

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ “МИСиС”

На правах рукописи

Румянцев Борис Алексеевич

**«Исследование процессов взаимодействия хромо-никелевых расплавов с
окислительной плазмой с целью разработки технологических приемов
производства низкоуглеродистых коррозионностойких сталей в печах
постоянного тока»**

Специальность 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких
металлов»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
Член-корр РАН, д.т.н.,
профессор Григорович К.В.

Москва - 2017

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	9
1.1. Коррозионностойкие стали. Общие сведения.....	9
1.2. Особенности технологии выплавки коррозионностойких сталей.	14
1.3. Производство коррозионностойкой стали в России.....	21
1.4. Применение плазмы для выплавки коррозионностойкой стали.	25
1.5. Математическое моделирование сталеплавильных процессов.....	28
Глава 2. Оценка температуры металла при плазменной обработке расплавов типа Fe и Fe-Cr-Ni.	33
2.1 Описание лабораторной установки.	33
2.2. Оценка температуры поверхности металла по интенсивности испарения расплава.	35
Выводы г главе 2.	47
Глава 3. Физико-химические расчеты процесса обработки коррозионностойко стали окислительной плазмой и проведение лабораторных экспериментов по обезуглероживанию и десульфурации.....	49
3.1. Расчет состава газовой фазы при рафинировании кислородосодержащей плазмой.....	49
3.2. Создание математического описания плазменного рафинирования коррозионностойкой стали.....	52
3.3. Исследования процессов обезуглероживания металла кислородосодержащей плазмой.....	58
3.4. Взаимодействие углерод-кислород при обезуглероживании хромо- никелевых сплавов железа окислительной плазмой.	71
3.5. Исследования процессов десульфурации металла при плазменном рафинировании.	74
Выводы к главе 3	84

Глава 4. Опытнo-промышленное опробование технологии окислительного рафинирования	86
4.1. Описание полу-промышленной печи.....	86
4.2. Проведение полу-промышленных плавок.....	89
Список литературы	107

Введение

Мировое производство коррозионностойких сталей непрерывно увеличивается и в настоящий момент достигло 43 млн. тон в год. В связи с растущим уровнем потребления нержавеющей стали в России актуальным становится совершенствование действующих и разработка новых конкурентоспособных ресурсосберегающих технологий.

При производстве высокохромистых расплавов на его эффективность существенно влияет процесс обезуглероживания металла, так как при проведении окислительной продувки наиболее легко окисляющимися элементами являются и углерод, и хром. Для создания благоприятных условий преимущественного селективного удаления углерода из расплавов используются дуплекс (реже триплекс) процессы с выплавкой полупродукта в дуговой сталеплавильной печи с последующим проведением окислительной продувки в агрегатах АКР или ВКР. Капитальные затраты на организацию такого производства могут быть оправданы только при весьма высоких объемах производства этих марок стали.

При необходимости организации производства на предприятиях спецэлектрометаллургии и в литейных/металлургических цехах машиностроительных предприятий, в которых представлены агрегаты относительно малой емкости, например дуговые печи вместимостью 5-25, в случае специальных, селективных и эксклюзивных заказов целесообразно использовать другие подходы, связанные с нивелированием потерь основного легирующего компонента – хрома в монопроцессе (в рамках одного агрегата).

Одним из перспективных способов снижения потерь хрома является реализация процесса селективного обезуглероживания расплава кислородом в зоне высокотемпературной плазмы. При таком подходе в качестве наиболее предпочтительных агрегатов могут быть использованы дуговые печи постоянного тока, поскольку в них сочетаются элементы плазменной

металлургии в комплексе с интенсивным электромагнитным перемешиванием ванны металла. Вместе с тем, оценка влияния параметров и условий протекания процессов на его эффективность и качество исследована не системно и не в достаточной степени. В связи с этим, исследование теоретических и технологических особенностей процесса селективного окисления углерода в высокохромистых расплавах в дуговых печах постоянного тока малых объемов актуальна.

Целью настоящей работы является исследование процессов взаимодействия хромо-содержащих расплавов с окислительной плазмой и разработка на этой основе технологии рафинирования коррозионностойкой стали в дуговых печах постоянного тока. Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

1) Разработать математическую модель процесса обезуглероживания коррозионностойких сталей аргон-кислородной плазмой.

2) Провести серию лабораторных экспериментов, моделирующих процессы, происходящие в зоне плазменного пятна. Установить кинетические закономерности процесса рафинирования и проверить адекватность работы математической модели.

3) Провести серию полупромышленных экспериментов в дуговой печи постоянного тока с вводом окислительного газа через полый графитовый электрод для подтверждения возможности проведения процессов рафинирования и проведения адаптации разработанной модели к условиям реальной плавки.

4) Разработать на этой основе математической модели технологии рафинирования коррозионностойкой стали в промышленных дуговых печах постоянного тока.

Научная новизна

1) Получены новые экспериментальные данные по взаимодействию хромистых расплавов с аргон-кислородной плазмой с различным содержанием кислорода в зоне контакта плазменного факела с расплавом, а именно: определены порядки реакции процесса обезуглероживания, константы скорости и коэффициенты массопереноса реакции обезуглероживания. Для расплавов системы Fe-18Cr-10Ni установлено, что переход порядка реакции обезуглероживания от нулевого к первому происходит в интервале концентраций углерода 0,06-0,1 масс% вне зависимости от содержания кислорода в плазмообразующем газе при этом константа скорости обезуглероживания становится равной $0,04 - 0,05 \text{ с}^{-1}$, а коэффициент массопереноса $\beta = 0,8 - 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ см/с}$.

2) Экспериментально, по данным об упругости пара компонентов расплава получены новые данные по интенсивности испарения металла в зоне плазменного пятна и проведена оценка среднемассовой температуры поверхности расплава.

3) Получены значения произведений растворимости $[C] \cdot [O]$ в расплаве в зависимости от парциального давления кислорода в плазмообразующем газе.

4) Разработана физико-химическая модель, описывающая взаимодействие высокохромистых расплавов на основе железа с окислительной плазмой. Учитывается взаимодействие расплава с атомарным и молекулярным кислородом плазмообразующего газа. Достоверность работы модели подтверждена результатами лабораторных и полупромышленных экспериментов.

Практическая значимость

1. Теоретически и в условиях лабораторной установки экспериментально обоснованы оптимальные режимы селективного

окислительного рафинирования высокохромистых расплавов в зоне плазменного пятна и определены технологические параметры. Показаны возможные пределы достижения низких содержаний углерода в процессе плазменного рафинирования высокохромистых расплавов при угаре хрома не выше 1,5%.

2. В условиях опытно-промышленной дуговой печи постоянного тока ДППТ-06 разработан и опробован вариант ресурсосберегающей технологии, включающей окислительное рафинирование высокохромистых расплавов с вводом аргон-кислородной смеси через полый графитовый электрод со стальной коаксиальной вставкой. Разработана конструкция полого электрода.

3. Экспериментально показана возможность достижения концентраций углерода в расплаве Fe-18Cr-10Ni менее 0,05 масс.%, при этом температура металла составляет 1650-1700 С, а угар хрома - 1.5 масс%, Определены оптимальные режимы продувки расплава аргон-кислородной смесью.

4. С применением математического моделирования обоснованы режимы окислительного рафинирования высокохромистых расплавов в промышленной дуговой печи постоянного тока, вместимостью 5 тонн на АО «Металлургический завод Электросталь». Показано, что применение окислительной продувки металла аргон-кислородной смесью, вводимой через полый электрод непосредственно в дугу, позволит снизить угар хрома с 3 до 1,5 масс.%, в среднем на плавку, уменьшить перегрев металла с 2000 до 1700 °С в конце окислительного периода, уменьшить эрозию футеровки печи. Определены оптимальные режимы дутья и расходы газовой смеси, соотношения аргон-кислород на различных этапах обезуглероживания при сохранении производительности агрегата на прежнем уровне. Полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты будут использованы при разработке технических решений и совершенствования промышленной технологии выплавки коррозионностойкой стали в дуговых печах постоянного тока АО «Металлургический завод Электросталь», что подтверждено Справкой о использовании результатов работы.

Апробация работы

Материалы диссертации доложены и обсуждены на Научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» (г. Екатеринбург 1-4 июня 2015г), X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (г. Москва 22-26 октября 2015 г.), XVI Международной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали» (г. Магнитогорск 6-9 ноября 2015 г), V Международной конференции-школе по химической технологии ХТ16. (г. Волгоград 16-20 мая 2016 г).

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 118 страницах машинописного текста и содержит введение, 4 главы, общие выводы по работе, 47 рисунков, 13 таблиц. Список использованной литературы состоит из 122 наименований.

Публикации

По результатам диссертационной работы опубликовано 7 печатных работ, в том числе 2 статьи в изданиях из списка, рекомендованного ВАК.

Глава 1. Литературный обзор.

1.1. Коррозионностойкие стали. Общие сведения.

Коррозионностойкие стали используются в широком спектре областей человеческой жизни, начиная от кухонной утвари и мебели и заканчивая космическими кораблями [1].

Данные стали предназначены для работы в средах повышенной агрессивности. Легирование коррозионностойких сталей необходимо для достижения комплекса определенных физико-химических свойств, таких как сопротивление металла коррозии и возможности пассивации. Пассивация - переход поверхности металла в неактивное, пассивное состояние, связанное с образованием тонких поверхностных слоёв соединений, препятствующих коррозии [2].

Легко пассивирующимися металлами являются алюминий, хром, никель, титан, вольфрам, молибден. Легирование ими слабо пассивирующихся металлов, например, железа, придает сплавам склонность к пассивации при условии образования твердых растворов. Основным легирующим элементом коррозионностойких сталей является хром, эффект пассивации проявляется при содержании хрома в стали более 11% масс (рисунок 1.1.). Для работы в более агрессивных средах (кислоты и т.д.), и защиты от точечной коррозии содержание хрома доводят до 30%. [3].

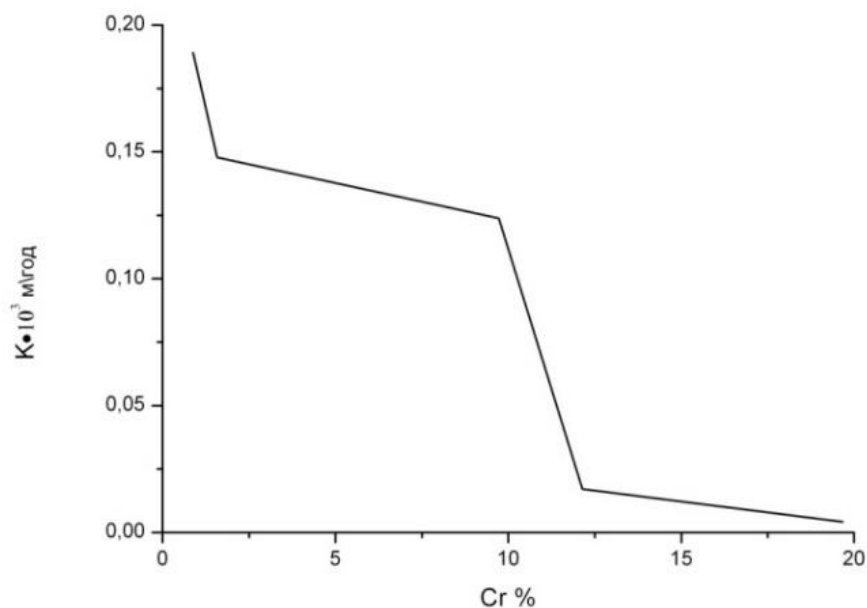


Рисунок 1.1. - Влияние содержания хрома на скорость коррозии K в морской воде

Кроме хрома в состав коррозионностойких сталей зачастую вводят никель. Он повышает коррозионную стойкость в слабоокисляющих растворах химических веществ и стабилизирует аустенитную структуру, тем самым увеличивая пластичность и вязкость стали. Никель снижает температуру порога хладноломкости и уменьшает чувствительность стали к концентраторам напряжений, эти факторы способствуют повышению сопротивления стали хрупкому разрушению. [4].

