

В. Н. ЖЕЛЕНОВ, Г. А. ЛОПУХОВ, А. А. ВЕРТМАН, академик А. М. САМАРИН

КИНЕТИКА ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ЧУГУНА

Одним из путей интенсификации металлургических процессов является увеличение реакционной поверхности металла путем его диспергирования. В настоящей работе рассмотрено влияние нейтральной газовой фазы на состав чугуна при увеличении его поверхности, причем основное внимание уделено поведению серы.

Использована модельная установка, позволяющая плавить каплю металла во взвешенном состоянии. Вес образца 20 г. Продолжительность нагрева до расплавления металла не превышала 20 сек., время изотермической выдержки жидкого металла при 1550—1600° С от 30 до 180 сек. Плавки проведены в проточной атмосфере аргона; расход газа 10 л/мин. По окончании плавки металл сливали в медную изложницу.

Для вычисления веса образца после плавки и скорости удаления компонентов решали систему уравнений, связывающих начальный вес образца (n_i , г), конечный вес образца (n_i , г), скорость изменения веса образца (W , г/сек), скорость изменения веса компонента (V^i , г/сек).

Изменение концентрации компонента во времени можно представить уравнением:

$$x^i(t) = x_i^i + r^i t, \quad (1)$$

где $x^i(t)$ — концентрация компонентов в момент времени (t), %; x_i^i — начальная концентрация компонента, %; r^i — темп изменения концентрации компонента, %/сек; t — время, сек.

Принимая линейный характер изменения веса образца и веса компонента во времени, записываем

$$n(t) = n_1 - Wt, \quad (2)$$

$$a^i(t) = a_i^i - V^i t, \quad (3)$$

где $a^i(t)$ — вес i -го компонента в момент времени (t), г; a_i^i — начальный вес i -го компонента, г.

Связывая процентное содержание компонента с его весом и весом образца, получаем

$$x^i(t) = \left[x_1^i + \frac{100}{n_1} \left(\frac{W a_1^i}{n_1} - V^i \right) t \right]. \quad (4)$$

Сравнивая (4) с (1), имеем:

$$r^i = \frac{100}{n_1} \left(\frac{W a_1^i}{n_1} - V^i \right).$$

После упрощений:

$$r^i n_1 = W x_1^i + 100 V^i. \quad (5)$$

Система уравнений (5) для всех компонентов расплавов при определении W и V^i решена графически. Представленные значения скорости изменения содержания компонентов отнесены к единице поверхности жидкого образца. Плотность жидких расплавов для расчета поверхности образца принята по данным (1).

Приведенные в табл. 1 результаты эксперимента свидетельствуют, что в процессе эксперимента происходит значительное удаление серы из чугуна. На рис. 1, А представлена зависимость средней скорости удаления серы от ее активности в исследованных расплавах. Значения активности серы рассчитаны по параметрам взаимодействия для многокомпонентных систем (2). Как видно, скорость удаления серы находится в прямой зависимости от активности ее в расплаве, что согласуется с формулой Лангмюра для молекулярного испарения компонента из сплава ($V^i = k p_0^i a^i$). Следовательно, вероятным механизмом удаления серы из расплавов в условиях наших экспериментов можно считать ее испарение. Обработанная

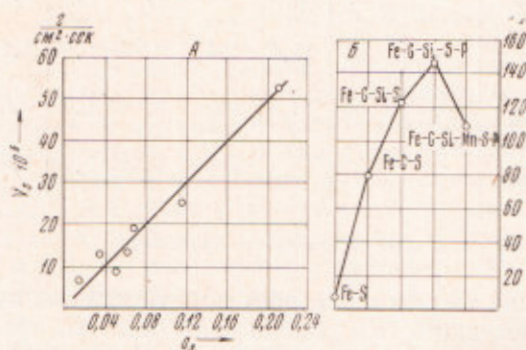


Рис. 1

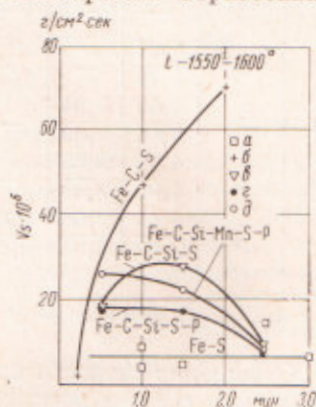


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости испарения серы от активности ее в расплаве (А) и зависимость относительной скорости испарения серы от состава расплава $V_s / [\% S]_{исх} \cdot 10^6$ (г/% см² · сек) (Б)

Рис. 2. Изменение скорости испарения серы при выдержке расплавов. Исходный состав расплавов (вес. %): а — S 0,97, ост. Fe; б — С 5,64; S 0,65; в — С 4,48; Si 3,84; S 0,108; г — С 4,16; Si 3,55; S 0,130; P 0,42; д — С 3,48; Si 3,08; Mn 0,89; S 0,123; P 0,36

методом наименьших квадратов зависимость записывается выражением: $V^s \cdot 10^6 = 247a^s$.

