современного металлургического производства

Комбинаты – основной тип предприятий чёрной металлургии большинства индустриально развитых стран. Предприятия с полным производственным циклом дают свыше 9/10 чугуна, около 9/10 стали и проката. Кроме того, есть заводы, выпускающие чугун и сталь, сталь и прокат (включая трубные и метизные заводы), а также отдельно чугун, сталь и прокат.

Система производства чёрных металлов охватывает весь процесс от добычи и подготовки сырья, топлива, вспомогательных материалов до выпуска стального проката для дальнейшего передела и готовых изделий. В её состав входят: добыча, обогащение и окискование железных и марганцевых руд; производство чугуна, доменных ферросплавов, стали и проката; производство ферросплавов в электропечах; вторичный передел чёрных металлов; добыча, обогащение и коксование угля; производство огнеупоров; добыча вспомогательных материалов (флюсовых известняков, магнезита и др.); производство прочих материалов и газов, необходимых в производстве. Таким образом, собственно металлургический цикл (чугун – сталь – прокат) обеспечивается целым рядом смежных и вспомогательных производств, необходимых для нормального функционирования всего процесса получения чёрных металлов.

Металлургическое предприятие, производственный цикл которого включает в себя все стадии получения готового проката из исходного железорудного сырья (то есть которое работает по схеме «чугун – сталь – прокат») называется предприятием полного цикла (в зарубежной и переводной литературе используется термин «интегрированное предприятие»). Структура такого предприятия представлена на схеме на рис. . Следует отметить, что на схеме не представлено движение неизбежно образующихся в производственном процессе отходов (вторичных материалов), которые могут быть использованы в качестве техногенного сырья, для производства попутной продукции или депонированы в отвалах или накопителях.

Настоящий период развития металлургии характеризуется коренным изменением как масштабов производства качественной и высококачественной стали, так и её доли в общем производстве и методов получения. Это связано с рядом обстоятельств: 1) для производства стали требуются добыча угля и получение из него кокса, добыча добавочных материалов, сооружение металлургических заводов, что связано с огромными и всевозрастающими (в связи с истощением запасов богатых руд и дефицитом коксующихся углей) затратами материальных, энергетических и трудовых ресурсов; 2) развитие техники позволяет непрерывно повышать эффективность металлургического производства, т. е. из того же количества руды и угля получать все больше металлоизделий; 3) непрерывное и осуществляемое всевозрастающими темпами перевооружение промышлен-

ности связано с выводом из строя устаревшего оборудования и соответственно с получением большого количества металлолома (а не железная руда) все в большей степени становится основным сырьём для производства стали (это относится прежде всего к развитым в промышленном отношении странам, т. е. к странам с большой «металлоёмкостью» народного хозяйства); 4) высокие требования к качеству стали привели к разработке большого числа новых технологий, что существенно изменило в последние годы положение дел в сталеплавильной промышленности. Требования новых отраслей техники к качеству многих марок стали резко возросли 20–30 лет назад и продолжают возрастать. В результате увеличились масштабы производства стали и сплавов, содержащих ничтожно малое количество газов, неметаллических включений и других нежелательных примесей; разработаны новые способы обработки металла как в самом агрегате, так и вне его. Возможность получения стали с гарантированно низким содержанием вредных примесей при минимальном развитии ликвации обеспечивает возможность роста промышленного производства без существенного увеличения количества выплавляемой стали.

Все это, вместе взятое, определяет новую ситуацию в промышленности, при которой масштабы выплавки стали уже не характеризуют промышленную мощь. Современная металлургия переживает сложный период ускоренной модернизации. Отрасль должна освоить самые современные и перспективные технологии, с учётом вектора развития, направленного на обеспечение максимального уровня ресурсо- и энергоэффективности, наряду с экологичностью и инновационностью в комплексе и в частных элементах металлургических процессов.

1 ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

1.1 Материалы для доменного производства

Для производства чугуна, стали и цветных металлов используют руду, флюсы, топливо и огнеупорные материалы.

Руда. В природе большинство металлов находится в виде химических соединений (окислов, силикатов, карбонатов, сернистых соединений), входящих в состав различных минералов, образующих, горные породы.

Промышленной рудой называют горную породу, из которой при данном уровне развития техники целесообразно извлекать металлы или их соединения. Этот уровень определяется содержанием добываемого металла в руде. Например, для железа он составляет не менее 30... 50 %, для меди 3... 5 %, для молибдена 0,005... 0,02 %.

Руда состоит из минералов, содержащих металл или его соединения, и пустой породы, в состав которой входят различные примеси. Например, железная руда содержит окислы железа Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $FeCO_3$, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, а также пустую породу, состоящую в основном из SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO . Руды обычно называют по одному или нескольким металлам, которые в них содержатся. Например, железные, медные, алюминиевые, марганцевые, медно-никелевые, железомарганцевые и т. д.

В зависимости от содержания добываемого материала, руды бывают *богатые* и *бедные*. Богатые железные руды содержат 45... 50 % железа и более. Бедные руды (с малым содержанием добываемого металла) специально обрабатывают – обогащают. Обогащение состоит в удалении из руды части пустой породы. В результате получают концентрат – продукт с повышенным содержанием добываемого металла по сравнению с рудой. Использование концентрата позволяет улучшить технико-экономические показатели работы металлургических печей.

Железные руды содержат железо в различных соединениях.

Магнитный железняк (магнетит), содержащий магнитную окись железа Fe_3O_4 , добывают в виде плотных кусковых пород (55... 60 % железа). Пустая порода – SiO_2 .

Красный железняк (гематит) содержит Fe_2O_3 и имеет красноватый цвет (55... 60 % Fe). В нем пустая порода содержится в виде SiO_2 и известняка $CaCO_3$.

Бурый железняк содержит гидраты окислов железа $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (37...55 % Fe). Бурый железняк широко распространён в земной коре.

Шпатовые железняки содержат FeCO_3 (~ 30... 40 % Fe).

Марганцевые руды применяют для выплавки ферросплавов с 10... 82 % Mn, а также предельных чугунов, содержащих до 1 % Mn. Марганец в рудах содержится в виде окислов и карбонатов: MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnCO_3 и др. В рудах обычно содержится не более 22... 45 % Mn.

Бурый железняк (лимониты) представляет собой водную окись железа $n\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ с содержанием железа Fe до 20...50 %. Из бурого железняка добывается до 3 % чугуна. Пустая порода – разнообразная по составу, содержит серу и фосфор. Чаще встречается лимонит – $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с содержанием 57,14 железа и 25,3 % воды.

Шпатовый железняк (сидерит) содержит железа до 30...40 % в виде карбоната FeCO_3 (углекислая соль).

Хромовые руды используют для производства феррохрома, металлического хрома и огнеупорных материалов – хромомagnesитов. Хромовые руды содержат сложные соединения хрома – хромит (FeO , Cr_2O_3), магнохромит (Mg, Fe) Cr_2O_4 и др. В рудах обычно содержится около 40 % Cr_2O_3 .

Комплексные руды используют для выплавки природно-легированных чугунов. Это железомарганцевые руды, содержащие, кроме железа, до 20 % Mn, хромоникелевые руды с 37 – 47 % Fe, до 2 % Cr, до 1 % Ni, железованадиевые руды, содержащие до 0,17 – 0,35 % V.

Топливо. Основными видами топлива, применяемого в металлургических печах, являются кокс, природный газ, мазут, а так – же доменный или колошниковый газ. Для доменного процесса требуется прочное, неспекающееся твёрдое топливо, которое служит не только горючим для нагрева шахты и ее расплавления, но и химическим реагентом для восстановления железа из руды. Естественные виды топлива не обладают необходимыми свойствами, так как они спекаются и недостаточно прочны. Поэтому для доменной плавки применяют твёрдое топливо – кокс. Кокс получают в коксовых печах сухой перегонкой при температуре 1000...1200 °С (без доступа воздуха) каменного угля коксующихся сортов. Для коксования используют смесь углей, взятую в определенном соотношении. В процессе коксования угольная масса размягчается и из неё начинают выделяться газооб-

разные продукты, а затем она спекается в пористую массу. При выделении газов в процессе коксования эта масса растрескивается и распадается на куски. Газообразные продукты удаляются из печи и направляются в химическое отделение, где из них извлекают бензол, фенолы, каменноугольную смолу и другие ценные продукты. Процесс коксования длится 15 ... 20 ч. Затем кокс удаляют из печи и тушат водой или инертным газом. В коксе содержится 80... 88 % С; 8... 12 % золы; 2... 5 % влаги; 0,5... 1,8 % S; 0,02... 0,2 % P и до 1,2 % летучих продуктов. Важными для доменной плавки показателями качества кокса являются зольность и содержание серы, которые должны быть минимальными. Сера – вредная примесь. В процессе плавки она может переходить в металл и ухудшать его свойства. Важное значение для хода плавки имеет размер кусков кокса – кусковатость. Размер кусков кокса должен быть 25 – 60 мм. Кокс должен обладать также высокой механической прочностью, чтобы не разрушаться в доменной печи под действием массы шихтовых материалов. Теплота сгорания кокса составляет обычно 29,3 МДж/кг.

При доменной плавке часть кокса заменяют природным газом, мазутом или пылевидным топливом.

Природный газ содержит 90... 98 % углеводородов (CH_4 и C_2H_6) и до 1 % азота. Теплота его сгорания 33... 50 МДж/кг. Мазут – тяжёлый остаток, крекинга нефти. Он содержит 84... 88 % С, 10... 12 % H_2 , небольшое количество серы и кислорода. Эти виды топлива создают восстановительную атмосферу в доменной печи и улучшают восстановление окислов железа из руды, что приводит к экономии кокса. Кроме этого, используют доменный или колошниковый газ, который является побочным продуктом доменного процесса.

Флюсы. Пустая порода железных руд содержит окислы, температура плавления которых значительно выше развиваемых в доменной печи (Al_2O_3 – 2040 °С, CaO – 2570 °С, MgO – 2800 °С). Однако при определенном количественном соотношении этих окислов образуются легкоплавкие соединения – шлаки, имеющие температуру плавления ниже 1300 °С и обладающие хорошей текучестью при 1450... 1600 °С. Для перевода пустой породы руды и золы кокса в шлаки требуемого химического состава с определенными химическими свойствами в доменную печь при плавке загружают флюсы. Шлаки, образующиеся в доменной печи, должны содержать определенное количество основных окислов (CaO , MgO). Это необходимо для удаления серы из металла, в который она может переходить из

кокса и железной руды при плавке. Поэтому при выплавке чугуна в доменных печах в качестве флюса используют известняк CaCO_3 или доломитизированный известняк, содержащий CaCO_3 и MgCO_3 .

Рекомендуется, чтобы в шлаке отношение содержания $(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3) \approx 1$. Обычно пустая порода руды состоит в основном из SiO_2 и Al_2O_3 . Суммарное содержание этих оксидов не должно превышать 1 %.

Шлак называют *кислым*, если в его составе преобладают кислотные окислы (SiO_2 , P_2O_5), и *основным*, если в его составе преобладают основные окислы (CaO , MgO , FeO и т. д.).

При высоких температурах рабочего пространства плавильных печей шлаки могут взаимодействовать с футеровкой печи. Если в печь, выложенную огнеупорным материалом, в состав которого входят основные окислы (основная футеровка), вводить кислые флюсы, то взаимодействие шлака и огнеупорного материала футеровки печи приведет к ее разрушению. То же произойдет, если в печь, выложенную огнеупорными материалами, в состав которых входят кислотные окислы (кислая футеровка), вводить основные шлаки. Поэтому в печах с кислой футеровкой применяют кислые шлаки, а в печах с основной футеровкой – основные.

При плавке в печах с кислой футеровкой используют в качестве флюса кварцевый песок, состоящий в основном из SiO_2 , а в печах с основной футеровкой – известняк (CaCO_3) или доломитизированный известняк, содержащий CaCO_3 или MgCO_3 .

Шлаки, образующиеся в процессе плавки в металлургических печах, играют большую роль для получения металла с требуемыми химическим составом и свойствами.

В процессе плавки в металлургической печи образуются две несмешивающиеся среды: расплавленный металл и шлак. В соответствии с законом распределения, если какое-либо вещество растворяется в двух соприкасающихся, но не смешивающихся жидкостях, то распределение вещества между этими жидкостями происходит до установления определенного соотношения, постоянного для данной температуры. Поэтому, изменяя состав шлака, можно менять соотношение между количеством примесей, входящих в состав металла и шлака, таким образом, что нежелательные примеси будут удаляться в шлак. Удаляя шлак с поверхности металла, и, наводя новый путь подачи флюса нужного состава, можно управлять процессами удаления вредных примесей из металла (серы, фосфора и т. д.).

Регулирование состава шлака с помощью флюсов является одним из основных путей управления металлургическими процессами.

Огнеупорные материалы. В современных металлургических агрегатах процессы плавки происходят при высоких температурах. Поэтому внутреннюю облицовку (футеровку) металлургических печей и ковшей для разлива металла делают из огнеупорных материалов, способных выдерживать нагрузки при высоких температурах, противостоять резким изменениям температур, химическому воздействию шлака и печных газов. Огнеупорными называют материалы, способные противостоять высоким температурам, не расплавляясь при определенных условиях испытания. Огнеупорность материала определяется в °С.

Огнеупорные материалы применяют в виде кирпичей разных размеров и форм, а также порошков и растворов, необходимых для заполнения швов между кирпичами при кладке печей.

По химическим свойствам огнеупорные материалы подразделяют на кислые, основные и нейтральные. Материалы, содержащие большое количество кремнезёма SiO_2 , называют кислыми (динасовые, кварцеглинистые); содержащие основные окислы (CaO , MgO) – основными (магнезитовые, магнезитохромитовые, доломитовые); содержащие большое количество Al_2O_3 и Cr_2O_3 – нейтральными (хромомагнезитовые, высоко глинозёмные, шамотные).

Если рабочее пространство плавильной печи выложено из кислых огнеупорных материалов, то печь называют кислой, а если из основных – основной.

Кварцевый песок (не менее 95 % SiO_2) – кислый огнеупорный материал. Его применяют для набивки и наварки подин кислых сталеплавильных печей. Из кварцевого песка и кварцита изготавливают *динасовый* кирпич, содержащий 93... 95 % SiO_2 . Огнеупорность динаса составляет 1690...1720 °С. Этим кирпичом футеруют кислые мартеновские и электросталеплавильные печи.

Магнезитовый металлургический порошок содержит 85...88 % MgO . Его применяют для набивки и наварки подин основных сталеплавильных печей. Из него изготавливают *магнезитовый кирпич* (86... 90 % MgO). Огнеупорность такого кирпича более 2000 °С. Его применяют для кладки пода и стен основных мартеновских и электросталеплавильных печей. Он обладает высокой термостойкостью. Магнезитохромитовый кирпич содержит 60 % MgO и 8... 13 % Cr_2O_3 . Обладает огнеупорностью (более 2000 °С), термостойкостью и

шлакоустойчивостью. Применяется для кладки сводов мартеновских печей.

Доломитовый кирпич содержит 32... 36 % MgO и 50... 56 % CaO; применяют вместе с магнезитовым порошком для наварки подин и откосов основных сталеплавильных печей. Смолодоломитовый кирпич изготавливают из доломитового порошка с каменноугольной смолой, используют для футеровки кислородных конвертеров. Смолодоломитомагнезитовый кирпич содержит 32... 50 % MgO, 38... 54 % CaO и до 4 % SiO₂; применяют для футеровок кислородных конвертеров. Хромомагнезитовый кирпич содержит 42 % MgO и 15...20 % Cr₂O₃. Огнеупорность его более 2000 °С, применяют в мартеновских печах для кладки шлаковиков.

Шамотный кирпич – нейтральный материал. Содержит 50... 60 % SiO₂ и 30... 42 % Al₂ O₃. Огнеупорность его 1580... 1730 °С, применяют для футеровки доменных печей, воздухонагревателей, различных ковшей и т. д.

Высокоглиноземистый кирпич содержит 72... 95 % Al₂O₃ и имеет огнеупорность 1820... 1920 °С.

Углеродистый кирпич и блоки содержат до 92 % С. Обладают высокой огнеупорностью. Применяют для кладки лещади доменных печей, электролизных ванн для получения алюминия, тиглей для плавки и разливки медных сплавов.

1.2 Выплавка чугуна

Чугун выплавляют в вертикальных печах шахтного типа - доменных почках. Сущность процесса получения чугуна в доменных печах заключается в восстановлении окислов железа, входящих в состав руды, которую загружают в печь, окисью углерода, водородом и твёрдым углеродом, выделяющимися при сгорании топлива в печи.

Устройство и работа доменной печи. Полезная высота доменной печи достигает до 80 м и более, или примерно в 2,5... 3 раза больше диаметра. Рабочее пространство печи включает колошник, шахту, распар, заплечики, горн, лещадь. В верхней части колошника находится засыпной аппарат, через который в печь загружают шихту (офлюсованный агломерат и окатыши).

Сутенки печи выкладывают из огнеупорных материалов — в основном из шамота. Нижнюю часть горна и его основание (лещадь) выполняют из особо огнеупорных материалов — углеродистых (графитизированных) блоков. Для повышения стойкости огнеупорной кладки в ней устанавливают металлические холодильники, по кото-

рым циркулирует вода. Для уменьшения расхода воды (для крупных печей расход воды до 70000 м³ в сутки) применяют испарительное охлаждение, основанное на том, что поглощаемое тепло используется для парообразования.

Кладка печи снаружи заключена в стальной кожух толщиной до 40 мм. Для уменьшения нагрузки на нижнюю часть печи её верхнюю часть (шахту) сооружают на стальном кольце, опирающемся на колонны. Доменная печь (рисунок 2) имеет стальной кожух, выложенный изнутри огнеупорным шамотным кирпичом.

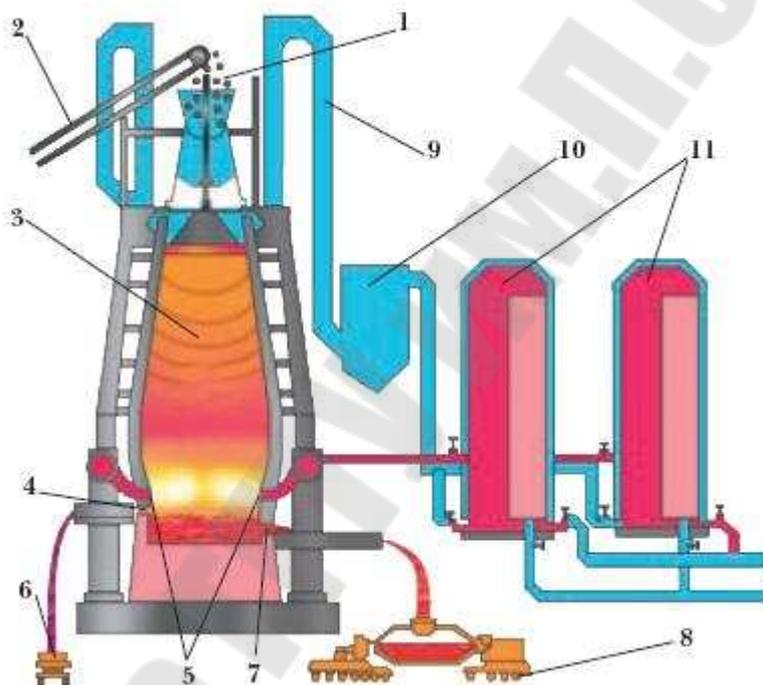
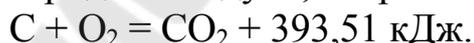


Рис. 2. Схема доменной печи: 1 – загрузочная воронка; 2 – загрузочный конвейер; 3 – шахта; 4 – шлаковая лётка; 5 – фурма; 6 – шлаковоз; 7 – чугунная лётка; 8 – чугуновоз; 9 – отходящий газ; 10 – газоочистка; 11 – воздухонагреватели

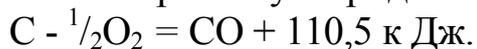
Горение топлива. Вблизи фурм углерод кокса, взаимодействуя с кислородом воздуха, сгорает:



При высоких температурах и в присутствии твердого углерода кокса двуокись углерода неустойчива и частично переходит в окись углерода;



Одновременно, на некотором расстоянии от фурм, идет реакция неполного горения углерода кокса:



В результате горения кокса в доменной печи выделяется теплота и образуется газовый поток, содержащий CO, CO₂ и другие газы. При этом в печи немного выше уровня фурм температура становится более 2000° С. Горячие газы, поднимаясь вверх, отдают свою теплоту шихтовым материалам и нагревают их, охлаждаясь до 400...300 °С у колошника. В зоне печи, где температура газон достигает 700 ... 450 °С, часть окиси углерода разлагается с образованием сажистого углерода, оседающего на шихтовых материалах:

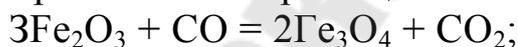


Остальная часть газа, состоящего в основном из CO, CO₂, N₂, H₂, CH₄ (колошниковый газ), отводится из печи по трубам и после очистки используется как топливо для воздухонагревателей.

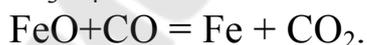
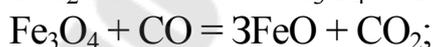
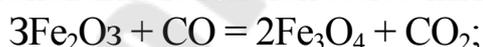
Шихтовые материалы (агломерат, кокс) опускаются навстречу потоку газов и нагреваются. В результате в них происходит целый ряд химических превращений: удаляется влага, из топлива выделяются летучие вещества, а при прогреве шихты до температуры ~ 570 °С начинается основной процесс - восстановление окислов железа, содержащихся в агломерате.

Восстановление окислов железа в доменной печи. Этот процесс протекает в результате взаимодействия окислов железа с окисью углерода и твердым углеродом кокса, а также водородом. Восстановление твердым углеродом называют *прямым*, а газами - *косвенным*.

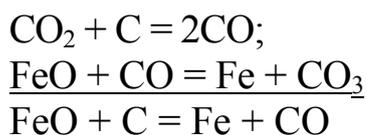
При температурах до 570 °С восстановление окиси железа протекает по реакциям



При более высоких температурах (750...900 °С) окислы железа восстанавливаются наиболее интенсивно:

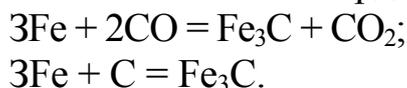


При этих температурах из руды, находящейся в нижней зоне шахты доменной печи, образуется твёрдое губчатое железо. Некоторая часть закиси железа опускается до уровня распара и заплечиков, где восстанавливается твёрдым углеродом кокса в результате двух одновременно протекающих реакций:



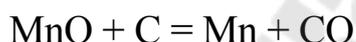
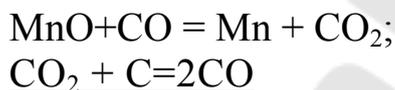
В реакциях восстановления железа участвуют также сажи́стый углерод и водород, особенно при введении в доменную печь природного газа.

По мере опускания шихта достигает зоны в печи, где температура составляет 1000 ... 1100 °С. При этих температурах восстановленное из руды твёрдое железо, взаимодействуя с окисью углерода, коксом и сажи́стым углеродом, интенсивно науглероживается благодаря способности железа в твёрдом состоянии растворять углерод:



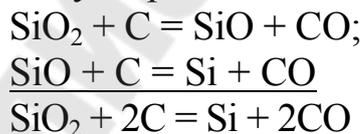
При насыщении углеродом температура плавления железа понижается и на уровне распара и заплечиков оно расплавляется. Капли железоуглеродистого сплава, протекая по кускам кокса, дополнительно насыщаются углеродом (до 4 % и более), марганцем, кремнием, фосфором, которые восстанавливаются из руды, а также серой, содержащейся в коксе. Эти процессы протекают следующим образом.

Марганец содержится в руде в виде MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 . Эти соединения легко восстанавливаются до MnO . При температуре более 1000 °С часть MnO восстанавливается твёрдым углеродом по реакциям



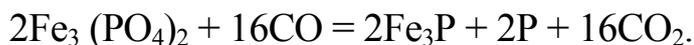
Одновременно марганец взаимодействует с твёрдым углеродом и образует карбид Mn_3C , повышая содержание углерода в сплаве. Другая часть MnO входит в состав шлака.

Кремний, содержащийся в пустой породе руды в виде SiO_2 , температуре выше 1100 °С также частично восстанавливается твёрдым углеродом:

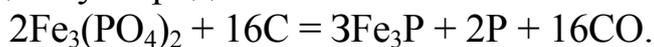


Образовавшийся кремний растворяется в железе. Другая часть SiO_2 также входит в состав шлака.

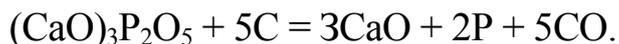
Фосфор содержится в руде в виде соединений $(\text{FeO})_3\text{P}_2\text{O}_5$ и $(\text{CaO})_3\text{P}_2\text{O}_5$. Частично фосфат железа восстанавливается окисью углерода:



При температурах более 1000°C восстановление идёт за счёт твёрдого углерода:

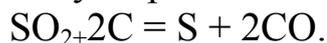


При температурах выше 1300°C фосфор восстанавливается из фосфата кальция:

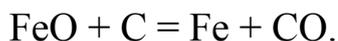
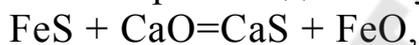


Образовавшийся фосфид железа (Fe_3P) и фосфор полностью растворяются в железе и входят в состав чугуна.

Сера присутствует в коксе и руде в виде органической серы и соединений FeS_2 , FeS , CaSO_4 . Сера летуча и поэтому часть её удаляется с газом при нагреве шихты в печи. Сера из кокса окисляется у фурм кислородом дутья до SO_2 и, поднимаясь с газами, восстанавливается твёрдым углеродом:



При этом часть серы в виде S и FeS растворяется в чугуне. Сера является вредной примесью и ухудшает качество чугуна. Для удаления серы стремятся повысить содержание CaO в шлаке. При этом часть серы в виде CaS удаляется в шлак по реакциям



Таким образом, в результате процессов восстановления окислов железа, части окислов марганца и кремния, фосфатов и сернистых соединений, растворения в железе C , Mn , Si , P , S в печи образуется чугун. В нижней части печи образуется шлак в результате сплавления окислов пустой породы руды, флюсов и золы топлива. В условиях доменного процесса окислы Al_2O_3 , CaO , MgO , содержащиеся в пустой породе руды, полностью переходят в шлак. В шлаке содержится также часть не восстановившихся окислов SiO_2 , MnO , FeO и CaS . Шлак образуется постепенно, его состав изменяется по мере отекания в гори, где он скапливается на поверхности жидкого чугуна благодаря меньшей плотности. Состав шлака зависит от состава применяющихся шихтовых материалов и выплавляемого чугуна.

По мере скопления чугуна и шлака их выпускают из печи. Чугун выпускают через 3 ... 4 ч, а шлак через 1,0 ... 1,5 ч. Чугун выпускают через чугунную летку 16 (см. рис. 1.4, отверстие в кладке,

расположенное выше лещади), а шлак - через шлаковую летку 17. Чугунную летку открывают бурильной машиной, а после выпуска чугуна закрывают огнеупорной массой. Чугун и шлак сливают по желобам, проложенным по литейному двору, в чугуновозные ковши и шлаковозные чаши, установленные на железнодорожных платформах. Ёмкость чугуновозных ковшей 90...140 т. В них чугун транспортируют в кислородно-конвертерные или мартеновские цехи для передела в сталь. Чугун, не используемый в жидком виде, поступает на разливочные машины. Из ковша чугун через передаточный желоб заполняет металлические формы-изложницы разливочной машины и затвердевает в них в виде чушек-слитков массой 45 кг.

Часто жидкий шлак из доменной печи не сливают в шлаковозные чаши, а для удобства дальнейшего использования подвергают мокрой грануляции: на него направляют струю воды, под действием которой он рассыпается на мелкие гранулы.

Продукты доменной плавки. В доменных печах получают два жидких продукта - чугун и шлак, а также колошниковый газ.

Чугун - основной продукт доменной плавки. В доменных печах получают чугун различного химического состава в зависимости от его назначения.

Передельный чугун выплавляют для передела его в сталь в конвертерах или мартеновских печах. Он содержит 4,0...4,4 % C; до 0,6...0,8 % Si; до 0,25 ... 1,0 % Mn; 0,15 ... 0,3 % P и 0,03 ... 0,07 % S. Передельный чугун некоторых марок, предназначенный для передела в сталь в конвертерах, имеет пониженное содержание фосфора (до 0,07 %).

Литейный чугун используют для переплава его на машиностроительных заводах при производстве фасонных отливок. Он содержит повышенное количество кремния (до 2,75 ... 3,25 %). Кроме чугуна, в доменной печи выплавляют ферросплавы.

Доменные ферросплавы - сплавы железа с кремнием, марганцем и другими металлами. Их применяют для раскисления и легирования стали. К ним относятся: доменный ферросилиций с 9...13 % Si и до 3 % Mn; доменный ферромарганец с 70... 75 % Mn и до 2 % Si; зеркальный чугун с 10 ... 25 % Mn и до 2 % Si.

Побочными продуктами доменной плавки являются шлак и колошниковый газ, также используемые в производстве. Из шлака производят шлаковату, шлакоблоки, цемент, а колошниковый газ после ОЧИСТКИ ОТ ПЫЛИ используют как топливо для нагрева возду-

ха, вдуваемого в доменную печь, а также в цехах металлургических заводов.

Важнейшие технико-экономические показатели. Такими показателями работы доменных печей являются коэффициент использования полезного объема доменной печи (К. И. П. О) и удельный расход кокса. Коэффициент использования полезного объема печи (К. И. П. О. в м³/т) определяется как отношение полезного объема печи V (в м³) к её среднесуточной производительности P и тоннах выплавленного передельного чугуна.

$$\text{К. И. П. О.} = V/P$$

Чем выше производительность доменной печи, тем ниже К. И. П. О., который для большинства доменных печей в нашей стране составляет 0,5 ... 0,7.

Удельный расход кокса K - отношение расхода A кокса за сутки к количеству P в тоннах передельного чугуна, выплавленного за то же время:

В нашей стране удельный расход кокса в доменных печах составляет 0,5 ... 0,7; он является важным показателем работы доменной печи, так как стоимость кокса составляет более 50 % общей стоимости чугуна.

Улучшение технико-экономических показателей работы доменных печей является одной из важнейших задач металлургического производства. Эта задача решается повышением производительности доменных печей путём улучшения их конструкций, способов подготовки шихты, интенсификации доменного процесса.

Основным направлением в развитии современного доменного процесса является увеличение полезного объема доменных печей. Практика показывает, что с увеличением объема печей улучшаются технико-экономические показатели их работы. Поэтому у нас в России эксплуатируют доменные печи объемом 2300 и 2700 м³ и вводят в строй доменные печи объемом 5000 м³. Такие печи выплавляют в сутки более 10 000 т чугуна.

Улучшение подготовки шихтовых материалов - обогащение руд, применение при плавке офлюсованного агломерата и окатышей обеспечивает прирост выплавки чугуна и снижает расход кокса. Например, увеличение содержания железа в шихте на 1 % даёт прирост выплавки чугуна на 3 % и снижает расход кокса на 1,5...2,0 %; применение агломерата повышает производительность печей на 10...15 %, а замена агломерата окатышами снижает расход топлива и до-

полнительно увеличивает выплавку чугуна ещё на 5 ... 8 %. Вместе с тем повышение производительности доменных печей достигается интенсификацией процесса плавки за счёт следующего:

- повышения давления газа на колошнике до $0,18 \text{ МН м}^2$, в результате чего снижается скорость их движения a шахте доменной печи, улучшаются условия восстановления железа, снижается расход кокса и уменьшается вынос колошниковой пыли;
- обогащения дутья кислородом, благодаря чему повышается интенсивность горения кокса, повышается температура в горне доменной печи, ускоряются процессы восстановления кремния и марганца, что особенно важно при выплавке доменных ферросплавов и литейных чугунов;
- вдувания в горн природного газа и угольной пыли, что позволяет снизить расход кокса на 10 - 15%, увеличить производительность печей на 2 - 3% за счёт повышения восстановительной способности газов.

Библиотека ГГТУ им. П.О.Сухого

2 ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Наша цивилизация в том виде, в котором она сложилась, базируется на использовании железа как основного технического материала. Принято считать, что с железом человек впервые встретился, найдя метеорит. Косвенно об этом свидетельствуют названия железа, возникшие у древних народов: «небесное тело» (древнеегипетское), «звезда, небесное тело» (древнегреч.), произошедшие от *sidus, sideris* (лат.) — звезда, звёздный; *sideros* (греч.) — звезда; сидеролит — железный метеорит; *siderurgie* (фр.) — черная металлургия. Шумеры называли железо «небесной медью». У коренных жителей Гренландии находили ножи, сделанные из метеоритного железа.

В исторической литературе эпоху железного века делят на два периода: ранний (X—V вв. до н.э.) железный век (так называемая гальштатская культура по названию города в Австрии, в окрестностях которого были найдены железные предметы того времени) и поздний, или второй, железный век (V—II вв. до н.э. — начало нашей эры), соответствующий периоду, от которого осталось много железных предметов (так называемая латенская культура — по месту в Швейцарии). Латенская культура связывается с кельтами, считавшимися мастерами изготовления различных орудий из железа. Большое переселение кельтов, начавшееся на рубеже V в. до н.э., способствовало распространению этого опыта на территории Западной Европы. От кельтского названия железа «изарнон» произошли немецкое «айзен» (*Eisen*) и английское «айрон» (*iron*). Римляне дали железу название *ferrum*, отсюда фр. *fer* — железо, меч, клинок.

