

А. И. ЛУКУТИН, Е. З. КАЦОВ, Л. М. НОВИК, В. И. КАШИН

**ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В ПРОЦЕССЕ
ВАКУУМНОЙ ОБРАБОТКИ НЕРАСКИСЛЕННОЙ
НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В КОВШЕ**

(Представлено академиком Н. В. Агеевым 2 X 1974)

Исследование вопроса газовой выделенности имеет первостепенное значение для процессов, протекающих при повышенном давлении. Контроль изменения состава газовой фазы является надежным и наиболее оперативным источником информации о протекании реакций в процессе вакуумной обработки жидкой стали и степени их завершенности. В литературе приводятся некоторые сведения об изменении состава газовой фазы при порционном и циркуляционном способах вакуумирования (¹⁻⁴) и струйной дегазации стали (⁵). Вместе с тем, данные об исследованиях газовой фазы при ковшевом способе вакуумирования весьма ограничены (^{6, 7}), несмотря на то что различные разновидности этого способа применяются повсеместно (⁸).

В нашей работе была поставлена задача изучить изменения состава газовой фазы в вакуумной камере в процессе вакуумирования в ковше нераскисленной низкоуглеродистой (менее 0,05% C) и среднеуглеродистой (0,2—0,5% C) стали. Работа проведена на опытно-промышленной вакуумной установке, оборудованной парорезекторным насосом типа НЭВ-100—0,5. Металлы выплавливали в основной мартеновской печи емкостью 10 т и подвергали вакуумной обработке в ковше в нераскисленном состоянии с участием печного окислительного шлака в течение 6—8 мин. Одновременно с отбором проб газовой фазы по ходу вакуумной обработки осуществляли также отбор проб металла и шлака с помощью специального устройства (⁹), что позволило сопоставить изменение состава газовой фазы с изменением состава обрабатываемого металла и шлака.

Методика отбора газовых проб. В работе использован принцип последовательного отбора проб газа, откачиваемого из вакуумной камеры, в герметичные изолированные емкости с остаточным давлением менее 1,0 мм рт. ст. В газозаборной установке предусмотрены 10 емкостей: 1; 2; 3,5; 6 и 8,5 л — по две одинакового объема. Объем этих емкостей был рассчитан с учетом непрерывно понижающегося давления газовой фазы в камере в процессе вакуумирования и необходимости сжатия проб газа до атмосферного давления для анализа на хроматографах МХТИ-3. На рис. 1 приведена схема газового тракта, по которому производилась непрерывная откачка газа из вакуумной камеры. Место подключения трубопровода, по которому газ подавался на газозаборную установку, максимально приближено к вакуумной камере 1, куда помещен сталеразливочный ковш 2 с обрабатываемым металлом, и расположен перед вакуумной задвижкой 3, отключающей камеру от парорезекторного насоса. Анализируемый газ с помощью вакуумных насосов 5 прокачивался по трубопроводу 4 к коллекторам а и б. Коллекторы снабжены штуцерами, к которым с помощью вакуумных кранов 7 подсоединены емкости 8. Отбор проб газа в емкости осуществлялся путем открытия вакуумных кранов 7 и перекрытия крана б. В таком положении газ из коллектора а поступал в коллектор б, проходя только через требуемую емкость. Продол-

жительность периода пропуска газа через каждую емкость зависела от величины остаточного давления в вакуумной камере и увеличивалась с 10 до 40 сек. по мере его уменьшения. По окончании цикла отбора проб сжатие анализируемого газа в емкостях осуществляли заполнением их концентрированным водным раствором хлористого натрия.