При выплавки коррозионностойких сталей для получения необходимой структуры, механических свойств и обеспечения максимальной стойкости в условиях агрессивных сред используют в качестве легирующих элементов в различных сочетаниях следующие материалы: ферритообразующие (Si, Al, Mo, W, Nb, Ti, V) и аустенитообразующие (Ni, Mn, Co, Cu) [3].

Наиболее распространенные и изученные коррозионностойкие стали делятся на следующие основные классы: ферритные, аустенитные, мартенситные, дуплексные и азотированные [5] [6].

К элементам, оказывающим негативное влияние на свойства коррозионностойких сталей, относятся углерод, сера, фосфор, кислород, водород [2], [7].

Кислород и водород при высоких концентрациях в слитках ведут к образованию газовой пористости, в прокате - трещин и волосин [7].

Фосфор ведет к хладноломкости стали. Его удаление из нержавеющей стали затруднено, поскольку для эффективной дефосфорации необходима относительно низкая температура, что приведет к увеличению окисления хрома. [8]

Углерод и сера относятся к числу вредных примесей, снижающих коррозионную стойкость, жаропрочность, свариваемость и деформируемость в горячем и холодном состоянии изделий из высокохромистых нержавеющей сталей. Повышенное содержание углерода в нержавеющей стали ведет к таким видам брака, как межкристаллитная коррозия и охрупчивание. [9]

Межкристаллитная коррозия (МКК) — один из наиболее опасных и распространенных видов местной коррозии. МКК проявляется преимущественно в разрушении сталей и сплавов по границам зерен, что приводит к резкому падению прочности и пластичности и может вызвать преждевременное разрушение конструкции. Коррозия этого вида наблюдается на хромистых и хромоникелевых сталях, сплавах на основе никеля, меди, алюминия и др. Причиной развития МКК является выделение карбидов хрома по границам зерен. [10]

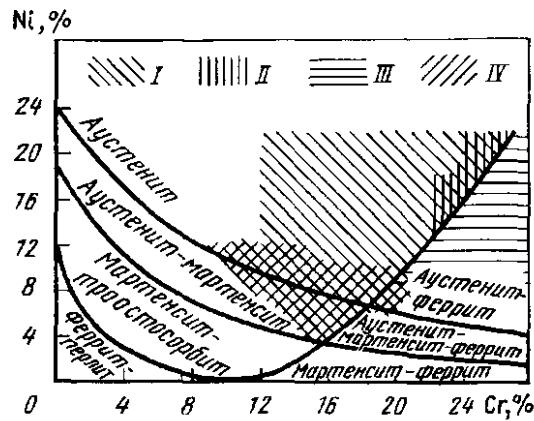
В коррозионностойких сталях и сплавах на основе никеля можно выделить три основных типа механизмов межкристаллитной коррозии:

- коррозия, связанная с обеднением приграничных областей зерен элементами, обуславливающими стойкость материала в данной среде;
- коррозия, связанная с низкой химической стойкостью выделяющихся по границам зерен фаз;
- коррозия, вызванная сегрегацией по границам зерен поверхностно-активных элементов, снижающих стойкость основы в данной среде. [11].

В коррозионностойких сталях ферритного и аустенитного классов наиболее вероятным механизмом МКК является первый - обеднение приграничных областей хромом при выделении богатых хромом карбидов, которое происходит даже при быстром охлаждении сталей. Вокруг карбидов создаются зоны, обедненные по хрому, в которых концентрация хрома снижается до уровня, не обеспечивающего коррозионную стойкость материала в данной среде.

Стали, имеющие содержание углерода и азота (суммарно ниже 0,01 - 0,015 %) и повышенное содержание хрома, менее склонны к МКК. Положительное влияние оказывает введение в сталь сильных карбидообразующих элементов (титан, ниобий, ванадий, тантал), которые, образуя карбиды и нитриды, связывают углерод и азот, снижают их содержание в твердом растворе, препятствуя образованию карбидов и нитридов хрома [7].

Коррозионностойкие стали весьма часто проявляют склонность к хрупкому разрушению. Появление хрупкости связывают с фазовыми превращениями: выделением карбидов, образованием мартенсита, выделением σ -фазы, упорядочением и др. На рисунке 1.2. приведена структурная диаграмма для хромоникелевых коррозионностойких сталей, на которой области составов с возможным проявлением хрупкости после длительных выдержек в интервале температур 700—800 °С заштрихованы.



I-в связи с выделением карбидов; II- выделение σ -фазы из аустенита; III- выделение σ -фазы из феррита; IV-в связи с образованием мартенсита

Рисунок 1.2. - Появление хрупкости в хромоникелевых сталях

Аустенитные коррозионностойкие стали подвержены хрупкости, связанной в основном с образованием карбидов и σ -фазы. Пластические характеристики аустенитных сталей снижаются при чрезмерном росте аустенитного зерна. В сталях аустенитного класса может присутствовать заметное количество δ -феррита и образовываться мартенситные фазы, что также значительно влияет на сопротивление хрупкости этих сталей [1], [12].

Отдельно стоит выделить влияние азота на свойства нержавеющей сталей. Если в углеродистых и легированных конструкционных сталях азот, как правило является вредной примесью, то в низкоуглеродистых коррозионностойких сталях азот является желательным элементом и может использоваться, как частичный заменитель углерода, а также никеля и марганца в хромоникелевых и хромомарганцевых сталях благодаря его упрочняющему воздействию вследствие образования мелкодисперсных карбонитридов или нитридов ванадия, ниобия, циркония [13].

Стали со сверхравновесным содержанием азота получили широкое распространение в медицине, поскольку остро встает проблема замены никеля, на который наблюдается аллергия, примерно, у 50 % людей, без ухудшения механических свойств материала [14].

1.2. Особенности технологии выплавки коррозионностойких сталей.

Основной задачей рафинирования коррозионностойких сталей является обезуглероживание расплава до содержания углерода менее 0.05%. Термодинамические аспекты данного вопроса изучены достаточно хорошо [15] [16] [17] [18] [19] [20], но кинетические по-прежнему являются предметом дискуссий, в частности достаточно остро стоит вопрос продолжительности продувки кислородом металла во избежание переокисления металла и повышенного угара хрома. [21] [22].

При производстве низкоуглеродистых сложнолегированных сталей проблема заключается в обеспечении термодинамических условий селективного окисления углерода. Основными термодинамическими условиями, способствующими глубокому обезуглероживанию коррозионностойких сталей, являются высокая температура и низкое парциальное давление оксидов углерода над расплавом. При этом на скорость и полноту протекания реакции обезуглероживания значительное влияние оказывают присутствующие в ванне или в атмосфере печи активные вещества, такие как кислород, азот, сера, содержание которых в металле также строго регламентируется [23].

К созданию современных технологических вариантов выплавки коррозионностойких сталей привели многочисленные исследования сложных процессов, в которых происходит совместное окисление углерода и присутствующих в расплаве легирующих элементов, в первую очередь хрома [23].

Реакцию окисления углерода обычно представляют [24] [23] [25] как реакцию обезуглероживания, где окислителем является оксид хрома Cr_3O_4 .

$$[C] + \frac{1}{4}(Cr_3O_4) = \frac{3}{4}[Cr] + CO$$

$$K = \frac{a_{[Cr]}^{3/4} \cdot P_{CO}}{a_{[C]} \cdot (a_{Cr_3O_4})^{1/4}}; \quad \lg K = -\frac{11520}{T} + 7,64 \quad (1.1)$$

В ряде случаев вместо Cr_3O_4 записывают Cr_2O_3 . Следует отметить, что для расчета равновесия можно использовать различные валентные формы хрома (CrO , Cr_3O_4 , Cr_2O_3), в ряде случаев это дает близкие результаты [26].

Как видно из уравнения (1.1) уменьшать концентрацию углерода можно, в основном, за счет двух факторов – это повышение температуры и снижение парциального давления оксида углерода. Так при повышении температуры с 1600 до 1850 С константа равновесия реакции увеличивается с 30,9 до 163,6, т.е. более чем в 5 раз [23], что ведет к смещению равновесия реакции в сторону окисления углерода. Однако больший эффект дает снижение парциального давления оксида углерода. [24]

Изначально коррозионностойкую сталь выплавляли моно процессом, переплавляя легированные отходы в дуговой сталеплавильной печи с применением газообразного кислорода. Данная технология имеет ряд серьезных недостатков, а именно: низкая производительность агрегата, большой расход дорогого низкоуглеродистого феррохрома или металлического хрома, низкая стойкость футеровки вследствие высокой температуры начала процесса обезуглероживания, а также невозможность получения низких концентраций углерода (0,03%) [7] [26] .

Начиная со второй половины XX века происходит активный переход к новым технологиям производства нержавеющей стали - так называемым, дуплекс процессам. [27] [28] [29] [30]. Разработано множество таких процессов: AOD – Argon Oxygen Decarburization; AOD-L – AOD-Lance; VOD – Vacuum Oxygen Decarburization; VOD-K – VOD-Converter.; CLU - Creusot Loire Uddeholm; MRP - Metal Renriing Process; KCB-S - Krupp Combined Blowing Stainless и т.д. [31] [32]. Основным принципом является получение в

дуговой печи жидкого полупродукта с содержанием углерода 0,5-2,0 % и хрома 18-25%, рафинирование, легирование и доводка которого проводится на агрегатах внепечной обработки.

Обезуглероживание проводят либо в конвертере типа АКР, продувая металл смесями аргона, азота, кислорода в различных комбинациях через донные и боковые фурмы, либо в агрегате ВКР, где продувку кислородом ведут под вакуумом [33]. После обработки сквозное извлечение хрома составляет 90-95%, концентрация углерода доходит до 0,03-0,01 %. Отметим, что более высокие содержания углерода отвечают процессу АКР, а более низкие ВКР [23]. Вместимость современных агрегатов подобного типа составляет от 10 до 150 т. Производительность ДСП при такой технологии возрастает на 30-50 %.

1.2.1.Получение коррозионно-стойкой стали методом аргон-кислородного рафинирования.

Технология аргон-кислородного рафинирования (АКР) впервые была применена в 1968 году фирмой «Union CarbideCorp.» Сущность процесса в том, что жидкий металл, полученный в ДСП, переливается в конвертер, оснащенный верхней, донными и боковыми фурмами.