У алхимиков металлы носили названия планет: золото называлось Солнцем, серебро — Луной, медь — Венерой, олово — Юпитером, свинец — Сатурном, ртуть — Меркурием, а железо — Марсом. Химики обозначали (иногда обозначают и сейчас) железо знаком.

Первый этап — прямое получение железа из руды. Получение железа непосредственно из руды — наиболее древний способ производства железа. В глубокой древности железо получали путём его восстановления из руды в примитивных горнах. Поскольку в этом процессе использовалось «сырое» дутье (неподогретый воздух), способ получил название «сыродутный».

Сущность сыродутного способа получения железа заключается в следующем: в горн загружают древесный уголь и железную руду, уголь разжигают и начинают подавать дутьё; по мере сгорания и «оседания» угля руда опускается, подвергаясь непрерывному контакту с восстановительными газами и раскалённым углём и постепенно при этом восстанавливаясь.

Расчётная температура горения угля в холодном воздухе с нормальной влажностью около 1400 °С. Учитывая неизбежные потери тепла, предположительно температура процесса составляет 1300–1350 °С, а при таких температурах шлак образуется в жидком виде. Шлак в основном должен состоять из оксидов железа (значительная часть железа руды переходила в шлак и терялась с ним). В результате процесса получали раскисленный ком («крицу») восстановленного железа (с прожилками шлака), который вытаскивали из горна и обрабатывали под молотами, уплотняя крицу и выдавливая из неё шлак. Состав металла в этом процессе зависит от состава пустой породы руды, от температуры процесса и продолжительности пребывания крицы в горне.

Существовало много разновидностей сыродутного процесса, причём в некоторых установках получали за одну операцию, длившуюся 6–7 ч, до 200 кг железа. Такие недостатки сыродутного производства, как малая производительность, большой расход топлива, большие потери железа со шлаком, высокая трудоёмкость процесса и низкое качество металла, определили повсеместное его вытеснение. К концу XX в. возникли новые способы получения железа непосредственно из железорудных материалов. Эти способы получили общее название «прямое получение железа» (англ. DI или DRI: Direct-Reduced-Iron). Получаемый при этом продукт часто называют «первородной шихтой» (т. е. не подвергавшейся переплаву). Этот продукт обычно используют в качестве шихты в дальнейшем переделе.

Второй этап – получение кричного (сварочного) железа из чугуна. По мере усовершенствования сыродутного процесса горны строили все большей вместимости, более высокими, подачу дутья интенсифицировали; это привело к повышению температуры в горне и к более продолжительному пребыванию шихтовых материалов в зоне высоких температур. В результате в ряде случаев происходило заметное науглероживание железа и продуктом процесса оказывалось не низкоуглеродистое железо, а высокоуглеродистое, т. е. чугун. Чугун не обладает пластическими свойствами (не куётся, не сгибается)

и т. п.); часто его считали нежелательным продуктом и выбрасывали
1. Однако было замечено, что при загрузке в горн чугуна вместо железной руды или в случае продолжения операции из оставленной в горне высокоуглеродистой крицы также получается низкоуглеродистая железная крица. Такой двухстадийный процесс (вначале выплавка чугуна, а потом получение из чугуна низкоуглеродистого металла) как более производительный привёл к возникновению более совершенного способа производства железа, получившего название кричного процесса. Дата появления кричного процесса, так же как и сыродутного, неизвестна, но уже в XII–XIII вв. кричный способ был распространён.

Таким образом, сущность кричного способа переработки чугуна в железо и сталь заключается в расплавлении чугуна в горне на древесном угле и окислении углерода, кремния, марганца и других примесей чугуна кислородом дутья и действием шлаков, богатых оксидами железа.

Выложенный огнеупорными материалами или водоохлаждаемыми чугунными плитами горн наполняют древесным углём, разжигают его и подают дутье. После того как уголь хорошо разгорится, присаживают чугун и богатые оксидами железа шлаки, окалину, железную руду. Чугун помещают обычно на уровне фурмы или несколько выше её, где он постепенно плавится и в виде капель стекает вниз. Одновременно под действием кислорода воздуха дутья и оксидов железа шлака происходит выгорание примесей чугуна.

По мере выгорания примесей чугуна (в частности, углерода) повышается температура его плавления. Напомним, что температура плавления чугуна 1150–1200°C, низкоуглеродистого железа несколько выше – 1500°C. Температура в горне достигает 1300–1400°C, т. е. достаточна для расплавления чугуна, но недостаточна для поддержания в жидком виде образующегося низкоуглеродистого сплава. В результате по мере выгорания примесей металл становится все более тугоплавким и все более вязким. Наступает момент, когда на дне горна образуется зернистая тестообразная железистая масса, которую собирают в один общий ком (крицу), достают из горна и обжимают под молотом, чтобы удалить из металла шлак и получить возможно более плотный и однородный кусок железа.

В связи с тем что горючие материалы, применяющиеся в кричном производстве, находятся в непосредственном контакте с металлом, они должны быть чистыми от золы и вредных примесей (глав-

ным образом от серы). Таким требованиям лучше всего удовлетворяет древесный уголь.

Сера во время процесса выгорает в незначительной степени; фосфор удаётся удалить на 50–60 %, чему способствуют умеренная температура процесса и высокое (иногда > 90 %) содержание оксидов железа в шлаке. Готовая крица обычно содержит, %: 0,03–0,05 С, 0,01–0,02 Si, до 0,08 Mn, 0,01–0,04 P, 0,004–0,006 S.

Сравнительно высокопроизводительные (по тем временам) относительно высокие печи – горны, начиная с XIII в., были распространены по всей Европе. На территории России известна местность (в старину называвшаяся Железным полем), где расположен город Устюжна (Вологодская обл.). В XIII в. местность называлась Железный Устюг. К началу XVII в. там производили ежегодно около 1 тыс. т железных изделий.

Высокопроизводительные печи-горны в России назывались домница-ми, в Англии – high blomery furnase (большая кричная печь), в Германии – Stuckofen (от Stuck – кусок, крица и Ofen – печь) или Wolfofen (волчья печь), во Франции – fourneau a loure (волчья печь) '.

Также как и сыродутный, кричный способ производства имел ряд существенных недостатков: низкая производительность, высокий угар железа (до 20 %), большой расход топлива (древесного угля), большая трудоёмкость процесса и др. В результате в конце XIX – начале XX в. кричный процесс исчез.

Низкая производительность и дороговизна кричного передела, а также массовое уничтожение лесов вокруг промышленных центров, вызванное необходимостью получения больших количеств древесного угля, – причины, способствующие поиску более производительного способа железа, причём такого, при котором можно было заменить чистый древесный уголь другим, более дешёвым и менее дефицитным топливом. В 1784 г. англичанин Г. Корт предложил получать сталь окислительным плавлением чугуна на подду отражательной печи – способ, позволяющий сжигать в топке печи любое горючее (топка была отделена от ванны металла). Печь получила название пудлинговой 2. Чистота горючего уже не играет такой роли, как при кричном переделе, так как непосредственный контакт горючего с металлом отсутствует.

Садка типичной пудлинговой печи 250–500 кг (иногда выше – до 1т). Слой расплавленного чугуна 25 – 35 мм. Длина рабочего пространства 1,5–1,8 м, ширина – не более 1,5 м (при большей ширине

трудно перемешивать металл в печи). Высота от чугунной доски, на которую набивался материал пода, до свода 0,6 – 0,8 м. Высота трубы 12 – 16 м. Иногда устанавливали трубы высотой до 50 м, которые обслуживали несколько печей (рисунок 3).

С 1830 г. по предложению англичанина Галла подины пудлинговых печей стали делать из материалов, богатых оксидами железа: богатой железной руды, окалина (подины первых печей делали из песка). Операция пудлингования сводится к следующему: после необходимого по окончании предыдущей операции исправления пода на него загружают предварительно подогретый чугун. Расплавление чугуна сопровождается окислением его примесей. За периодом расплавления следует так называемое «вымешивание»: температуру на короткий промежуток времени несколько снижают (чтобы добиться более полного контакта металла со шлаком) и рабочие-пудлингеры перемешивают металл и шлак клюкой (или ломом). Источниками образующегося шлака являются: подина, специально добавляемая окалина, железная руда, а также железо и примеси чугуна, окисляемые в атмосфере печи.

По мере выгорания примесей и снижения содержания углерода температура плавления $t_{пл}$ сплава данного состава возрастает. Наступает момент, когда $t_{пл}$ оказывается равной температуре в печи t_p . Дальнейшее возрастание $t_{пл}$ приводит к тому, что из расплава начинают выпадать кристаллы наиболее чистого железа с высокой температурой плавления. Этот процесс называется избирательным вымораживанием (рисунок 4).

Когда завершается обезуглероживание металла, приступают к «накатке» криц (комьями по 30 – 50 кг – чтобы их можно было перемещать вручную). Крицы вынимают из печи и отправляют под молот.

Так же, как и в кричном переделе, в пудлинговом процессе из металла в шлак удаляются значительная часть фосфора (до 50–80 %) и некоторое количество серы. Для получения готового продукта однородного состава применяется многократная прокатка криц в пакетах. Например, на уральских заводах России состав низкоуглеродистого железа, получаемого в пудлинговых печах, был следующим, %: 0,1 – 0,2 C, 0,05–0,1 Si, ~ 0,1 Mn, ~ 0,01 P и 0,004 S, т. е. получали очень чистый металл.

На долю шлаковых включений в зависимости от методов работы приходится от 0,2 до 1 %. Усовершенствованные регенеративные пудлинговые печи со сдвоенным рабочим пространством позволяли полу-

чать в сутки около 15 т металла; при этом расходовалось около 9 т угля. В начале XX в. стоимость пудлингового железа ненамного превышала стоимость мартеновской стали.

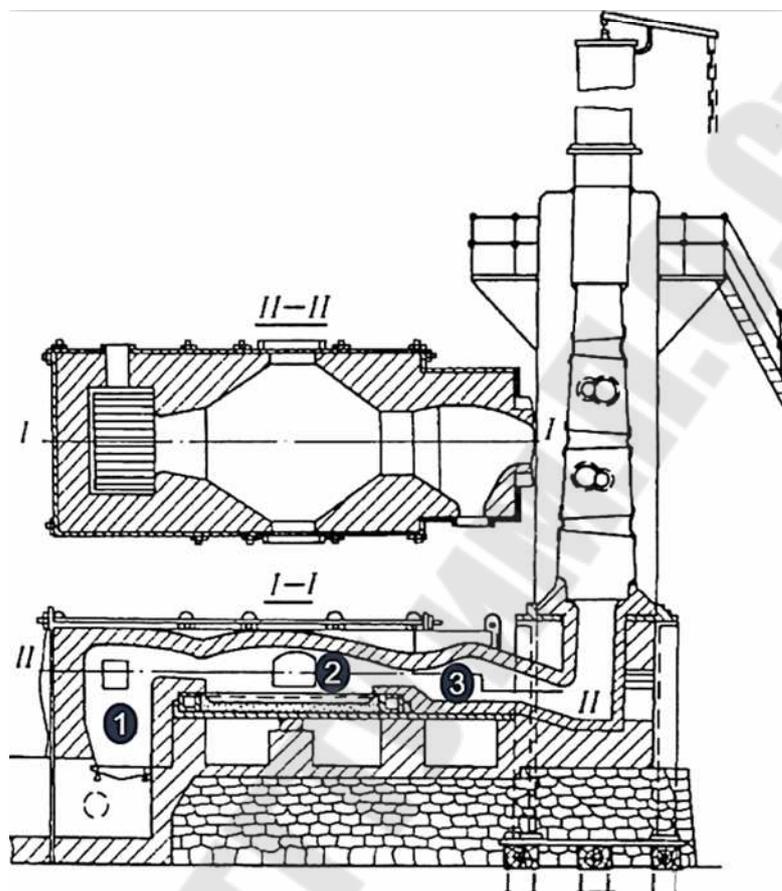


Рис. 3. Пудлинговая печь: 1 – топка; 2 – рабочее пространство; 3 – чугульник (камера для подогрева холодного чугуна отходящими газами)

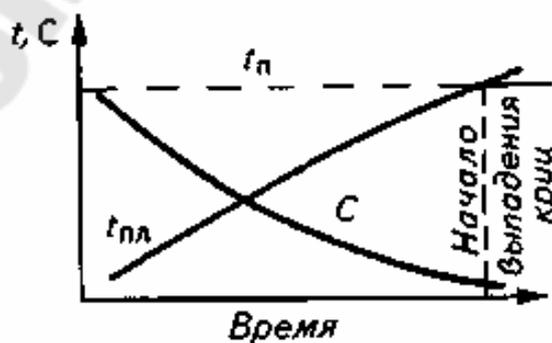


Рис. 4. Схема избирательного вымораживания при плавке в пудлинговой печи или кричном горне

К недостаткам пудлингового процесса относятся: высокий расход топлива, низкая производительность, низкий выход годного, невозможность получения литой стали. Несмотря на большие инженерные усилия с целью повышения производительности и уменьшения трудоёмкости пудлингового процесса (применение регенеративных печей, печей с вращающимся вокруг вертикальной или горизонтальной оси рабочим пространством, работа на жидком чугуна и т. п.), этот процесс не выдержал конкуренции с появившимся конвертерным, а затем мартеновским производством.

Одним из существенных недостатков и кричного, и пудлингового процессов является невозможность получения плотной литой отливки из стали, так как и в кричных горнах, и в пудлинговых печах температура оказывалась недостаточной для расплавления металла. Получаемые крицы представляли собой комья сварившихся между собой зёрен металла. Окончательная сварка зёрен проходила при последующих нагревах и обработке металла давлением. Поэтому продукты кричного и пудлингового процессов в технической литературе часто объединяют одним термином – «сварочное железо».

В нашей стране пудлингование исчезло в 30-х годах XX в. Из-за особых качеств пудлингового металла этот процесс ещё долго сохранялся в таких промышленно развитых странах, как Англия, Швеция, США.

Особые свойства сварочного железа обусловлены способом его получения. Этот продукт получается в процессе окисления примесей чугуна и выпадения образовавшихся частиц тугоплавкого чистого металла из раствора («вымораживания»). Растворимость газов в твёрдом металле значительно ниже, чем в жидком, поэтому выпадающие из раствора зерна металла практически не содержат газов. Кроме того, шлаковые включения, которые в значительном количестве остаются в кричном металле, представляют собой крупные включения, расположенные между кристаллами чистого металла, в отличие от микроскопических включений, встречающихся в больших количествах в литой стали, выплавляемой современными способами. (Такие включения часто имеют остроугольную форму и являются концентраторами напряжений.) Коагулированные шлаковые включения, пронизывающие металл, несколько снижают его механические характеристики (например, сопротивление разрыву), но, препятствуя распространению процесса коррозии, развитию внутренних трещин в металле, способствуют повышению сопротивления металла ударной нагрузке и уста-

лости и тем самым содействуют гашению вибраций, развивающихся в металле различных конструкций, подвергающихся ударным воздействиям, и т. п. Определенное значение имеет и многократная обработка давлением полученного из кричного металла продукта (обычно листового проката). Кричный металл хорошо сваривается; в нем мало и таких вредных примесей, как сера (благодаря чистоте шихтовых материалов) и фосфор (в результате энергичного окисления фосфора по ходу процесса). Благодаря этим особым свойствам сварочное железо продолжало пользоваться определенным спросом. Из него изготавливали полосы для сварных труб, листы для строительства подводных частей мостов и портовых сооружений, стяжные болты, цилиндры паровых машин, изделия для свайных и кессонных работ, цепи ответственного назначения, цельнотянутые трубы и т. п. По некоторым данным, знаменитые дамасские стали производили из первородной шихты способами производства сварочного железа.

Третий этап – возникновение способа получения жидкой (литой) стали. Наиболее древним из всех существующих способов получения стали в жидком, расплавленном виде, т. е. так называемой литой стали, является тигельный процесс. Точная дата появления этого способа теряется в глубокой древности. О булатной стали (от перс. пулао – сталь,) упоминает ещё Аристотель. Считают, что секрет технологии тигельной плавки был утерян в средние века. В Западной Европе этот способ возродили в конце первой половины XVIII в. В 1740 году англичанину Б. Гентсману удалось осуществить процесс переплава кусков сварочного железа в изготовленных им тиглях и получить литую сталь. Добавляя в шихту разное количество чугуна, графита или мягкого железа, он регулировал твёрдость выплавляемой стали. Основная идея Б. Гентсмана – расплавить металл и заставить все шлаковые частицы всплыть, а затем этот шлак удалить. Сталелитейная фабрика Гентсмана (близ Шеффилда) строго хранила секреты производства, и англичане долго славились как лучшие производители изделий из стали: ножей, хирургических инструментов и т. п.

Выплавка стали в тиглях производилась следующим образом: в тигли (ёмкостью обычно 25 – 35 кг) загружали металлическую шихту, по составу близкую к стали, которую планировали получить. Шихтовые материалы должны содержать минимальное количество вредных примесей, так как сера и фосфор при тигельном процессе практически не удаляются. Закрытые крышками тигли помещают в горны или пламенные регенеративные печи (передача тепла металлу осуществ-

ляется, таким образом, через стенки тигля). После расплавления шихты идут реакции окисления углерода, марганца, кремния (за счёт имеющихся в шихтовых материалах оксидов железа), а также процессы шлакообразования.

Шлаки тигельного процесса имеют кислый характер, и основными их составляющими являются силикаты железа и марганца. Шлак образуется за счёт продуктов реакций окисления, всплывающих в форме неметаллических включений, случайно попавших в тигель вместе с шихтой загрязнений, а также за счёт материала тигля. Окисление содержащегося в металле углерода с образованием газобразной СО даёт эффект кипения. При повышении температуры углерод, имеющийся в шихте (а также входящий в состав материала тигля), начинает восстанавливать Si, Mn, Fe из шлака в металл. В результате развития процессов восстановления концентрация оксидов железа в тигельных шлаках очень низкая. Тигельная сталь отличается исключительно высокими механическими свойствами как в продольном, так и в поперечном направлении прокатки иликовки.

Отсутствие окислительной атмосферы и раскисляющее действие материала тигля, а также сравнительно невысокие температуры процесса, т. е. работа без перегрева металла, – все эти особенности обеспечивают получение плотной стали с ничтожным количеством неметаллических включений и низким содержанием газов.

Перечень условий, обеспечивающих получение в тиглях стали высокого качества, сводится к следующему: 1) максимально чистая шихта (только Fe и C); 2) плавление в тигле под крышкой на хорошем древесном угле (восстановительная атмосфера, нет серы); 3) применение флюса (каталитическое действие соединений типа Na_2CO_3 и K_2CO_3), так как флюс плавится первым и стекает через шихту; 4) использование углерода как главного восстановителя (нет оксидных включений, водорода и азота); 5) металл остывает вместе с тиглем (нет перелива, нет вторичного окисления).

Четвертый этап – возникновение относительно простых и дешёвых способов массового производства литого металла. Все перечисленные выше способы производства стали малопродуктивны. Бурное развитие промышленности и железнодорожного транспорта в середине XIX в. сдерживалось отсутствием высокопроизводительных и дешёвых способов производства стали. Ответом на эти требования жизни явились разработка и широкое распространение двух новых способов производства: конвертерного и мартеновского.

Простой и дешёвый способ получения литой стали в больших количествах путём продувки жидкого чугуна воздухом был предложен в 1855 г. английским механиком Генри Бессемером. Продувку чугуна вели в специальном агрегате – конвертере с кислой футеровкой. Способ получил название конвертерного (бессемеровского). Г. Бессемеру удалось предложить простую и удобную форму агрегата. За прошедшие полтора столетия сам процесс плавки существенно изменился, но конструкция агрегата осталась в принципе без изменения.

В 1878–1879 гг. англичанином Томасом был разработан вариант конвертерного процесса, при котором футеровку конвертера выполняли из доломита – материала, обладающего основными свойствами. Этот процесс получил название томасовского или «основного конвертерного», или «основного бессемеровского». В томасовском конвертере можно было наводить основной шлак.

В бессемеровском и томасовском процессах продувку жидкого чугуна в конвертере осуществляли воздухом. Выделяемого при этом тепла экзотермических реакций хватало только на нагрев залитого в конвертер металла (температура заливаемого в конвертер чугуна 1200–1300 °С; температура получаемой стали должна быть около 1600 °С). Возможностей переплава в конвертерах с воздушным дутьём шихты, в состав которой входил бы металлический лом, не было.

В 1865 г. во Франции Эмиль и Пьер Мартены успешно осуществили выплавку стали из чугуна и железного лома в регенеративных пламенных печах. Получение в пламенных печах высокой температуры, достаточной для расплавления твёрдой шихты и получения стали, стало возможным благодаря подаче в печь подогретых газа и воздуха. Принцип использования тепла отходящих газов для подогрева топлива и воздуха в регенераторах промышленных печей впервые был реализован в 1856 г. братьями Сименсами, инженерами немецкого происхождения. Поэтому в ряде стран (прежде всего в Германии, а до революции 1917 г. и в России) процесс называли «сименс-мартеновским». Во Франции и в СССР он получил распространение под названием мартеновского. В англоязычной специальной литературе процесс называют OPEN HEARTH process (процесс на открытом поду) или сокращённо ОН-process.

Конвертерный и мартеновский способы явились базой, обеспечившей бурный рост индустриальной мощи; , промышленно развитых

стран: менее чем за 100 лет мировое производство стали выросло более чем в тысячу раз (с 330 тыс. т в 1868 г. до 346 млн. т в 1960 г.).

Пятый этап – развитие электрометаллургии стали. Во второй половине XIX в. появились предложения по использованию для плавки стали электрической энергии. В конце XIX – начале XX в. были созданы и начали работать электропечи различных конструкций. Началом эпохи развития электрометаллургии принято считать разработку в 1899 г. французским инженером П. Эру (Геру) проекта небольшой дуговой печи для плавки стали. Первые такие печи были маломощными и могли работать только на расплавленной шихте.

Недостаток и дороговизна электроэнергии сдерживали развитие электрометаллургии. В течение длительного времени электропечи использовались главным образом для производства высококачественных высоколегированных марок стали. В настоящее время ситуация изменилась коренным образом: появилась возможность использовать печи большой ёмкости; мощность трансформаторов увеличилась до 800 – 1000 кВ·А/т стали; соответственно изменились конструкции печей и технологии выплавки стали.

В настоящее время около 1/3 мировой выплавки стали приходится на сталь из дуговых электропечей, около 2/3 мировой выплавки стали – это конвертерная сталь (рисунок 5).

Шестой этап – интенсификация сталеплавильного процесса кислородом. Замена воздуха, используемого в сталеплавильных агрегатах для сжигания топлива или для окисления примесей чугуна, чистым кислородом много лет была мечтой металлургов, так как при этом существенно меняется тепловой баланс процессов (отпадает неизбежность потерь тепла из-за нагрева балластного азота, поступающего вместе с кислородом воздуха), а также облегчаются проблемы повышения качества металла. Высокая стоимость кислорода длительное время препятствовала осуществлению этой мечты. Лишь в конце 40-х годов XX в. появились относительно дешёвые способы получения кислорода, позволившие начать широкомасштабную разработку соответствующей технологии. К концу 50-х годов использование кислорода в сталеплавильном производстве стало обычной практикой, которая оказала существенное влияние на масштабы выплавки стали в мире. В результате основной объем стали, производимой в настоящее время в мире, выплавляется в агрегатах, где роль окислителя выполняет технически чистый кислород.

Седьмой этап — появление и распространение переплавных процессов. Процесс очищения стали от вредных примесей зависит от ряда факторов, в числе которых изменение давления, увеличение поверхностей контакта реагирующих фаз, ускорение процесса охлаждения металла, использование плазменной и электронно-лучевой технологии и др. В 50-е годы появились и получили распространение такие способы переплава стали, как вакуумно-индукционный (ВИП), вакуумно-дуговой (ВДП), электрошлаковый (ЭШП), плавка в электронно-лучевых, в плазменных печах и др. Поскольку в этих процессах осуществляется переплав стали, предварительно выплавленной в «обычном» агрегате (конвертере или дуговой печи), такие процессы называют переплавными. Они сравнительно дороги и малопродуктивны, но обеспечивают получение металла очень высокого качества с особыми свойствами. Масштабы такого производства невелики, тем не менее ежегодно тысячи тонн слитков стали переплавляют (иногда дважды и даже трижды) для более полного очищения металла от нежелательных примесей и получения стали с особо высокими свойствами.

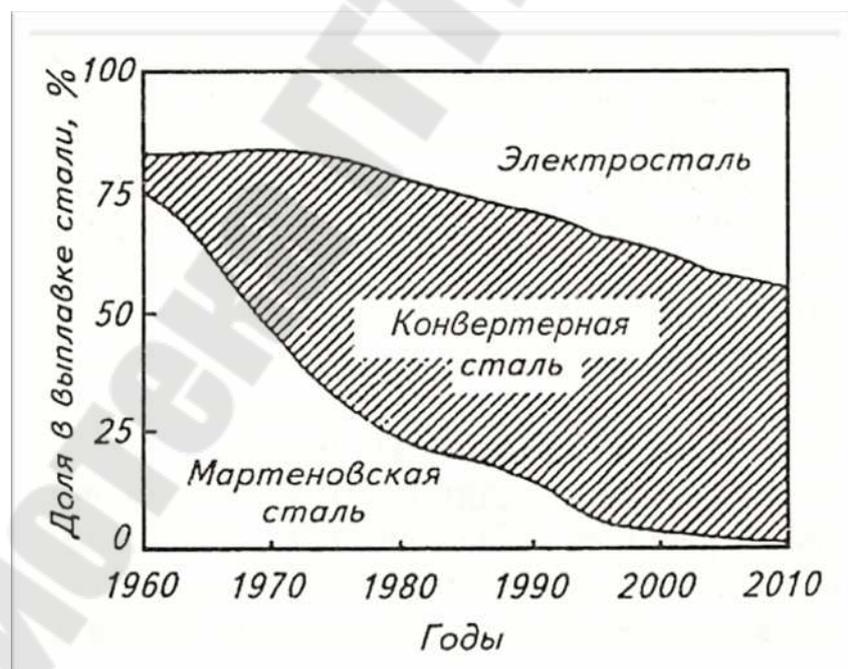


Рис. 5. Изменение структуры сталеплавильного производства в мире

Восьмой этап — переход на непрерывную разливку стали. Переход на непрерывную разливку металлов начался примерно 50—60 лет назад с разработки технологий непрерывного литья сравнительно легкоплавких алюминиевых и магниевых сплавов. Достигнутые в этом деле успехи помогали отрабатывать методы непрерывной разливки стали и конструировать соответствующее оборудование. В результате в конце XX в. основная масса выплавляемой в мире стали разливалась не в изложницы, а на установках непрерывной разливки.

Созданы установки, на которых получают стальные заготовки с профилем, близким к окончательному, установки, непосредственно сопряжённые с прокатными станами.

Переход на непрерывную разливку не только позволил отказаться от строительства цехов блюминга, слябинга, дворов изложниц и т. д., но существенно изменил коэффициенты расхода металлошхиты на 1 т годного – они стали ниже на 10–20 %. Другими словами, при том же расходе материалов заметно увеличилась масса реально используемого металла.

Переход на непрерывную разливку сделал также ненужным производство изложниц, прибыльных надставок, центровых, поддонов и прочего оборудования, необходимого ранее при разливке стали в изложницы.

В то же время при переходе на непрерывную разливку потребовалось существенно повысить чистоту разливаемой стали и возникла проблема совершенствования контроля за её качеством. В результате вся сталь, поступающая на установки непрерывной разливки, подвергается дополнительной внепечной обработке.

Девятый этап – появление и развитие методов внепечной обработки (вторичной, или ковшовой, металлургии). Многие технологические операции, проводимые с целью уменьшения содержания вредных примесей в металле и повышения его качества, можно выполнять не в плавильном агрегате, а в ковше (или в ином агрегате, заменяющем ковш), специально оборудованном устройствами для соответствующей обработки жидкого металла. Производительность плавильного агрегата при этом возрастает, и одновременно обеспечивается повышение качества стали. С целью очищения от вредных примесей, усреднения состава и регулирования его температуры металл в ковше подвергают вакуумированию, продувают инертными газами, обрабатывают жидкими или порошкообразными смеша-

ми или специальной лигатурой, подвергают электромагнитному перемешиванию и т. п.

Поскольку эти операции в отдельных случаях весьма продолжительны, а металл постепенно охлаждается и застывает, появились устройства для подогрева металла в процессе его обработки, т. е. ковш превратился в отдельный, иногда довольно сложный агрегат, а методы получили название ковшовой (или вторичной) металлургии, внепечной обработки или вне-печного рафинирования. Помимо повышения качества внепечная обработка обеспечивает стабильность (от плавки к плавке) свойств металла данной марки, что очень важно для потребителя. В результате внепечная обработка за очень короткий срок (с конца XX в.) получила повсеместное распространение. В настоящее время сотни миллионов тонн выплавляемой в мире стали обрабатывают тем или иным способом вторичной металлургии.

Десятый этап – разработка методов организации непрерывного сталеварения, поиски оптимальных конструкций сталеплавильных агрегатов непрерывного действия (САНДов). Опыт многих производств показал, что замена периодического процесса непрерывным способствует повышению производительности, снижению эксплуатационных затрат, повышению качества и однородности (стандартности) продукции, ресурсосбережению, более эффективному использованию шихтовых и добавочных материалов. Применительно к созданию САНДов оптимальных решений ещё не найдено, однако проведены и проводятся эксперименты, успешно решаются многочисленные проблемы, связанные с повышением стойкости огнеупоров, многократным использованием шлака, организацией непрерывного контроля процесса плавки и методов непрерывной загрузки шихты и т. д.

Одиннадцатый этап – решение проблем обеспечения сталеплавильных агрегатов шихтой. Ситуацию, сложившуюся в металлургии стали в настоящее время, можно сформулировать следующим образом:

- а) заметно возросли и продолжают возрастать требования к качеству стали (в том числе по содержанию примесей цветных металлов);
- б) переход на непрерывную разливку сопровождается резким сокращением отходов, являющихся источником оборотного (сравнительно чистого по примесям) металлолома; соответственно возрастает доля «грязного» амортизационного лома;

в) бурное развитие электросталеплавильного производства сопряжено с увеличением поставок металлолома для загрузки электропечей.

В настоящее время ощутим дефицит качественного металлолома. Для решения связанных с этим проблем металлурги активизируют работу по таким направлениям, как:

- 1) внедоменное рафинирование жидкого чугуна;
- 2) усовершенствование технологий сортировки, отбора и подготовки металлошихты;
- 3) создание новых видов металлошихты, чистой от нежелательных примесей;
- 4) расширение практики производства и использования продуктов прямого восстановления железа.

Двенадцатый этап — решение экологических проблем. На современном этапе металлургии вопросы рационального использования и сбережения ресурсов, охраны природы, экологии стали проблемами первостепенной важности. Расходы, связанные с решением проблем экологии и охраны природы, непрерывно растут и диктуют новые принципы подхода к решению вопросов конструирования агрегатов и организации технологий производства стали.

Правило инженерного подхода к организации технологий производства стали в мире часто обозначают как правило «3Е» (Energy + Ecology + Economy), или «3Э» (Энергия ++ Economy), или «3Э» (Энергия ++ Экология + Экономия). Практически это означает, что решение всех вопросов, связанных с организацией производства, разработкой новых технологий и новых конструкций агрегатов, должно учитывать необходимость защиты от продуктов производства воздуха, земли, воды. Технологии должны быть безотходными, удовлетворять потребности в металле не путём увеличения его количества, а за счёт повышения качества при минимуме отходов.

3 КЛАССИФИКАЦИЯ СТАЛЕЙ

Единой мировой системы классификации стали нет. В технической литературе полученные тем или иным способом стали обычно классифицируют по следующим признакам: по назначению, качеству, составу, характеру производства (методу выплавки) и т. п. В ряде стран (а также в ряде крупных фирм) имеются свои системы классификации, соответственно и маркировка стали одного и того же состава в разных странах своя, что, естественно, создаёт затруднения при использовании зарубежных источников.

Принятые в технике способы классификации производимой стали основаны на следующих признаках.

1. По назначению обычно выделяют следующие основные группы сталей: топочная и котельная; для железнодорожного транспорта (рельсовая, сталь для бандажей железнодорожных колес и т. п.); конструкционная (металло-

конструкции для строительства зданий, мостов; изготовление различных машин и т. п.); подшипниковая; инструментальная (для инструментов, резцов, валков прокатных станков, деталей кузнечно-штамповочного оборудования и т. п.); рессорно-пружинная; трансформаторная; оружейная; трубная и др.