Скорость испарения серы определяется составом расплава и исходным содержанием серы. Как видно из рис. 1Б, добавка компонентов, повышающих активность серы, увеличивает относительную скорость ее испарения. Добавка марганца, при прочих равных условиях, снижает относительную скорость испарения серы, что соответствует уменьшению ее активности в сплавах, содержащих марганец (2). Специфично влияние формы присутствия углерода в жидком расплаве на скорость испарения серы. На рис. 2 представлено изменение скорости испарения серы для расплавов различных составов. Так, в расплаве Fe — C — S она сначала нарастает и затем, вероятно, должна проходить через максимум, вследствие снижения концентраций серы в расплаве.

Нарастание скорости испарения серы из таких расплавов можно объяснить микрогетерогенностью чугуна при перегреве выше 1550°. Как установлено ранее (4), в жидких чугунах при перегреве выше 1550° имеет место выделение графита из расплава. Согласно (5), сульфид железа может растворяться в графите и, кроме того, вероятно образование поверхностных соединений на нем. Коэффициент активности серы в данном случае можно считать равным единице. В свете этих представлений увеличение числа графитных включений должно способствовать ускорению испарения серы, хотя расчетная активность серы в расплаве и снижается. В расплавах более сложного состава выделение графита не получает заметного развития, в связи с чем отмечено (рис. 2) плавное снижение скорости испарения серы во времени.

Результаты опытных плавков

№ плавки	Выдержка жидкого металла, мин.	Химический состав, %					Активность серы	$V^S \cdot 10^4$, г·см ² ·сек	$V^S [\%S]_{исх} \cdot 10^4$ г·см ² ·сек	$\frac{V^{Fe}}{V^{Fe}V^S}$, г·см ² ·сек ⁻¹	$V^{Fe}V^S$	$W \cdot 10^4$ г·см ² ·сек
		C	Si	Mn	S	P						
63	3	—	—	—	0,97*	—	0,016	11,1	11,7	0,18	1,62	0,297
		$\overline{5,64}$			$\overline{0,90}$							
66	3	$\overline{4,76}$	—	—	0,65	—	0,21	52,2	80	0,90	1,73	2,54
		$\overline{4,48}$			$\overline{0,28}$							
71	3	$\overline{4,16}$	3,84	—	0,108	—	0,02	13,4	124	0,224	1,67	1,1
		$\overline{4,16}$	$\overline{3,69}$		$\overline{0,008}$							
73	3	$\overline{4,08}$	3,55	—	0,130	0,42	0,068	18,8	145	3,342	1,82	0,88
		$\overline{4,08}$	$\overline{3,48}$		$\overline{0,013}$	$\overline{0,39}$						
76	3	$\overline{3,48}$	3,08	0,89	0,123	0,36	0,036	13,5	110	0,241	1,78	1,02
		$\overline{3,60}$	$\overline{3,05}$	$\overline{0,33}$	$\overline{0,018}$	$\overline{0,38}$						

* Над чертой дано исходное, под чертой — конечное содержание компонента.

Отношение скорости испарения железа к скорости испарения серы при изменении состава расплавов, исходного содержания серы остается практически одинаковым на всех плавках и равно $\sim 1,73$ (табл. 1). Эта цифра близка к отношению атомных весов Fe и S в соединении FeS и позволяет предположить, что удаление серы из расплавов происходит в виде соединения FeS.

В заключение отметим, что несмотря на достаточную продолжительность плавки изменение содержания кремния и фосфора лежит в пределах ошибки эксперимента. Существенный дефицит баланса углерода на некоторых плавках связан с микрогетерогенностью чугуна и механическим уносом частичек графита, что наблюдается визуально во время плавки.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Вертман, Е. С. Филиппов, Изв. высш. учебн. завед., Черная металлургия, № 7, 19 (1964). ² K. H. Schenk, E. Steinmetz, Stahlesen — Sonderberichte, H., 7, 1968. ³ C. W. Sherman, J. Chipman, Trans. AIME, 194, p. 597 (1952). ⁴ А. М. Самарин, В. А. Измайлов, ДАН, 186, № 6, 1276 (1969). ⁵ А. А. Вертман, А. М. Самарин, Свойства расплавов железа, «Наука», 1969.