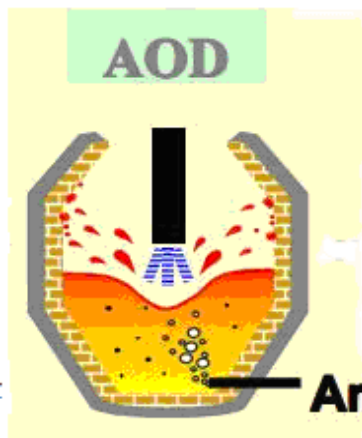


Рисунок 1.3. - Аргон-кислородный конвертер

Период обезуглероживания ведут в несколько стадий с изменением соотношения аргон - кислород в дутье по мере уменьшения содержания углерода в металле. Соотношение меняется в широком диапазоне, как правило от 3/1 до 1/3, но встречаются и варианты от 7:1 до 1:7. [34], [35], [36], [37], [38]

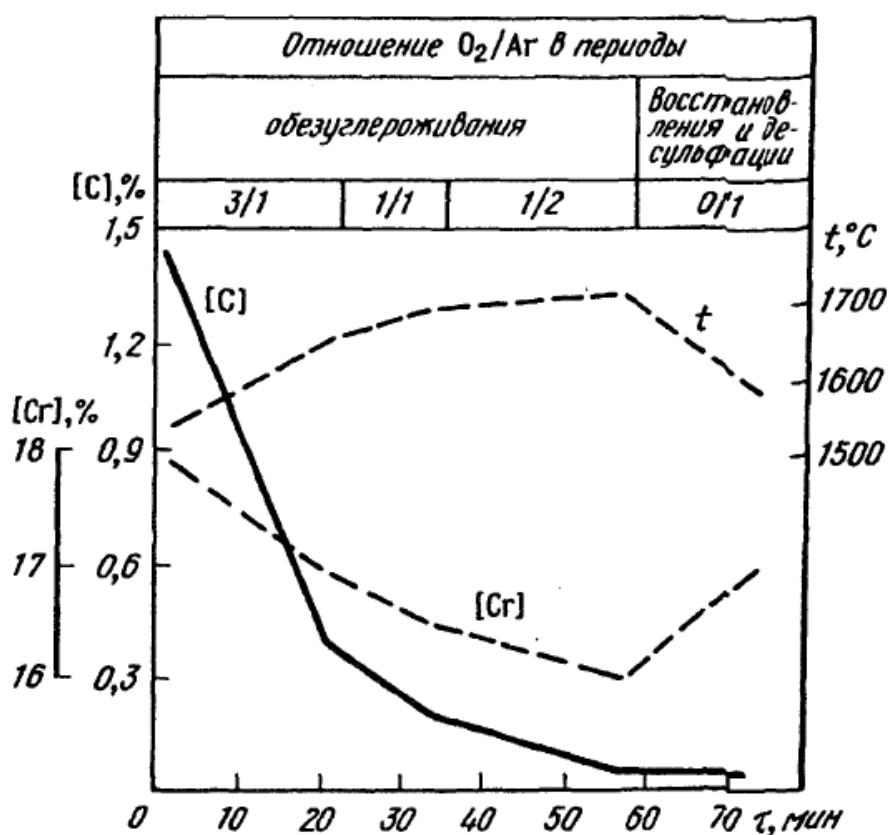


Рисунок 1.4. Типичный ход процесса АКР

Аргон, являясь химическим вакуумом для оксидов углерода, снижает парциальное давление последних над расплавом, что способствует глубокому обезуглероживанию расплава. [39] Для интенсификации процесса кислород подается через донные фурмы, через верхнюю ведется продувка только аргонном. [40] На конечном этапе обработки кислород выключают, присаживают раскислители, легирующие, шлакообразующие и ведут продувку чистым аргонном. В это время происходит окисление попавшего с

добавками углерода растворенным в металле кислородом. Продолжительность обработки – около 90 минут. [33]

К достоинствам агрегата, помимо высоко выхода годного и низких потерь хрома, относится также лучшее металлургическое качество продукта. Вследствие интенсивного премешивания металла со шлаком и интенсивного кипения ванны, происходит очистка от оксидных и сульфидных неметаллических включений, десульфурация, и частичное удаление примесей цветных металлов. [33]

Недостатками процесса являются относительно высокий расход аргона -1-14 м³/т, и невозможность получения металла со сверхнизкими содержаниями углерода и азота. [41]

Активно ведутся работы по моделированию процессов обработки металла на установке АКР, с целью улучшения технико-экономических показателей плавки и сокращения расходов газа, раскислителей и легирующих элементов [32] [40] [42] [43]

1.2.2.Получение коррозионно-стойкой стали методом ВКР

Вторым по распространенности способом получения коррозионностойкой стали является процесс VOD (Vacuum Oxygen Decarburization). [32]. Изначально, процессы вакуумной обработки применялись для удаления водорода из металла. Однако сейчас в задачи вакуумирования входит обезуглероживание легированного металла, дегазация, выравнивание температуры и химического состава, практически ни одно производство чистых сталей не обходится без вакуума. [44]

Для производства коррозионностойких сталей используются процессы VOD (в России процесс называют ВКР) и циркуляционного вакуумирования RH-OB (Ruhrstahl Heraeus Oxygen Blowing), остальные процессы подобного рода можно рассматривать как дальнейшее развитие этих двух. [45]

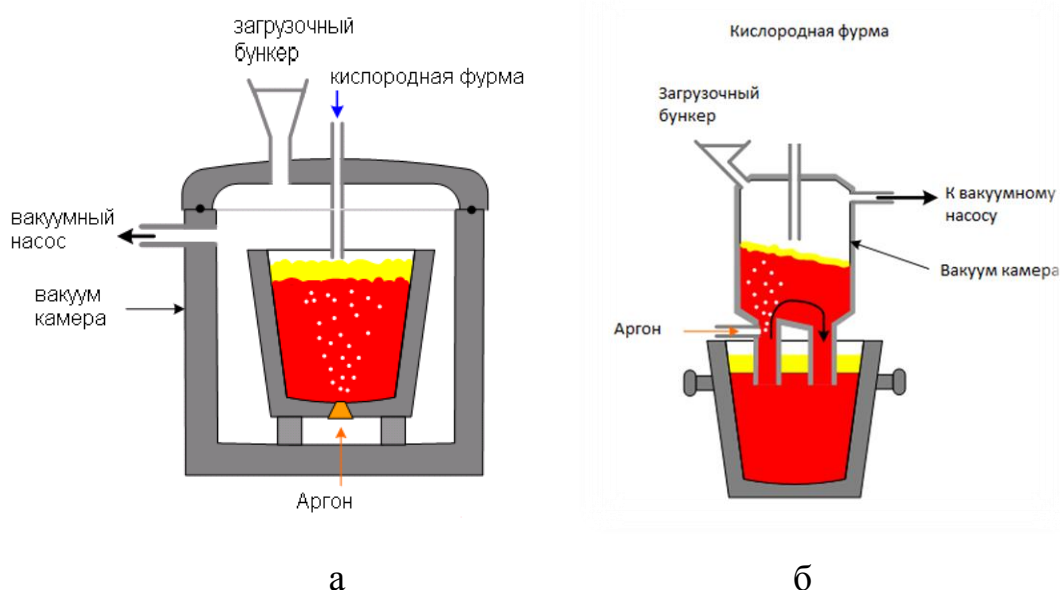


Рисунок 1.5. - Вакуум-кислородное рафинирование. а- ковшевой вакууматор, б - RH-вакууматор

Установки типа ВКР обычно работают в комплексе с ДСП из-за доступности и дешевизны нержавеющей стали, но также встречаются варианты выплавки коррозионностойких сталей на свежей шихте. Вместимость агрегатов составляет от 10 до 150 т. [46] [47]

В состав шихты, при переплаве легированных отходов, добавляют высокоуглеродистый феррохром, поэтому по расплавлению в металле содержится от 1 до 3% углерода. В ДСП ведут продувку металла кислородом для снижения содержания углерода и интенсификации нагрева металла. Содержание углерода перед выпуском из печи колеблется от 0,12 до 0,8 %С. [41] [46] [48] Температура полупродукта перед началом вакуумной обработки зависит от особенностей конкретных агрегатов, их конфигурации, футеровки, вместимости и колеблется в пределах 1550-1650 градусов Цельсия. [49] [50]

Во время ВКР в камере создают разряжение, при этом металл непрерывно перемешивается аргонem через донные пористые пробки. Кислородную продувку начинают при давлении в камере около 20 кПа. [23]

Продувка ведется через верхнюю фурму как с погружением в металл так и без. Для дополнительной гомогенизации может применяться электромагнитное перемешивание. [30] К окончанию продувки остаточное давление в камере находится на уровне 4-10 кПа. По окончании продувки давление в камере понижают до 100-200 Па и ведут продувку чистым аргонном. Этот период называют «чистым» вакуумным кипом. [23] В это время происходит удаление водорода из металла и окисление углерода, растворенным в металле кислородом, концентрация углерода снижается до 0,03-0,01%. После этого происходит отдача в ковш раскислителей и легирующих, при этом наблюдается науглероживание металла на 0,015% и более. [7] [19] [50] [24].

После отдачи раскислителей снова наводят вакуум и на глубоко раскисленный металл отдают стабилизаторы, в частности титан. Усвоение титана достаточно нестабильно и колеблется в интервале 30-80%. [46] [51] Такая нестабильность вызвана рядом факторов: состав металла и шлака, глубина раскисления, наличие «подсосов» воздуха. Известно, что основные факторы, влияющие на усвоение титана – это содержание оксидов кремния в шлаке и наличие подсосов воздуха. [52]

Основным недостатком процесса ВКР является ограничение начальной концентрации углерода одним процентом. [26] Это связано с тем, что высота свободного борта ковша, как правило, составляет около метра, [49] [53] что ограничивает скорость подачи кислорода и, следовательно, скорость обезуглероживания, вследствие интенсивного кипения ванны. Это ведет к уменьшению стойкости футеровки и снижению производительности агрегата.

Следует отметить, что в последнее время растет доля так называемых триплекс схем, когда в дополнение к установке ВКР добавляют АКР. [27] [54] Это связано с высокими требованиями по содержанию в металле азота и углерода. [55] [56] (рисунок 1.6)

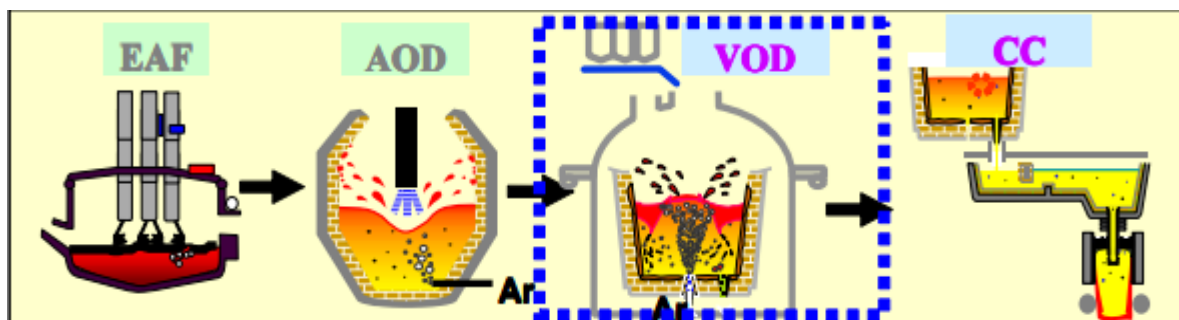


Рисунок 1.6 – Триплекс схема выплавки коррозионностойкой стали.