2. По качеству различают группы стали: обыкновенного качества, качественную и высококачественную. Различия между сталями этих групп заключаются в допустимом содержании вредных примесей (в первую очередь серы и фосфора), а также в особых требованиях по содержанию неметаллических включений, газов и примесей цветных металлов. Академик РАН Н. Т. Гудцов предложил следующую классификацию примесей, содержащихся в стали: 1) постоянные или обыкновенные примеси (Mn, Si, S, P), содержащиеся в тех или иных количествах в любой стали (содержание этих примесей регламентируется стандартами); 2) скрытые примеси (O, H, N), присутствующие в стали в очень малых количествах (методы определения их содержания сложны, поэтому содержание этих элементов в обычных технических условиях не указывается); 3) случайные примеси, т. е. примеси, попавшие в сталь из шихтовых материалов или случайно; 4) легирующие элементы, специально вводимые в сталь в определенных количествах для изменения ее строения и свойств.

Примеси первых трех групп содержатся в любой стали. Их содержание оценивают обычно в процентах (по массе).

Для общего представления о чистоте стали удобно также пользоваться атомными или миллионными долями содержания примеси (в технической литературе часто используют обозначение латинскими буквами ppm^1). Так, в стали обыкновенного качества на 1 млн атомов железа приходится 1500—2000 атомов примесей. Современными методами обработки жидкого металла и рафинирующими переплавами удаётся снизить количество примесей до 500—1000 атомов на 1 млн атомов железа.

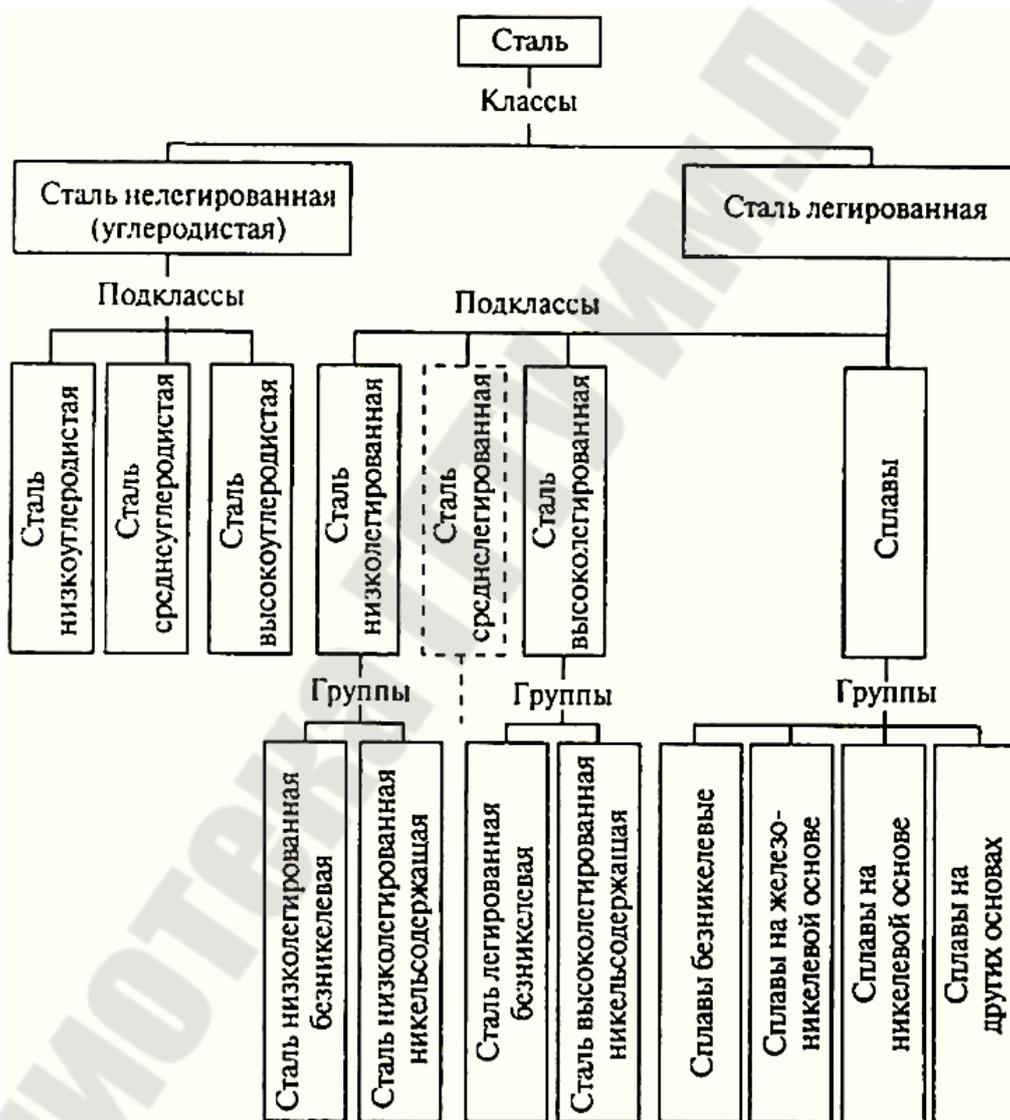


Рис. 6. Классификация сталей и сплавов по их химическому составу

3. По составу различают стали углеродистые, хромистые, хромоникелевые, марганцовистые и т. п.

4. По характеру застывания стали в изложницах различают стали спокойные, кипящие и полуспокойные. Поведение металла при кристаллизации в изложницах зависит от степени его раскисленности: чем полнее раскислена сталь, тем спокойнее кристаллизуется слиток.

5. По способу производства сталь классифицируют: 1) по типу агрегата (конвертерная, мартеновская, электросталь, сталь электрошлакового переплава и т. д.); 2) по технологии (основная и кислая мартеновская, основная и кислая электросталь, обработанная вакуумом, синтетическими шлаками, продувкой инертными газами и т. п.).

3.1 Маркировка сталей за рубежом

Маркировка сталей в США. Обозначение государственного стандарта — ASA (American Standards Association). Ведущие организации по стандартизации: ASTM (American Society for Testing and Materials); AISI (American Iron and Steel Institute). По ASA стали маркируют цифрами, добавляя в некоторых случаях прописную букву. По ASTM конструкционные стали, за исключением коррозионностойких и жаростойких, обозначают четырёхзначным числом, в котором две последние цифры — среднее содержание углерода в сотых долях процента.

Марки коррозионностойких и жаростойких сталей обозначают трёхзначным числом, из которых первая цифра имеет следующее значение:

2 — хроммарганецникелевые стали с азотом;

3 — хромникелевые стали;

4 — хромистые стали;

5 — хроммолибденовые стали;

6 — хромникельмолибденовые стали и хроммолибденовые стали с содержанием других элементов.

Пример: сталь марки 302 — хромни-келевая сталь, содержащая 17—19 % Cr и 8-10% Ni.

Маркировка сталей в Германии. Обозначение государственного стандарта — DIN (Deutsche Industrie-norm). Организация по стандартизации — DNA (Deutsche Normenaus-shuss).

Стали маркируют двумя способами: с помощью цифр, которыми обозначают номер материала, и с помощью комбинации букв и цифр, которая обозначает марку стали.

Маркировка с помощью букв и цифр (марка стали) — при этом способе маркировки стали подразделяют на группы в зависимости от степени легирования и вида термической обработки:

Группа 1. Маркировка углеродистых неупрочняемых сталей. На первом месте в марке стали ставится заглавная буква (по способу разлива стали: U — кипящая сталь, R — спокойная или полуспокойная, RR — сталь, успокоенная по специальной технологии), на втором месте ставятся буквы St (от слова «сталь»), на третьем месте — двузначное число, указывающее минимальный предел прочности (кгс/мм²), на четвертом месте — номер группы качества. По содержанию фосфора, серы, а иногда и углерода стали разделяются на три группы, обозначаемые цифрами 1, 2, 3, из которых 3-я группа имеет самое низкое содержание фосфора, серы, а также углерода. Номер группы качества отделяется от показателя минимального предела прочности дефисом. Приведённые четырёхкомпонентные обозначения составляют основу марки, которая может быть дополнена перед первым обозначением буквами: E (указание на то, что сталь выплавлена в электропечах), M (сталь выплавлена в мартеновских печах), Y (при выплавке стали применена продувка кислородом).

Пример: сталь марки RSt42-2 — углеродистая не упрочняемая сталь с минимальным пределом прочности 42 кгс/мм² 2-й группы качества. Сталь MRSt42-2N — та же сталь, мартеновская, после нормализации.

Группа 2. Маркировка углеродистых качественных сталей. Сначала в марке приводится буква C, а затем двузначное число, указывающее среднее содержание углерода, умноженное на 100.

Пример: сталь C35 — углеродистая качественная сталь со средним содержанием углерода 0,35 %.

Маркировка сталей в Японии. Обозначение государственного стандарта — JIS (Japanese Industrial Standards). Организация по стандартизации — JISC (Japanese Industrial Standards Committee).

Марки конструкционных сталей в Японии состоят из нескольких прописных букв и однозначного или двузначного числа. В зависимости от характеристик стали делятся на группы, причём каждую группу обозначают несколькими заглавными буквами.

Примеры обозначения сталей обычных групп:

1) стали марок SSxx—углеродистые рядовые стали, где xx — двузначное число, указывающее минимальный предел прочности (кгс/мм²), например SS34;

2) стали марок $SxxC$ — углеродистая сталь гарантированного химического состава (xx — двузначное число, указывающее среднее содержание углерода в сотых долях процента; например, в стали S20C среднее содержание углерода составляет 0,20 %);

3) стали марок SUM x — автоматная сталь (x — однозначное число, указывающее на порядковый номер стали в группе);

4) стали марок SF xx —углеродистая сталь для поковок и т. д. в зависимости от назначения (xx — двузначное число, выражающее минимальный предел прочности, кгс/мм²; например, сталь марки SF42).

4 ШИХТОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

4.1 Металлошихта

Производство стали связано с использованием значительных количеств различных материалов и в первую очередь металлошихты (включает чугун, металлолом, различные металлодобавки), а также добавочных материалов или флюсов (известь, известняк, боксит, плавиновый шпат и др.), окислителей (воздух, кислород, железная руда, окалина и др.), топлива (природный газ, мазут, коксовый газ, доменный или колошниковый газ), электроэнергии, воды, инертных газов (аргон), огнеупорных материалов, электродов и др. Расход каждого из этих материалов наряду с затратами на электроэнергию влияет на себестоимость стали.

Более чем на 80 % себестоимость стали определяется стоимостью используемого сырья, прежде всего расходом и стоимостью металлошихты.

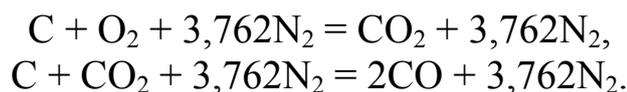
В качестве металлошихты используют: а) чугун (жидкий или твердый); б) металлолом (в технической литературе часто используют термин «скрап»); в) металлодобавки, например продукты прямого восстановления железа и др.

Расход металлошихты, составляющий 1100—1150 кг/т жидкой стали, определяется: 1) составом шихты (доля чугуна, доля скрапа в шихте и т. п.); 2) характером шихты и химическим составом её составляющих (степень «зашлакованности» чугуна, концентрация в нем легкоокисляющихся примесей, «засорённость» скрапа и т. п.); 3) технологией плавки (будет применяться кислород для продувки ванны или нет, большое или умеренное количество образующегося шлака и т. п.). Расход металлошихты снижают при использовании в качестве окислителей железной руды, окалины или других материалов, в состав которых входит железо (оно частично восстанавливается и переходит в металл).

Выход жидкой стали (по отношению к массе металлошихты) существенно возрастает в тех случаях, когда в ванну вводится большая масса легирующих элементов (обычно в виде ферросплавов, т. е. сплавов с железом).

4.2 Чугун

Напомним, что чугун получают в доменных печах восстановлением железа из железорудных материалов (агломерата, окатышей и др.). При горении кокса идут реакции



При частичном обогащении воздуха кислородом коэффициент 3,762 соответственно уменьшается (это соотношение долей азота и кислорода в воздухе: $79/21 = 3,762$).

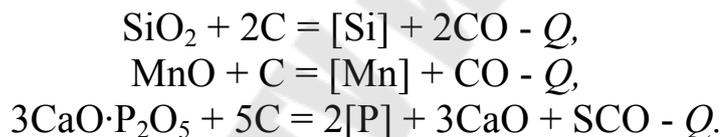
В области высоких температур при наличии углерода идёт реакция:



Образующийся оксид CO — восстановитель, и атмосфера в доменной печи восстановительная. В зоне высоких температур идёт прямая реакция восстановления железа углеродом кокса:

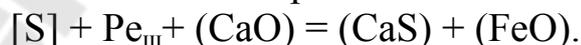


Степень восстановления железа в доменной печи 99,0–99,9 %, поэтому доменный шлак содержит < 1 % FeO. В восстановительных условиях печи восстанавливаются и другие оксиды, поступающие в доменную печь с шихтой (оксиды кремния, марганца, фосфора и др.):



Используемый в доменной печи кокс содержит некоторое количество серы. Сера содержится и в железорудных материалах (в виде FeS, CaS, CaSO₃). Около 10 % содержащейся в шихте серы удаляется из печи вместе с газами.

Оставшаяся сера распределяется между металлом (чугуном) и шлаком в соответствии с коэффициентом распределения $L_S = (\text{S})/[\text{S}]$, величина которого в значительной мере зависит от основности шлака:



При наличии в доменной шихте оксидов марганца возможна реакция



Из предыдущей формулы видно, что в доменной печи благоприятные условия для удаления серы в шлак, так как благодаря восстановительной атмосфере содержание FeO в шлаке минимально. При этом важно по возможности повысить $a(\text{CaO})$ т.е. работать со шлаками высокой основности. В то же время при повышении основности растёт вязкость шлака, т. е. соответственно требуется увеличить расход кокса для поддержания более высокой температуры и расход известняка.

При этом снижается производительность печи, так как часть объёма печи занята дополнительными количествами кокса, известняка и шлака. Практически величина L_S колеблется в пределах 30—70, а содержание серы в чугуне составляет 0,015—0,050 %. При работе на сернистом коксе (например, из углей Донбасса) содержание серы выше.

Таким образом, выплавляемый в доменных печах чугун содержит некоторое количество серы, фосфора (практически весь фосфор, содержащийся в доменной шихте, восстанавливается и переходит в чугун), кремния, марганца. Кроме того, в процессе контакта капель жидкого чугуна, стекающих в горн печи через слой раскалённого кокса, происходит науглероживание металла. Содержание углерода в чугуне во многом определяется наличием в чугуне тех или иных примесей. Mn, Cr, V образуют карбиды, способствуя увеличению содержания углерода в чугуне. Si, P, Сi способствуют снижению содержания углерода. Поэтому в ферромарганце и в высокомарганцовистом чугуне содержание углерода выше, чем в обычном передельном (до 7 %), а в литейных чугунах с повышенными концентрациями кремния содержание углерода ниже (3,5-4,5 %).

Одна из эмпирических формул для расчёта содержания углерода в чугуне:

$$\%C = 4,8 + 0,03 \%Mn - 0,27 \%Si - 0,32 \%P - 0,03 \%S.$$

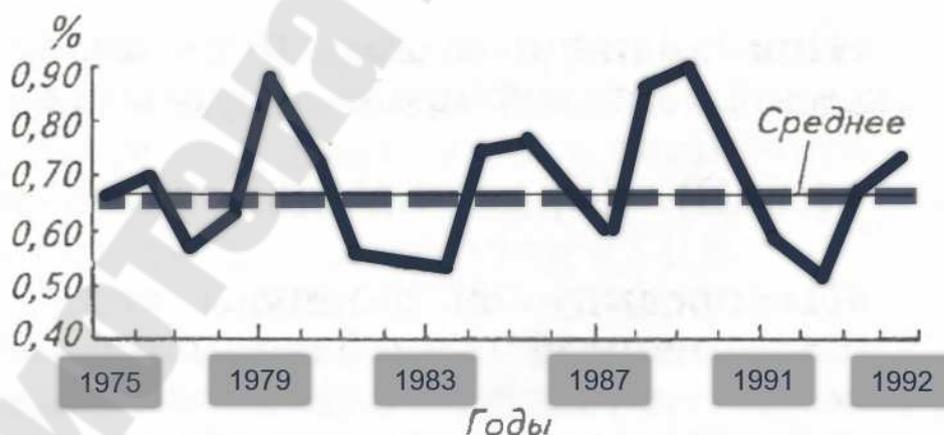


Рис. 7. Отношение цены скрапа к стоимости чугуна в Германии 1975-1995 гг.

Обычно передельный (используемый для передела чугуна в сталь) чугун имеет состав, мас. %: С 4,4—4,6; Si 0,2-0,8; Mn 0,2-0,6; P < 0,3; S < 0,05.

Таким образом, в чугуне ~94 % Fe и 6 % различных примесей. В процессе передела чугуна в сталь в окислительных условиях основная масса примесей окисляется. Кроме того, при использовании кислорода для продувки сталеплавильной ванны часть железа (1—2%) испаряется, окисляется и в виде пылегазовых выбросов покидает агрегат. Масса шлака в момент окончания плавки стали составляет 10—20 % от массы металла. Шлак содержит 20—25 % оксидов железа, или 1,5—2,5 % Fe от массы металла. Этот расчёт показывает, что при плавке стали из шихты, состоящей на 100 % из жидкого чугуна, около 10 % её массы переходит в шлак и в газовую фазу и расход металло-шихты на 1 т жидкой стали превышает 1100 кг.

Мировая цена 1 т жидкого чугуна 140—160 долл. США, цена металлолома ниже, она меняется в зависимости от конъюнктуры рынка (рис. 4.1). Этим объясняется стремление металлургов гибко реагировать на колебание цен и максимально использовать в шихте металлолом.

4.3 Миксеры

Практически на всех заводах, в составе которых имеются доменные печи, смонтированы специальные разливочные машины для получения из жидкого чугуна так называемых «чушек». Полученные чушки твёрдого чугуна направляют для использования на заводы, не имеющие доменных печей. Однако основная масса выплавляемого чугуна поступает в сталеплавильные цехи в жидком виде — использование в качестве шихты жидкого чугуна экономически более выгодно, так как при этом снижаются затраты энергии и сокращается продолжительность плавки. Состав и температуру чугуна нескольких плавков (выпусков из доменной печи) необходимо выровнять. Для этой цели служат специальные агрегаты—миксеры. Использование миксера позволяет иметь некоторый запас чугуна, что гарантирует ритмичную работу сталеплавильного цеха. Если доменный цех не обеспечивает выпуск чугуна строго определенного состава и температуры и сталеплавильному цеху необходимо все время иметь определенный запас жидкого чугуна, строят специальное миксерное отделение, в котором устанавливают один или два стационарных миксера. Вместимость типовых стационарных миксеров составляет 1300 и 2500 т. В миксер с одной стороны заливают чугун, поступающий в чугуновозных ковшах из доменного цеха, а с другой (противоположной) стороны по мере не-

обходимости чугуна из него сливают в ковши для подачи к сталеплавильным агрегатам. Миксерное отделение связано эстакадой с рабочей площадкой сталеплавильного цеха. По эстакаде составы с чугуновозными ковшами транспортируются непосредственно к печам или конвертерам. Миксеры, в которых проводят какие-либо технологические операции (например, удаление кремния), называют *активными* (в отличие от обычных, которые можно назвать *неактивными*).

На рис. 4.2 приведены план и разрез миксерного отделения с двумя миксерами вместимостью по 2500 т, входящего в состав цеха с 350-т конвертерами. В миксерном отделении установлены два миксера 5 и 10, два миксерных (заливочных) крана 7 и 11, машины 75 для скачивания шлака из миксеров, машина 8 для скачивания шлака из чугуновозных ковшей, установки 16 для улавливания графита, весы 2 для взвешивания жидкого чугуна, стенды 7 для шлаковых ковшей и тельфер 17 для проведения ремонтных работ. Железнодорожные пути 3 и 4 служат для подачи чугуновозов 14, прибывающих из доменного цеха. Рельсовые пути 12 и 13 широкой колеи предназначены для передвижения самоходных чугуновозов 9, доставляющих чугун к конвертерам.

На поверхности жидкого чугуна в миксерах всегда имеется слой шлака, называемого миксерным шлаком, состав которого может меняться в очень широких пределах, %: SiO_2 35—55; CaO 20-35; MgO 3-15; Al_2O_3 4-8; MnO 2—10; S до 2. Содержащиеся в миксерном шлаке сера, а также кремнезём являются нежелательными компонентами. Теоретически этот шлак не должен попадать в сталеплавильный агрегат, так как обычно он почти не содержит железа и в нем существенное количество SiO_2 и серы. Кроме того, этот шлак, по существу, является балластом.

Рис. 4.3 иллюстрирует трудность обеспечения десульфурации стали в конвертере при попадании в конвертер значительных количеств доменного шлака. Существующие сегодня устройства часто не обеспечивают полного скачивания шлака перед заливкой жидкого чугуна в сталеплавильный агрегат, и это обстоятельство необходимо принимать во внимание при проведении различных расчётов. Обычно шлак скачивают из чугуновозных ковшей и перед заливкой чугуна в миксер, и из миксера по мере накопления в нем шлака. Шлак из миксера скачивают машиной 15 (см. рисунок 8) в ковш шлаковоза 6, убираемого самоходным чугуновозом. Скачивание шлака из чугуновозных ковшей осуществляют машиной 8 в шлаковый ковш, установленный на стенде 7.

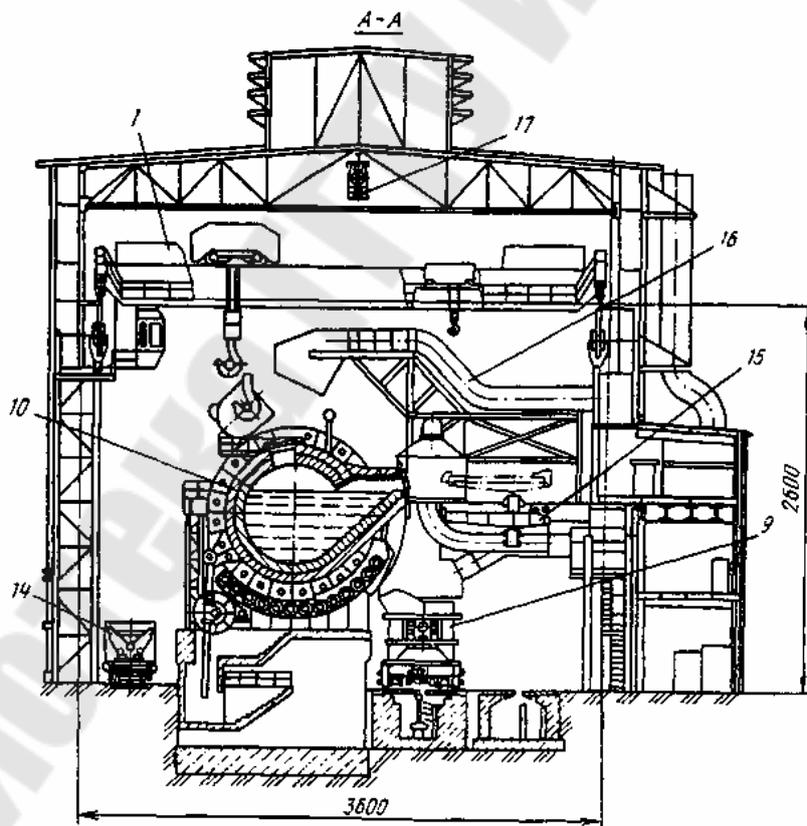
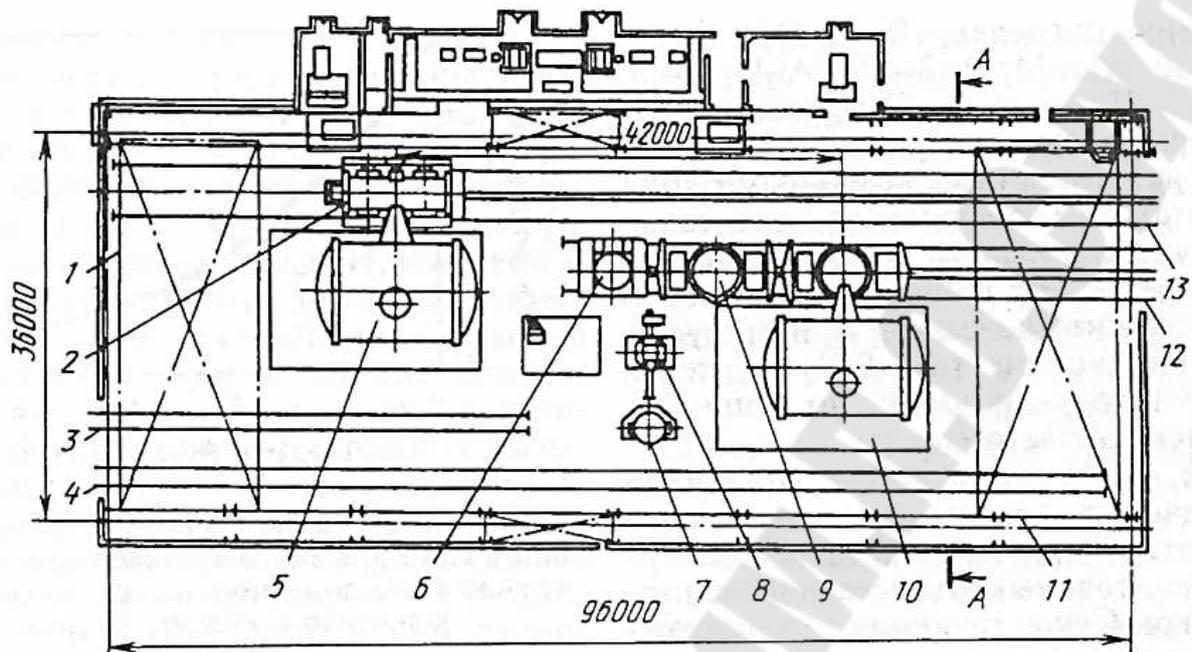


Рис. 8. План и разрез миксерного отделения

Количество шлака в миксере можно уменьшить, если перед заливкой чугуна в миксер удалить шлак с поверхности чугуна в чугуновозных ковшах. Содержащийся в миксерном шлаке кремнезём воздействует на футеровку миксера, снижая её стойкость. Обычно футеровку миксера выполняют из магнезитового кирпича, а для свода используют шамотный кирпич. Стойкость футеровки миксера составляет около одного года. При систематическом торкретировании её можно продлить до пяти лет.

Форма миксера определяется условиями минимальной теплоотдачи и рационального размещения заливочного и выпускного отверстий. Наиболее часто встречающийся тип конструкции миксера — цилиндр с отношением длины к диаметру -1,3.

Для уменьшения потерь тепла используют слой теплоизоляционного материала между металлическим кожухом и футеровкой; в торцовых стенках миксера устанавливают горелки для его отопления. Расход топлива на горелки невелик, и продукты сгорания выходят прямо в миксерное отделение. Несмотря на большой слой футеровки (-700 мм) и подачу топлива для отопления миксера, чугун в миксере несколько охлаждается. Особенно велики потери тепла во время переливов чугуна из ковшей в миксер и из миксера в ковш.

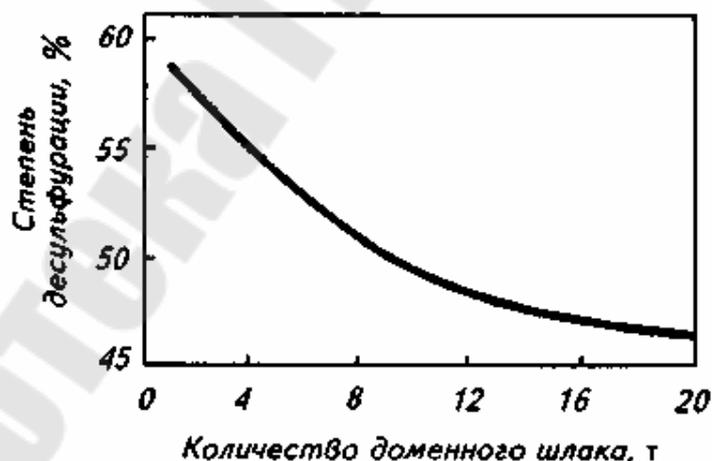


Рис. 9. Зависимость степени десульфурации в конвертере (300-т конвертеры НЛМК) от количества доменного шлака, попавшего в конвертер с жидким чугуном

К достоинствам стационарных миксеров относятся: возможность запаса чугуна, необходимого для ритмичной работы цеха, хорошее перемешивание и усреднение состава чугуна и его температуры. Однако в условиях современных высокопроизводительных цехов проявились и основные недостатки стационарных миксеров: 1) необходимость существенных затрат на строительство миксерного отделения и соответствующего оборудования; 2) потери тепла чугуна при переливах; 3) недостаточное усреднение состава и температуры чугуна. Принято считать, что удовлетворительное усреднение состава и температуры чугуна в миксере имеет место в том случае, если продолжительность пребывания чугуна в миксере составляет -8 ч (т. е. если чугун в миксере обновляется полностью не более трех раз в сутки).

Современный конвертерный цех потребляет в сутки 12-20 тыс. т чугуна, в то время как даже миксер вместимостью 2500 т может в сутки усреднить не более $2500 \cdot 3 = 7,5$ тыс. т чугуна. По мере совершенствования работы современных мощных доменных печей объемом 4000–5000 м³ улучшается обеспечение снабжения сталеплавильного цеха чугуном постоянного состава и температуры. При четкой и равномерной работе доменных печей, а также при постоянстве состава и температуры чугуна вместо стационарных миксеров используют чугуновозные ковши миксерного типа, называемые *передвижными миксерами* (рис. 4.4). К преимуществам передвижных миксеров по сравнению со стационарными относятся: 1) снижение капитальных затрат при строительстве и уменьшение сроков строительства; 2) уменьшение потерь тепла чугуна на 25-30 °С вследствие исключения одного перелива (это позволяет увеличить долю лома в металлозавалке примерно на 2 %); 3) возможность приёма всей плавки доменной печи в один ковш-миксер, что позволяет упростить организацию работ в доменном цехе; 4) улучшение условий для организации внедоменной обработки чугуна.

Основным недостатком передвижных миксеров является невозможность усреднения состава и температуры чугуна различных плавков. Для новых сталеплавильных цехов изготавливают ковши миксерного типа вместимостью 600 т. Такая грузоподъемность обусловлена, с одной стороны, возможностью приёма всей плавки доменной печи объемом 5000-5500 м³, с другой – возможностью обеспечить чугуном сразу две плавки в цехе с конвертерами вместимостью 300-350 т. Передвижной 600-т миксер является довольно мас-

сивным сооружением — его масса (включая футеровку и оборудование) более 1,2 тыс. т; габаритные размеры, м: длина 39,56, ширина 3,5, высота от уровня головки рельсов 4,7. Эксплуатация передвижных миксеров такой грузоподъемности предусмотрена лишь на внутризаводских железнодорожных путях (стандартной колеи).

4.4 Металлолом

Металлолом является одной из главных составляющих металлошихты. Основными источниками металлического лома являются отходы производств. Различают: а) лом, образующийся на металлургических заводах (его названия: собственный лом, оборотный лом); б) лом, образующийся на заводах, потребляющих металлопрокат и другую металлургическую продукцию при изготовлении своей продукции (это стружка, обрезь металла и т. п.); в) амортизационный лом (отслужившие свой срок станки, машины, рельсы, предметы быта из черных металлов и т. п.).

В последние годы заметно изменилось соотношение между этими основными источниками поступления металлолома (таблица 1).

Таблица 1

Оценочный состав металлолома

Источник поступления металлолома	Содержание компонентов лома, %	
	традиционный состав	последние 10-15 лет
Оборотный (собственный) металлолом	~50	<35
Отходы металлообработки	~20	<20
Амортизационный металлолом	~30	>45-50

Конечно, в таблице 1 приведены только оценочные показатели, но они четко отражают определенные тенденции последних 10—15 лет, так как произошла полная замена обычных методов разлива стали непрерывной разливкой. Международный институт железа и стали IISI (International Iron and Steel Institute) рекомендует использовать для оценочных расчетов следующее соотношение:

$$B = (0,3 - 0,175C) / (1 + 0,175C),$$

где B — количество собственного оборотного лома, т/т стали;
 C — доля (от 0 до 1) стали, разливаемой на УНРС.

Из уравнения следует: а) если $C = 0$ (нет непрерывной разливки), то $B = 3$, т. е. на 1 т выплавленной стали образуется 0,3 т лома; б) если $C = 1$ (вся сталь разливается на УНРС), то $B = 0,106$ т/т стали — уменьшение обрезки и других потерь металла при переходе на непрерывную разливку практически в 3 раза является главной причиной резкого снижения доли оборотного металлолома. Кроме того, для последних лет характерны повышение качества стали, совершенствование методов непрерывной разливки и прокатки и способов металлообработки, вследствие чего заметно уменьшилась масса отходов металлообработки (меньше стружки, обрезки, брака и т. д.). Соответственно выросла и продолжает расти доля амортизационного лома — самого «неприятного» для металлургов источника лома, если учитывать возможность наличия в нем нежелательных примесей, прежде всего цветных металлов.