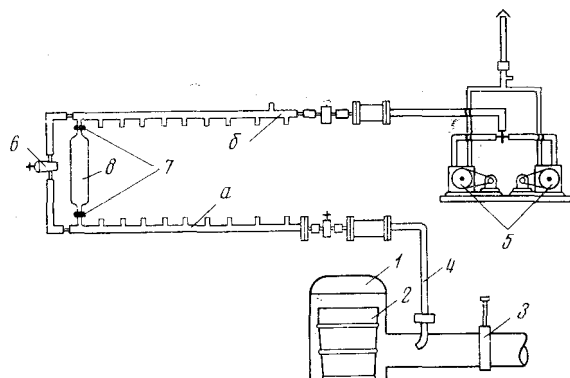


Рис. 1. Схема устройства для отбора газовых проб

Как показали результаты анализа проб газа, отобранных в процессе вакуумной обработки, газовая фаза в вакуумной камере представляет собой пятикомпонентную смесь: CO , CO_2 , H_2 , N_2 и O_2 . На рис. 2 представлены экспериментальные данные, полученные при вакуумной обработке четырех наиболее типичных плавок, две из которых относятся к низкоуглеродистым (а), а две — к среднеуглеродистым (б) сталям. Из анализа приведенных данных видно, что преобладающим компонентом газовой смеси является CO , содержание которой изменяется по экстремальному закону. Наибольшее содержание CO , фиксируемое спустя 1,5–3,0 мин. после начала кипения металла, составляло 65–70%. Изменение содержания H_2 также отвечает экстремальному характеру, но на некоторых плавках (1,4) обнаруживается смещение экстремума в направлении более поздних стадий обработки. Содержание CO_2 за 20–50 сек. достигает максимального значения 10–15%, после чего снижается до уровня 2–5%, сохраняющегося до конца обработки. Примечательно, что максимальное содержание CO_2 в газовой фазе при обработке низкоуглеродистых сталей (рис. 2а) несколько больше, чем при обработке среднеуглеродистых (рис. 2б): 15–16% против 7–12%. К концу вакуумной обработки в составе откачиваемых газов суммарное содержание CO , CO_2 , H_2 , как правило, не превышает 15%, а преобладающими становятся компоненты воздуха — N_2 и O_2 .

Результаты исследования состава газовой фазы в рабочем пространстве камеры свидетельствуют о том, что при вакуумной обработке пераскисленной стали преимущественное развитие получает реакция взаимодействия углерода, растворенного в металле, с кислородом, содержащемся в металле и шлаке. Механизм такого взаимодействия был рассмотрен ранее⁽¹⁰⁾ и хорошо согласуется с результатами настоящего исследования. Быстрое нарастание содержания CO в газовой фазе и последующее, спустя 1,5–3,0 мин., уменьшение ее концентрации (рис. 2) характеризует изменение степени интенсивности газовыделения в процессе всего периода вакуумной обработки. Понижение содержания CO в газовой фазе связано с затуханием вакуумного обезуглероживания и раскисления металла, которое вызывается либо снижением содержания углерода, либо кислорода в системе металл — шлак. Очевидно, что в случае полной герметизации вакуумной камеры, исключающей натекание воздуха в камеру после завершения процесса газовыделения, состав газовой фазы оставался бы более стабильным. Установлено⁽¹¹⁾, что момент достижения максимума

на кривой изменения содержания СО совпадает во времени с окончанием реакции взаимодействия углерода с кислородом, содержащимся в металле и шлаке. Это позволяет использовать полученную закономерность для оценки степени завершенности реакции обезуглероживания и раскисления металла, а также для управления процессом внепечной вакуумной обработки стали.

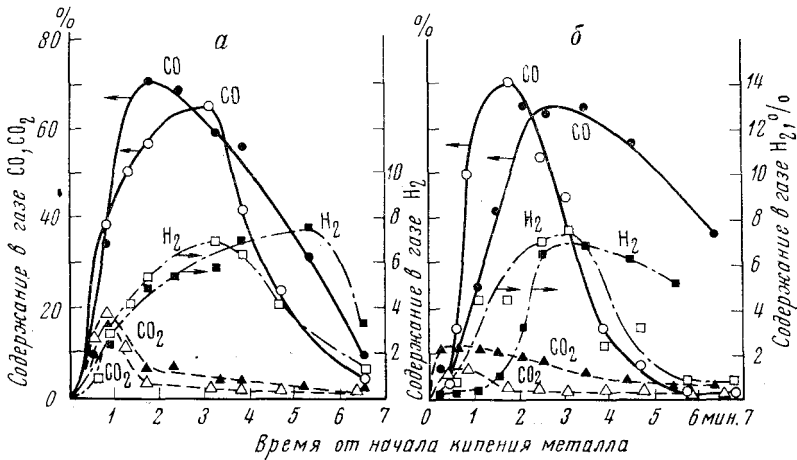


Рис. 2. Изменение состава газовой фазы в процессе вакуумирования. Здесь и на рис. 2, 3, 4: а — низкоуглеродистая сталь, б — среднеуглеродистая; темные точки — плавки 1, 3; светлые — плавки 2, 4

Учитывая, что наличие в газовой фазе таких компонентов, как O₂ и части N₂, не связано с их выделением при вакуумной обработке, был сделан пересчет экспериментально определенного состава с исключением из него O₂ и части N₂, как составляющих воздуха. После пересчета форма кривых, характеризующих изменение содержания СО и Н₂ (рис. 3), существенно отличается от первоначальной, в то время как по содержанию СО₂ характер кривых сохраняется почти неизменным. При этом концент-