Например, завод BaoSteel в Китае добился снижения суммарной концентрации углерода и азота в металле на 20% после перехода на триплекс схему выплавки коррозионностойкой стали (рисунок 1.7) [55]

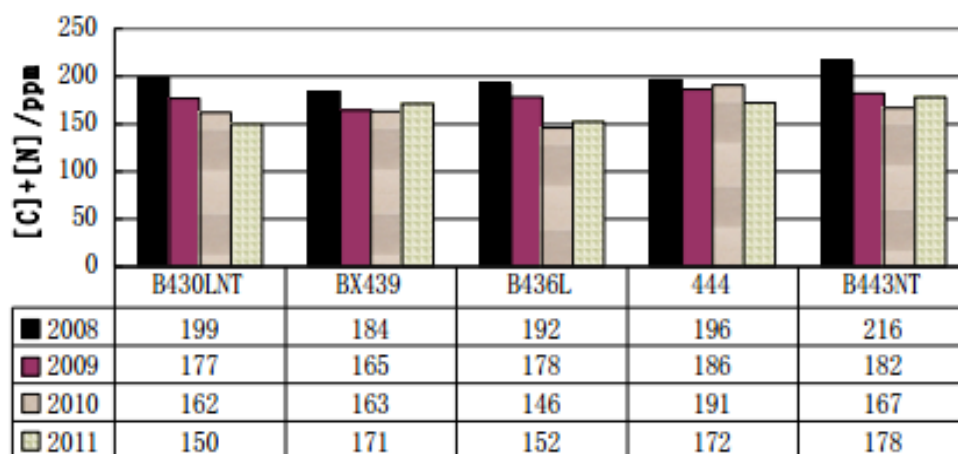


Рисунок 1.7 – Динамика снижения содержания углерода и азота в коррозионностойкой стали на заводе BaoSteel.

1.3. Производство коррозионностойкой стали в России

По данным Ассоциации «СпецСталь» [57] производство коррозионностойких сталей в РФ в 2015 году составило 99 тыс. тонн, в 2016 планируется снижение до уровня 92 тыс. тонн. При этом потребление в 2014 году составило 374,6 тыс. тонн, в 2015 году – 298 тыс тонн [58].

Столь большая доля импорта вызвана тем, что в России, как и на всем, постсоветском пространстве современные технологии пришли с опозданием, это сильно сказывается на конкурентоспособности отечественных производителей нержавеющей стали. [59] В связи с этим при развитии производства в нашей стране возникают дополнительные проблемы. Они включают в себя необходимость развития, как теории производства, так и практики производства коррозионно-стойких сталей. Пренебрежение теорией неизбежно приведет к копированию не самых лучших западных образцов технологии и оборудования и, по крайней мере, не решит проблемы технического отставания отечественного производства нержавеющей сталей. Одна из существующих здесь проблем – это проблема выбора процесса для получения низкоуглеродистой коррозионно-стойкой стали. [60]

Для машиностроительных предприятий, конкурентоспособность продукции определяется ее ценой и качеством. Качество продукции напрямую связано с качеством используемых материалов, цена же зависит от затрат на производство металла, доля которых часто превышает 50% себестоимости. [61]

Многие крупные машиностроительные заводы, имеющие собственное литейное производство, работают по устаревшим схемам и даже при модернизации далеко не всегда принимают во внимание инновационные разработки. Эксплуатация индукционных печей и дуговых печей переменного тока с источниками питания малой мощности для выплавки высококачественных сталей малыми партиями в цехах, рассчитанных на значительно большие объемы, выедет к завышенным расходам по переделу металла. Такие машиностроительные предприятия как «Усольвагонмаш», «Тяжпрессмаш», «Курганмашзавод», «ИжСталь», «Рудгормаш», «Мотордеталь» ведут активную модернизацию своих литейных цехов и переходят на дуговые печи постоянного тока, однако выплавка высколегированных сталей, в том числе нержавеющей, по-прежнему вызывает большие проблемы. Установка агрегата типа AOD экономически

затруднительна поскольку требует больших капитальных вложений. В сочетании с малыми объемами выплавки высоколегированных сталей, срок окупаемости вложений становится слишком велик. В целом, сложившаяся экономическая ситуация требует относительно недорогих и эффективных методов повышения качества и снижения себестоимости продукции. [62]

Также показателен пример, одного из крупнейших заводов спецэлектрометаллургии - ОАО «Электросталь». Аустенитную коррозионностойкую сталь типа 08X18H10T здесь производят устаревшим традиционным методом с проведением окислительного периода в дуговой сталеплавильной печи постоянного тока вместимостью 20 т. [59]

Применяемая технологическая схема практически исчерпала возможности улучшения. Технология включает [59]:

- Плавление шихты, содержащей 50-60% отходов выплавляемой или близкой по составу стали;
- Обезуглероживание высокохромистого расплава до концентраций 0,06- 0,08%С при продувке кислородам с интенсивностью – 0,2-0,5 $\text{м}^3/\text{т мин.}$ Специальными водоохлаждаемыми фурмами. Присутствие никеля в расплаве облегчает окисление углерода из-за его влияния на повышение активности углерода в расплаве. Время продувки -12-19 мин, t металла-1680-1740 °С;

В конце продувки шлак содержит от 23 до 43% Cr_2O_3 . Основность шлака $\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 1$. Часть вспененного шлака стекает в шлаковню происходит частичное удаление фосфора

В период обезуглероживания окисляется около 30% хрома, содержащегося в шихте [63]

Образование окислов хрома в металле, содержащем 18% Cr, начинается при $P_{\text{Co}} = 1$ ат при содержании углерода в стали 0,13%, при $P_{\text{Co}} = 0,5$ ат - при содержании в стали 0,08% С и при $P_{\text{Co}} = 0,1$ - при содержании в стали 0,015% С.

Для требуемого уровня обезуглероживания ванны без существенных потерь хрома ее необходимо существенно перегреть (до 1800 - 1900°C). [63]

Восстановительный период. Восстановление части окислившегося хрома из шлака осаждающим раскислением металла марганцем, кремнием и алюминием. Присадка шлаковой смеси CaO-CaF_2

Доводка металла до заданного состава введением феррохрома 2-3 порциями с перемешиванием ванны гребками. Раскисление шлака смесью молотый ферросилиций- алюминий. Плавку ведут при высоком вторичном напряжении на длинных дугах для исключения науглероживания расплава от электродов (50-70 мин).

Заключительное рафинирование (десульфурация и раскисление) проводят кусковым алюминием 4-5 кг/т, легируют титаном

Несмотря на последующее восстановление хрома, его потери со шлаком достигают -15% и выше от заданного в плавку. В шлаке перед выпуском из печи от 7,3 до 10% Cr_2O_3 .

Недостатки процесса выплавки хромо-никелевых коррозионностойких сталей в дуговых печах:

- значительные проблемы связанные с предварительной сортировкой лома;
- низкое использование хрома из шихтовых материалов (83-88%);
- большой расход дорогостоящих и дефицитных сортов рафинированного безуглеродистого феррохрома;
- Низкое и нестабильное усвоение титана
- крайне низкая экономичность и нестабильность производства наиболее перспективных особонизкоуглеродистых сталей.
- из-за науглероживающего действия электродов при плавке в дуговой печи крайне сложно обеспечить стабильное получение в металле $< 0,03\%$ углерода .

Альтернативой действующей технологии может являться технология выплавки в дуговых печах постоянного тока с введением окислительного газа через полый графитовый электрод. Печь представляет собой гибкий по составу выплавляемого металла агрегат, в котором возможно проведение обработки относительно небольших масс металла вследствие динамического перемешивания расплава и относительно большой величины соотношения поверхности к объему. При этом возникает плазменное пятно, в котором протекание реакции обезуглероживания получит преимущественное развитие по сравнению с реакцией окисления хрома.

1.4. Применение плазмы для выплавки коррозионностойкой стали.

В соответствии с вышесказанным в свете современных тенденций развития специальной металлургии в России широкие перспективы имеет плазменная плавка, как фактор улучшения качества продукции и повышения производительности труда. [62] [64]

Плазменная печь представляет собой гибкий по объему выплавляемого металла агрегат, а обработка в ней относительно небольших масс металла наиболее эффективна вследствие малой площади взаимодействия в активном пятне дуги.

Кроме того, низкотемпературная плазма обладает существенными преимуществами по сравнению с традиционной схемой выплавки. Это возможность перегрева поверхности металла в активной зоне дуги над температурой ликвидуса [65] [66] и создание благодаря этому условий для предпочтительного взаимодействия на поверхности расплава кислорода с углеродом и серой как поверхностно активных веществ по сравнению с окислением хрома в объеме жидкой ванны [4] [19]. К тому же непрерывный отвод из зоны реакции газообразных продуктов окисления в проточной

атмосфере плазменной печи обуславливает их низкое парциальное давление над расплавом.

Обезуглероживание: хромсодержащих расплавов в обычных условиях сопровождается большими потерями хрома, поскольку обладает более высоким химическим сродством к кислороду, чем углерод. При образовании оксида хрома выделяется значительно (почти втрое) больше тепла, чем при образовании CO , поэтому одним из условий эффективного обезуглероживания металла в присутствии хрома является повышение температуры.

Хром существенно понижает коэффициенты активности углерода и кислорода, поэтому произведение $[c][o]$, достигаемое при обезуглероживании хромсодержащих расплавов, всегда выше, чем в железе. Для сплава Fe-18Cr-10Ni при $T=1873\text{K}$ и $P_{\text{CO}}=0,1\text{ МПа}$ $m=0,019$ [8]

При расчетах степени обезуглероживания расплава при заданном содержании хрома удобно пользоваться параметром $[\text{Cr}]/[\text{C}]$. При обезуглероживании в вакууме или при продувке инертным газом результаты соответствуют качениям $P_{\text{CO}}=0,01-0,001\text{ МПа}$. При этом даже при температуре 1700°C можно обеспечить значения $[\text{Cr}]/[\text{C}]\geq 1000$, необходимые для выплавки коррозионностойких сталей с содержанием углерода ниже $0,03\text{ мас. \%}$

Никель улучшает условия обезуглероживания благодаря тому, что он повышает коэффициент активности углерода в расплаве и стимулирует его взаимодействие с кислородом [4]

Если термодинамические условия выплавки коррозионностойких сталей в плазменных печах достаточно благоприятны, то кинетические аспекты процесса не так однозначны, так как реакция проходит только на поверхности металла. [4]

Углерод, кислород и сера как поверхностно-активные вещества воздействуют друг на друга при обезуглероживании и десульфурации. В общем случае их влияние проявляется в блокировании поверхности

взаимодействия и торможении поверхностных реакций [67] [68]. В литературе отмечается сложный, нередко противоречивый характер взаимного влияния этих элементов при рафинировании жидкой ванны.

С одной стороны в присутствии серы активность углерода резко увеличивается, но адсорбция серы на реакционной поверхности блокирует ее часть и снижает скорость обезуглероживания [67]. Авторы работы [69] также утверждают, что константа скорости реакции обезуглероживания уменьшается с ростом содержания серы в металле. При этом коэффициент адсорбции серы при температуре металла 1600 °С выше при содержании углерода более 0,02 масс%, чем в области концентраций углерода 0,02-0,001%.

В работе [70] показано, что сера оказывает влияние на скорость обезуглероживания до концентраций $[S]=0,05\%$. При этом содержание серы в расплаве практически не меняется. В то же время при плавке во взвешенном состоянии было установлено, что присутствие в металле серы в концентрации от 0,003 до 0,3 масс % не оказывает влияния на кинетику обезуглероживания [71]. С повышением температуры влияние кислорода и серы на скорость удаления углерода из расплава ослабевает, что связано с увеличением доли свободной поверхности [67], [68].