Проблема получения стали, чистой от примесей цветных металлов, становится, таким образом, очень серьезной. По данным ЕОУС (Европейского объединения угля и стали), содержание контролируемых примесей цветных металлов

$\sum(Cu + Sn + Ni + Cr + Mo)$ в углеродистых марках стали должно быть, % (не более):

Сталь для торговых сортов проката	0,50
Сталь для получения тонкой проволоки	0,25
Сталь для изделий особо глубокой вытяжки	0,14
Сталь для белой жести для консервных банок	0,12

В настоящее время даже в качественной шихте обычное содержание этих примесей составляет, %:

Измельченный автомобильный лом	0,51
Мелкая обрезь листового проката	0,13
Передельный чугуи	0,06
Железо прямого восстановления	0,02

Использование же случайного, плохо обработанного металлолома часто приводит к тому, что проба, взятая из ванны расплавленного в сталеплавильном агрегате металла, показывает невозможность получения из данной шихты стали нужной марки.

Какие пути решения этой проблемы?

Необходимо:

1) организовать тщательную сортировку и отбор шихты в зависимости от планируемой к выплавке марки стали;

2) максимально использовать оборудование для разделки металлолома: резка на гидравлических ножницах, измельчение на шреддинг-установках, фрагментация (разделение магнитных и немагнитных фрагментов) и т. п. Так, по данным уральских металлургов, мелкая фракция, отсеиваемая при ножничной порезке лома, содержит до 60 % меди, содержащейся в ломе до переработки;

3) выплавлять отдельные марки стали (с особыми требованиями по чистоте от примесей цветных металлов), используя в качестве шихты только чугун и не применяя металлолом;

4) создавать новые виды металло-шихты, чистой от примесей цветных металлов;

5) использовать в качестве металлошихты продукты прямого восстановления железа из железных руд. Все перечисленные приёмы сегодня активно используют и зарубежные, и отечественные металлурги. Ясно, что переработка лома связана с определенными затратами, но на 1 т железа они ниже, чем затраты на добычу и обогащение железной руды и получение из неё чугуна. Нужно также учитывать, что чугун содержит ~94 % Fe, а металлолом – примерно 99 % Fe. Наиболее ценными являются металлолом и различные отходы из легированной стали. Эти материалы отбирают и хранят отдельно.

В мире ежегодно образуется товарного лома 450-485 млн. т, в том числе оборотного около 185 и амортизационного 235-285 млн. т.

4.5 Новые виды металлошихты

Во многих странах ведутся работы, связанные с получением новых видов металлошихты. В России разработан и успешно опробован в производстве новый вид металлошихты, названный суперком (от слов: *суперкомпозит* и *оксид металла*) или синтиком (от слова *синтетика*). Новый шихтовой материал получают следующим образом: железорудные концентраты, окатыши и подобные им материалы заливают расплавленным чугуном (используя для этой цели, например, переоборудованные разливочные машины). Соотношение масс чугун: железорудный материал колеблется в пределах от 9 : 1 до 7:3. При соотношении масс чугун : окатыши 8 : 2 состав материала был следующим, %: Fe_{общ}, 87,56; Fe₂O₃ 16,63; C 3,61 и менее; Si 0,05; Pb 0,04; Bi 0,003; As 0,01; Sn 0,003; Sb 0,003, т. е. минимальное содержание цветных металлов и высокое содержание железа. Наличие в

материале и оксида железа, и углерода обеспечивает хорошее перемешивание при введении такого материала в сталеплавильную ванну. При использовании синтикома в электросталеплавильных печах быстро формируется пенный шлак, который закрывает дуги. Имеются и другие достоинства этого материала. Материал такого типа успешно используется на череповецком комбинате «Северсталь» (заводское название – «металлошихта») и на некоторых других заводах.

Синтиком в простейшем случае представляет собой чушку чугуна, содержащую оксиды железа как источник «законсервированного» кислорода. В синтикоме могут также содержаться дополнительные реагенты, как то: углеродсодержащий материал, шлакообразующие оксиды, оксиды марганца, хрома, ванадия и других элементов, а также повышенное количество кремния, марганца и т. д. Этот синтетический материал допускает широкое варьирование состава и свойств, превосходя в этом отношении известные виды металлошихты.

Что же происходит с чушкой синтикома во время её расплавления в сталеплавильном агрегате? Компоненты чугуна — С, Si, Mn и др. — окисляются кислородом твёрдого окислителя (оксидов железа), превращая тем самым основу синтикома — чугун в сталь с заранее заданным остаточным содержанием углерода. Оксиды железа синтикома при этом превращаются в чистое железо за счёт восстановления их элементами чугуна. Скорость окисления в данном процессе равна скорости восстановления, причём обе эти скорости достигают высоких значений.

Из 1 т чугуна можно получить до 1,4т синтикома. За счёт разницы до 0,4т (это масса твёрдого окислителя) дополнительно образуется кислорода 82—90 кг/т синтикома, расходуемого на окисление примесей чугуна, а также обеспечивается дополнительный выход железа. В зависимости от содержания железа в твёрдом окислителе и концентрации элементов-восстановителей в чугуне можно получить до 200—210кг Fe/т чугуна. Таким образом, при плавлении синтикома в сталеплавильном агрегате идёт процесс восстановления оксидов железа, обеспечивающий получение дополнительного (значительного) количества чистого железа.

Экономическая эффективность синтикома заключается в получении дополнительного количества железа за счёт использования восстановительного потенциала примесей чугуна, т. е. удаление приме-

сей из чугуна при плавлении синтикома совмещается с одновременным использованием этих элементов для совершения полезной работы — восстановления оксидов железа, а также со снижением энергоёмкости. При этом получают значительное количество дополнительного железа — до 200 кг и более — по цене твёрдого окислителя, поскольку элементы-восстановители не влияют на себестоимость этого процесса. В то же время с синтикомом дополнительно вносится кислород в количестве до 82—90 кг (или 58—70 м³) на 1 т синтикома. Такого количества достаточно для окисления примесей чугуна и большей части углерода. Это дает также существенную экономию средств, так как 1 м³ газообразного кислорода может стоить от 4 до 10 центов. И наконец, перевод чугуна в заменитель тяжеловесного лома и металлизированного сырья автоматически обеспечивает повышение его потребительских свойств, а следовательно, и цены до уровня не ниже цены металлизированных окатышей, тем самым синтиком приобретает как шихтовый материал дополнительные преимущества по рентабельности и конкурентоспособности.

4.6 Продукты прямого восстановления железа

Много лет технологии прямого восстановления железа из руд рассматривались как альтернатива доменному процессу. Учитывалось, что для функционирования доменного производства необходимы: добыча коксующихся углей, коксохимическое производство, обогащение железных руд, агломерационное производство и др. Возможность исключить доменное производство из технологической цепи — заманчивая инженерная задача. Сегодня приходится учитывать также, что железосодержащий материал, получаемый непосредственно из железной руды (из так называемой первородной шихты), практически не содержит примесей цветных металлов.

Это послужило мощным толчком к развитию и внедрению новых технологий; в настоящее время в мире различными методами производят более 40 млн. т/год продуктов прямого восстановления — шихтовых материалов, чистых от примесей цветных металлов. Предполагается, что в ближайшие годы этот показатель возрастет до 50 млн. т/год. Основные варианты используемых при этом технологий сводятся к следующему:

а) восстановление железа из твёрдых железорудных материалов взаимодействием с твёрдыми или газообразными восстановителями. Поскольку получаемый продукт представляет собой куски пористого материала, по внешнему виду напоминающего губку, его называют

также *губчатым железом*. Так как процессы металлизации идут в твердом материале, без образования жидкой фазы, их называют процессами твердофазного восстановления (ПТВ). В зарубежной литературе для обозначения получаемого материала используют аббревиатуру DRI или DI (От англ, direct-iron — железо прямого восстановления);

б) восстановление железа в кипящем железистом шлаке. Такой процесс называют процессом жидкофазного восстановления (ПЖВ);

в) получение из чистых железных руд карбида железа. Независимо от способа получения все эти материалы содержат очень мало примесей цветных металлов. Стоимость их по мере совершенствования методов производства приближается к стоимости хорошего металллолома. Сегодня в мире различными способами получают десятки миллионов тонн металлошихты непосредственно из железных руд (из «первородной» шихты).

4.7 Ферросплавы

В число компонентов металлошихты часто включают также металлсодержащие добавки, используемые для раскисления и легирования стали. Эти добавки вводят в металл обычно в виде сплавов с железом (иногда в чистом виде) и называют *ферросплавами*. Выпускаемые промышленностью ферросплавы подразделяют обычно на большие и малые. К большим ферросплавам относят сплавы, занимающие в общем объеме производства основное положение (ферросилиций, ферромарганец, силикомарганец, феррохром, ферросиликохром), к малым — сплавы, используемые в меньших масштабах (ферровольфрам, ферромolibден, феррованадий, феррониобий, ферротитан, сплавы ШЗМ — силикокальций, силикобарий и др., сплавы РЗМ с железом, кремнием, алюминием, сплавы с алюминием — ферроалюминий, силикоалюминий и др.).

Каждый ферросплав может иметь разнообразные составы. Например, группа хромистых ферросплавов включает: высоко-, средне- и низкоуглеродистый феррохром, ферросиликохром, металлический феррохром, азотированный феррохром. Группа марганцевых ферросплавов включает: высоко-, средне- и низкоуглеродистый ферромарганец, силикомарганец, металлический марганец, азотированный марганец.

Каждый ферросплав содержит кроме железа ряд компонентов (примесей). Основные (в соответствии с названием ферросплава) компоненты называют *ведущими*. Содержание ведущих компонентов

может колебаться в определенных пределах. Для сравнения (и учёта) ферросплавов введено понятие *базовой тонны* — это 1 т ферросплава (или концентрата) со строго определенным содержанием ведущего элемента (или его соединения).

Основными способами получения ферросплавов являются: доменный, электротермический, металлотермический, электролитический. Используемые ферросплавы получают главным образом электро- или металло-термическими способами. Электролитический метод связан со значительным расходом электроэнергии; его используют для получения особо чистых материалов. Доменный процесс не позволяет получать некоторые ферросплавы (например, ферросилиций) с высоким содержанием ведущего компонента; он требует высоких расходов высококачественного кокса.

В качестве сырья для получения ферросплавов используют руды, содержащие то или иное количество оксидов соответствующих элементов. Поскольку исходное сырье для получения ферросплавов обычно содержит значительное количество железа, оно при восстановительных условиях плавки восстанавливается и большинство ферросплавов имеют в составе определенное (часто значительное) количество железа. Железо не является вредной примесью. Кроме того, железо снижает температуру плавления сплава, что облегчает его расплавление, а также повышает степень усвоения ведущего компонента, так как уменьшает активность ведущего компонента в растворе и соответственно его угар.

Стоимость восстановленных элементов в сплавах с железом существенно ниже, чем в чистых металлах, поэтому использование чистых металлов практикуется в исключительных случаях – при производстве сложнелегированных сплавов. Железо увеличивает плотность сплава, особенно включающего такие лёгкие элементы, как, например, алюминий. Тем самым облегчаются условия введения сплава в глубь ванны металла и повышается степень усвоения ведущего элемента (например, при замене алюминия ферроалюминием). Кроме полезных элементов ферросплавы содержат и некоторое количество нежелательных элементов.

4.8 Особенности обеспечения металлошихтой в XXI в.

Ситуация с обеспечением сталеплавильных заводов металлошихтой в период после окончания второй мировой войны менялась несколько раз.

В период 40-60-х годов XX в. преобладающей являлась мартеновская технология. В мартеновском процессе процентное соотношение чугуна : металлолом в шихте было близким 55 : 45. Позже с появлением и распространением кислородно-конвертерного процесса соотношение чугуна : металлолом составило 75 : 25. Одновременно начался вывод из строя мартеновских печей. В этот период наметился называемый условно «дефицит чугуна».

В конце XX в. примерно в одно и то же время в металлургии стали произошли крупные изменения: а) широкое распространение получила непрерывная разливка, и, как следствие, резко сократилась масса оборотного лома; б) бурное развитие претерпело электросталеплавильное производство (традиционная шихта для электропечей — металлолом); в) заметно возросли требования к качеству стали (в том числе по содержанию примесей цветных металлов). Между тем общая масса заготавливаемого металлолома в мире стала определяться массой амортизационного лома (зачастую загрязнённого нежелательными примесями).

В результате возникла ситуация, которую условно можно назвать как «дефицит качественного металлолома». Наступил период активных поисков новых конкурентоспособных способов получения качественной, чистой по нежелательным примесям металло-шихты.

4.9 Добавочные и вспомогательные материалы

При выплавке стали для образования шлаков требуемого состава используют специальные добавочные материалы (*флюсы*), рассмотренные ниже.

Известняк, основная составляющая которого CaCO_3 при нагревании разлагается: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 - 178,02 \text{ кДж}$. Эта эндотермическая реакция начинает протекать интенсивно при температуре $-1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Если образующийся при разложении известняка диоксид углерода CO_2 контактирует с углеродсодержащим расплавом, то протекает также эндотермическая реакция окисления углерода: $\text{CO}_{2(\text{Г})} + \text{C} = 2\text{CO}_{\text{Г}}$. В этом случае известняк является не только шлакообразующей добавкой, но и окислителем. Обычно используют известняки, содержащие $>95 \%$ CaCO_3 (в чистом CaCO_3 - 56 % CaO и 44 % CO_2); ограничивается содержание SiO_2 ($<2,5 \%$), а также серы и фосфора. Используется и доломитизированный известняк (который кроме CaCO_3 содержит MgCO_3). Если в обычном известняке содержится 0,5—3,0 % MgO , то в доломитизированном — 5-10 % и более.

Известь получают в специальных известковообжигательных агрегатах путём обжига известняка. Свежеобожженная известь должна содержать $>90\%$ CaO (лучшие сорта — до 96% CaO), $<3\%$ SiO₂ и возможно меньшее количество серы. Сера может переходить в известь из топлива при обжиге известняка, поэтому наиболее чистая по содержанию серы известь получается при использовании чистого по содержанию серы топлива. При содержании в извести $>0,1\%$ S трудно получить сталь с низким содержанием серы (при использовании в качестве топлива сернистого кокса содержание серы в извести может достигать $0,2—0,3\%$).

Одно из основных требований к извести — минимальное количество влаги. Свежеобожженная известь взаимодействует с влагой, содержащейся в атмосфере: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$. Содержание влаги в извести начинает заметно возрастать уже через несколько часов хранения на воздухе. Через сутки хранения обожжённую известь нежелательно использовать при выплавке высококачественной стали, так как можно внести в ванну значительное количество водорода. Кроме того, при взаимодействии с влагой (при «гашении») известь превращается в рыхлый лёгкий порошок, который уносится отходящими газами и не попадает в ванну.

Размеры кусков свежеобожженной извести должны быть в пределах от 10 до 50 мм. Куски размером <10 мм уносятся отходящими газами, а >50 мм не успевают за время плавки полностью раствориться в шлаке. Большое значение для шлакообразования имеет пористость извести. Для каждого сорта известняка разрабатывают технологию его обжига, которая должна обеспечить одновременно и высокую степень обжига (максимальное количество CaO в извести), и высокую пористость полученного материала (стремятся получить так называемую «мягкообожжённую» известь). Существуют специальные методы установления реакционной способности извести. Для получения извести используют печи разных типов: шахтные, вращающиеся и с кипящим слоем.

Боксит используют в сталеплавильном производстве в качестве флюса, снижающего температуру плавления основного шлака, повышающего его жидкоподвижность и ускоряющего тем самым процесс шлакообразования. В бокситах разных месторождений содержится, %: Al₂O₃ 20-60; SiO₂ 3-20; FeO₃ 15-45 и некоторое количество влаги. В тех случаях, когда боксит содержит очень малое количество кремнезёма, добавка боксита в качестве флюса практически не снижает ос-

новности шлака, но заметно понижает температуру его плавления (рис. 5.1). Если в цех поступает боксит с высоким содержанием кремнезёма, то необходимо учитывать снижение основности шлака при его введении в ванну. Использование боксита, содержащего $>10\%$ SiO_2 , нежелательно. В боксите всегда содержатся оксиды железа, а некоторые сорта боксита по количеству содержащихся в них оксидов железа сравнимы с бедными железными рудами, поэтому необходимо учитывать, что при введении боксита помимо ускорения процесса шлакообразования, как правило, повышается активность оксидов железа в шлаке.

Плавиновый шпат используют в сталеплавильном производстве для ускорения процесса растворения извести в основном шлаке и повышения жидкоподвижности шлака. Основная составляющая плавинового шпата (75-95 %) — флюорит CaF_2 , остальное SiO_2 и другие примеси. Плавиновый шпат обычно содержит $<5\%$ SiO_2 , поэтому его введение в шлак не сопровождается заметным снижением основности шлака. Плавиновый шпат дороже боксита, однако его применение оправданно в том случае, если требуется быстро и при помощи малых добавок добиться заметного улучшения шлакообразования.

Смеси и брикеты. Для ускорения процесса шлакообразования в некоторых случаях заранее приготавливают шлакообразующие смеси (например, смесь извести с плавиновым шпатом, бокситом и т. п.); используют офлюсованные агломераты с высокой основностью; обжиг известняка ведут, загружая в известково-обжиговые печи вместе с известью боксит, марганцевую руду и др. и получая таким образом легкоплавкий продукт совместного обжига; брикетируют порошки в пыль и т. п. Так, например, для последующего использования в конвертерной плавке в шихту печей для обжига известняка вводят железорудные материалы или шламы от пылеулавливающих установок (состоят в основном из оксидов железа). Получают продукт, содержащий 80-95 % CaO и до 10 % оксидов железа. Использование таких материалов (офлюсованной или «озеленённой» извести) облегчает протекание процесса шлакообразования.

Известь интенсивно поглощает влагу из воздуха — по истечении первых суток после обжига известь вбирает 6—8 % влаги (от массы образца), через 8 сут процесс гидратации завершается и вся известь переходит в гидрат $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Офлюсованная же известь за первые сутки поглощает не более 2 % влаги, а после 5 сут — 5-12% влаги

(обычная известь к этому времени содержит около 30 % влаги); полная гидратация наступает через 14—15 сут.

Получаемые по таким (или подобным) технологиям материалы именуется по-разному: офлюсованная известь, железофлюс, ФКФ (ферритно-кальциевый комплексный флюс) и др.

4.10 Окислители

Для ускорения процессов окисления углерода и других примесей в ванну вводят окислители в твёрдом (железная руда, агломерат, железорудные окатыши, прокатная окалина) или газообразном (сжатый воздух, кислород, смеси разного состава, включающие кислород, водяной пар, углекислый газ и т. п.) состоянии. Твёрдые окислители должны иметь высокое содержание оксидов железа и минимальное содержание кремнезёма, так как увеличение содержания SiO_2 в руде вызывает снижение основности шлака и требует увеличения расхода извести, при этом возрастает также общая масса шлака. Кроме того, куски твёрдых окислителей должны иметь возможно большую плотность. Пылеватые руды, легковесная окалина и подобные материалы частично уносятся отходящими газами, частично задерживаются в шлаке, поэтому эффективность их использования невелика.

В качестве твёрдых окислителей используют также комбинированные материалы в виде офлюсованного агломерата, брикетов из рудной мелочи и т. п. Основное требование, предъявляемое к газообразным окислителям, – их чистота. Кислород должен содержать минимальное количество азота. При содержании в кислороде $<0,5\% \text{N}_2$ (чистота $>99,5\%$) обеспечиваются необходимые предпосылки для получения чистой по содержанию азота стали. Присутствие нескольких процентов азота в кислороде не влияет на тепловой баланс процесса, однако стоимость кислорода, менее чистого по содержанию примесей, значительно ниже. Определению оптимальной чистоты кислорода предшествует исследовательская работа. Иногда признают рациональным начальную часть плавки проводить с использованием более дешёвого, но менее чистого кислорода, а заключительную — с использованием кислорода, содержащего минимальное количество азота. Кислород высокой чистоты (99,5 %) называют *техническим*, а менее чистый (но более дешёвый) *технологическим*.

Основными недостатками, присущими процессам, при которых металл продувают газообразным кислородом, являются интенсивное испарение железа и его окисление в зоне высоких температур (в зоне контакта расплавленного металла с газообразным кислородом). Од-

ним из способов уменьшения угара металла и запыления атмосферы является снижение температуры в этой зоне, которое достигается различными приёмами: введением в состав газов для продувки водяного пара, порошкообразной железной руды, разбавлением кислорода аргоном, углекислым газом, азотом.

В качестве окислителя может быть использован также озон O_3 . Исследования возможностей и целесообразности использования в металлургии озона находятся на начальной стадии. В частности, изучается возможность озонирования отходящих газов с целью нейтрализации CO :



В опытах по озонированию отходящих газов, проводившихся на Мариупольском металлургическом комбинате с использованием стандартного озонатора тлеющего разряда, зафиксировано снижение в этих газах концентраций оксида углерода, оксида азота и сернистого ангидрида.

Данных о перспективах использования озона в практике металлургического производства пока недостаточно.

4.11 Карбюризаторы и топливо

В практике сталеплавильного производства *карбюризаторы*, или *карбонизаторы*, называемые также *науглероживателями*, используют для корректировки содержания углерода в металле по ходу плавки или при её выпуске. Кроме того, их применяют для снижения расхода чугуна (при его дефиците или дороговизне). Карбюризаторы вводят (вдувают) преимущественно в порошкообразном виде, но иногда в виде кусков или блоков.

В качестве карбюризаторов используют графит, антрацит, угольную пыль, пылевидные отходы установок сухого тушения кокса и другие углеродсодержащие материалы. Блоки обычно выполняют из графита. Из перечисленных материалов наиболее удобен для использования графит, но это наиболее дорогостоящий материал.

Основным недостатком многих углеродсодержащих добавок является нестандартность показателей эффективности использования (различие показателей угара и усвоения), что связано с колебаниями содержаний летучих составляющих, пористости, гранулометрического состава и других характеристик углеродсодержащего материала разных партий.

Сталеплавильное производство является одним из значительных потребителей топливно-энергетических ресурсов. Удельный расход

условного топлива на выплавку 1 т стали в среднем составляет -80 кг, причём постепенно снижается по мере уменьшения доли мартеновского способа производства и увеличения доли конвертерного передела. Около $\frac{2}{3}$ общего баланса топливных ресурсов приходится на долю природного газа, около 30 % — на долю топочного мазута. Большую часть топлива потребляют мартеновские печи (-135 кг условного топлива на 1 т стали); топливо расходуется также на обжиг извести и др.

5 ОБЩИЕ ОСНОВЫ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

5.1 Сталеплавильные шлаки

Все сталеплавильные процессы осуществляются при тесном взаимодействии металла и шлака. При этом шлаки являются неизбежным побочным продуктом любого современного способа производства стали в открытых агрегатах. Формирование шлака определенного состава, физических и химических свойств является необходимым условием получения качественной стали, так как:

Шлак является средой, которая воспринимает и прочно удерживает вредные примеси (фосфор и серу).

Шлак – среда, которая определяет темп доставки кислорода газовой фазы к металлу и тем самым определяет скорость удаления примесей и производительность процесса.

Шлак изолирует металл от проникновения в него вредных газов (N_2 и H_2).

Шлак является средой, которая регулирует темп нагрева металла.

Таким образом, химический состав шлака, его химические и физические свойства определяют качество готового металла и производительность процесса.

5.1.1 Источники формирования шлака:

– продукты окисления железа и его примесей (FeO , Fe_2O_3 , SiO , P_2O_3 , MnO);

– продукты разрушения огнеупорной кладки футеровки (SiO_2 , CaO , MgO);

– шлакообразующие присадки:

- известь, известняк, кварцевый песок, боксит, шамотный бой (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3);
- твёрдые окислители: железная руда, агломерат, железорудные окатыши (Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , CaO).

Таким образом, главными молекулярными компонентами сталеплавильных шлаков являются:

- FeO , MnO , MgO , CaO – основные;
- Al_2O_3 , Fe_2O_3 – аморфные;
- SiO_2 – кислотные.

Шлаки, преимущественно состоящие из основных оксидов, называются основными. Они образуются в агрегатах с основной футеровкой. То же и в отношении кислых шлаков.

Химическая активность шлаков

В основе оценки химической активности шлаков лежат те или иные представления о строении шлаков в жидком состоянии.

Распространение получили две теории строения:

- Молекулярная теория жидких шлаков.
- Ионная теория жидких шлаков.

В основе молекулярной теории строения лежат следующие представления:

1. Жидкие шлаки состоят из отдельных свободных молекул оксидов и их химических соединений между собой:

а) силикаты:

- $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – метасиликат кальция,
- $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – ортосиликат кальция,
- $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ – тефроит,
- $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ – родонит и др.;

б) фосфаты:

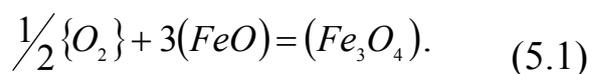
- $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ – трифосфат,
- $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ – тетрафосфат и др.

в) ферриты: $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, и др.

2. Соотношение в шлаках между свободными оксидами и их соединениями между собой определяется составом шлака и температурой.

3. В реакциях с участием шлака принимают участие лишь оксиды, не связанные в данный момент в химическое соединение, то есть химическая активность шлака определяется концентрацией в шлаках свободных оксидов.

Например, рассмотрим реакцию растворения кислорода в шлаке



Константу равновесия реакции (K_p) можно рассчитать по формуле

$$K_p = \frac{a_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)}}{a_{(\text{FeO})}^3 \cdot P_{\{\text{O}_2\}}^{\frac{1}{2}}}, \quad (5.2)$$

где $a_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)}$, $a_{(\text{FeO})}$ – активности оксидов (Fe_3O_4) и (FeO) соответственно; $P_{\{\text{O}_2\}}$ – парциальное давление кислорода.

С позиции молекулярной теории в реакции (5.1) принимают участие свободные оксиды $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{св}}$ и $(\text{FeO})_{\text{св}}$ и активности определяются концентрацией свободных оксидов $a_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)} = (\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{св}}$, $a_{(\text{FeO})} = (\text{FeO})_{\text{св}}$.

В основе ионной теории лежат следующие представления:

1. Жидкие шлаки состоят из простых катионов и простых и сложных анионов. Причём диссоциация основных оксидов типа (MeO) происходит по схеме:



то есть, образуются простые катион и анион.

Кислые оксиды, частично взаимодействуя с простыми анионами, образуют сложные:



2. Активность компонентов шлакового расплава определяется активностью анионов и катионов определенного сорта, например, $a_{(\text{FeO})}$ – определяется активностями $a_{(\text{Fe}^{2+})}$ и $a_{(\text{O}^{2-})}$.

3. Активность ионов определенного сорта определяется степенью электростатического взаимодействия со всем ансамблем заряженных частиц расплава.

Простейшая модель шлака – это теория совершенных растворов. Положения этой теории:

1. Шлаки состоят только из ионов.
2. Ближайшими соседями в расплаве являются разноименно заряженные частицы.
3. Все катионы расплавов являются энергетически равноценными при взаимодействии и анионами, и наоборот. В этом случае $a_{(\text{MeO})} = N_{(\text{Me}^{2+})} \cdot N_{(\text{O}^{2-})}$, где N – ионная доля. Тогда

$$N_{(\text{Me}^{2+})} = \frac{n_{(\text{Me}^{2+})}}{\sum n_{(+)}}; \quad N_{(\text{O}^{2-})} = \frac{n_{(\text{O}^{2-})}}{\sum n_{(-)}}, \quad (5.6)$$

где n – число ионов.

Основные сталеплавильные шлаки подчиняются этой теории.

5.1.2 Технологические свойства шлаков

К основным технологическим свойствам шлака относят окисляющую способность и основность.

Окисляющая способность определяет способность шлака передавать кислород газовой фазы металлу. Процесс передачи кислорода металлу сложный, многостадийный. Выделим основные стадии:

1. Растворение кислорода газовой фазы в шлаке, реакция (5.1), то есть растворение представляет собой процесс окисления от низших оксидов к высшим. Этот процесс протекает на границе раздела газ-шлак и приводит к объединению низших оксидов и обогащению высших.

2. Обогащение сопровождается растворением высших оксидов и их переносом на границу раздела металл-шлак со скоростью, которая определяется дифференциальным уравнением

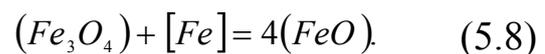
$$V = K_{(Fe_3O_4)} \left[(Fe_3O_4)' - (Fe_3O_4)'' \right] F_{уд}, \quad (5.7)$$

где $K_{(Fe_3O_4)}$ – коэффициент массопереноса;

$(Fe_3O_4)'$ – концентрация высших оксидов на границе раздела газ-шлак;

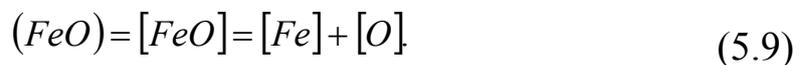
$(Fe_3O_4)''$ – концентрация высших оксидов на границе раздела шлак-металл; $F_{уд}$ – удельная поверхность.

3. Высшие оксиды, доставленные вследствие массопереноса к границе шлак-металл восстанавливаются до низших по реакции



Полученное (FeO) частично растворяется в металле, а частично переносится диффузионным путем на верхнюю границу.

4. Растворение (FeO) в металле происходит по схеме



5. Массоперенос низших оксидов (FeO) с низшей границы раздела шлак-металл на верхнюю границу газ-шлак осуществляется со скоростью

$$V = K_{(FeO)} \left[(FeO)'' - (FeO)' \right] F_{уд}. \quad (5.10)$$

Эта стадия завершает процесс массопереноса и делает его бесконечным.

Следовательно, перенос кислорода в шлаке осуществляется (FeO) и окислительная способность шлака определяется:

- содержанием оксидов (FeO) в шлаке;
- условиями массопереноса оксидов железа в шлаке, то есть вязкостью шлака, и интенсивностью перемешивания.

Основность шлака – технологическая характеристика, которая позволяет предвидеть ход обменных реакций с участием шлака и зависит от соотношения основных и кислых оксидов шлака.

Методы оценки основности базируются на представлениях о строении шлаков. Существуют следующие методы оценки:

1. По Герти, основность шлака (В) рассчитывается по уравнению

$$B = 0,01 \{(\text{CaO}, \%) - 0,83(\text{SiO}_2, \%) - 0,20(\text{P}_2\text{O}_5, \%)\}. \quad (5.10)$$

Герти допускает в шлаке помимо свободного оксида кальция, кальций других соединений ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$). Коэффициенты характеризуют степень диссоциации.

2. По Шейку

$$A = (\text{CaO}, \%) - 1,96(\text{SiO}_2, \%) - 0,20(\text{P}_2\text{O}_5, \%), \quad (5.11)$$

где А – выражается в % концентрации свободного оксида кальция. Также допускаются другие соединения кальция.

3. Практическая оценка. Универсальной формой выражения основности шлака (R) является отношение концентрации основных оксидов к концентрации кислотных и амфотерных оксидов, забирающих часть анионов кислорода.

Обычно пользуется более простым отношением

$$R = \frac{(\text{CaO})}{(\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5)}, \quad (5.12)$$

т.е. учитывают только самый сильный основной оксид, оказывающий решающее влияние на свойства шлака, и два главных кислотных оксида (массовое содержание оксидов выражают в процентах). Такое упрощение является не только удобным для практического использования, но и теоретически оправданным.

При переделе малофосфористых чугунов содержание (P_2O_5) в шлаке бывает пренебрежимо мало по сравнению с концентрацией (SiO_2), поэтому за показатель основности шлака принимают ещё более простое отношение

$$R = \frac{(CaO)}{(SiO_2)}. \quad (5.13)$$

5.1.3 Физические свойства шлака

К важнейшим физическим свойствам шлаков следует отнести плавкость и вязкость.

Под плавкостью шлаков понимают температуру перехода их в жидкое состояние. Как отмечено ранее, компонентами шлаков являются тугоплавкие оксиды. Температура плавления каждого оксида типа (MeO) $> 1700^\circ C$, в то время как температура плавления шлаков должна быть меньше $1500^\circ C$.

Плавкость шлаков может быть ниже температуры плавления чистых оксидов за счет образований между компонентами шлаков легкоплавких растворов или легкоплавких химических соединений. В связи с этим существенное значение имеют диаграммы состояния шлаковых систем. В шлаках возможно образование разнообразных легкоплавких компонентов.

Вязкость шлака является важнейшим из динамических свойств, которое определяет массообменные процессы. Повышенная вязкость шлака затрудняет тепло- и массоперенос в шлаке, вызывает замедление всех процессов нагрева и рафинирования металла, приводит к излишнему угару раскисляющих и легирующих присадок, уменьшает выход годной стали. Вязкость шлака зависит от его температуры и состава.

В общем виде влияние температуры описывается уравнением

$$\eta = Ae^{\frac{E}{RT}}, \quad (5.14)$$

где η – коэффициент динамической вязкости шлака; A – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации вязкого течения.

Значения вязкости нормальных шлаков по ходу плавки обычно находятся в пределах $0,1-0,3$ Па·с, чрезмерно жидкоподвижные шлаки имеют вязкость $< 0,1$ Па·с, а вязкость густых шлаков может достигать $0,8-1$ Па·с и более. Такая высокая вязкость характерна для кислых шлаков, насыщенных SiO_2 .