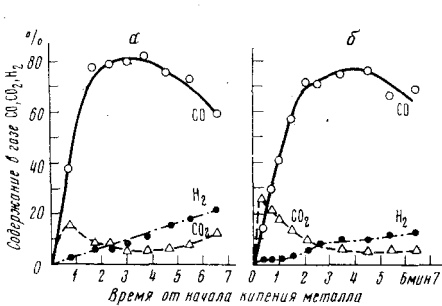


Рис. 3

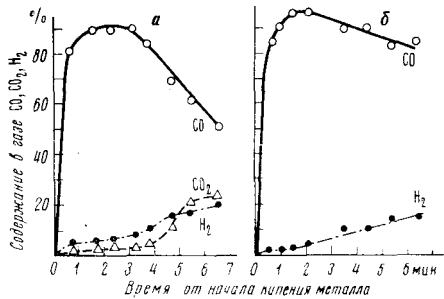


Рис. 4

Рис. 3. Состав газовой фазы в процессе вакуумной обработки после пересчета экспериментальных данных с исключением воздуха по свободному кислороду

Рис. 4. Расчетный состав выделяющихся газов с учетом окисления части СО до СО₂ кислородом воздуха

рация СО после прохождения экстремума уменьшается более плавно, в то время как концентрация Н₂ непрерывно увеличивается. Подобное изменение характера рассмотренных кривых может быть объяснено тем, что в связи с резким торможением реакции взаимодействия углерода с кислородом (¹⁰) при продолжающемся выделении водорода происходит разбавление концентраций СО, а следовательно, увеличение концентрации Н₂

в газовой фазе. Таким образом, выделение H_2 продолжается еще некоторое время после затухания реакции окисления углерода, например, в силу инерционности движения обрабатываемого под вакуумом металла. Однако из этого факта не следует делать вывод о необходимости существенного увеличения продолжительности вакуумной обработки, так как доля H_2 , выделившегося из расплава в период активного обезуглероживания, в силу благоприятных кинетических условий значительно превышает долю выделяющегося водорода после затухания реакции окисления углерода.

Вместе с тем, даже после произведенного пересчета содержание азота в газовой фазе сохраняется достаточно высоким (25—45%) и не соответствует фактическому его выделению при вакуумировании. Принимая избыточную часть азота как часть воздуха, в котором недостающее количество кислорода израсходовано на окисление CO до CO_2 в высокотемпературной зоне камеры, произведен вторичный пересчет, при котором часть CO_2 принимается за одну молекулу CO и $1/2$ молекулы O_2 . Результаты такого пересчета, приведенные на рис. 4, показывают, что в плавке с содержанием 0,2% (рис. 4б) CO_2 в газовой фазе отсутствует, в то время как в плавке с 0,02% C (рис. 4а) содержание CO_2 не только сохраняется в газовой фазе, но и непрерывно увеличивается при одновременном уменьшении CO.

Таким образом, эти данные могут служить экспериментальным подтверждением возможности выделения CO_2 из вакуумированной стали при низком содержании в ней углерода, когда система металл — шлак характеризуется избыточным окислительным потенциалом.

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

Поступило
23 IX 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. W. Kreuzer, Stahl u. Eisen, В. 92, № 25, 716 (1972). ² K. Ruttiger, A. Diner, Trans. Vac. Met. Conf., Boston, Mass., Am. Vac. Soc., 1967, p. 384.
³ Сб.: Проблемы стального слитка, М., 1969, стр. 456. ⁴ Vacuum Metallurgy, O. Winkler, Ed., Amsterdam, 1971. ⁵ G. Henke, E. Schulte, Pat. Germ. West. Cl. 3162, 27/16(B22), № 1214836. ⁶ Г. А. Соколов, Г. Н. Ойкс, Изв. высш. учебн. завед., Черная металлургия, № 1, 47 (1959). ⁷ T. E. Perry, J. Iron and Steel Inst., v. 203, № 10, 977 (1965). ⁸ M. Gard, Circ. Inform. Techn. Cent. Doc. Sider, v. 30, № 4, 1011 (1973).
⁹ Устройство для контроля процесса вакуумирования и легирования жидкого металла. Информ. листок № 7, Инст. металлургии им. А. А. Байкова АН СССР, 1973.
¹⁰ Л. М. Новик, Е. З. Кацов, А. И. Лукутин, ДАН, т. 201, № 2, 408 (1971). ¹¹ Л. М. Новик, А. И. Лукутин, Е. З. Кацов, Сталь, № 5, 429 (1974).