С другой стороны, благодаря высокой капиллярной активности сера быстро диффундирует из глубины расплава даже при небольшой ее концентрации в металле и адсорбируется на межфазной поверхности. Это создает дополнительное сопротивление в пограничном слое и снижает скорость реакций, протекающих на границе металл-газ, особенно при медленном обновлении поверхности [72], [73]. При интенсивной подаче окислителя в потоке газа в зону реакции сера эффективно удаляется из адсорбционного слоя в газовую фазу в виде газообразных оксидов [74]. В отсутствие кислорода в газовой фазе сера может удаляться из расплава испарением, особенно в вакууме. С повышением температуры поверхностная

активность серы снижается, а с увеличением окисленности металла возрастает [75].

При плазменном переплаве сплавов железа в нейтральной или окислительной атмосфере отмечен эффект газофазной десульфурации, зависящий от исходной концентрации серы в металле и от содержания кислорода в плазме [76]. Термодинамические расчеты показали вероятность удаления серы из расплава при этом в виде газообразных соединений SO и SO₂, а также в определенном температурном интервале испарением в молекулярном или атомарном виде.

Подытоживая сказанное, о возможностях применения кислородо-содержащей плазмы для выплавки коррозионностойких сталей, следует заметить, что вопрос взаимодействия компонентов металлической и газовой фаз изучен недостаточно и требуется проведение расчетов и экспериментов с целью более детального описания возможности плазменного обезуглероживания и десульфурации с сохранением хрома в расплаве. Для проведения термодинамических, кинетических и других расчетов все чаще используются различного рода математические модели, плазменная печь, как объект математического моделирования, представляет определенный интерес для исследователей.

1.5. Математическое моделирование сталеплавильных процессов.

В современном металлургическом производстве математическому моделированию уделяется огромное внимание. Корректная работа автоматизированных систем управления невозможна без наличия прогнозирующих математических моделей. [77] Прогнозирование развития процесса является актуальной задачей для для выплавки и внепечной обработки стали, в том числе и коррозионностойкой. [78] [79] [80]

Сталеплавильный процесс, как объект математического моделирования, представляет собой сложную систему, в которой действуют процессы, подчиняющиеся законам термодинамики, физики, тепло- и массопереноса,

кинетики и т. д. Теоретические и экспериментальные исследования этих процессов являются основой построения их математического описания. [81] [82] При построении математической модели реальное явление или процесс упрощается, схематизируется. Полученная схема описывается в зависимости от сложности явлений с помощью того или иного математического аппарата [83].

По своим свойствам модели сталеплавильных процессов подразделяются на статические и динамические. Статические модели отражают работу объекта в стационарных условиях, то есть когда характеристики процесса не меняются во времени. Соответственно математическое описание в статических моделях не включает время как переменную и состоит из алгебраических уравнений, либо дифференциальных уравнений в случае объектов с распределенными параметрами. На основе статических моделей не представляется возможным решить задачу оптимального управления или исследования технологического процесса [84].

Динамические модели отражают изменение объекта во времени. Математическое описание таких моделей обязательно включает производную по времени. Часто динамическую модель объекта строят в виде передаточных функций, связывающих входные и выходные переменные (представление динамических моделей в виде передаточных функций особенно удобно для целей управления объектом) [83]. Динамические модели могут использоваться как для решения технологических задач, так и для исследования и разработки новых технологий [81].

Анализ математических моделей показал, что большинство из них представляют собой "черный" или "серый" ящик, где полностью отсутствует или игнорируется информация о внутренних взаимосвязях параметров объекта. Зависимости выходных величин от входных обычно представляется в виде степенных рядов или других полиномов. Вид и количество членов

эмпирической зависимости определяется условиями решаемой задачи. [85]

Связь между входными и выходными параметрами в котором осуществляется за счет статистических уравнений, получаемых в результате анализа термодинамических параметров и обработки массива промышленных плавов. [84]

Создание оригинальных физико – химических описаний и математических моделей, основанных на термодинамике, законах тепло- и массообмена, процессах растворения вводимых раскислителей, модификаторов, шлакообразующих материалов и ферросплавов, учитывающих геометрию агрегата, его футеровку и т.д., позволяющих моделировать состояние системы в каждый момент времени с учетом протекания высокотемпературных окислительно-восстановительных реакций в системе шлак-металл-газ, необходимо для разработки управляющих моделей. Модели данного класса не нуждаются в большом количестве настроечных коэффициентов. Они являются основой для создания динамических имитационных моделей и программного обеспечения. При разработке математических динамических моделей, проводится комплексный анализ всех возможных взаимодействий, происходящих в ванне, становится возможным определение ведущих факторов и зон риска, определение закономерностей, которые при однофакторном анализе не поддаются идентификации. [84]

В настоящее время для оценочных термодинамических расчетов широко используются такие программные комплексы, как АСТРА (ТЕРРА), Outokumpu, ChemSage (FactSage), ОРАКУЛ, ГИББС, которые позволяют проводить термодинамические расчеты в гетерогенных многокомпонентных системах [86]. Негативными характеристиками для программ АСТРА (ТЕРРА), Outokumpu, ChemSage (FactSage) является то, что их трудно адаптировать и использовать при моделировании металлургических процессов [87].

Все рассмотренные модели в основном базируются на классической теории достижения равновесия между всеми компонентами системы шлак – металл. Методы классической термодинамики дают возможность судить о направлении развития тех или иных процессов, оценивать возможность достижения конечного результата. Это относится исключительно к системам закрытым и равновесным. [84]

Металлургические процессы – это процессы необратимые. Они представляют собой открытые системы с непрерывными или дискретными потоками масс, как на входе, так и на выходе. [88]

Поэтому динамическая математическая модель должна включать кроме балансов масс компонентов по взаимодействующим фазам, общего баланса масс и тепла, особую систему уравнений, описывающую неравновесную связь между компонентами различных фаз

Следует заметить что моделирование плазменных процессов обработки расплавов в настоящее время практически не развито. Это связано как со сложностью самих процессов, происходящих при взаимодействии расплава с плазменной дугой, так и с относительно малой распространенностью самих плазменно-дуговых печей.

В соответствии с выше сказанным **Целью настоящей работы** является исследование процессов взаимодействия хромо-содержащих расплавов на основе железа с окислительной плазмой и разработка технологии рафинирования коррозионностойкой стали в дуговых печах постоянного тока. Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

- 1) Разработать математическую модель процесса обезуглероживания коррозионностойких сталей аргон-кислородной плазмой.
- 2) Провести серию лабораторных экспериментов, моделирующих процессы, происходящие в зоне плазменного пятна. Установить физико-

химические закономерности процесса рафинирования и проверить адекватность работы математической модели в лабораторных условиях.

3) Провести серию полупромышленных экспериментов в дуговой печи постоянного тока с вводом окислительного газа через полый графитовый электрод для подтверждения возможности проведения процессов рафинирования и проверки адекватности работы модели в условиях реальной плавки.

4) На основе проведенных исследований и математического моделирования разработать технологические основы селективного обезуглероживания коррозионностойких сталей в промышленных дуговых печах постоянного тока.

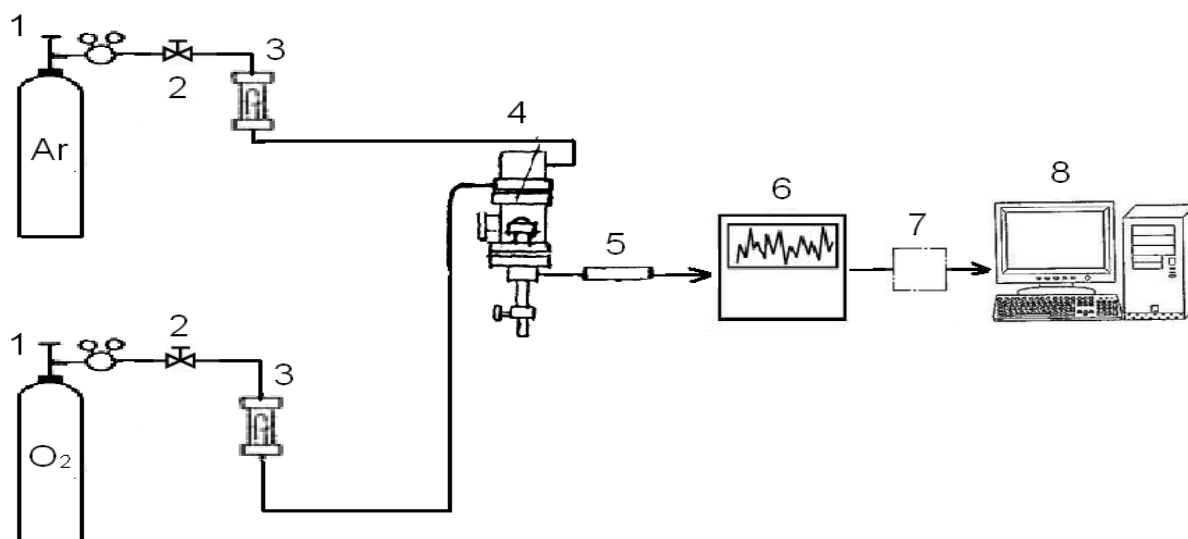
Глава 2. Изучение процессов взаимодействия высокохромистого расплава с кислородсодержащей плазмой в плазменном пятне.

Технология выплавки хромоникелевых сталей в дуговых печах постоянного тока с введением окислительного газа через полый графитовый электрод может обладать определенными преимуществами вследствие термодинамических предпосылок связанных с высокой температурой реакционной зоны в плазменном пятне что способствует протеканию реакции обезуглероживания без потерь хрома. Печь представляет собой гибкий по составу выплавляемого металла агрегат, в котором возможно проведение обработки относительно небольших масс металла вследствие динамического перемешивания расплава и относительно большой величины соотношения поверхности к объему. Вследствии этого были проведены исследования процессов взаимодействия высокохромистого расплава с кислородсодержащей плазмой происходящих в плазменном пятне.

Для проведения исследований была выбрана оригинальная плазменная установка разработанная в ИМЕТ РАН [89]

2.1 Описание лабораторной установки.

Лабораторная установка включала плазменную печь постоянного тока, систему подготовки газа и аналитический блок (рисунок 2.1). В печи использовался плазмотрон из стабилизированного иттрием вольфрама, дуга зависимая, напряжение холостого хода до 140 В и рабочий ток до 300 А.



1-баллон с газом, 2-вентиль тонкой регулировки, 3-ротаметр, 4-плазменно-дуговая печь, 5-фильтр грубой очистки, 6-газоанализатор «Бинос», 7-цифровой самописец регистратор, 8-ПК

Рисунок 2.1 - Схема лабораторной установки

Исследование проводили методом плавления пробы металла массой 5-15 г в медном водоохлаждаемом кристаллизаторе при непрерывной регистрации в течение плавки содержания оксидов углерода в отходящих газах. Методика моделирует процессы, протекающие в печи в зоне плазменного факела, так как поверхность капли исследуемого металла соизмерима с активным пятном дуги.

Плазмотрон включали после помещения пробы металла в кристаллизатор и продувки печи газом заданного состава в течение 10-15 минут. Эксперименты выполняли при мощности дуги 1,6-2,4 кВт, расходе несущего газа около 500 мл/мин, при общем давлении газа в печи 0,1 МПа (1 атм) и содержании кислорода в газовой фазе 0,7, 1,4-1,5 и 2,7-3,0 %. Кислород вводили в дугу на срезе сопла плазмотрона. В качестве плазмообразующего газа использовали аргон и аргон-кислородную смесь. Продолжительность плавки одной пробы составляла от 40 с до 10 мин.