Реальные сталеплавильные шлаки всегда являются гетерогенными, так как в шлак непрерывно поступают твёрдые частицы из футеровки. Кроме того, введённые в ванну флюсы часто продолжают растворяться практически до конца плавки. Компонентами шлака, резко повышающими его вязкость, прежде всего являются MgO (более 10-12 %) и Cr₂O₃ (более 5-6 %); эти компоненты при содержаниях выше указанных пределов обогащают шлак мелкодисперсными частицами.

Вязкость основных шлаков существенно снижается при введении 2-5 % CaF₂, 5-7 % Al₂O₃, 5-7 % Na₂O или K₂O.

5.1.4 Формирование основных шлаков

Главный компонент основных шлаков CaO. Источником CaO является известняк (CaCO₃), который обжигается при температуре 913 °С по реакции:



в результате получают обожжённую известь CaO ($t_{пл\ CaO} = 2570\text{ °C}$).

Известь загружают в сталеплавильную печь с шихтой. Переход CaO в шлак представляет большие трудности, т.к. температура сталеплавильной ванны 1620-1650 °С. Необходимым условием перехода извести в шлаковый расплав является снижение температуры плавления извести. Температуру плавления CaO снижают за счёт образования легкоплавких растворов или химических соединений CaO с компонентами шлака (FeO, Fe₂O₃). Ca²⁺ может замещаться Fe²⁺ в решётке CaO. При этом образуется легкоплавкий твёрдый раствор. Аналогично оксидам железа ведут себя и оксиды марганца: MnO и Mn₂O₃.

Следовательно, необходимым условием перехода CaO в шлаковый расплав при формировании основных шлаков является наличие в нем оксидов железа.

5.2 Требования к огнеупорным материалам футеровки рабочего пространства сталеплавильных агрегатов

Для всех сталеплавильных процессов характерны высокие температуры. Так, температура жидкой стали – 1600-1650 °С, температура факела – 1850-1900 °С, температура дуги – 3000-10000 °С.

Естественно, что в этом случае рабочее пространство сталеплавильных агрегатов облицовывается огнеупорными материалами.

Огнеупорная футеровка выполняется на основе тугоплавких оксидов:

SiO_2 , температура плавления ($t_{\text{пл}}$) 1720°C ;

CaO , $t_{\text{пл}} = 2570^\circ\text{C}$;

Al_2O_3 , $t_{\text{пл}} = 2050^\circ\text{C}$;

MgO , $t_{\text{пл}} = 2800^\circ\text{C}$.

Из курса общей химии известно, что первый оксид относится к кислотным оксидам, поэтому футеровка на основе SiO_2 называется кислотной.

Оксиды Ca и Mg относятся к основным, поэтому футеровка на основе этих оксидов называется основной.

Огнеупорные материалы предназначены для футеровки (облицовки) внутреннего пространства металлургических агрегатов, работающих при высоких температурах ($1000-1700^\circ\text{C}$). Это кирпичи, блоки, порошки.

Требования. Огнеупорные материалы должны обладать:

– высокой огнеупорностью, которая определяется по наклону конуса при деформации; изделия называются огнеупорными, если $t_{\text{огнеуп.}} = 1580-1770^\circ\text{C}$; высокоогнеупорными $t_{\text{огнеуп.}} = 1770-2000^\circ\text{C}$; высшей огнеупорности - более 2000°C ;

– высокой механической прочностью при высоких температурах (выдерживать массу металла); стандартное испытание - начало деформации при нагрузке 20 Н/см^2 (2 кг/см^2); (например, динас: $t_{\text{огнеуп.}} = 1730^\circ\text{C}$, $t_{\text{н. деф.}} = 1630^\circ\text{C}$; магнезит: 2000 и 1500°C соответственно при нагрузке 20 Н/см^2);

– термостойкостью - способностью материала выдерживать без разрушения резкие колебания температур: испытания - нагрев до 850°C и погружение в воду, число теплосмен от трех для магнезита до 150 для высокоглиноземистых;

– устойчивостью против воздействия шлака (химическая стойкость).

Сырье для изготовления огнеупоров - огнеупорная глина, каолины, магнезит, доломит, кварцит.

Технология приготовления огнеупорных материалов: сырье обжигают → измельчают → добавляют связующие компоненты → формуют → обжигают ($1300-1750^\circ\text{C}$). Если изготавливают порошок, то его не формуют.

Принцип подбора огнеупорных материалов - если в процессе производства черных металлов наводят кислые шлаки, то нужны кислые огнеупоры (на основе SiO_2), если основные шлаки - основные огнеупоры (на основе MgO , CaO).

Группы огнеупоров

Алюмосиликатные (глинозем и кремнезем). Шамот изготавливают из огнеупорного глинозема (30-45 % Al_2O_3). Широко распространены, так как прочны, термостойки, недефицитны и дешевы, однако недостаточно огнеупорны (1730 °С). Лучшие свойства у высокоглиноземистых огнеупоров (более 45 % Al_2O_3), они устойчивы против воздействия шлаков, предназначены для агрегатов, работающих в тяжелых условиях.

Кремнеземистые. Изготавливаются из кварцитов. Содержат более 93% SiO_2 . Динас применяется для сводов печей.

Магнетитосодержащие:

– магнетитохромитовые (65-80 % MgO + 20-35 % Cr_2O_3). Имеют высокую температуру деформации под нагрузкой, термостойкость, стойкость против основных шлаков;

– периклазешпинелиды (MgO + Cr_2O_3). При высокотемпературном обжиге сохраняют высокую стойкость, применяются для сводов, футеровки конвертера;

– форстерит ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$). Применяется для насадок регенераторов мартеновских печей;

– магнетит (более 90 % MgO) - в виде кирпичей и порошка. Применяется для набивки, футеровки пода. Имеет высокую огнеупорность (~2000 °С), устойчив против основных шлаков. Плавленый магнетит - периклаз имеет более высокие свойства;

– доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$). Применяется в спеченном виде для футеровки конвертеров: высокоогнеупорный (до 2000 °С), обладает хорошей стойкостью против основных шлаков.

Корунд – высокоглиноземистый огнеупор (более 90 % Al_2O_3). Применяется в ответственных местах (разливочные стаканы, вакуумные патрубки).

Углеродосодержащие.

В ответственных местах применяются карбид Zr , ZrO_2 , SiC (карборунд), нитрид бора и т.д.

От стойкости огнеупоров зависят: качество металла, расход огнеупоров, частота ремонтов футеровки.

Снижение расходных материалов достигается следующими способами:

– повышением качества огнеупорных материалов;

– вторичным использованием отслуживших огнеупоров;

– заменой части огнеупорных материалов на водяное охлаждение (образование гарнисажа);

– торкретированием рабочей поверхности огнеупоров, нанесением покрытий из огнеупорных материалов (это восстановление рабочей поверхности без полного ремонта).

В зависимости от характера футеровки сталеплавильные агрегаты подразделяются на кислые и основные.

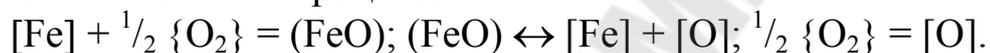
Для удаления из металла в шлак фосфора и серы необходимо, чтобы в печи был основной шлак, который формируется на основе загружаемой извести. В кислой печи – кислый шлак, следовательно, ни серу, ни фосфор удалить из металла в кислой печи невозможно. Поэтому к шихте и топливу, предназначенным для кислой печи, предъявляют особые требования. Топливо не должно быть сернистым. В кислом процессе используются высококачественные чугуны, содержащие не более 0,025 % фосфора и серы. Вследствие высоких требований к чистоте шихты привозной лом и скрап практически не используют, а в качестве основной железосодержащей составляющей шихты обычно используют заготовку, специально выплавляемую в основных печах.

Качество, получаемой кислой стали высокое. Кислая сталь содержит меньше газов. Расход легирующих добавок при кислом процессе ниже, чем в основном. В некоторых случаях металл получается настолько раскисленным, что раскислители не вводят вообще (кремневосстановительный процесс).

Несмотря на исключительно высокие качества кислой стали, область её применения постепенно сужается, так как непрерывно улучшается качество основной стали и, во-вторых, стоимость кислой стали значительно выше, чем основной. Кроме того, производительность кислых печей значительно ниже, чем основных. В настоящее время кислая сталь идёт лишь на изготовление особо ответственных изделий.

6 ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Выплавка стали в конвертерах, в мартеновских и дуговых электропечах связана с окислительными процессами. В этих процессах под действием кислорода происходит окисление примесей чугуна, лома. Речь идёт об окислении углерода, кремния, марганца, фосфора и, к сожалению, самой металлической основы – железа. Источником кислорода является атмосфера сталеплавильного агрегата и газообразный кислород чистотой более 99 %, который под давлением с помощью специальных водоохлаждаемых кислородных фурм вдувают в металлический расплав. Кислород, внедряясь в расплав, образует реакционный кратер с развитой поверхностью раздела металл-газ. На этой поверхности раздела (реакционной зоне) протекают ключевые реакции окислительных процессов:



При записи металлургических реакций приняты обозначения: элемент, заключённый в квадратные скобки [R], растворен в жидком металле; соединение, заключённое в круглые скобки (R), растворено в шлаке; элемент или соединение, заключённые в фигурные скобки {RO}, находится в газообразном состоянии.

Кислород, растворенный в железе [O], и оксид железа в шлаке (FeO) являются источниками кислорода для окисления остальных примесей железа.

6.1 Поведение основных примесей шихты при производстве стали

Окисление металлических и неметаллических примесей железа (за исключением углерода) сопровождается образованием жидких или твёрдых фаз, которые в силу меньшей плотности по сравнению с расплавленным железом всплывают на его поверхность и образуют совместно с присаживаемыми флюсами жидкий шлак.

При рассмотрении вопросов, связанных с изучением основных реакций, обычно используют понятие химического средства элементов.

6.2 Химическое средство элементов

Под *химическим средством* понимают способность элементов вступать в химическое взаимодействие между собой. Критерием химического средства являются значения констант равновесия реакций (K) химического взаимодействия элементов.

Рассмотрим и сравним сродство к кислороду железа и примесей, характерных чугуна, в диапазоне температур сталеплавильного производства (рисунок 10). Основные реакции окисления:

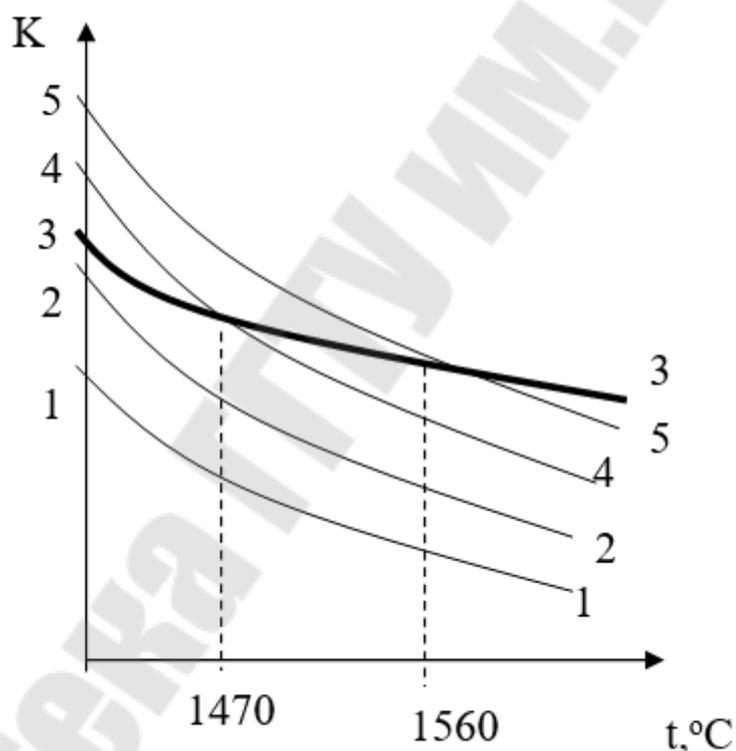
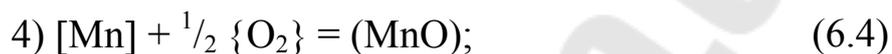
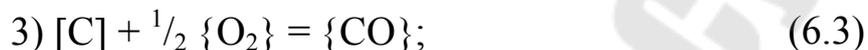
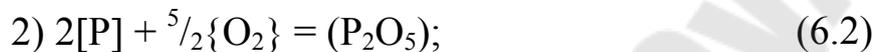
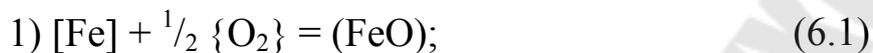


Рис. 10. Зависимость констант равновесия реакций окисления примесей чугуна от температуры

На основании этих зависимостей можно оценить химическое сродство. Сродство элементов друг другу тем выше, чем больше значение константы взаимодействия.

Для всех указанных на графике (рисунок 10) элементов можно выделить 3 области:

1. Температура металла (t) меньше 1470°C .

При этой температуре наибольшее значение константы равновесия соответствует реакции (6.5), то есть максимальным средством к кислороду в этом в этом интервале будет обладать кремний (Si), далее Mn, C, P, Fe.

2. $t = 1470\text{--}1560^{\circ}\text{C}$, по тем же соображениям порядок окисления – Si, C, Mn, P, Fe.

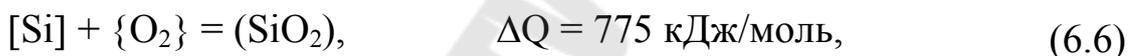
3. $t > 1560^{\circ}\text{C}$, порядок окисления – C, Si, Mn, P, Fe. Следовательно, при температуре сталеплавильных процессов ($t = 1600\text{--}1620^{\circ}\text{C}$) наиболее активным к кислороду является углерод.

Это справедливо тогда, когда рассмотрены одинаковые концентрации веществ. Ввиду большей концентрации железа в чугуне окисление его сопровождается окислением остальных примесей.

6.3 Условия окисления кремния

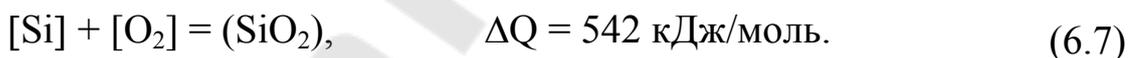
Кремний – элемент легко окисляющийся. В зависимости от источника кислорода окисление кремния представлено:

1. Кислородом газовой фазы



где ΔQ – количество выделяемого тепла при окислении.

2. Кислородом, растворенным в металле



Кислородом шлаковой фазы



Во всех случаях при окислении кремния выделяется значительное количество тепла. Окисление кремния может протекать интенсивно во всем интервале температур сталеварения при наличии окислителя. Продукт реакции (SiO_2) переходит шлак.

Роль реакции определяется местом протекания. Реакция (6.6) протекает в начальный момент окисления. Реакция (6.7) затруднена, т.к. она связана с появлением новой фазы. Поэтому основной является реакция (6.8). Для этой реакции константа равновесия рассчитывается по формуле

$$K_{Si} = \frac{\alpha_{(SiO_2)} \cdot \alpha_{[Fe]}^2}{\alpha_{[Si]} \cdot \alpha_{(FeO)}^2}, \quad (6.9)$$

где $\alpha_{[Fe]}$, $\alpha_{(SiO_2)}$, $\alpha_{[Si]}$, $\alpha_{(FeO)}$ – активности [Fe], (SiO₂), [Si], (FeO) соответственно.

Оценим активности:

1. $\alpha_{[Fe]} \rightarrow 1$, т.к. концентрация железа стремится к 1.
2. $\alpha_{[Si]} = [Si]$.
3. $\alpha_{(SiO_2)} = (SiO_2)_{св}$, $\alpha_{(FeO)} = (FeO)_{св}$, согласно молекулярной теории.

Подставим значения активностей в уравнение (6.9) и определим содержание кремния в металле

$$[Si] = \frac{(SiO_2)_{св}}{K (FeO)_{св}^2}. \quad (6.10)$$

Это выражение можно применять для определения условий окисления кремния. Реакция проходит тем полнее, чем меньше равновесная концентрация кремния в металле. Полнота протекания реакции зависит от константы равновесия и концентрации, то есть от температуры и состава.

Зависимость от температуры определяется по формуле

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{\Delta Q}{RT^2}, \quad (6.11)$$

где ΔQ - тепловой эффект реакции;

R - универсальная газовая постоянная, K – константа равновесия, T – температура.

При уменьшении температуры, константа равновесия возрастает, следовательно, содержание кремния в металле [Si] уменьшается, то есть реакция протекает полнее.

При возрастании температуры константа уменьшается и $[Si]$ снижается. Этот случай характеризует обратимость реакции окисления кремния.

Влияние состава шлака определяется:

1. Содержанием свободных оксидов кремния. При постоянном содержании (SiO_2) , концентрация свободных оксидов кремния снижается с ростом основности шлака по следующим реакциям:



При этом возрастает полнота протекания реакций, то есть реакция окисления кремния (6.6) протекает полнее, чем выше основность шлака.

2. Влиянием (FeO) . Чем больше содержание (FeO) , тем меньше равновесная концентрация $[Si]$, то есть повышение окислительной способности шлаков увеличивает полноту окисления кремния.

В общем случае влияние состава шлака можно представить в виде диаграммы (рисунок 11).

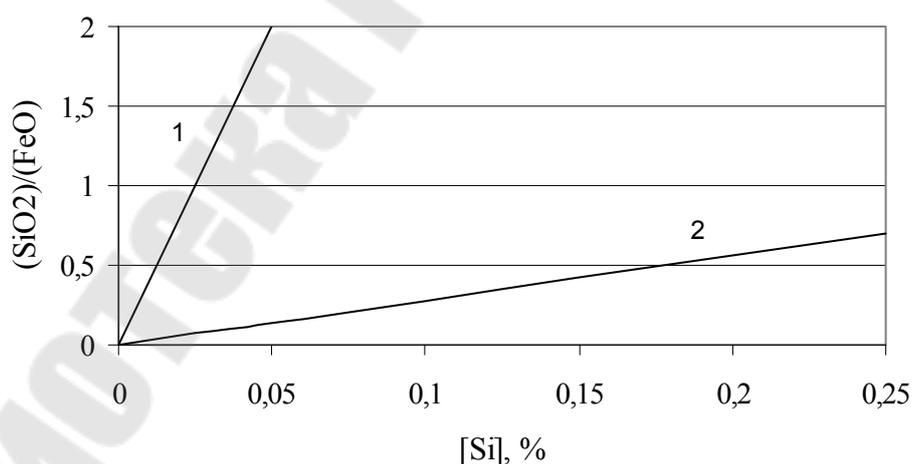


Рис. 11. Влияние состава шлака на содержание кремния в металле: 1 – основные шлаки, 2 – кислые шлаки.

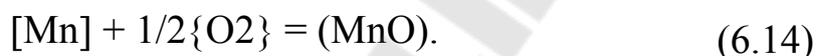
В основных реакциях окисление кремния протекает необратимо (восстановление невозможно). В кислых процессах может реализовываться процесс восстановления кремния, т.к. в кислых шлаках (SiO_2) не связано в химические соединения.

6.4 Условия окисления марганца

Марганец – элемент легкоокисляющийся, особенно при сравнительно невысоких температурах; при этом могут образовываться следующие оксиды марганца: MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO . При высоких температурах устойчивой является только закись марганца MnO .

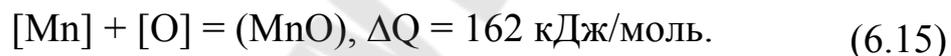
Рассмотрим схемы реакций окисления марганца:

1. Расходуется кислород газовой фазы



Тепловой эффект ΔQ составляет 362 кДж/моль.

2. Кислород, растворенный в металле



3. Кислород шлака



Также как и в реакциях окисления кремния, реакции окисления марганца характеризуются значительным тепловым эффектом. Продукт реакции – шлакообразующий оксид. Основное место протекания реакции – граница раздела металл-шлак, поэтому марганец преимущественно окисляется по схеме (7.1-16). Для этой реакции

$$K = \frac{\alpha_{(\text{MnO})}}{\alpha_{[\text{Mn}]} \cdot \alpha_{(\text{FeO})}} = \frac{\alpha_{(\text{MnO})}}{[\text{Mn}] \cdot \alpha_{(\text{FeO})}}, \quad (6.17)$$

откуда

$$[Mn] = \frac{\alpha_{(MnO)}}{K \cdot \alpha_{(FeO)}} \quad (6.18)$$

Таким образом, полнота окисления марганца в сталеплавильных процессах зависит от температуры и состава шлака.

Зависимость от температуры представлена уравнением (6.11). Величина теплового эффекта реакций окисления марганца $\Delta Q \gg 0$, следовательно, с понижением температуры ($\downarrow T$) константа реакции возрастает ($K \uparrow$), что приводит к понижению содержания марганца в металле ($\downarrow [Mn]$). С ростом температуры константа уменьшается, следовательно, возможен процесс восстановления марганца при определенном составе шлака.

Влияние состава шлака

(MnO) – основной оксид, в кислых шлаках прочно связывается с SiO₂:



В кислых шлаках $a_{(MnO)} \rightarrow 0$. Под кислыми шлаками Mn окисляется наиболее полно и необратимо.

В основных шлаках Mn находится в свободном состоянии и $a_{(MnO)} \rightarrow (MnO)$, то есть к фактической концентрации в шлаке. Поэтому в основных процессах [Mn] окисляется менее полно и обратимо. Чем выше окислительная способность шлака (содержание $\uparrow(FeO)$), тем полнее окисляется Mn ($\downarrow [Mn]$). В общем случае влияние состава шлака на содержание [Mn] можно представить в виде диаграммы (рисунок 12).

6.5 Удаление фосфора (дефосфорация)

Влияние фосфора на свойства можно определить из диаграммы состояния Fe-P. Растворимость фосфора в α -Fe снижается при температуре меньше 1050 °С, то есть в условиях низкой диффузионной способности. Это приводит к образованию метастабильных растворов

в стали, к напряжению решетки железа и снижению пластичности (особенно в областях низких температур).

При нагревании метастабильные растворы распадаются с выделением Fe_3P по границам зёрен металла, которые обладают повышенной хрупкостью. Пластические свойства металла при этом ухудшаются. Такое явление называется *отпускная хрупкость* или *хладноломкость* металла.

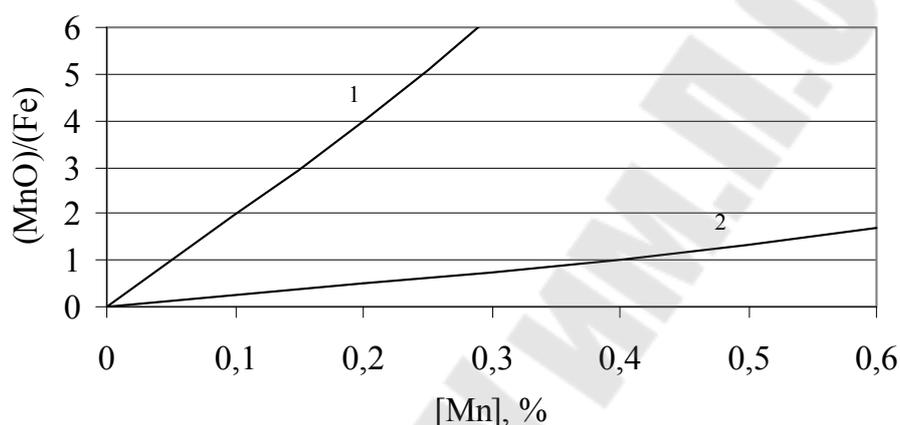
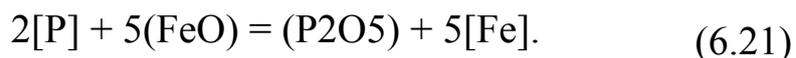


Рис. 12. Влияние состава шлака на содержание марганца в металле: 1 – кислый шлак; 2 – основной

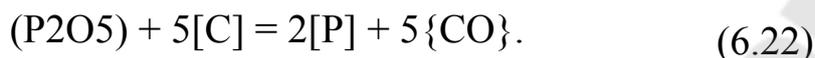
Фосфор является склонным к перераспределению по объёму слитка в процессе кристаллизации. Это явление называется *ликвационной способностью*.

В стали обычного качества содержание фосфора не должно превышать 0,045 % в любом месте слитка. Следовательно, с учётом ликвационной способности, в жидком металле содержание фосфора должно быть меньше 0,01- 0,015 %.

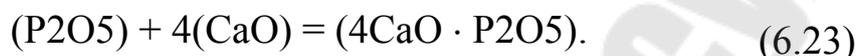
Дефосфорация металла заключается в переводе фосфора из металла в шлак. Этот перевод в чистых сплавах Fe-P при отсутствии примесей можно осуществить по реакции



При наличии углерода в металле, углерод будет восстанавливать фосфор из оксида, т.к. обладает большим сродством к кислороду, чем фосфор, то есть углерод окисляется за счёт кислорода (P_2O_5) по реакции



Единственный путь удаления фосфора – связывать его в прочное химическое соединение тетрафосфат кальция ($4CaO \cdot P_2O_5$):



Таким образом, дефосфорация протекает в две стадии:

1. Окисление фосфора металла кислородом (FeO) по реакции (6.21) и переход (P_2O_5) в шлак.

2. Перевод (P_2O_5) в прочное химическое соединение ($4CaO \cdot P_2O_5$) по реакции (6.23).

Суммируя первую и вторую стадии получаем



Тепловой эффект реакции (7.1-24) составляет 1370 кДж/моль. Полнота протекания процесса характеризуется коэффициентом дефосфорации

$$L_P = \frac{(P)}{[P]}. \quad (6.25)$$

В нашем случае

$$L_P = \frac{(4CaO \cdot P_2O_5)}{[P]^2}. \quad (6.26)$$

Чем полнее прошла дефосфорация, тем выше коэффициент дефосфорации. Зависимость L_P от состава шлака и температуры можно установить из уравнения суммарной реакции (6.25)

$$K = \frac{(4CaO \cdot P_2O_5)}{[P]^2 \cdot (FeO)^5 \cdot (CaO)^4}. \quad (6.27)$$

Видно, что в выражение (6.27) входит выражение (6.26). Следовательно

$$L_p = \frac{(4CaO \cdot P_2O_5)}{[P]^2} = K(CaO)^4 \cdot (FeO)^5. \quad (6.28)$$

Полнота протекания реакции (коэффициент дефосфорации) зависит от состава шлака и температуры и возрастает с ростом основности шлака ($\uparrow CaO$), с ростом окисляющей способности шлака ($\uparrow FeO$), с увеличением константы равновесия, следовательно, с понижением температуры (для экзотермических реакций с $\downarrow t$ °С, $K \uparrow$). Таким образом, дефосфорация происходит на начальных стадиях сталеварения.

6.6. Удаление серы (десульфурация)

Влияние серы на свойства стали можно установить из диаграммы состояния Fe-S. Сера в виде FeS неограниченно растворима в жидком железе. Но при δ - γ – превращениях растворимость снижается до 0,06 %, в зоне аустенитного состояния до 0,005 %. Избыточная по отношению к γ -Fe сера вытесняется в жидкую фазу, которая располагается по границам зёрен аустенита. Кристаллизация жидкой фазы, обогащённой серой заканчивается при $t = 988^\circ C$.

При нагреве металла до $1200^\circ C$ (перед прокаткой или ковкой) границы зёрен аустенита находятся в жидком состоянии и при пластической деформации слиток покрывается трещинами и дефектами. Потеря пластичности металла в области высоких температур называется *красноломкостью*.

Основным виновником красноломкости является сера, поэтому её содержание в металле ограничивается: в стали обычного качества [S] до 0,045 %; в стали особо высокого качества менее 0,015%. Но это не исключает явления красноломкости. Вопрос стоит в том, чтобы снизить содержание серы в стали ниже 0,005%.

Влияние серы усугубляется высокой ликвационной способностью, которая примерно в три раза выше, чем у фосфора. Учитывая неравномерное распределение серы по слитку нужно получить заведомо меньшее её содержание в стали ($S < 0,01-0,015$ %).

Десульфурация в сталеплавильных процессах основана на переводе серы из металла в шлак. Сера в виде FeS неограниченно растворима как в металле, так и в шлаке. Поэтому распределение серы между металлом и шлаком подчиняется закону распределения Нернста-Шилова: компоненты, растворимые в двух соприкасающихся жидких фазах, распределяются между ними таким образом, что в состоянии равновесия (при постоянной температуре) отношение активности

компонента в одной фазе к активности компонента в другой фазе – величина постоянная

$$\frac{a_1}{a_2} = const. \quad (6.29)$$

Для бесконечно разбавленных растворов соотношение (6.29) можно записать как постоянство отношений концентраций компонентов $C_1/C_2 = const.$

Коэффициент десульфурации определяется по формуле

$$L_s = \frac{(FeS)}{[FeS]}, \quad (6.30)$$

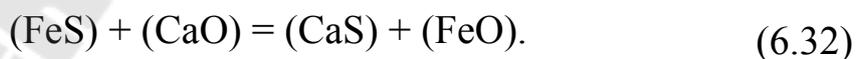
т.к. L_s величина постоянная, то для уменьшения $[FeS]$ нужно снизить концентрацию (FeS) . Для удаления серы из металла в шлак, необходимо перевести серу в химическое соединение, которое растворяется в шлаке, но не растворяется в металле. К таким соединениям относятся CaS , MgS , MnS и др. Можно также увеличить количество шлака, но этот способ экономически не выгоден.

Десульфурацию представляют в две стадии:

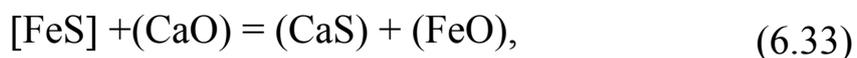
1. Процесс установления равновесия FeS в металле и шлаке

$$[FeS] = (FeS). \quad (6.31)$$

Перевод (FeS) в (CaS)



В сумме реакции дают



$$K = \frac{(CaS) \cdot (FeO)}{[FeS] \cdot (CaO)}. \quad (6.34)$$

Из соотношений (6.34) и (6.30) можно установить, что

$$\frac{(CaS)}{[FeS]} = \frac{(S)}{[S]} = L_s = K \frac{(CaO)}{(FeO)}. \quad (6.35)$$

Соотношение (6.35) позволяет определить влияние состава шлака на процесс десульфурации. Чем выше L_s , тем больше завершённость процесса.

Условия роста L_s :

1. Увеличение основности шлака ($\uparrow CaO$).
2. Снижение окислительной способности шлака ($\downarrow FeO$).

Второе условие трудновыполнимо, т.к. все сталеплавильные процессы окислительные, т.е. образуется большое количество (FeO).

Рассмотрим влияние температуры на процесс десульфурации. Реакция (6.34) эндотермическая, протекает с поглощением тепла ($\uparrow t^\circ C$, $\uparrow K$), следовательно, повышение температуры положительно сказывается на процесс десульфурации.

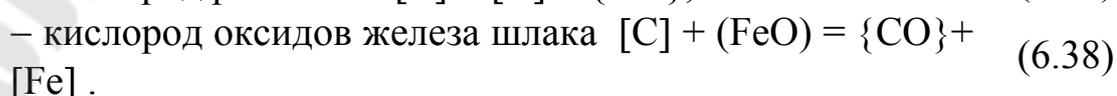
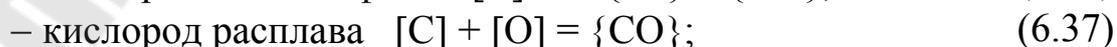
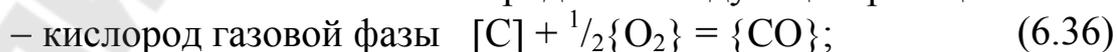
Поэтому для десульфурации стали стремятся использовать те периоды плавки, в которые металл максимально нагрет, при высокой температуре ванны энергично окисляется углерод, получает развитие реакция $[CO] + (FeO) = \{CO\} + [Fe]$ и активность (FeO) уменьшается, улучшается перемешивание металла.

6.7 Роль реакции окисления углерода

Содержание углерода в стали значительно меньше, чем в чугуне, поэтому сталеплавильные процессы почти всегда сопровождаются реакцией окисления углерода, которую часто называют *основной реакцией* получения стали.

Углерод является главным потребителем кислорода, подводимого в ванну для окисления примесей. Например, в конвертерном и мартеновском скрап-рудном процессе до 75-80% и более кислорода расходуется на окисление углерода, поэтому управление процессом окислительного рафинирования во многих случаях сводится главным образом к регулированию реакции окисления углерода.

Удаление углерода из металлического расплава может протекать в зависимости от источника кислорода по следующим реакциям:



Рассмотрим возможность протекания реакции (6.37). Условие реакции – образование газообразного продукта {CO}. Таким образом, протекание реакции возможно при соблюдении следующего условия: давление газа CO (P_{CO}) должно преодолеть внешнее давление

$$P_{CO} \geq P_B, \quad (6.39)$$

$$K_C = \frac{P_{CO}}{[C] \cdot [O]}, \quad P_{CO} = K[C] \cdot [O], \quad (6.40)$$

где P_B – внешнее давление, которое можно выразить для пузырька единичного размера следующим образом

$$P_B = P_0 + H \cdot \gamma + P_{\text{кап}}, \quad (6.41)$$

где P_0 – атмосферное давление; $(H \cdot \gamma)$ – гидростатическое давление; $P_{\text{кап}} = 2\sigma/r$ – капиллярное давление, связано с наличием избыточной поверхности раздела фаз; H – высота столба жидкости над пузырьком газа; γ – плотность жидкости; r – радиус кривизны поверхности (радиус пузыря); σ – поверхностное натяжение на границе фаз.