По окончании эксперимента металл анализировали на содержание углерода и серы на автоматическом приборе "Leco" CS-600 с погрешностью

не более + 0,0001 масс %. Содержание кислорода и азота контролировали методом экстракции в несущем газе на приборе “Лесо” ТС-600 с погрешностью не более + 0,0001 масс %. Концентрацию легирующих элементов определяли методом рентгено-спектрального флуоресцентного анализа с погрешностью измерения не выше + 1% (отн).

2.2. Оценка температуры поверхности металла по интенсивности испарения расплава.

Методы яркостной пирометрии с использованием фото- или киносъемки ванны при горячей дуге или в момент отключения тока [90] [91] позволили авторам измерить распределение температуры на поверхности металлического расплава с погрешностью 50-60 К. Косвенно оценить температуру в зоне воздействия плазменной дуги возможно по данным о скорости испарения металла с поверхности расплава, что было показано в работах [92]. Такая оценка дает среднее значение температуры поверхности с точностью $\pm 100\text{K}$. Для проведения оценки уровня перегрева металла в зоне контакта металла и плазменной дуги была проведена серия методических экспериментов с целью выяснения значений температуры для поверхности расплавов различного состава, при различных мощности дуги и составе плазмообразующего газа.

2.2.1. Изучение процесса испарения металла в зоне воздействия плазменной дуги и оценка температуры поверхности расплава.

Температуру расплава в активной зоне дуги в данном исследовании определяли по интенсивности испарения металла за время плавки. Для проведения оценки влияния величины капли на среднемассовую температуру поверхности расплава были использованы пробы различной массы и состава.

Таблица 2.1. Состав металла исследованных образцов

Металл	Исходное содержание компонентов, масс%					
	C	S	O	N	Cr	Ni
Fe	0,160	0,0010	0,0208	0,0112	-	-
Fe-Cr	0,114	0,0012	0,0072	0,0147	18,05	-
Fe-Ni	0,127	0,0014	0,0104	н.о	-	10,23
Fe-Cr-Ni	0,100	0,0009	0,0577	0,0146	17,24	9,67
Fe-Cr-Ni-S	0,222	0,1032	0,0834	0,0917	19,40	9,37
Fe-Cr-Ni-S	0,207	0,0465	0,0158	0,0828	18,60	9,90
Fe-Cr-Ni-S	0,151	0,0268	0,0188	0,1139	18,00	10,37

Эксперименты проводили на пробах различающейся массы, поэтому для сопоставления результатов величины потерь массы Δm , г. были отнесены к площади поверхности испарения F , см². По результатам потерь массы проб за время плавки была рассчитана плотность потока испаряющегося вещества J по формуле:

$$J = \frac{\Delta m}{M \cdot \tau \cdot F}, \text{ моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \quad (2.1)$$

где Δm – потеря массы пробы металла, г; M – молекулярный вес испаряющегося вещества, г·моль⁻¹; τ – продолжительность плавления, с.; F – площадь поверхности капли, см².

При определении площади поверхности капли исходили из следующих представлений. Капля, омываемая потоком плазмы, имеет форму шарового сегмента с небольшим углублением посередине площадью 3-4 мм², соответствующей опорному пятну дуги. Нижняя часть капли, соприкасающаяся со стенками кристаллизатора, образует слой гарнисажа толщиной не более $s = 1$ мм (рисунок 2.2).

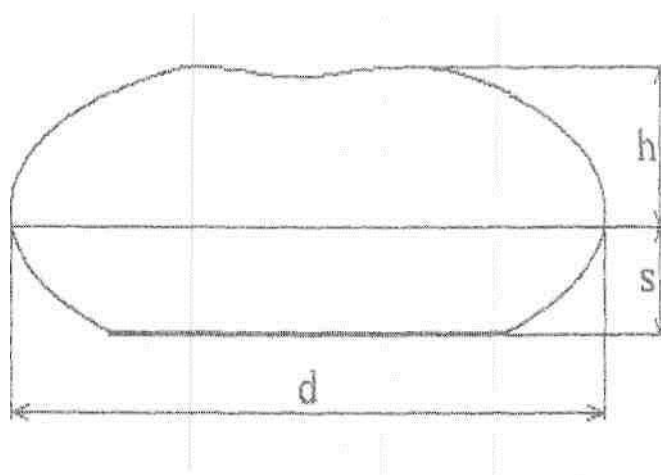


Рисунок 2.2. Определение площади поверхности капли.

Известны различные варианты оценки поверхности испарения металла в плазменном факеле. Так, в работе [93], для расчета скорости испарения принимали модель, согласно которой испарение металла происходит с площади пятна дуги, где температура достигает точки кипения металла. По приведенной оценке при токе дуги 50-250 А поверхность испарения составляет 0,5 мм². Предположения сделанные в работе [93], частично подтверждаются результатами экспериментального исследования скорости испарения меди в пятне нагрева плазменной дугой [94] , но при этом показано, что заметное изменение скорости испарения в центральной зоне пробы по сравнению с периферией начинается только при токе свыше 500 А. В работе [95] методом спектрометрического измерения интенсивности излучения паров металла в аргонной плазме на капле массой 30 г при токе 50-150 А было показано, что испарение происходит со всей поверхности, омываемой плазменным факелом и распределение давления пара железа над расплавом имеет М-образный характер с минимумом в центре пятна дуги. Следовательно, принимали, что поверхность капли в наших экспериментах достаточно достоверно моделирует зону воздействия плазменного факела с расплавом. Площадь поверхности капли рассчитывали по формуле для шарового сегмента:

$$F = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot h, \text{см}^2 \quad (2.2)$$

где r , h - соответственно радиус основания и высота капли расплава за вычетом толщины непроплавленного гарниссажного слоя.

Была проведена серия экспериментов, в ходе которых при массе пробы 8-10 г. расплавление и выдержку в аргоновой плазме проводили при изменении мощности плазменной дуги в интервале от 1,6 кВт до 2,4 кВт. Результаты проведенных экспериментов в виде рассчитанных значений интенсивности испарения хромо-никелевого сплава Fe-Cr-Ni (табл.1) в зависимости от мощности дуги представлены на рисунке 3. 2.

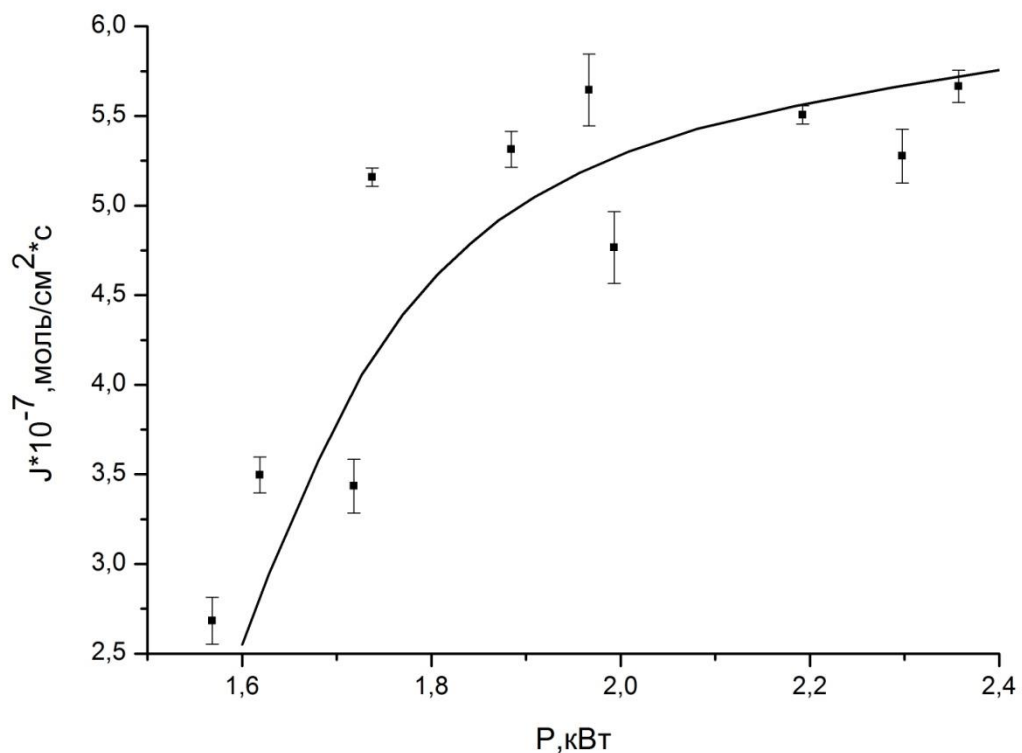


Рисунок 2.3 Зависимость интенсивности испарения расплава Fe-Cr-Ni от мощности дуги плазменного факела в экспериментах.

Несмотря на наблюдаемый разброс данных, обнаруживается отчетливая тенденция увеличения интенсивности испарения металла с

увеличением мощности плазменного факела. При мощности плазменного факела свыше 1,8 кВт значения интенсивностей испарения с поверхности расплава в пределах экспериментальной погрешности не зависели от мощности дуги. С помощью вычисленных значений интенсивности испарения J был проведен расчет температуры металла в реакционной зоне по методике представленной в работе [96] с использованием уравнения Ленгмюра:

$$J = \frac{\alpha \cdot P^0}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T \cdot M}}, \left[\frac{\text{моль}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}} \right] \quad (2.3)$$

где α – коэффициент Ленгмюра; P^0 - давление насыщенного пара элемента, Па; M - молекулярный вес испаряющегося вещества, г·моль⁻¹; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(К*моль); T –температура, К.

Давления насыщенного пара железа, хрома и никеля над расплавом соответственно равны [97]

$$\lg P_{Fe}^0 = 9.57 - \frac{20630}{T}, \text{Па} \quad (2.4)$$

$$\lg P_{Cr}^0 = 9.88 - \frac{17560}{T}, \text{Па} \quad (2.5)$$

$$\lg P_{Cr}^0 = 9.55 - \frac{20600}{T}, \text{Па} \quad (2.6)$$

Если значения давления насыщенного пара железа и никеля над расплавом близки, то давление насыщенного пара хрома значительно отличается и, с учетом его содержания в металле на уровне 18 %, оказывает значительное влияние на результат расчета температуры.

В уравнении 2.3 неизвестными являются температура и коэффициент Ленгмюра. Поскольку в условиях плазменно- дугового нагрева в атмосфере

аргона нет препятствий для испарения с поверхности коэффициент Ленгмюра принимаем равным 1. [98] Решив уравнение (2.3) методом итераций получили значения интенсивности испарения в пределах от 10^{-5} до 10^{-4} моль/с*см²..при мощности дуги 1,6 и 2,4 КВт соответственно.

Рассчитанные значения интенсивности испарения J были сопоставлены с расчетами по уравнению Лангмюра и с полученными в работах [99] [96], зависимостями плотности потока испаряющегося вещества от температуры, (рисунок 2.4).

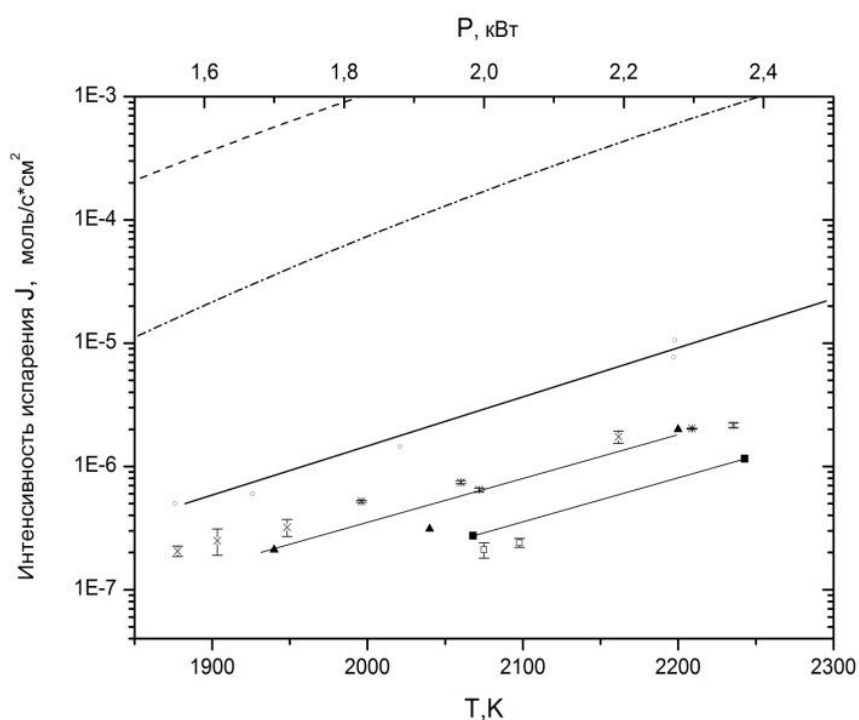


Рисунок 2.4 Интенсивность испарения сплава X18H10 в зависимости от температуры

○ – $P=0,013$ МПа Fe-Cr-Ni [96], ▲ - $P=0,1$ МПа, $\delta N=0,025$ см, [96]

■ - $P=0,1$ МПа Fe [99]

*-результаты экспериментов по испарению сплава Fe-Cr-Ni в данной работе

□-результаты экспериментов по испарению Fe в данной работе

-·-·-·- расчет по формуле Лангмюра (испарение чистого железа)

- - - - - расчет по формуле Лангмюра (испарение сплава X18H10)

Сравнение показало, качественное и количественное совпадение результатов интенсивностей испарения, полученных в данной работе и в работе [96] при условии $\circ - P=0,1$ МПа, и плавки во взвешенном состоянии для пробы массой 2г. Следовательно, можно сделать вывод, что в наших экспериментах температура поверхности расплава составляла в зависимости от мощности плазменной дуги, которую изменяли в интервале от 1,6 до 2,4 кВт, изменялась в пределах от 1950 до 2100 К. При этом следует отметить, что оценка процесса испарения по уравнению Лэнгмюра дает завышенные результаты при использовании коэффициента Лэнгмюра равного единице, и его использование нецелесообразно для данных условий.

Было экспериментально установлено (рисунок 2.5), что при постоянной мощности дуги интенсивность испарения проб массой от 5 г до 10г практически не зависит от массы проб, т.е., при массе пробы в интервале от 5 г. до 9 г., условия тепло- и массопереноса на межфазной границе, можно считать неизменными а следовательно, и температуру поверхности расплава постоянной.

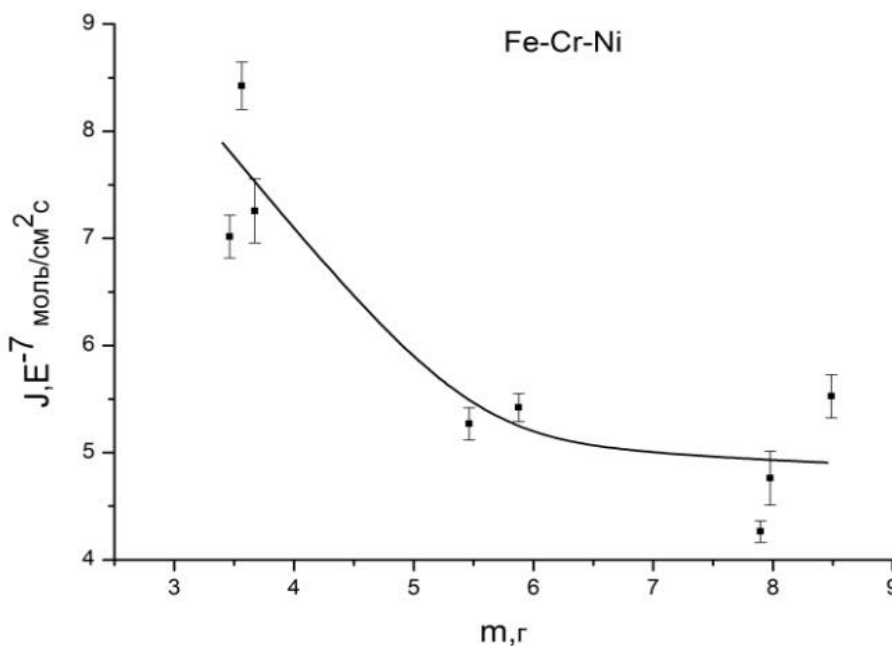


Рисунок 2.5. Зависимость интенсивности испарения металла от массы проб при мощности дуги 2,0 кВт

Кроме того, несмотря на, казалось бы, заметное различие абсолютных значений интенсивности испарения проб массой около 3г и свыше 5г, результаты экспериментов показали, что рассчитанная среднемассовая температура поверхности различается незначительно: при $J \sim 8 \cdot 10^{-7}$ моль·см⁻²·с⁻¹ для капли массой 3,5г она составляла 2080К, при $J \sim 5 \cdot 10^{-7}$ моль·см⁻²·с⁻¹ для капли массой более 5г - $T=2040$ К.

Экспериментальные данные по кинетике испарения, металла экспериментальных проб (таблица 2.2) в зоне воздействия плазменного факела представлены на рисунке 2.6 в виде зависимости потерь массы металла, нормированных на площадь поверхности капли от времени. Эксперименты проводили на пробах металла массой 6-8г. при мощности плазменной дуги 2 кВт. По экспериментальным результатам методом наименьших квадратов были построены линейные зависимости, что позволило определить значения константы скорости испарения металла по тангенсу угла наклона этих прямых (см. табл. 2.3).

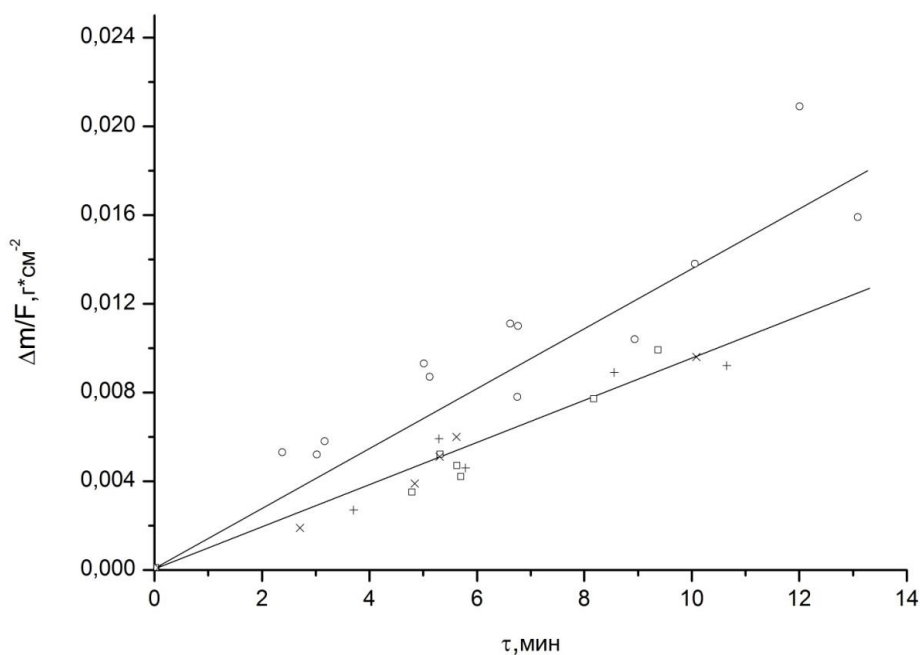


Рисунок. 2.6. Кинетика испарения исследуемых сплавов в аргонной плазме.

$+$ - Fe, \square - Fe-Cr, \times - Fe-Ni, \circ - Fe-Cr-Ni;

Самой большой скоростью испарения в нейтральной атмосфере лабораторной плазменной печи из исследованной группы сплавов характеризовался расплав Fe-Cr-Ni. Введение хрома и никеля по отдельности в расплавы железа не выявило заметного различия в скоростях их испарения по сравнению с испарением чистого железа. Как показали результаты спектрального анализа образцов после плазменного переплава, содержание легирующих практически не изменялось.

Таблица 2.2. Значения констант скорости испарения при обработке плазмой различных сплавов

Металл	$k, 10^{-5}, \text{г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$
Fe	1.6
Fe-Cr	1.6
Fe-Ni	1.5
Fe-Cr-Ni	2.4

2.2.2. Влияние поверхностно активных веществ на скорость испарения металла при плазменном нагреве.

На рисунке 2.7. приведены данные по испарению расплавов Fe-Cr-Ni составов приведенных в табл. 2.1 с различным содержанием серы при плавке в нейтральной атмосфере плазменной печи, которые демонстрируют влияние серы на скорость процесса испарения.

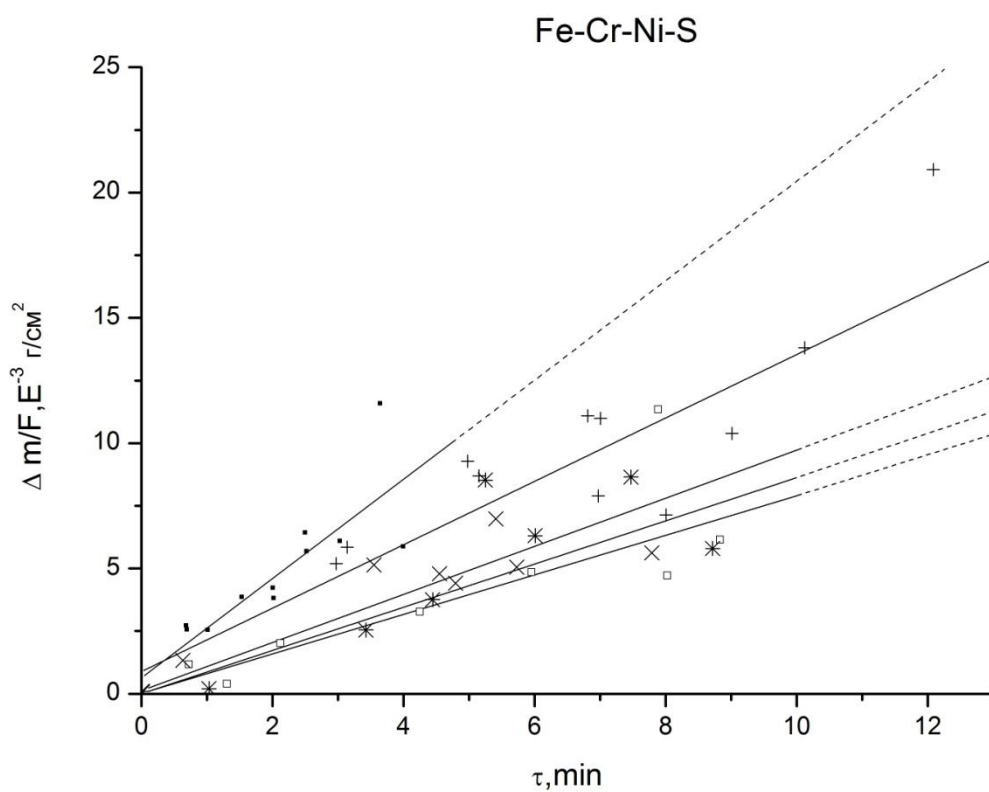


Рисунок 2.7. Влияние содержания серы на скорость испарения Fe-Cr-Ni расплавов в аргонной плазме.