Следовательно, внешнее давление можно определить по формуле

$$P_B = P_0 + H \cdot \gamma + 2\sigma / r. \quad (6.42)$$

Условие (6.39) перепишем с учётом соотношений (6.41) и (6.42)

$$K \cdot [C] \cdot [O] \geq P_0 + H\gamma + \frac{2\sigma}{r}. \quad (6.43)$$

Окисление углерода возможно лишь тогда, если в жидком металле имеются газовые полости размером больше критических. Такие полости имеются на границе раздела металла с огнеупорной футеровкой агрегатов. Они представляют собой поры огнеупорной футеровки, не смачиваемые металлом, с размером $r > r_{кр}$. Пузырь газа {CO} зарождается на границе раздела, отрывается и всплывает, т.к. металл не смачивает поры, то процесс повторяется бесконечно.

Фронтом реакции окисления углерода является граница раздела металл-футеровка, то есть в реакции участвует кислород растворенный в металле. Следовательно, это реакция окисления углерода (6.36).

Реакция окисления углерода является единственной, продукт которой – газообразный оксид. Особенностью является фронт протекания реакции. Пузырьки газа {CO}, образующиеся на границе раздела металл-футеровка при всплывании пронизывают весь объем металлической и шлаковой ванны, интенсивно их перемешивая.

Таким образом, эта реакция является интенсификатором тепло- и массообмена в сталеплавильной ванне, то есть средством интенсификации сталеплавильного процесса в целом.

Кинетика окисления углерода. Скорость окисления углерода определяет скорость окисления элементов и скорость всего сталеплавильного процесса в целом. Это гетерогенная реакция, поэтому сложная и многостадийная. Мы выделим три стадии:

1. Массоперенос углерода и кислорода к месту реакции.
2. Сама реакция.
3. Отвод продуктов реакции.

Протекание реакции (сопротивление) равно сумме сопротивлений протекания каждой стадии

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} + \frac{1}{V_3}, \quad (6.44)$$

где V – скорость окисления углерода;

V_1, V_2, V_3 – скорости протекания отдельных стадий.

Скорость реакции определяется скоростью протекания наиболее медленного звена, тогда остальными составляющими можно пренебречь. Поэтому анализ кинетики сводится к выявлению наиболее медленного звена, с целью воздействия на него для ускорения реакции в целом.

При концентрации углерода в металле больше или равной критическому значению, скорость окисления углерода не зависит от концентрации углерода, а полностью определяется интенсивностью снабжения ванны кислородом, то есть ограничивающей стадией является массоперенос кислорода в зону металла, при $C \geq C_{кр}$. Следовательно, ускорение процесса достигается в повышении интенсивности снабжения ванны кислородом ($C_{кр} = 0,2-0,5\%$). При выплавке большинства марок стали основным средством интенсивности окисления углерода и сталеплавильного процесса в целом является интенсификация снабжения кислородом, например, продувка ванны. Окисление углерода является средством интенсификации процесса, а не получение стали заданного состава.

6.8 Основы дегазации стали

В обычных условиях выплавки невозможно получить сталь, не содержащую газы – азот и водород. Это объясняется следующим:

- любой материал, применяемый для плавки стали, содержит газы;
- по ходу обычной плавки неизбежен контакт металла с газовой фазой, содержащей азот, водород или водяные пары, и может растворять их.

Растворение газов в стали при $t = \text{const}$ определяется законом Сиверта: равновесное содержание газа в жидкой стали пропорционально корню квадратному из парциального давления его в газовой фазе:

$$[Г] = K_{Г} \cdot \sqrt{P_{\{Г_2\}}}, \quad (6.45)$$

где $[Г]$ – содержание газа в стали; $K_{Г_2}$ – коэффициент пропорциональности (константа растворения); $P_{Г_2}$ – парциальное давление его в газовой фазе.

Он предложил, что растворение газа протекает по схеме:

$$\{Г_2\} = 2[Г], \quad (6.46)$$

$$K_{Г} = \frac{[Г]^2}{P_{\{Г_2\}}} \Rightarrow [Г] = K_{Г} \sqrt{P_{\{Г_2\}}}, \quad (6.47)$$

то есть, процессу растворения предшествует диссоциация молекул на атомы. Закон Сиверта является формой изотермы растворимости, т.к. $t = \text{const}$.

Зависимость растворимости от температуры характеризуется изобарой растворимости

$$[G] = C \cdot e^{\frac{\Delta Q}{RT}}, \quad (6.48)$$

то есть, температурная зависимость растворимости определяется тепловым эффектом растворения.

Для изобарной растворимости характерно скачкообразное изменение растворимости при смене агрегатного состояния. Для изобары растворимости водорода характерно снижение растворимости при понижении температуры на всем интервале. То же можно сказать и про азот, исключая область γ -Fe.

Влияние газов на свойства стали обусловлено скачкообразным изменением растворимости при смене агрегатного состояния и кристаллографической модификации железа и также уменьшением растворимости газа в железе при понижении температуры, что приводит к выделению избыточных неметаллических фаз при охлаждении стали.

Влияние водорода

Атмосфера почти любого сталеплавильного агрегата содержит какое-то количество водорода или паров воды. Некоторое количество влаги может попасть вместе с шихтой и добавочными материалами.

При содержании водорода в металле больше $2 \text{ см}^3/100\text{г}$, в стали образуются следующие дефекты:

- водородное охрупчивание (снижение пластичности);
- флокены (наиболее опасный и трудно устранимый дефект);
- пузыри, раковины и поры.

Флокены – дефекты, обнаруживаемые в изломе стали в виде микротрещин толщиной примерно $0,01$ и длиной до 1 см . Они образуются в связи с появлением в металле напряжений двух видов:

- напряжения, связанные с выделением в микрообъёмы металла структурно свободного водорода;
- напряжения, связанные с пластической деформацией и охлаждением металла.

Для устранения флокенов необходимо удаление из стали водорода или длительный изотермический отжиг – это медленное охлаждение заготовок (слитков) в специальных камерах (100-120 часов).

Содержание водорода менее $2 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ называется *порогом флокенообразования* или *водородоохрупчивания*.

Длительность процесса связано с инкубационным периодом флокенообразования (с диффузионным процессом).

Пузыри, раковины и поры образуются в процессе выделения структурно-свободного водорода при кристаллизации. Чаще всего образуются в δ -Fe (малоуглеродистая сталь).

Влияние азота на свойства стали

Азот почти всегда присутствует в атмосфере сталеплавильного агрегата. Однако содержание азота в готовой стали в большой степени зависит от типа процесса. Так, например, в мартеновском содержании азота составляет 0,008-0,01%; в электродуговом – 0,01-0,012; в кислородно-конвертерном – 0,006-0,01.

Это различие объясняется неодинаковыми условиями поглощения и выделения азота во время плавки.

Влияние азота на свойства стали обусловлено уменьшением растворимости азота в железе при γ - α превращении и последующем охлаждении в области α -состоянии. Пересыщение происходит при невысоких температурах, поэтому азот склонен к образованию метастабильных растворов. Они разлагаются с образованием нитридов (Fe_4N – мелкодисперсной фазы) по границам зёрен металла, в процессе службы изделия. Это вызывает упрочнение стали, снижение ϵ' пластичности и называется *старением* металла.

Дегазация металлов основана на уменьшении парциального давления азота и водорода в газовой фазе, контактирующей с металлом. Согласно зависимости (6.47), чем меньше значение $P_{\{\text{Г}2\}}$, тем меньше величина $K_{\text{Г}}$.

Рассмотрим дегазацию стали при выплавке и внепечной обработке.

При выплавке стали средой с низким парциальным давлением водорода и азота являются пузырьки газа $\{\text{CO}\}$, всплывающие в объёме металла. В них $P_{\{\text{CO}\}} \rightarrow 1$, $P_{\{\text{N}_2\}} \rightarrow 0$, следовательно, $[\text{Г}]^{\text{парц}} \rightarrow 0$. Дегазация происходит за счет перехода растворенных в металле газов в пузыри $\{\text{CO}\}$.

При внепечной обработке средой с низким парциальным давлением водорода и азота являются инертные газы, вдуваемые в металл или вакуум.

6.9 Раскисление стали

Окислительные условия ведения плавки в сталеплавильных агрегатах, наличие окислительных шлаков, а также взаимодействие металла с атмосферой при выпуске и разливке – все это, вместе взятое, приводит к тому, что кислород, растворенный в стали, к моменту его выпуска имеет определенную, часто повышенную активность.

Влияние кислорода на свойства стали:

1. Кислород - основная причина старения стали, то есть кислород, избыточный по отношению к ферриту (α -Fe) в виде FeO выделяется в процессе кристаллизации. Выделение избыточной фазы из переохлаждённого раствора сопровождается появлением большого количества зародышей зёрен, фаза становится мелкодисперсной, выделяется по границам ферритных зёрен, изменяя свойства сплава: пластичность, предел текучести, стойкость к коррозии снижаются; предел прочности возрастает. Изменение всего комплекса свойств стали называется *старением металла*.

2. Кислород, избыточный по отношению к аустениту (γ -Fe), выделяется из металла в процессе кристаллизации, обогащая жидкую фазу, и взаимодействует с примесями Si, Al, Mn, образуя SiO₂, Al₂O₃, MnO, то есть является причиной загрязнения стали неметаллическими включениями, которые ухудшают механические свойства стали.

3. В условиях кристаллизации, избыточный кислород взаимодействует с углеродом. Это взаимодействие приводит к газовыделению. С понижением температуры динамическая вязкость возрастает. Образующиеся пузыри газа {CO} не могут полностью удалиться из стали, и остаются в металле, определяя макроструктуру слитка, что делает невозможным получение плотной макроструктуры.

4. На завершающих стадиях охлаждения избыточный к α -Fe кислород выделяется в виде FeO по границам аустенитных зёрен. При этом образуется эвтектика FeS-FeO с температурой плавления 910°C (температура плавления эвтектики FeS-Fe – 988°C), которая является причиной красноломкости стали, следовательно, избыточный кислород усиливает явление красноломкости стали.

Заключительным этапом любого сталеплавильного процесса является снижение концентрации кислорода до пределов, исключаящих

вредное влияние кислорода на свойства стали. Эта операция получила название *раскисление*. Существует три способа раскисления:

1. Осаждающее.
2. Диффузионное (экстракционное).
3. Раскисление в вакууме.

Осаждающее раскисление получило наибольшее распространение. Его суть заключается в снижении концентрации растворенного в металле кислорода путем перевода его в прочные конденсированные оксиды по схеме $[O] + [Эл] = (ЭлO)$ и последующее их удаление из металла. Элементами чаще всего являются металлы активные к кислороду (Al, Si, Mn)



где $[Me]$ – элемент-раскислитель;
 (MeO) – продукт раскисления. Константа равновесия реакции (6.48) определяется

$$K = \frac{a_{(MeO)}}{[O] \cdot [Me]}. \quad (6.50)$$

$$\text{Следовательно, } [O] = \frac{a_{(MeO)}}{K[Me]}. \quad (6.51)$$

Эта равновесная концентрация кислорода в металле с продуктами раскисления и элементом-раскислителем получила название *раскислительная способность*. Чем ниже содержание кислорода в металле ($\downarrow [O]$), тем выше раскислительная способность. Из выражения (6.51) видно, что раскислительная способность определяется активностью продукта раскисления, константой равновесия реакции и концентрацией элемента раскислителя.

Константа равновесия зависит от температуры и сродства элемента-раскислителя к кислороду. Оценка раскислительной способности элементов лежит в основе решения первой задачи раскисляющего осаждения. Вторая задача – наиболее полное удаление из металла продуктов раскисления (неметаллические включения).

Комплексное раскисление стали. Металл раскисляют сильными и слабыми раскислителями в таком соотношении, чтобы они образовывали легкоплавкие соединения. Например, температура плавления оксида (MnO) составляет примерно 1600°C, температура плавления соединения (MnO·SiO₂) – 1270°C, при выполнении условия легкоплавкости: $[Mn]/[Si] \geq 3-3,5$.

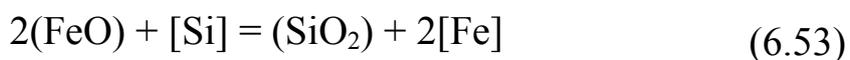
При комплексном раскислении повышается раскислительная способность каждого из раскислителей. Это обусловлено снижением активности каждого оксида в продуктах раскисления. Так, при одновременном раскислении кремнием и марганцем область жидких сплавов FeO-MnO-SiO₂ расширяется. Раскислительная способность алюминия увеличивается также в присутствии марганца. На этом принципе основано применение ряда комплексных раскислителей и лигатур. Применение комплексных лигатур объясняется также быстрым удалением комплексных продуктов раскисления из металла, благоприятной формой оставшихся в металле оксидных включений, меньшим их отрицательным влиянием на служебные свойства стали и т.п.

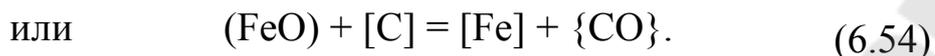
Диффузионное (экстракционное) раскисление основано на изменении условий равновесного распределения кислорода между металлом и шлаком. Поскольку кислород в виде FeO достаточно хорошо растворяется и в шлаке, и в металле, то согласно закону распределения Нернста-Шилова при $T = \text{const}$

$$[FeO]/(FeO) = \text{const} = L_{FeO}. \quad (6.52)$$

В условиях постоянства этой величины добиться снижения содержания кислорода в металле можно за счет снижения концентрации $[FeO]$ в металле следующими способами:

1. За
счёт увеличения количества шлака, что экономически не выгодно.
2. Пе-
ревод $[FeO]$ в другие соединения нерастворимые в металле, например





Здесь оксид (SiO_2) не растворяется в металле, а оксид $\{\text{CO}\}$ не растворяется ни в металле, ни в шлаке. Раскисляя шлак, добиваются раскисления металла. В качестве раскислителей, вводимых в шлак, используют кокс, электродный бой, ферросилиций, алюминий и др.

Переход $[\text{FeO}] \rightarrow (\text{FeO})$ происходит до установления постоянства коэффициента распределения. Этот переход при нарушении равновесия осуществляется диффузией. Поэтому раскисление называется *диффузионным*.

Основное достоинство – процесс не связан с загрязнением металла продуктами раскисления, следовательно, обеспечивается более высокое качество стали.

Недостаток – процессы диффузионного распределения между металлом и шлаком носят затяжной характер. Поэтому на раскисление требуются большие затраты времени. В результате, низкая производительность процесса и высокая стоимость стали. По этому способу раскисляются стали высокого качества

Раскисление в вакууме основано на возрастающей раскисляющей способности углерода при снижении внешнего давления



$$K = \frac{P_{\text{CO}}}{[\text{C}] \cdot [\text{O}]} \Rightarrow [\text{O}] = \frac{P_{\text{B}}}{K[\text{C}]} \quad (6.56)$$

Условие протекания реакции: $P_{\text{CO}} \geq P_{\text{B}}$. Соотношение (6.56) характеризует раскисляющую способность углерода в зависимости от внешнего давления. При снижении P_{B} содержание кислорода $[\text{O}]$ также понизится.

Достоинство данного способа раскисления заключается в том, что раскисление металла не сопровождается загрязнением металла неметаллическими включениями, следовательно, обеспечивается высокое качество металла.

Недостаток – необходимо дорогостоящее оборудование.

Диффузионное раскисление в вакууме применяется для получения специальных высококачественных сталей (трансформаторная сталь)

6.10 Неметаллические включения в стали

Общая характеристика неметаллических включений (НВ)

В конце окислительного рафинирования жидкий металл (по сравнению с твёрдым) по содержанию кислорода, серы, фосфора, азота и других вредных примесей является пересыщенным раствором. В процессе кристаллизации и охлаждения неизбежно выпадение примесей с образованием различных химических соединений, которые образуют самостоятельную фазу в виде НВ, фиксируясь в объёме твёрдой стали. *Неметаллическими включениями* называют содержащиеся в стали соединения металлов (железа, марганца, кремния) с неметаллами (кислородом, серой, азотом, водородом, фосфором).

Источниками образования НВ в стали являются также огнеупоры и шлаки, с которыми металл соприкасается во время плавления и разливки.

Следовательно, в любой твёрдой стали неизбежно содержание различных НВ, которые ухудшают её качество и свойства:

- нарушают сплошность металла;
- имеют по сравнению с металлом разный коэффициент расширения и неодинаковую деформируемость.

НВ подразделяют на группы по разным признакам.

По источникам образования:

– **экзогенные** - включения, состоящие из огнеупорных материалов и шлака, механически увлекаемые потоком жидкого металла во время выпуска и разливки и фиксируемые в затвердевшей стали.

– **эндогенные** - включения, образующиеся в результате протекания различных физико-химических процессов в самом металле во время его раскисления, кристаллизации и охлаждения в жидком и твёрдом состояниях.

Различают ещё и **экзоэндогенные** включения, когда эндогенные включения выделяются на экзогенных.

Большинство НВ, формирующихся в твёрдой стали, являются эндогенными.

По месту (времени) образования эндогенные включения подразделяются:

- на **первичные** – образуются в момент раскисления;
- **вторичные** – выделяются во время охлаждения жидкого металла от температуры раскисления до температуры начала кристаллизации;
- **третичные** – возникают при кристаллизации стали (между температурами ликвидуса и солидуса);

- **четвертичные** – выделяются во время охлаждения затвердевшей стали.

Пока не установлено какое количество НВ выделяется в каждый момент. Однако можно утверждать, что основное количество НВ выделяется во время раскисления и кристаллизации стали.

По химическому составу:

- **оксидные** могут состоять из отдельных оксидов (FeO , MnO , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 и др.) или их соединений (силикатов, алюминатов и т.д.). Соотношение компонентов зависит от вида и количества раскислителей; количество зависит от остаточного содержания кислорода.
- **сульфидные** – состоят из FeS , MnS , Al_2S_3 , ZrS_2 и др. Наиболее эффективным способом уменьшения содержания сульфидных включений в готовой стали является снижение концентрации серы в металле.
- **нитридные** – могут иметь химический состав Si_3N , AlN , VN , TiN , ZrN и др. Число нитридов резко возрастает в случае, если сталь, раскисленная нитридоустойчивыми элементами, контактирует с воздухом.
- **карбидные** – содержатся в высокоуглеродистой стали, когда в ней присутствуют карбидообразующие элементы (Ti , Nb и др.).
- **фосфидные** – выделяются в виде эвтектики, состоящей в основном из Fe_2P , Mn_5P_2 . Основным способом уменьшения содержания фосфидных включений в готовой стали является достижение низкой концентрации фосфора в металле ($< 0,01\%$).
- Встречаются **комплексные** включения: сульфидные ($\text{FeS}\cdot\text{MnS}$), нитридные ($(\text{Ti},\text{V})\text{N}$), карбидные ($(\text{Ti},\text{V})\text{C}$, $(\text{Nb},\text{V})\text{C}$), карбонитридные ($\text{V}(\text{C},\text{N})$, $(\text{Ti},\text{V})(\text{C},\text{N})$).

В спокойной, особенно легированной, стали обычно преобладают оксидные включения, доля которых в общем количестве включений часто достигает 70-85%.

По размерам. Нет единого мнения в определении групп включений по размерам, обычно проводят градацию:

– **макроскопические** – те включения, которые можно обнаружить невооруженным глазом или при увеличении, достигаемом при использовании лупы;

– **микроскопические** – более мелкие частицы.

В стали всегда преобладают микроскопические включения, так как более крупные легко удаляются.

По форме и характеру расположения в объеме металла:

– **расположенные по границам зерен** – являются самыми опасными, так как в наибольшей степени снижают свойства стали;

– **имеющие острые грани**, тоже представляют опасность, так как служат местом концентрации напряжений и началом разрушения изделия;

– **округлой формы** – приносят меньший вред, а в некоторых случаях могут оказаться полезными;

– **расположенные равномерно по всему объему металла** – приносят наименьший вред, а в ряде случаев являются очень полезными.

Основную долю вредных НВ составляют оксиды и сульфиды.

Способы обеспечения чистоты стали

Большинство включений, образующихся в процессе производства, не могут оставаться долго во взвешенном состоянии в жидкой стали. НВ легче металла и под воздействием гравитационных сил они должны всплывать. Для крупных включений, если металл не перемешивается, скорость всплывания в жидкой стали может быть описана формулой Стокса

$$V = \frac{2}{9} g \cdot r^2 \frac{\rho_{\text{ме}} - \rho_{\text{вкл}}}{\eta}, \quad (6.57)$$

где V – скорость всплывания; $\rho_{\text{ме}}$, $\rho_{\text{вкл}}$ – плотности жидкой стали и включения; r – радиус всплывающего включения; η – коэффициент динамической вязкости жидкой стали.

Формула Стокса выводится из условия, что подъёмная сила, определяемая разностью плотностей и размерами включений, встречает сопротивление только вязкости жидкости. Соответственно, чем меньше вязкость жидкости и чем больше разность плотностей и особенно размер включения, тем больше скорость всплывания. Однако на практике, при интенсивном перемешивании металла, мелкие НВ, увлекаемые струями металла, могут весьма долго витать в расплаве, перемещаясь вверх и вниз вместе с металлом.

Согласно формуле Стокса, определяющим значением является радиус включения. Следовательно, успешное удаление НВ определяется условиями их укрупнения.

Укрупнение определяется:

1. Числом встреч частиц. Число встреч будет тем больше, чем выше интенсивность перемешивания.

2. Эффективностью встреч. Более эффективно укрупнение происходит при встрече жидких частиц. Следовательно, задача укрупнения сводится к задаче получения продуктов раскисления в жидком состоянии. Возникающие твёрдые продукты раскисления плохо укрупняются и плохо удаляются из стали.

Возможность получения жидких продуктов осуществляется при комплексном раскислении, например, марганцем и кремнием.

Легирование стали

Сталь – экологически безвредный материал. Он может быть на 100 % использован повторно путём переплава (стоцентная утилизация). Желательные свойства стали достигаются путём введения в железо в период выплавки других элементов. Эта операция получила название легирования (от немецкого слова *legieren* – сплавлять металлы), а вводимые элементы называются легирующими элементами (ЛЭ).

Под легирующими понимают элементы, вводимые в сталь для целенаправленного изменения её свойств, то есть ЛЭ:

1. Изменяют температуру фазовых превращений железа. По этому признаку ЛЭ делятся:

– элементы, расширяющие температурную область γ -Fe (Ni, Co, Mn, C, N₂). Ni, Co, Mn – не ограничено растворяются в γ -Fe; C, N₂ – образуют область ограниченной растворимости;

– элементы, расширяющие температурную область α -Fe (Si, Al, P, Cr, V, Mo, W). Si вводится в сталь для получения однородных ферритных структур. Действие хрома отличается от этой картины. При хrome менее 13% он действует как аустенитообразующий элемент. При хrome более 13% – выступает как типичный ферритообразующий элемент (X18H9).

2. Влияние на процессы дисперсионного твердения – может протекать по двум направлениям:

– за счёт образования карбидов или нитридов, то есть за счёт образования неметаллических включений. К карбидо- и нитридообразующим элементам относятся Cr, V, Nb, W, Ti, Zr. Их введение преследует цель образования карбидов или нитридов, которые в дисперсном состоянии упрочняют металл;

– за счёт образования интерметаллидных фаз с железом. Склонность к образованию интерметаллидных фаз в безуглеродистой стали проявляют W, Mo, Ti.

Легирующими могут быть как элементы, не встречающиеся в обычной стали, так и элементы, которые в каких-то количествах содержатся во всякой стали (C, Mn, Si, S, P).

По степени растворения в железе ЛЭ делятся на группы:

1. Металлы полностью растворимые в железе (Al, Ce, Mn, Cr, Ni, V, Cu, Si, Ti, Be).
2. Металлы частично растворимые в железе (W, Mo, Zr).
3. Металлы, растворимость которых при температуре сталеварения точно не установлена, т.к. они при высоких температурах испаряются (Ca, Cd, Li, Mg, Na).
4. Металлы, практически не растворимые в железе (Pb, Ag, Bi).
5. Неметаллы, частично растворимые в железе (C, S, P, N, As).

Ряд легирующих элементов образует в железе растворы близкие к идеальным (Mn, Co, Ni, Cr, Mo, Al), из которых только Co и Mn действительно образуют практически идеальные растворы; при образовании остальных приходится учитывать теплоту смешения.

Легирующие добавки вводятся в металл в небольших количествах, и они образуют с железом растворы, которые можно считать "бесконечно разбавленными".

На практике сталь часто легируется не одним элементом, а несколькими. При определении технологии легирования принимается во внимание степень сродства ЛЭ к кислороду. Такие элементы как Mo, Cu, Co, Ni имеют сродство к кислороду меньше, чем железо, во время плавки они не окисляются и поэтому вводятся в металл вместе с шихтовыми материалами или по ходу плавки без опасения получить значительный их угар.

Другая группа элементов (Ti, V, Cr, Si, Mn, Al) имеет сродство к кислороду более высокое, чем железо. Эти элементы под воздействием кислорода газовой фазы, окислов железа шлака и кислорода, растворенного в металле, окисляются. Поэтому их вводят в металл в конце плавки или часто в ковш с предварительно раскисленным металлом. Кроме того, принимаются специальные меры по предотвращению окисления металла при разливке (закрытые струи, защита струи подачей инертного газа и др.).

ЛЭ вводят в металл в виде чистых материалов (бруски никеля, алюминия, куски серы, графитовый порошок и т.д.) или в виде спла-

вов с железом (ферромарганец, ферросилиций, феррованадий и т.п.). Усвоение элемента, вводимого в виде сплава с железом, несколько выше. Однако приходится учитывать, что при этом увеличивается масса холодных материалов вводимых в металл. Металл, в который вводится большая масса легирующих добавок, приходится перегревать, а это не всегда желательно (повышается содержание газов в металле, снижается стойкость футеровки, повышается расход электроэнергии, топлива).

Кроме указанных выше способов, легированные добавки вводят в виде соединений (оксидов, карбидов, нитридов). Так, например, при производстве стали, содержащей ванадий, для легирования используют шлак, содержащий оксиды ванадия и т.д.

ЛЭ – дорогие примеси, следовательно, их нужно экономить. Однако производство легированной стали экономически оправдано получением особых свойств и соответственно, уменьшением массы металлических конструкций, повышением их долговечности и надёжности. Учитывая высокую стоимость легированной стали, все мероприятия, связанные со снижением расхода легирующих добавок дают значительный экономический эффект. К таким мероприятиям относятся: использование отходы легированных сталей и совершенствование методов их ввода в жидкую сталь.

7 КИСЛОРОДНО-КОНВЕРТЕРНЫЙ ПРОЦЕСС

Кислородно-конвертерный процесс производства стали является самым массовым способом её производства, на его долю приходится более 50 % всей выплавляемой стали.

Зарождение конвертерных процессов относится к середине XIX столетия, когда впервые удалось получить литейную сталь путём продувки чугуна окислительными газами без использования топлива (идея Генри Бессемера). В бессемерском конвертере использовались кислые огнеупорные материалы. Продувка воздухом осуществлялась через фурмы, расположенные в днище конвертера. Простота конструкции и высокая производительность делали этот процесс перспективным. Однако в этом конвертере из-за кислой огнеупорной футеровки можно было формировать кислые шлаки (кислый процесс), что существенно ограничивало переработку чугунов с повышенным содержанием фосфора и серы.

В 1978 году Джильхрист Томас заменил кислую футеровку конвертера на основную и таким образом реализовал в конвертере с донной продувкой основной конвертерный процесс, который получил название – томасовский, что значительно расширило гамму перерабатываемых чугунов.

Однако при продувке чугунов воздухом тепловой баланс конвертерной плавки оставался напряженным, что ограничивало использование металлического лома, кроме того, продувка воздухом приводила к повышению содержания азота в стали с ухудшением её качества. Указанные недостатки устраняются при замене воздушного дутья кислородным. Со второй половины XX столетия кислородно-конвертерный процесс получил широкое развитие и используется для передела чугуна разнообразного состава (передельного), в том числе с повышенным содержанием фосфора и легированного различными элементами.

Состав чугуна для кислородно-конвертерного процесса:

Элемент	C	Si	Mn	P	S
% содержания	3,8–4,7	0,5–1,1	0,5–1,1	до 0,3	0,03–0,05

Благодаря использованию для продувки чистого кислорода, появилась возможность перерабатывать в конвертере до 25 % лома от массы шихты, за счёт сокращения потерь тепла, уносимого кон-

вертерными газами (за счёт уменьшения содержания азота в отходящих газах).

7.1 Устройство кислородного конвертера

Кислородный конвертер представляет собой поворачивающийся на цапфах сосуд грушевидной формы (рисунок **Ошибка! Источник ссылки не найден.**3) футерованный изнутри и снабжённый лёткой для выпуска стали и отверстием сверху для ввода в полость конвертера кислородной фурмы, отвода конвертерных газов, заливки чугуна, завалки лома, шлакообразующих материалов и слива шлака. Ёмкость существующих конвертеров составляет от 10 до 400 т.

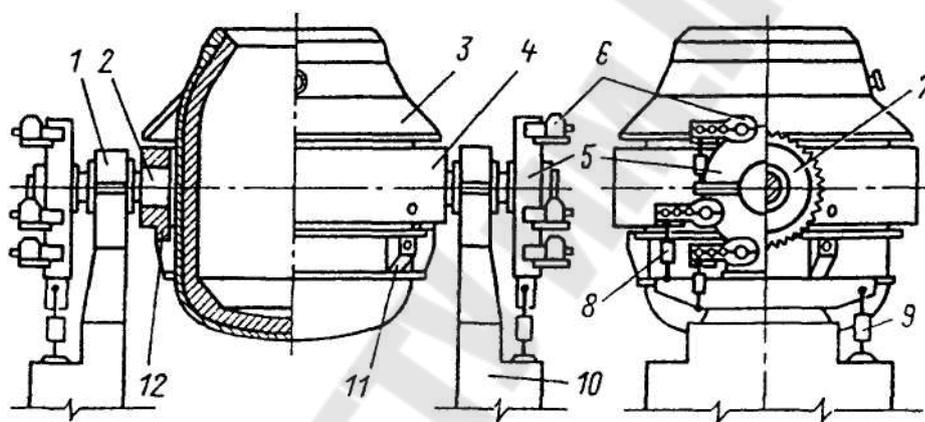


Рис. 13. Кислородный конвертер с двусторонним навесным многодвигательным приводом:

- 1 – опорный подшипник; 2 – цапфа; 3 – защитный кожух;
- 4 – опорное кольцо; 5 – корпус ведомого колеса;
- 6 – навесной электродвигатель с редуктором;
- 7 – ведомое зубчатое колеса; 8 – демпфер навесного электродвигателя; 9 – демпфер корпуса ведомого колеса;
- 10 – опорная станина; 11 – кронштейн; 12 – упор

Размеры конвертера влияют на показатели процесса и должны обеспечивать продувку без выбросов металла и шлака через горловину. Основные параметры, определяющие возможность работы конвертера без выбросов – это удельный объем и отношение высоты рабочего пространства к его диаметру.

Кожух конвертера выполняют сварным и делают его либо цельносварным, либо с объёмным днищем, которое крепится болтами или

клиновыми соединениями. Расположение горловины в конвертере симметричное, что позволяет вводить кислородную фурму строго по оси конвертера. При этом обеспечивается равное удаление кислородных струй от стенок конвертера и, тем самым, - равномерный износ футеровки.

Днище конвертера делают сферическим, такая форма облегчает циркуляцию металла и снижает износ футеровки.

Конвертер снабжён механизмом поворота, который обеспечивает вращение конвертера вокруг оси цапф на 360° со скоростью от 0,1 до 1 м/мин.

Поворот конвертера необходим для выполнения технологических операций: заливки чугуна, завалки лома, слива стали и шлака и др., для чего конвертер оснащается специальным приводом.

Футеровка конвертера работает в тяжёлых условиях, подвергаясь воздействию высоких температур, термических напряжений, возникающих при колебаниях температуры футеровки, ударов кусков шихты при загрузке. Она изнашивается также в результате химического взаимодействия со шлаком и размывающего действия потоков металла и шлака. Футеровку обычно делают двухслойной. Примыкающий к кожуху арматурный слой выполняют из магнезитового или магнезито-хромистого кирпича, он не требует замены длительное время. Внутренний или рабочий слой изнашивается значительно быстрее, обычно его изготавливают из смолодоломитовых или смолодоломитомагнезита, подвергнутого термообработке до температуры $500\text{--}600^\circ\text{C}$. От стойкости футеровки зависит производительность конвертера и себестоимость стали, особенно в части расхода огнеупоров на 1 т стали (2-5 кг). Существенное влияние на стойкость футеровки оказывают параметры технологического режима и состав шихтовых материалов.

Повышению стойкости футеровки конвертера способствует торкретирование футеровки, суть которого заключается в нанесении с помощью торкрет-машин огнеупорной массы на изношенные участки футеровки. Наиболее широкое применение нашло факельное торкретирование, когда в токе природного газа с кислородом развивается высокая температура нагнетаемого магнезитового порошка до $1800\text{--}2000^\circ\text{C}$, при которой частицы магнезита размягчаются и привариваются к футеровке.

Сочетание торкретирования футеровки с намораживанием гарнисажа шлаковыми составами поражённых участков позволяют довести стойкость футеровки до 5000–10000 плавов.

Кислород подают в конвертер через вертикально расположенную водоохлаждаемую фурму, которую вводят в полость конвертера через горловину. Давление перед фурмой составляет 1,0–1,6 МПа. Высоту фурмы над ванной можно изменять по ходу плавки. Поднимают и опускают фурму с помощью специального механизма. На каждом конвертере имеется две кислородные фурмы: одна рабочая, другая – резервная.

Основным элементом фурмы является головка (обычно сменная). В головке расположено несколько веерообразно-расходящихся сопел типа сопла Лавалья в количестве от 3 до 7. Головка фурмы находится в зоне наиболее высоких температур (до 2600°С), поэтому её выполняют из меди, что обеспечивает быстрый отвод тепла к охлаждающей воде. Число и диаметр сопла рассчитывают из условий обеспечения интенсивности подачи кислорода до 7 м³/т·мин, благодаря рассредоточению кислородного потока на несколько струй обеспечивается «мягкая продувка» и значительное уменьшение выбросов, а также сокращается продолжительность плавки. На рисунке **Ошибка! Источник ссылки не найден.** изображена одна из конструкций головки кислородной фурмы.

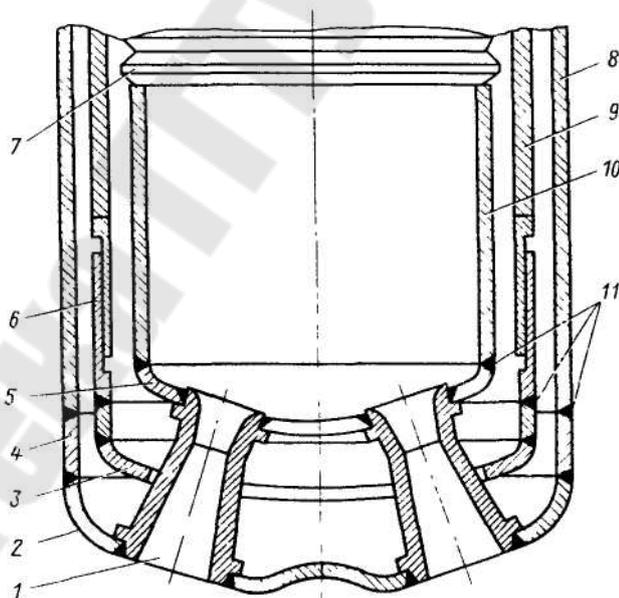


Рис. 14. Сварная головка многосопловой фурмы:

- 1 – сопло Лавалья (медь); 2 – наружная тарелка (медь);
 3 – распределитель воды; 4 – стальной патрубок;
 5 – внутренняя тарелка; 6 – телескопическое соединение;
 7 – компенсатор; 8–10 – стальные трубы; 11 – места сварки при смене головки

7.2 Технология плавки

Плавку начинают с загрузки в конвертер лома, которую ведут через горловину завалочными машинами или кранами путём опрокидывания совков с ломом в наклонённый конвертер (рисунок 15, а). Затем из заливочного ковша с помощью заливочного крана заливают чугун через горловину в наклонённый конвертер (рисунок 15, б). После чего конвертер поворачивают в вертикальное рабочее положение и вводят в полость конвертера кислородную фурму, включая подачу кислорода (рисунок 15, в). Затем загружают (рисунок 15, г) первую порцию шлакообразующих (известь, плавленый шпат, железная руда, окатыши, агломерат и др.), оставшееся количество шлакообразующих вводят порциями по ходу плавки.

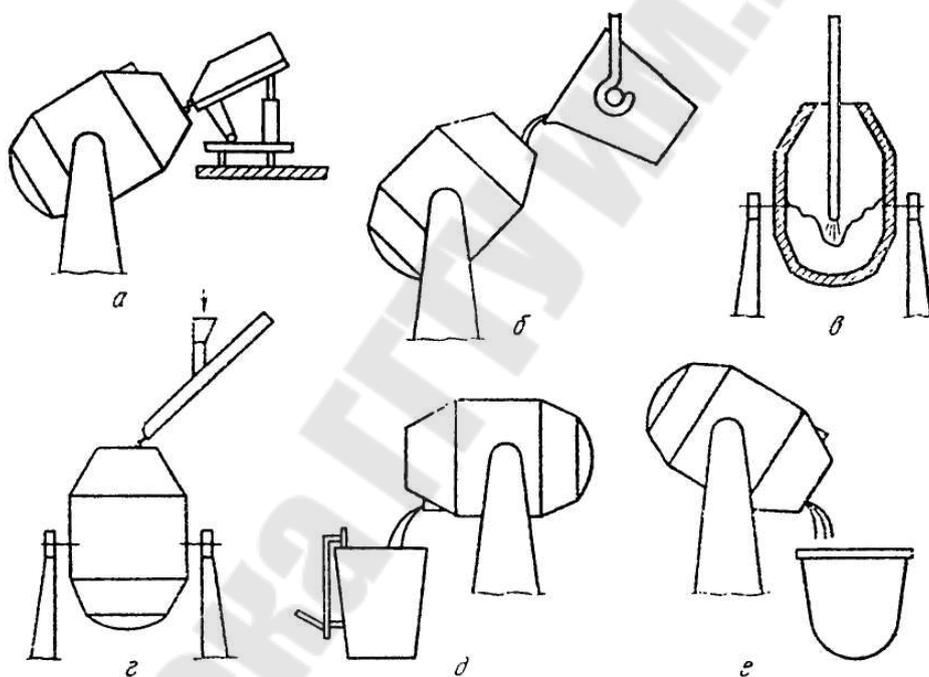


Рис. 15. Технологические операции конвертерной плавки

Сыпучие материалы загружают с помощью автоматизированной системы, состоящей из бункеров для хранения сыпучих, питателей, весов и лотков, по которым материалы ссыпают в горловину конвертера в процессе продувки по специальной программе, задаваемой оператором с пульта управления конвертером.

При продувке кислородную фурму устанавливают в строго определенном положении на расстоянии от 0,8 до 4,0 м от головки фур-

мы до уровня спокойной ванны. Обычно для ускорения шлакообразования продувку начинают при повышенном положении фурмы, а через 2-4 мин её опускают до обычного оптимального положения.

За счёт вводимого кислорода окисляются примеси чугуна и некоторое количество железа. Из образующихся окислов и загружаемой в конвертер извести и других сыпучих материалов формируется шлак. Основность его по мере растворения извести увеличивается и к концу продувки может достигать 2,5–4,0. В течение всей продувки в шлак из металла удаляются фосфор и частично сера.

Образующиеся при окислении углерода пузырьки CO вспенивают металл и шлак и существенно усиливают циркуляцию шлака и металла, что ускоряет процессы окисления и нагрева металла. Вместе с пузырьками в окиси углерода из металла удаляются растворенные в нем вредные газы (азот и водород).

Выделяющееся при реакциях окисления тепло обеспечивает нагрев металла до требуемой перед выпуском температуры и расплавления стального лома.

Газообразные продукты окисления углерода (80–90 % CO и остальное CO₂) покидают конвертер через горловину, образуя высокотемпературный поток отходящих газов, в котором может содержаться до 250 г/м³ мелкозернистых частиц Fe₂O₃ и извести.

Характерной особенностью плавки в кислородном конвертере является образование под кислородной фурмой высокотемпературной зоны с температурой 2100–2600°C. Это результат того, что в месте контакта кислородной струи с жидким металлом окисляется много составляющих чугуна и большое количество выделяющегося при этом тепла вызывает перегрев небольшого объёма реакционной золы.

Плавку заканчивают при достижении необходимой температуры металла и требуемого содержания фосфора и серы в нем, которое оценивают по результатам экспресс-анализа, отбираемых проб. В случае отклонения от заданных значений проводят операции по исправлению плавки (додувка металла, ввод охладителей или науглероживание металла).

После окончания плавки конвертер наклоняют, выпуская сталь в ковш через летку (рисунок 15, д), одновременно вводят в ковш раскислители. При сливе металла часть конвертерного шлака попадает в разливочный ковш, что приводит к развитию процесса рефосфорации (переход фосфора из шлака в металл) и загрязнению стали оксидными включениями. В связи с этим рекомендуется ограничивать коли-

чество попадающего в ковш шлака путём своевременного подъёма конвертера при начале выхода шлака из металла, проводить загущение шлака путём присадки извести, а также осуществлять отсечку шлака в процессе его выпуска с последующей засыпкой поверхности металла в ковше теплоизолирующими смесями. Есть разные варианты устройств для отсечки шлака. Схема отсечки шлака при помощи шара-стопора показана на рисунке 16.

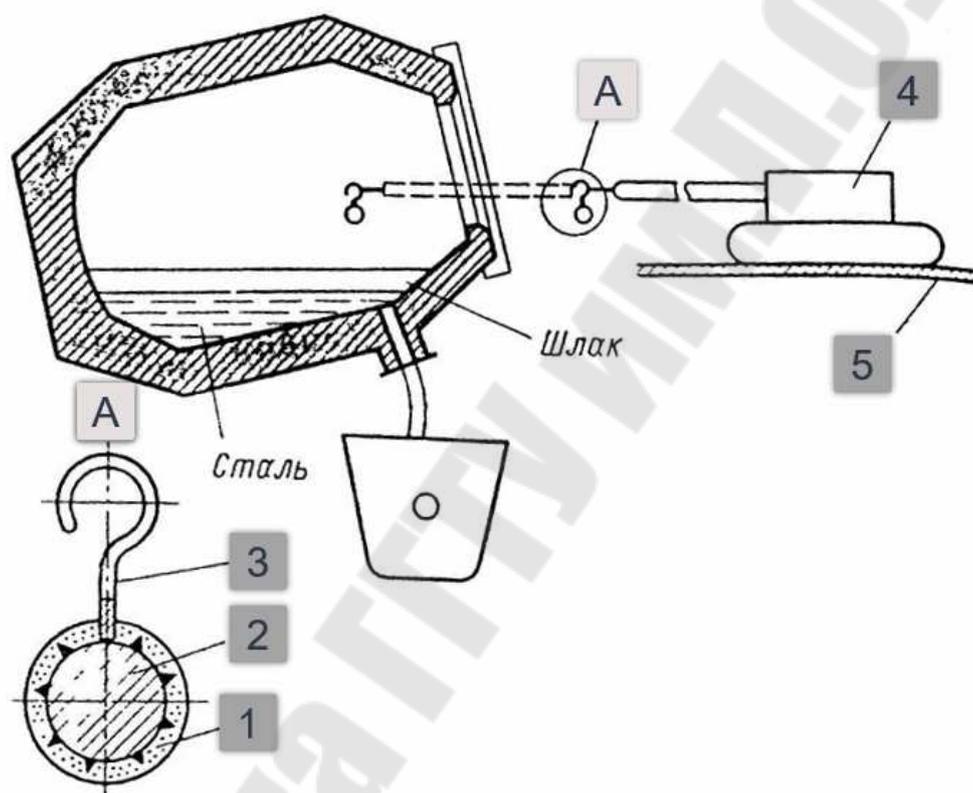


Рис. 16. Схема отсечки шлака при помощи шара-стопора:
 1 – огнеупорная обмазка; 2 – шар-стопор; 3 – подвеска; 4 – машина для ремонта летки и введения шара; 5 – рабочая площадка

Стальной шар-стопор, защищённый огнеупорными материалами, имеет плотность больше чем у шлака и с последующими порциями металла он попадает к летке, перекрывая отверстие и обеспечивая отсечку шлака.

Оставшийся шлак из конвертера через горловину сливают в шлаковую чашу, установленную на шлаковозе (рисунок 15, е).

Общая длительность плавки в кислородном конвертере в зависимости от ёмкости и технологических особенностей составляет от 30 до 50 мин.

7.3 Режим дутья

Режим подачи кислорода в конвертерную ванну оказывает большое значение на длительность продувки, ход шлакообразования, величину выхода жидкой стали и стойкость футеровки конвертера.

Важными параметрами дутьевого режима являются давление и интенсивность подачи кислорода, количество кислородных струй, высота расположения фурмы и глубина внедрения струй в ванну.

Выходящие из сопла фурмы кислородные струи внедряются в ванну и вызывают в её нижней части направленную циркуляцию, а верхние слои металла и шлака вспениваются пузырями СО, выделяющимися при окислении углерода. Характер взаимодействия кислородных струй с ванной и возникающей при этом циркуляции металла показан на рис. **Ошибка! Источник ссылки не найден.** Под соплами фурмы расположены направленные вниз высокоскоростные потоки кислорода с увлекаемыми в них каплями раздробленного металла, так называемые первичные реакционные зоны или зоны продувки, где весь кислород преимущественно расходуется (согласно закону действующих масс) на окисление железа. По границам первичной зоны вследствие высокой концентрации кислорода окисляется много углерода с образованием СО и формируется мощный поток всплывающих пузырей СО, увлекающих за собой металл, поэтому циркуляционные потоки направлены вверх, а, соответственно, у стенок конвертера металл движется вниз.

Циркуляция, т.е. перемешивание ванны, интенсифицирует массо- и теплообмен, ускоряя процессы окисления, рафинирования и нагрева металла и расплавления стального лома. В начале и конце продувки, когда скорость окисления углерода и выделения пузырей СО невелика, циркуляционные потоки ослаблены и интенсивность перемешивания ванны недостаточна.

Кислород вводят в конвертер через фурму с выходными соплами Лаваля, преобразующими энергию давления газа в кинетическую, обеспечивающую скорость струи на выходе из сопла 500–550 м/с, что определяет условия наиболее полного усвоения кислорода. Размеры сопла, обеспечивающие оптимальный режим дутья, определяют специальными расчётами. При повышении давления кислорода на выходе из сопла может возникнуть пульсация струи, передающаяся ванне,

а при снижении давления возникает разрежение на выходе из сопла, что вызывает подсосывание капель металла и шлака и ведёт к быстрому износу головки фурмы.

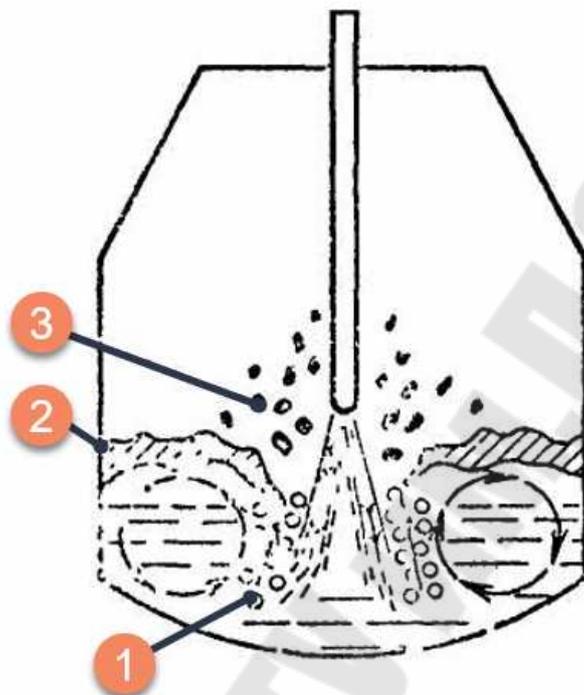


Рис. 17. Схема взаимодействия кислородной струи с ванной и циркуляции ванны:

1 – пузыри CO; 2 – шлак; 3 – брызги шлака и металла

Удельный расход кислорода на 1 т выплавляемой стали определяется количеством окисляющихся примесей за время продувки составляющих чугуна и стального лома. Он изменяется в пределах 47–60 м³/т стали, возрастая при увеличении окисляющихся примесей в шихте и уменьшается при увеличении доли лома в шихте.

Интенсивность продувки [м³/(т·мин)] обычно не зависит от вместимости конвертера и является постоянной в условиях конкретного конвертерного цеха. Для уменьшения продолжительности плавки интенсивность продувки стремятся увеличить, однако после превышения некоторого допустимого уровня интенсивности продувки может происходить выброс металла и шлака из конвертера, т.к. при росте расхода кислорода возрастает скорость раскисления углерода и, следовательно, количество выделяющихся пузырей CO, вспенивающих ванну.

Допустимый уровень интенсивности продувки тем выше, чем больше удельный объем конвертера и чем больше сопел в фурме, но увеличение сопел в фурме вызывает необходимость располагать их под углом наклона струй к вертикали, что позволяет с одной стороны обеспечить более мягкую продувку, рассредотачивая струи по объёму ванны, а с другой – приближает струи кислорода к футеровке стен конвертера, увеличивая их износ.

Высота расположения фурмы также имеет оптимальные пределы. При чрезмерно высоком расположении фурмы кислородные струи не внедряются в металл (поверхностный обдув) и степень усвоения кислорода уменьшается; при очень низком положении фурмы (жесткая продувка) усиливается вынос капель металла отходящими газами и замедляется шлакообразование.

Изменение высоты положения фурмы во время продувки используют для регулирования окисленности шлака и ускорения его формирования, увеличивая в шлаке содержание окислов железа, а также регулирования скорости окисления углерода. Аналогично изложенному выше проявляется эффект уменьшения давления и расхода кислорода, т.к. это сопровождается уменьшением заглубления струй кислорода в металл.

На некоторых заводах применяют режим продувки с циклическим расходом кислорода, что стабилизирует процесс окисления углерода, исключая колебания скорости окисления, а значит вероятность выбросов.

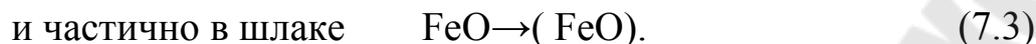
Применяют также пульсирующее дутье кислородных струй с чистотой от 200 до 800 Гц, что увеличивает гидростатическое давление на капли металла, вызывая их дополнительное дробление, увеличивая поверхность контакта «металл – шлак», особенно в период формирования основного шлака в конвертере.

7.4 Реакция окисления примесей

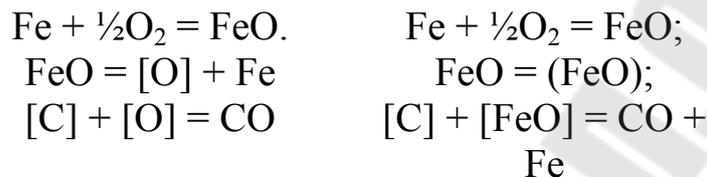
В процессе продувки кислород вступает во взаимодействие с углеродом, кремнием и марганцем чугуна. Механизм окисления этих примесей протекает по двухстадийной схеме: в подфурменной зоне контакта кислородной струи с металлом окисляется железо (действие закона масс):



Образующаяся FeO частично растворяется в металле.



Затем протекает вторая стадия реакции – окисление примесей, растворенным в металле [O] и (FeO) в шлаке, которая преимущественно в зоне циркуляции и на границе с первичной реакционной зоной по схемам:



Окисление кремния и марганца, как и углерода начинающееся с момента подачи кислорода в ванну конвертера, при чем весь кремний и большая часть марганца выгорают в первые минуты продувки. Кремний и марганец при температуре начала продувки в конвертере 1450–1500 °С обладают более высоким средством к кислороду, чем углерод, что наглядно иллюстрирует график изменения состава металла и шлака по ходу продувки в конвертере (рис. 18).

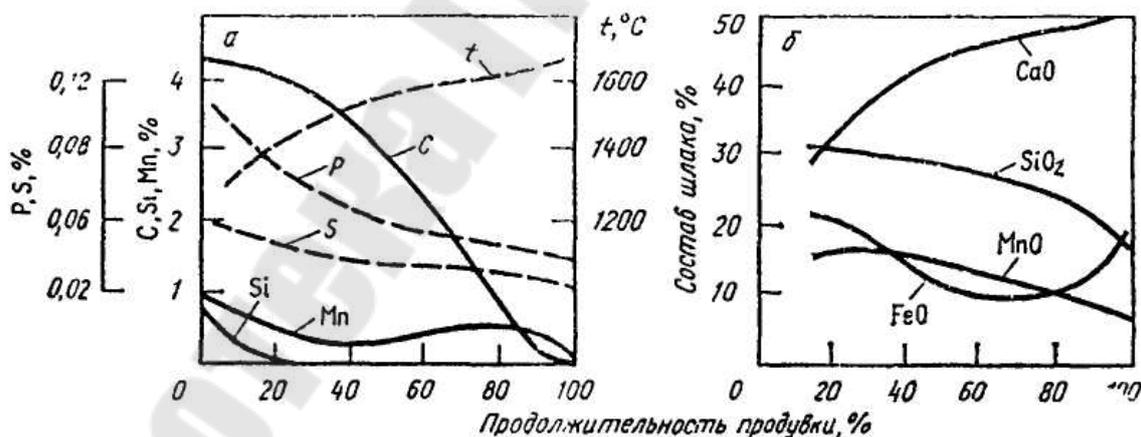


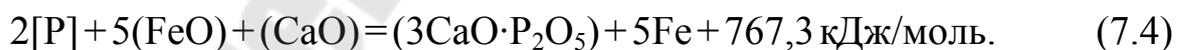
Рис. 18. Изменение состава металла *a* и шлака *б* по ходу продувки в кислородном конвертере

В соответствии с реакцией (см. рисунок 18) отмечаются следующие особенности поведения марганца: при уменьшении содержания FeO в шлаке во второй половине продувки содержание марганца в металле возрастает, т.е. марганец восстанавливается из шлака; в конце продувки, когда усиливается окисление железа содержание окислов железа в шлаке возрастает, наблюдается вторичное окисление марганца. Конечное содержание марганца в металле зависит от начального содержания в чугуна и возрастает при увеличении температуры металла в конце продувки и снижении окисленности шлака. Обычно в металле содержание марганца составляет от 0,2 до 0,4 %.

Углерод в кислородном конвертере окисляется преимущественно до 10 (80–90 %), остальные до CO₂. В начале продувки (рисунок 18), когда интенсивно окисляется кремний и марганец, а температура ванны мала скорость окисления углерода сравнительно невелика. В дальнейшем, вследствие повышения сродства углерода к кислороду при возрастании температуры ванны и уменьшении расхода кислорода на окисление кремния и марганца скорость окисления углерода возрастает, достигая максимума (0,35–0,45 %/мин) к середине плавки. В конце продувки она вновь падает вследствие уменьшения углерода в металле.

Роль реакции обезуглероживания в кислородно-конвертерной плавке велика, поскольку длительность окисления углерода определяет продолжительность продувки, кроме того, выделяющиеся пузырьки CO обеспечивает интенсивное перемешивание металла и шлака, способствующее рафинированию металла от вредных примесей, в том числе и частичное удаление из металла азота и водорода.

Удаление фосфора из металла в шлак (дефосфорация) осуществляется по экзотермической реакции



Для усиленного протекания этого процесса необходимо повышать основность и окисленность шлака при невысокой температуре. В кислородном конвертере имеются благоприятные условия для удаления фосфора в шлак – наличие основных шлаков со сравнительно высоким содержанием окислов железа и хорошее перемешивание ванны. Дефосфорация начинается сразу после начала продувки (рисунок **Ошибка! Источник ссылки не найден.**8), что объясняется быстрым началом формирования основного железистого шлака в конвертере. Реакция удаления фосфора сопровождается выделением

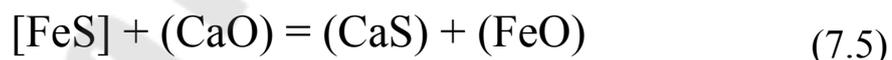
тепла, поэтому интенсивно протекают при сравнительно низких температурах.

Конечное содержание фосфора в металле зависит от количества шлака и полноты протекания реакции дефосфорации, которая характеризуется величиной коэффициента распределения фосфора между шлаком и металлом ($P_2O_5/[P]$). Это величина в зависимости от условий плавки колеблется от 40 до 100 и в этих пределах обычно тем выше, чем выше основность и окисленность шлака. Более полному протеканию реакции дефосфорации способствует улучшение перемешивания металла со шлаком, что достигается при снижении вязкости шлака и при более раннем шлакообразовании. Обычно в конечном металле содержание фосфора после продувки находится в интервале 0,002-0,004 %.

При современной технологии выплавки стали, когда доводочные операции переносятся в агрегаты внепечной обработки стали при выпуске металла нежелательно попадание окисленного конвертерного шлака с высоким содержанием фосфора в разливочный ковш, так как при высоких температурах доводки возможно развитие процессов рефосфорации.

Десульфурация в кислородном конвертере происходит путём перевода серы из металла в шлак. Около 10 % серы может удаляться в виде газообразной SO_2 в результате её окисления кислородом дутья.

Для успешного протекания реакции десульфурации



необходима высокая основность шлака и низкое содержание в нем окислов железа. Конвертерный шлак содержит значительное количество FeO (7–20 % и более), поэтому десульфурация получает ограниченное развитие. Степень десульфурации обычно составляет 30–40 %, а коэффициент распределения серы между шлаком и металлом $(S)/[S]$ невелик.

Достигаемая при плавке степень десульфурации определяется главным образом повышенной основностью шлака и возрастает при увеличении количества шлака и увеличении длительности продувки. Влияние температуры при возрастании увеличивается, т.к. вызывают снижение вязкости шлака.

В связи с ограничением возможности развития десульфурации в кислородном конвертере этот процесс лучше организовать вне кон-

вертера. Либо осуществлять внедоменную десульфурацию чугуна специальными приемами или удалять серу из металла в агрегатах внепечной обработки, в которых можно создавать оптимальные условия для перевода серы из металла в шлак.

7.5 Шлаковый режим

Параметры шлакового режима – состав, вязкость, количество шлака и скорость его формирования оказывают сильное влияние на качество металла, выход годной стали, стойкость футеровки и ряд технологических особенностей продувки.

Основные источники шлакообразования: известь, загружаемая в конвертер, другие шлакообразующие (боксит, железная руда, плавиковый шпат), продукты окисления составляющих чугуна и лома, а также окислы растворяющейся футеровки.

Шлаковый режим должен, прежде всего, обеспечить удаление вредных примесей в процессе продувки и защитить футеровку от разрушения. Износ футеровки существенно увеличивается при чрезмерной жидкоподвижности шлака и повышенном содержании в нем SiO_2 и FeO .

Увеличение количества шлака способствует появлению выбросов и потерь железа со сливаемым шлаком.

В связи с кратковременностью продувки чрезвычайно важно обеспечить как можно более раннее формирование шлака. В противном случае из-за недостаточного времени контакта металла со шлаком не успевают завершиться дефосфорация и десульфурация, кроме того, при продувке без шлака увеличивается вынос капель металла с отходящими газами и образование настывлей металла на фурме.

Формирование основного шлака сводится к растворению загружаемой в конвертер кусковой извести в образующейся с первых секунд продувки жидкой шлаковой фазе – продуктах окисления составляющих чугуна (SiO_2 , MnO , FeO). Температура плавления извести (CaO) $\sim 2570^\circ\text{C}$, поэтому для её растворения необходимо взаимодействие последней с окислами шлаковой фазы с образованием легкоплавких химических соединений, которые расплавились бы при текущих температурах конвертерной ванны. Наиболее эффективны добавки в шлак плавикового шпата и окислов железа. Поэтому в начале продувки фурму поддерживают в повышенном положении для обеспечения высокой концентрации окислов железа в шлаковом покрове. Для этой цели осуществляют присадки железной руды, агломерата и т.д.

Сразу после начала продувки в конвертер вводят первую порцию шлакообразующих примерно 50–70 % их общего количества. В эту порцию входит известь и плавиковый шпат, иногда и другие добавки. Оставшуюся часть шлакообразующих вводят несколькими порциями, что позволяет избежать излишнее переохлаждение ванны и возможное слипание кусков извести и замедления шлакообразования. Иногда для ускорения шлакообразования часть извести загружают в конвертер перед заливкой чугуна.

Общий расход извести составляет 5–8 % от массы плавки, его определяют расчетом в зависимости от требуемой основности шлака.

Характер поведения основных составляющих шлака по ходу плавки иллюстрируют данные рис. 18, б. В результате растворения извести содержание CaO в шлаке возрастает, а содержание SiO₂, MnO и FeO снижается. Заметно уменьшается содержание FeO в период наиболее интенсивного окисления углерода (середина продувки), когда сильное развитие получает реакция окисления углерода за счет окислов железа шлака. В конце продувки, когда углерода в металле мало, начинает окисляться железо и содержание FeO в шлаках возрастает, причем тем значительнее, чем до более низкого содержания углерода в металле ведут продувку.

Количество образующегося шлака равно 10–17 % от массы стали.

При переработке чугунов с повышенным содержанием фосфора работают с двумя шлаками, т.е. промежуточным сливом шлака в котором содержится повышенное содержание окислов P₂O₅. Предварительное раскисление кислородно-конвертерной стали производят осаждающим методом в ковше во время выпуска. Раскислители (ферромарганец, силикомарганец, ферросилиций, алюминий) подают под струю металла в определенной последовательности по мере наполнения разливочного ковша.

Отходящие из конвертера газы представляют собой продукты окисления углерода и содержат в среднем около 85 % CO, 10 % CO₂ и 5 % N₂; их температура составляет 1450–1650 °С в отходящих газах содержится большое количество мелкодисперсной пыли (10–20 кг на 1 т стали).

Существует две системы отвода конвертерных газов без дожигания и с дожиганием CO. Первая схема более экономична, вторая – более безопасна. В соответствии с санитарными нормами не допускается выброс в атмосферу газов, содержащих более 0,1 г/м³. В связи с

этим все кислородные конвертеры оборудуют системой очистки конвертерных газов. В нашей стране используют системы мокрого улавливания пыли.

7.6 Техничко-экономические показатели процесса

Производительность конвертеров определяется длительностью плавки. Она составляет от 30 до 38 мин для конвертера различной ёмкости.

Годовую производительность можно рассчитать по формуле

$$П = T \frac{1440}{100t} \cdot a \cdot n, \quad (7.6)$$

где T – ёмкость конвертера по массе жидкой стали, т;

1440 – число минут в сутках;

t – длительность плавки, мин;

a – выход годного слитков по отношению к массе жидкой стали (> 90 % при непрерывной разливке);

n – число рабочих суток в году.

Себестоимость конвертерной стали определяется расходом и стоимостью металлической шихты (чугун, лом, ферросплавы), дополнительных материалов (известь, плавиковый шпат и т.д.) и стоимостью передела, включающей расходы на огнеупорные материалы, кислород, электроэнергию, сменное оборудование, зарплату и т.д.

Соотношение между отдельными статьями себестоимости в % от общей стоимости, следующее:

стоимость металлической шихты – 80–86;

стоимость добавочных материалов – 1,3–3,5;

расходы на переделку – 10–19.

Поскольку стоимость металлической шихты является определяющей статьёй в себестоимости, необходимо стремиться к снижению потерь металла при продувке и разливке, а также увеличивать долю более дешёвого лома в металлозавалке. Существенное снижение расходов по переделу достигается при сокращении длительности плавки, повышении стойкости футеровки конвертера и снижении производительных затрат.

8 ВЫПЛАВКА СТАЛИ В ЭЛЕКТРОПЕЧАХ

Производство стали в электропечах относится к области техники, именуемой общим понятием «электрометаллургия». По сути электрометаллургия охватывает все промышленные способы получения металлов и сплавов с помощью электрического тока (в сталеплавильных электропечах, в рудотермических печах, в агрегатах электрохимических производств и др.). Чаще всего под словом «электрометаллургия» понимают отрасль техники, в которой стали и сплавы получают с использованием электрической энергии как источника тепла, а с понятием «электропечь» связывают соответствующий агрегат для получения стали и сплавов.

Принятая классификация плавильных электрических печей (или просто электропечей) основана на главном признаке – способе превращения электрической энергии в тепловую. В соответствии с этим электропечи для плавки металлов можно разделить на несколько групп.

Электросталеплавильное производство - это получение качественных и высококачественных сталей в электрических печах, обладающих существенными преимуществами по сравнению с другими сталеплавильными агрегатами.

Выплавка стали в электропечах основана на использовании электрической энергии для нагрева металла. Тепло в электропечах выделяется в результате преобразования электрической энергии в тепловую при горении электрической дуги, либо в специальных нагревательных элементах, либо за счёт возбуждения вихревых токов.

В отличие от конвертерного и мартеновского процессов выделение тепла в электропечах не связано с потреблением окислителя. Поэтому электроплавку можно вести в любой среде - окислительной, восстановительной, нейтральной и в широком диапазоне давлений - в условиях вакуума, атмосферного или избыточного давления.

Различают два варианта технологии процесса производства стали в электрических печах, связанные с использованием углеродистой шихты или легированных отходов. В первом варианте необходимо проведение окислительного периода для удаления углерода, фосфора, кремния и других элементов. Окисление углерода сопровождается кипением ванны и способствует удалению азота и водорода. Недостатком этого варианта является потеря ряда легирующих элементов (хром, ванадий и т.п.), если они содержатся в шихтовых материалах. Этот вариант технологии называют плавкой с полным окислением примесей.

Второй вариант технологии проводят без окислительного периода, поэтому легирующие элементы в значительной степени сохраняются в металле, а расход ферросплавов при этом снижается. Такой вариант технологии называют переплавом легированных отходов. Продолжительность этого процесса меньше, чем плавки на углеродистой шихте, вследствие этого производительность плавильного агрегата выше, а удельный расход электроэнергии ниже. Недостатком второго варианта является невозможность удаления фосфора из металла и отсутствие кипения ванны. Для осуществления такой технологии требуется шихта с низким содержанием фосфора и принудительное перемешивание металла продувкой газообразным кислородом. При этом частичное окисление железа, кремния и углерода, протекающее с выделением тепла, способствует прогреву металла. Выделяющийся монооксид углерода способствует перемешиванию и, следовательно, дегазации металла. Такой вариант технологии называют плавкой с частичным окислением примесей металла.

Печи сопротивления. В соответствии с известными законами физики при прохождении тока по проводнику в нем выделяется тепло (количество которого зависит от силы тока и электросопротивления). В качестве элемента сопротивления может использоваться сам металл (прямой нагрев) или другой материал (косвенный нагрев).

Дуговые сталеплавильные печи (ДСП). В данных печах преобразование электрической энергии в тепловую происходит в электрической дуге и выделяемое при этом тепло передаётся металлу либо с помощью излучения (косвенное действие, дуга горит между электродами), либо непосредственно за счёт теплопроводности (прямой нагрев, дуга горит между электродом и металлом).

Индукционные сталеплавильные печи. Металл в таких печах нагревается токами, возбуждаемыми в нем переменным магнитным полем индуктора.

Плазменные печи. В плазменных печах источником тепла служит плазма, получаемая с помощью плазмотронов. Подовые плазменно-дуговые печи (ПДП) по конструкции схожи с обычной ДСП. В ПДП катодом дугового разряда постоянного тока служат катоды плазмотронов, анодом – обрабатываемый металл. Дуга в ПДП обдувается потоком инертного газа (обычно аргона).

Плазменные высокочастотные печи (ПВП) применяют обычно для выращивания монокристаллов и переработки чистых веществ.

Электронно-лучевые печи (установки). Преобразование электрической энергии в тепловую в данных установках происходит непосредственно в расплавленном металле как результат соударения с ним электронов, вылетающих из электронной пушки. Переплавляемый металл подаётся в печь в виде расходоуемого электрода, слитка, порошка и т. д.; расплавленный металл стекает каплями либо в водоохлаждаемый кристаллизатор – изложницу, либо в тигель. Плавка, происходящая при высокой температуре и глубоком вакууме, используется для получения особо чистых тугоплавких металлов и сплавов, слитков из стали и сплавов для деталей особо ответственного назначения и т. п. Это особая подотрасль металлургии, часто называемая «спецэлектрометаллургией». В агрегатах данного типа производится сравнительно небольшое количество металла специального назначения. Возможно, в будущем эти агрегаты, в частности плазменные установки, найдут более широкое применение; пока же основная масса электростали, производимой в мире, выплавляется в дуговых печах и под словом «электросталь» понимается именно сталь, выплавленная в дуговой сталеплавильной печи (ДСП). Некоторое количество стали и сплавов выплавляется в индукционных печах.

8.1 Выплавка стали в электродуговой печи

Устройство дуговой сталеплавильной печи

Дуговая сталеплавильная печь состоит из металлического корпуса в виде кожуха, как правило, цилиндрической формы со сферическим дном (рисунок 19).

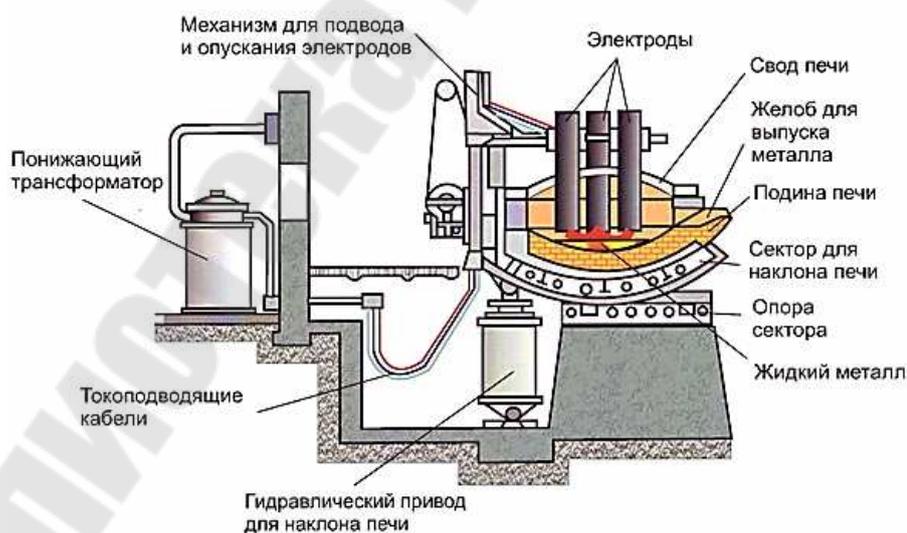


Рис. 19. Трёхфазная электродуговая печь

Изнутри кожух футерован высокоогнеупорными материалами. Плавильное пространство печи сверху перекрывается съёмным сводом, огнеупорная кладка которого выполнена в специальном сводовом кольце. В стенах печи имеются одно или два рабочих окна и одно выпускное отверстие с жёлобом для слива металла и шлака в ковш. Рабочие окна служат для загрузки шлакообразующих, руды, ферросплавов и ряда технологических операций - спуска шлака, взятия проб металла и шлака.

Дуговая печь опирается на два опорных сегмента - люльки, с помощью которых печь может наклоняться в сторону рабочего окна или выпускного отверстия. Наклон печи осуществляется при помощи механизма наклона с электрическим или гидравлическим приводом. Шихта в плавильное пространство опускается с помощью специальной корзины с открывающимся дном (бадьи).

Электрический ток в плавильное пространство подводится при помощи трех симметрично расположенных электродов, которые опускаются через свод. Для этого в своде имеются отверстия, снабжённые водоохлаждаемыми металлическими коробками - экономайзерами. Дуговые печи строят различной ёмкости (до 250 т) и с трансформаторами мощностью до 125000 кВА. Крупные ДСП оборудуются мощными пылегазоотсасывающими устройствами, при работе которых имеет место подсос воздуха в рабочее пространство печи; атмосфера печи в таких условиях имеет окислительный характер. Создать восстановительную атмосферу в рабочем пространстве печи и получить низкое содержание оксидов железа в шлаке в этом случае трудно даже при интенсивной обработке раскислителями (большая глубина ванны, уменьшение величины удельной поверхности раздела шлак-металла, подсос воздуха и интенсивный газообмен в печи). Получение глубокораскисленного металла с низким содержанием серы также затруднено, всё это сопряжено с определенными трудностями производства высококачественных сталей электропечного сортамента.

Применяют графитированные электроды, изготавливаемые из малозольных углеродных материалов (нефтяного, пекового и сланцевого кокса) и связующих - каменноугольного пека и смолы.

8.2 Технология плавки в основной дуговой электропечи

Шихта при плавке с полным окислением состоит, главным образом, из стального лома и чугуна, а также шлакообразующих (известь, известняк, плавиковый шпат, шамотный бой).

Плавка включает следующие основные периоды - заправка печи, загрузка шихты, плавление, окислительный период, восстановительный период, выпуск.

Заправка печи выполняется для поддержания футеровки плавильного пространства в рабочем состоянии.

Завалка шихты начинается сразу после окончания заправки. Завалку шихты осуществляют сверху с помощью бадьи.

Плавление. После окончания завалки свод с электродами устанавливают на печь, электроды опускают и включают ток. Под действием высокой температуры электрической дуги шихта плавится сначала под электродами, жидкий металл стекает вниз и накапливается в центральной части подины. Постепенно происходит полное расплавление шихты. В период плавления происходит образование шлака как за счёт присадок извести, так и за счёт окисления элементов, входящих в состав шихты. За время плавления полностью окисляется кремний, 50-60 % марганца, частично окисляются углерод и железо, окисляется фосфор.

Окислительный период плавки предназначен для уменьшения содержания в металле фосфора до 0,01- 0,015 %, уменьшения содержания в металле водорода и азота, нагрева металла до требуемой температуры (на 120-130°C выше температуры плавления). Для окисления примесей используют твёрдые окислители (железная руда, агломерат), а также газообразный кислород. Присадки руды или продувка кислородом вызывают интенсивное окисление углерода, и выделяющиеся при этом пузырьки СО создают активное кипение ванны. Это способствует быстрому нагреву металла, удалению газов - водорода и азота, а также неметаллических включений. Окислительный период заканчивается, когда содержание углерода становится несколько ниже заданного предела, содержание фосфора ниже 0,01 %. В конце окислительного периода полностью удаляют из печи шлак.

Восстановительный период плавки имеет целью раскисление металла, удаление серы, доведение химического состава стали до заданного, регулирование температуры. Все эти задачи решаются параллельно в течение всего восстановительного периода. После полного удаления окислительного шлака в печь присаживают шлакообразующие смеси вместе с раскислителями, т. е. наводится новый шлак (карбидный или белый). В качестве раскислителей обычно используют ферромарганец, ферросилиций, алюминий. В печь при-

саживают также легирующие добавки для введения в металл необходимых легирующих элементов.

После этого металл выпускают из печи в установленный под жёлобом сталеразливочный ковш, для чего печь наклоняют в сторону сталевыпускного отверстия. При необходимости в ковше можно проводить дополнительное раскисление и легирование стали. Так осуществляется двушлаковый процесс выплавки.

Плавка на шихте из легированных отходов основана на переплаве без окисления. В таком процессе нет необходимости окислять углерод и фосфор, поэтому железную руду в ванну не вводят. В связи с этим в шихте содержание фосфора не должно быть выше допустимого предела по этому элементу в готовой стали. Учитывая, что в процессе переплава в металле растворяется часть углерода электродов, начальное содержание углерода в ванне должно быть ниже, чем в готовой стали примерно на 0,1 %. Для дегазирующего кипения ванны в качестве шлакообразующего компонента используют не известь, а известняк, разложение которого сопровождается выделением пузырей диоксида углерода. Шихта составляется только из отходов легированных сталей. При составлении шихты стремятся использовать максимальное количество отходов данной марки стали или близких к ней других марок. Такое рациональное использование отходов даёт большую экономию легирующих элементов, электроэнергии и повышает производительность электропечей. На плавках методом переплава отсутствует окислительный период. При правильном расчёте шихты после расплавления сразу начинается восстановительный период, металл раскисляют, добавляют необходимые легирующие и выпускают. Плавка методом переплава легированных отходов значительно короче по сравнению с обычной плавкой.

8.3 Технология плавки в кислой дуговой электропечи

Электродуговые печи с кислой футеровкой обычно используются при выплавке стали для фасонного литья. Ёмкость их составляет от 0,5 до 6,0-10 т. Кислая футеровка более термостойкая и позволяет эксплуатировать печь с учётом условий прерывной работы многих литейных цехов машиностроительных заводов. Основным недостатком печей с кислой футеровкой является то, что во время плавки из металла не удаляются сера и фосфор. Поэтому предъявляются высокие требования к качеству применяемой шихты по содержанию этих примесей.

Процесс плавления шихты проводят так же, как в основных печах. Для снижения угара легирующих элементов, а также железа, в ванну вводят шлак от предыдущей плавки, а также кварцевый песок и известь. К концу периода плавания в кислом железистом шлаке содержится 40 % FeO, >45 % SiO₂.

В окислительном периоде при кислом процессе, в отличие от основного, отсутствует окисление фосфора. При высокой степени окисленности шлака удаление кислорода из ванны и её кипение могут проходить без присадок железной руды. Однако для ускорения процесса обезуглероживания используют также введение твёрдых окислителей или продувку ванны кислородом. К концу окислительного периода содержание диоксида кремния в шлаке повышается до 60 %, значительная часть его поступает из футеровки подины. Восстановительный период в печи с кислой футеровкой часто сводится к процессу раскисления металла, так как удаление серы из металла в присутствии кислого шлака невозможно. Раскисление углеродистой стали проводят введением в ванну ферросилиция, а при выпуске металла в ковш проводят дополнительное раскисление ферромарганцем или алюминием.

Главные особенности организации работы современных ДСП сводятся к следующему:

1. Переход на двухстадийную технологию производства: а) быстрое расплавление в печи металлошихты, окисление углерода и фосфора, удаление окислительного шлака; б) окончательное рафинирование (десульфурация, дегазация и т. п.) и доводка вне печи методами внепечной обработки.

2. Использование мощных и сверхмощных трансформаторов (до 1000 кВ·А/т) и стремление к эффективному использованию этой мощности.

3. Возможно более полное использование тепла отходящих газов для предварительного подогрева металлошихты.

4. Широкое применение для интенсификации процессов нагрева и расплавления металлошихты кислорода и топливно-кислородных горелок (несмотря на повышенный угар шихты).

5. Повсеместное использование устройства для водяного охлаждения отдельных деталей конструкций печи, свода и стенок.

6. Организация непрерывного процесса плавания металлошихты в печи.

7. Стремление получить максимальную часовую производительность агрегата.

8.4 Выплавка стали в индукционных печах

Индукционная печь (рисунок 20) состоит из огнеупорного тигля, помещённого в индуктор. Индуктор представляет собой соленоид, выполненный из медной водоохлаждаемой трубки. Вся печь заключена в металлический кожух. Сверху тигель закрывается сводом. Для слива металла печь может наклоняться в сторону сливного носка.

В индукционных печах для выплавки металла используется тепло, которое выделяется в металле за счёт возбуждения в нем электрического тока переменным магнитным полем. Источником электромагнитного поля в индукционной печи служит индуктор. Проводящая электрический ток шихта, помещённая в тигель печи, подвергается воздействию магнитного переменного поля, возникающего от индуктора, нагревается вследствие теплового воздействия вихревых токов, наводимых в металлической шихте.

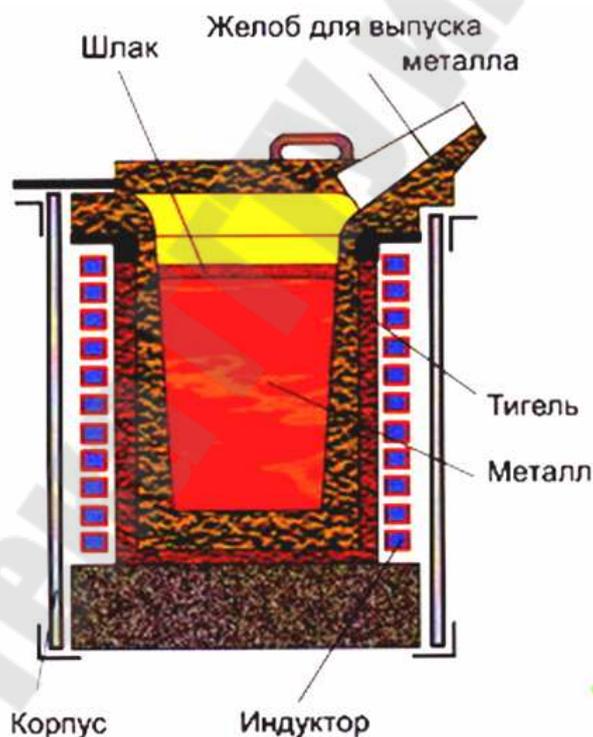


Рис. 20. Индукционная печь

Крупные печи (вместимостью >6 т) питаются токами промышленной частоты 50 Гц, малые промышленные и экспериментальные печи требуют применения токов высокой частоты (500-10000 Гц).

По сравнению с дуговыми электропечами индукционные печи имеют ряд преимуществ: отсутствие электродов и электрических дуг позволяет получать стали и сплавы с низким содержанием углерода и газов; плавка характеризуется низким угаром легирующих элементов; высоким электрическим к. п. д. и возможностью точного регулирования температуры металла. Поскольку плавка в индукционной печи протекает очень быстро, шихта для неё используется, как правило, из высококачественного металлотома известного состава. Перед плавкой проводится точный расчёт шихты по содержанию углерода, серы и фосфора, а также легирующих элементов. Шихту загружают в тигель таким образом, чтобы она плотно заполняла весь объём тигля. После загрузки шихты включают ток на полную мощность. По мере проплавления шихты подгружают оставшуюся часть. Затем на поверхность металла загружают шлакообразующую смесь, состоящую из извести, магнезитового порошка и плавикового шпата. В процессе плавки шлак раскисляют добавками порошка кокса и молотого раскислителя. По ходу плавки добавляют легирующие материалы. Металл раскисляют кусковыми ферросплавами и в конце плавки алюминием.

9 ВНЕПЕЧНАЯ ОБРАБОТКА СТАЛИ

Современное материаловедение в качестве основного направления повышения прочностных характеристик металла рассматривает уменьшение степени дефектности кристаллической структуры, что соответствует получению сталей, чистых от примесей. При этом значительное возрастание эксплуатационных свойств сталей возможно при многократном снижении допустимых пределов содержания примесей: суммарное содержание серы, кислорода, фосфора, водорода, азота, свинца, меди и никеля не должно превышать 0,005 %.

Ограниченные возможности традиционных сталеплавильных процессов по получению металла с низким содержанием примесей.

Упрощение технологии выплавки стали традиционными процессами при использовании внепечной обработки:

- снимаются задачи глубокого удаления примесей;
- в качестве основных технологических задач остаются, нагрев до заданной температуры и получение заданных значений по содержанию углерода и фосфора (при этом во многих случаях имеет место унификация химического состава полупродукта вне зависимости от заданной к получению марки стали).

Основные задачи внепечной обработки стали. В процессах внепечной обработки ставится задача проведения следующих процессов:

- Глубокое раскисление стали.
- Дегазация металла.
- Глубокое удаление серы и фосфора.
- Удаление и модифицирование неметаллических включений.
- Перемешивание металла, выравнивание температуры и состава.
- Получение металла с узкими пределами содержания элементов.

В зависимости от возможностей процесса внепечной обработки решаются либо одна задача, либо несколько последовательно или параллельно.

Технологические основы внепечной обработки. В качестве основных технологических воздействий на металл в ходе внепечной обработки могут рассматриваться:

- Вакуумирование стали.
- Продувка металла инертным газом.
- Обработка металла синтетическими шлаками.
- Обработка металла твердыми порошкообразными материалами.

Реальные технологические процессы внепечной обработки являются комплексными, сочетающимися в различных комбинациях отмеченные выше технологические воздействия на металл.

Вакуумирование стали. Суть технологического воздействия – снижение внешнего давления над металлом с целью смещения равновесия, зависящих от давления реакций рафинирования металла.

Повышение качества при вакуумировании происходит за счёт протекания следующих процессов:

Дегазация металла путём снижения концентрации водорода и азота в стали.

Вакуумное раскисление стали за счёт возрастания раскисляющей способности углерода. Кроме того, смещение равновесия реакции окисления углерода может быть использовано для глубокого обезуглероживания стали.

Снижение содержания в металле неметаллических включений, как в результате перемешивания, так и частичного восстановления неметаллических включений углеродом.

Частичное рафинирование от нежелательных примесей цветных металлов в результате испарения легколетучих примесей (цинк, свинец, сурьма, олово).

С точки зрения конструктивного решения и технологических особенностей могут быть выделены следующие способы вакуумирования стали:

- Вакуумирование в ковше.
- Струйное вакуумирование.
- Порционное вакуумирование.
- Циркуляционное вакуумирование.

Вакуумирование в ковше (рисунок 21) является сравнительно технически простым и относительно дешевым способом. Суть состоит в установке сталеразливочного ковша с металлом в вакуумную камеру, в которой после закрытия крышки с помощью системы вакуумных насосов производится снижение внешнего давления.

Струйное вакуумирование может быть реализовано как при переливе из ковша в другой ковш, установленный в вакуумной камере, так и при разливке в вакууме крупных слитков (более 50 т), когда в вакуумной камере установлена изложница. Особого внимания заслуживает вариант поточного вакуумирования при разливке стали на машине непрерывного литья заготовок.

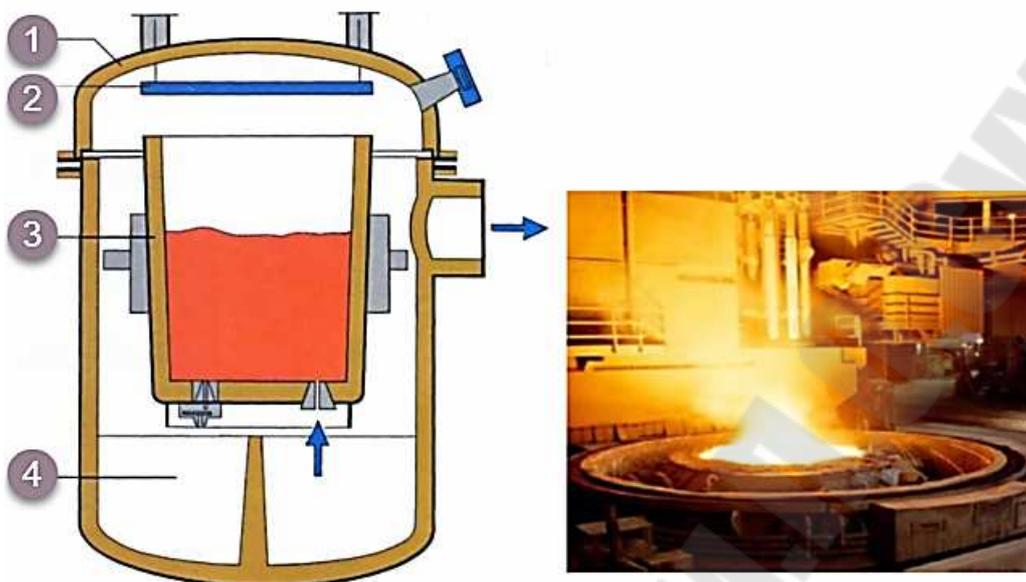


Рис. 21. Установка для вакуумной обработки металла в ковше: 1 – вакуум-крышка; 2 – теплозащитный экран; 3 – сталеразливочный ковш; 4 – вакуум-камера

Порционный и циркуляционный способы вакуумирования объединяет то, что одновременно подвергается вакуумированию только часть металла, засасываемая из ковша в специальную вакуумную камеру. Различие между способами заключается в способе обмена металла между ковшом и вакууматором. При порционном вакуумировании (процесс ДН) вакуумная камера имеет один патрубок и обновление порции вакуумируемого металла происходит за счет перемещения вакуумной камеры «вверх-вниз». Вакуумная камера для циркуляционного вакуумирования (процесс РН, рис. 22) оснащена двумя патрубками, один из которых предназначен для поступления металла в вакууматор (подающий патрубок), другой – для отвода металла из вакууматора (убирающий патрубок). Для организации циркуляции металла после опускания патрубков в ковш с металла в подающий патрубок осуществляется подача инертного газа. Формирующийся «газовый лифт» способствует поступлению в вакууматор новой порции металла из ковша, а возникающее избыточное ферростатическое давление способствует сходу соответствующего количества металла через убирающий патрубок обратно из вакууматора в ковш.

Методы вакуумной обработки стали непрерывно совершенствуются, предлагаются новые решения, позволяющие получать металл высокого качества с использованием более простых методов.

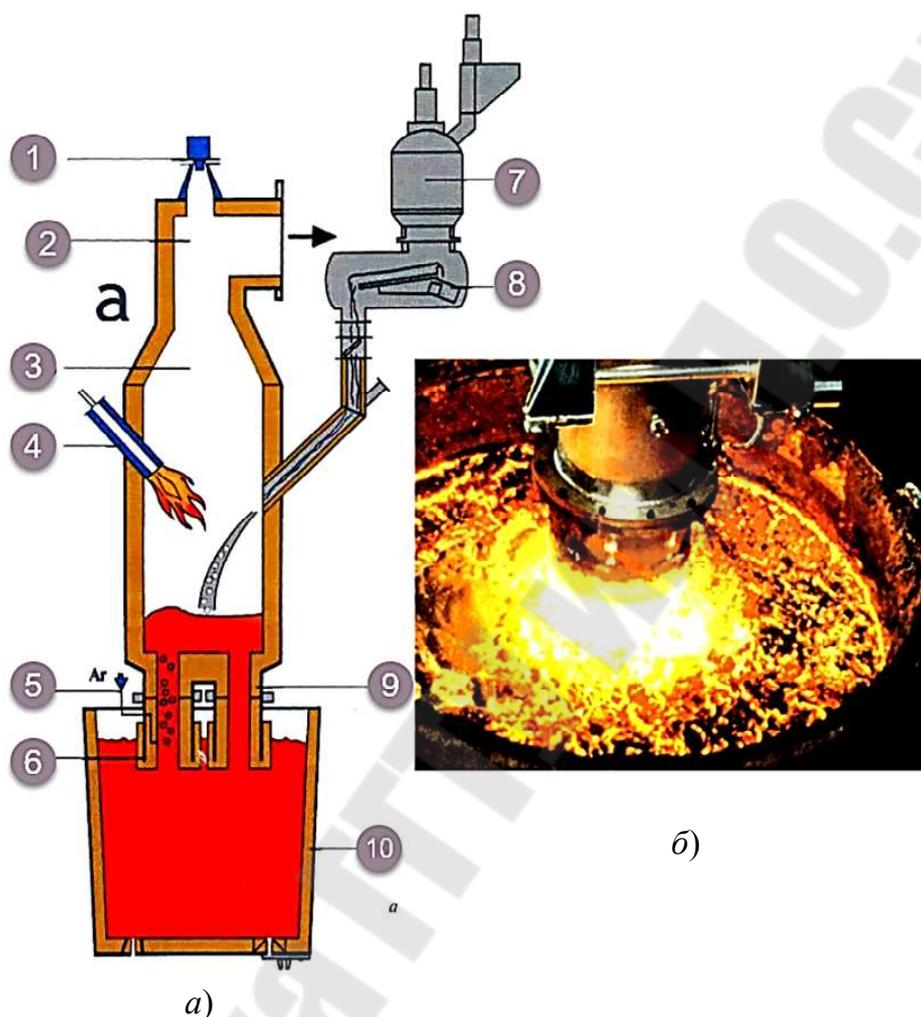


Рис. 22. Схема RH – процесса (циркуляционного вакуумирования): а – схема аппарата в разрезе, б – вид ковша с патрубками в рабочем положении; 1 – промышленная телевизионная камера; 2 – подключение вакуума; 3 – камера RH; 4 – подогрев камеры; 5 – патрубок для подвода транспортирующего газа; 6 – погружная трубка на входе; 7 – шлюзовое устройство для ввода в камеру легирующих добавок; 8 – лотковый дозатор в вакуум-плотном кожухе; 9 – погружная трубка на выходе; 10 – сталеразливочный ковш

Примером может служить процесс РМ (рисунок 23). Сущность метода заключается в переменном включении и выключении подачи аргона и вакуумного насоса, вследствие чего металл в цилиндре и в

ковше интенсивно пульсирует, что обеспечивает высокую степень его рафинирования. Достоинством установки является возможность высокоэффективной работы без глубокого вакуума

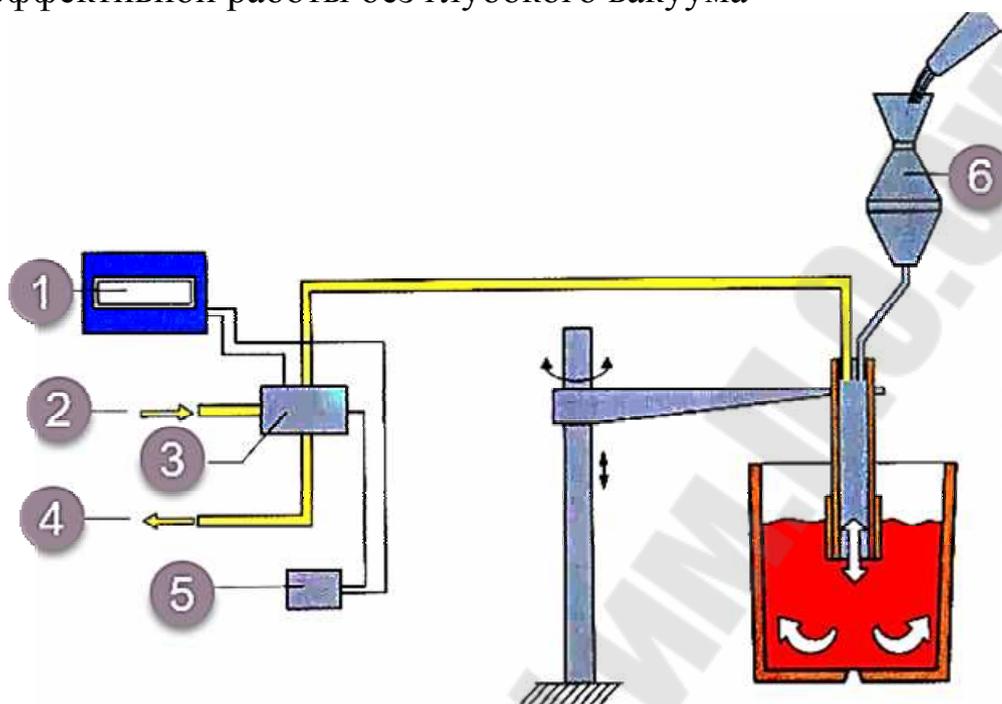


Рис. 23. Общий вид и схема РМ-процесса: 1 – пункт управления; 2 – избыточное давление N_2 ; 3 – клапанная станция; 4 – вакуум; 5 – гидравлическая система; 6 – бункер для легирующих добавок

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В пособии дано систематическое описание теоретических основ традиционных и новых металлургических технологий получения стали и принципиальных конструкционных различий агрегатов. Изложение основ технологий выплавки стали в конвертерах, в электропечах и агрегатах непрерывного действия логически переходит в описание современных технологий получения стали высокого качества, включающих методы внепечной обработки металлов вакуумом, кислородом, инертными газами, синтетическими шлаками и т. д., а также ряда переплавных процессов. Представлены основные сведения о сырых материалах (чугуне, металлоломе, продуктах прямого восстановления, новых видах металлошихты) и о методах их подготовки, а также основные сведения об огнеупорах, топливе, флюсах и окислителях. Изложены проблемы создания безотходных, ресурсосберегающих технологий, технологий переработки отходов с целью защиты окружающей среды. Изложены правовые аспекты проблемы охраны природы.

Материал раскрыт в объёме, соответствующем учебной программе специальности 1-42 01 71 «Металлургическое производство и материалобработка». Может быть полезен инженерно-техническим работникам металлургического производства, а также для целей самообразования учащимся металлургических лицеев и колледжей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Теория и технология производства стали: учебник для вузов / В.А. Кудрин. - Москва: Мир: АСТ, 2003. - 527с. : ил. - (Учебник для вузов).
2. Общая металлургия: учебник для вузов / В.Г. Воскобойников, В.А. Кудрин, А.М. Якушев. - 5-е изд., перераб. и доп. - Москва: Металлургия, 2000. - 768с.: ил.
3. Габелая, Д.И. Теплофизические основы технологии непрерывной разливки стали : монография / Д.И. Габелая, З.К. Кабаков, Ю.В. Грибкова. – Москва ; Вологда : Инфра-Инженерия, 2019. – 401 с. : ил., табл., схем. – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=564302> (дата обращения: 22.01.2020). – Библиогр.: с. 367 - 389. – ISBN 978-5-9729-0348-1.
4. Коршунов, В.В. Расчет шихты для плавки металлов : учебное пособие / В.В. Коршунов, Е.А. Шибеев, В.П. Павлов ; Минобрнауки России, Омский государственный технический университет. – Омск : Издательство ОмГТУ, 2017. – 76 с. : табл., ил. – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=493338> (дата обращения: 22.01.2020). – Библиогр. в кн. – ISBN 978-5-8149-2381-3. – Текст : электронный.
5. Металлургические печи : учеб. пособие для вузов / В. А. Кривандин, Б.Л. Марков ; под общ. ред. В.А. Кривандина. - Изд. 2-е, перераб. и доп. - Москва : Металлургия, 1977. - 463 с. : ил.
6. Внепечное вакуумирование стали / А.Н. Морозов и [др.]. – Москва: Металлургия , 1975. - 287с. : ил.
7. Машины и агрегаты металлургических заводов: в 3 т.: учебник для металлург. и машиностроит. спец. вузов. Т.1 : Машины и агрегаты доменных цехов / А. И. Целиков и др. - Москва: Металлургия, 1976. - 416с. : ил.
8. Основы теории металлургических процессов и технология плавки литейных сплавов: учебник / Л.И. Леви, Л.М. Мариенбах. – Москва: Машиностроение, 1970. - 496с.: ил.
9. Раскисление и вакуумная обработка стали : Основы и технология ковшевой металлургии / Г. Кньюппель; пер. с нем. Г.Н. Еланского. – Москва: Металлургия, 1984. - 414с.: ил.

ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Пособие

**для слушателей специальности переподготовки
1-42 01 71 «Металлургическое производство
и материалобработка»
заочной формы обучения**

Составитель Жаранов Виталий Александрович

Подписано к размещению в электронную библиотеку
ГГТУ им. П. О. Сухого в качестве электронного
учебно-методического документа 22.03.22.

Рег. № 90Е.

<http://www.gstu.by>