· - [S] = 0.002%, □ - [S] = 0.05%, + - [S] = 0.004%, * - [S] = 0.03%,
× - [S] = 0.002%

Ранее на рисунке 2.6 подобная зависимость была показана для железа. Рассчитанные по экспериментальным данным константы скорости испарения расплавов с различным содержанием серы, приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3. Экспериментальные значения констант скорости испарения железа и Fe-Cr-Ni расплавов с различным содержанием серы

Металл	[S],масс%	k, 10 ⁻⁵ , г*см ⁻² *с ⁻¹
Fe	0,001	1,6
	0,1	0,5

Продолжение таблицы 2.3		
Fe-Cr-Ni	0,002	3,4
	0,004	2,4
	0,03	1,6
	0,05	1,4
	0,1	1,3

На рисунке 2.8 представлена зависимость константы скорости испарения сплава Fe-Cr-Ni от концентрации серы по данным таблицы 2.3.

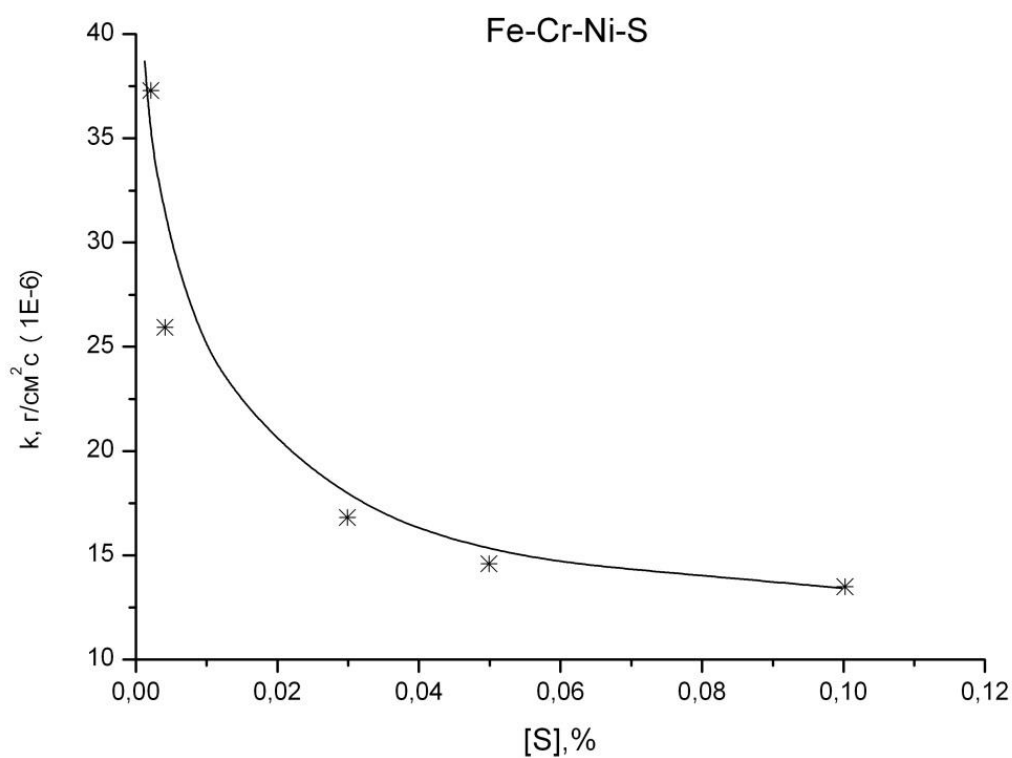


Рисунок 2.8. Зависимость константы скорости испарения Fe-Cr-Ni расплавов в зависимости от концентрации серы.

Видно, что с увеличением исходного содержания серы в расплаве величина константы скорости испарения k снижается, т.е. присутствие серы оказывает сильное тормозящее влияние на испарение металла, что согласуется с результатами исследования кинетики испарения расплавов железа в вакууме [96]. Этот эффект обусловлен адсорбцией серы как поверхностно активного элемента на межфазной границе металл-газ и сокращением поверхности. Присутствие кислорода в газовой фазе также оказывает определенное влияние на кинетику испарения расплава (рисунок 2.9). Эксперименты проводили при мощности дуги 2 кВт, расходе плазмообразующего газа аргона 450 мл·мин⁻¹ и общем давлении газа в печи 0,1 МПа. Кислород вводили в дугу на срезе сопла плазмотрона в количестве равном 0.7, 1.5 и 3.0%.

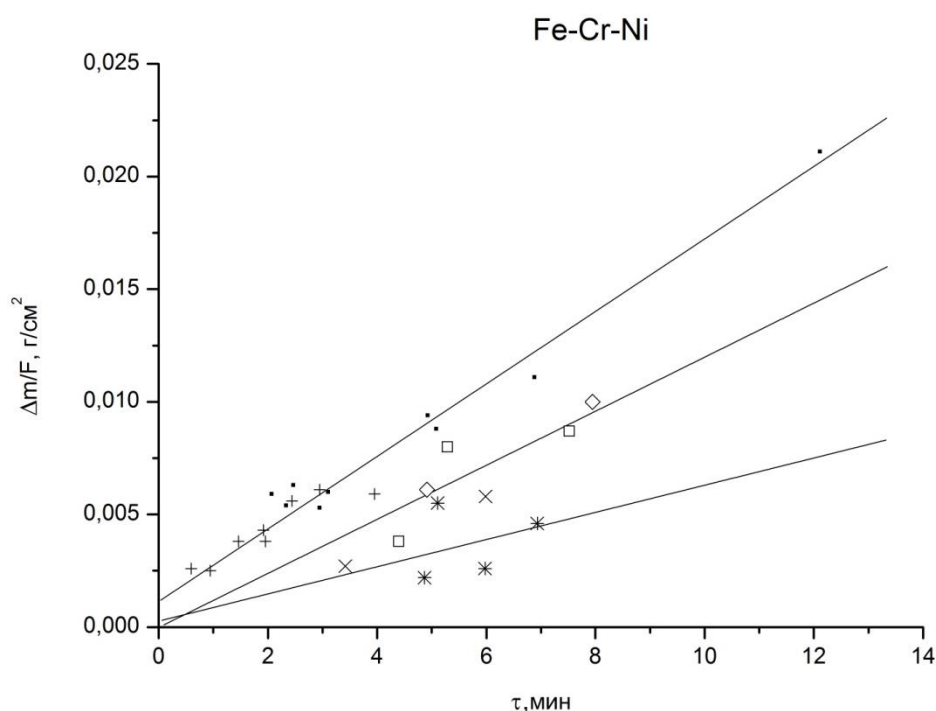


Рисунок 2.9. Влияние присутствия кислорода в плазме на скорость испарения Fe-Cr-Ni расплавов с различным содержанием серы.

- - $\{O_2\}=0\%$. $[S]=0.004\%$, + - $\{O_2\}=0,7\%$. $[S]=0.004\%$, * - $\{O_2\}=0,7\%$. $[S]=0.004\%$,
- $\{O_2\}=0\%$. $[S]=0.03\%$, × - $\{O_2\}=0\%$. $[S]=0.03\%$, ◇ - $\{O_2\}=1,5\%$. $[S]=0.03\%$

При малых концентрациях серы в Fe-Cr-Ni расплавах (ниже 0,004 мас.%) воздействие кислорода проявляется только при $\{O_2\}=1,5\%$. и выражается в замедлении процесса испарения, что связано, по-видимому, с блокированием поверхности расплава адсорбированным кислородом. При плавке в слабоокислительной атмосфере ($\{O_2\}=0,7\%$.) точки ложатся на прямую, соответствующую потерям металла испарением в среде чистого аргона. Забегая вперед, можно сказать, что это согласуется с данными по равновесному содержанию кислорода в металле при плавке в нейтральной атмосфере (раздел 3.4. настоящей работы).

При повышенной концентрации серы в Fe-Cr-Ni расплаве (0,03 масс.%) введение кислорода в плазму не приводит к заметному изменению скорости испарения металла. Отсутствие выраженного влияние кислорода в данном случае обусловлено, возможно, образованием на межфазной поверхности газообразных оксидов серы и последующим их удалением в газовую фазу.

Выводы г главе 2.

1. В условиях лабораторной плазменной установки определены оптимальные параметры проведения экспериментов. косвенным методом по измерению интенсивности испарения металла с поверхности расплава показано, что среднемассовая температура поверхности расплава изменяется в интервале 1950-2100 К при мощности дуги 2.0 – 3,5 кВт и массе навески 5-10 г.

2. В лабораторных условиях изучено влияние поверхностно активных: элементов - серы и кислорода на кинетику процесса испарения расплава железа и сплава типа X8H10 в зоне плазменного факела. Показано, что сера существенно снижает величину константы скорости испарения расплава, что обусловлено адсорбцией серы на межфазной поверхности. Определены

значения коэффициентов массопереноса. Получена зависимость, константы скорости испарения от концентрации серы в металле.

3. Показано, что введение кислорода в плазмообразующий газ снижает скорость испарения расплава вследствие блокирования реакционной поверхности. Данный эффект проявляется только при концентрациях серы в металле менее 0,03 масс.% и при содержании кислорода в газовой фазе выше 1.5 %.

Глава 3. Физико-химические расчеты процесса обработки коррозионностойко стали окислительной плазмой и проведение лабораторных экспериментов по обезуглероживанию и десульфурации.

В данной работе была разработана динамическая модель, описывающая процессы, происходящие в металле при плазменном рафинировании. Поскольку в столбе плазменной дуги происходят процессы ионизации и диссоциации был проведен анализ состава газовой фазы в плазменной дуге.

3.1. Расчет состава газовой фазы при рафинировании кислородосодержащей плазмой.

Для расчета состава плазмообразующего газа использовали универсальную программу определения равновесных параметров многокомпонентных гетерогенных систем «Терра», разработанную в МГТУ им. Н.В. Баумана. Данная программа была разработана, в том числе, для моделирования процессов происходящих в плазме.

В основу метода расчета положен принцип максимума энтропии, который справедлив в соответствии со вторым началом термодинамики для любой равновесной системы независимо от пути, по которому система достигла равновесия. Определение параметров равновесного состояния заключается в нахождении значений всех зависимых переменных, включая числа молей компонентов и фаз, при которых величина S достигает максимума. При отыскании экстремума на величины искоемых неизвестных налагаются дополнительные связи, отражающие условия существования системы: постоянство полной внутренней энергии, ибо система по условию является изолированной, постоянство массы химических элементов для замкнутой системы и условие общей электронейтральности. [100]

Расчеты проводились для области реальных температур в плазменной печи от 1800 К на внутренней границе диффузионного слоя у поверхности

расплава до 5300 К на внешней его границе, имеющей температуру плазмы (рисунок 3.1).

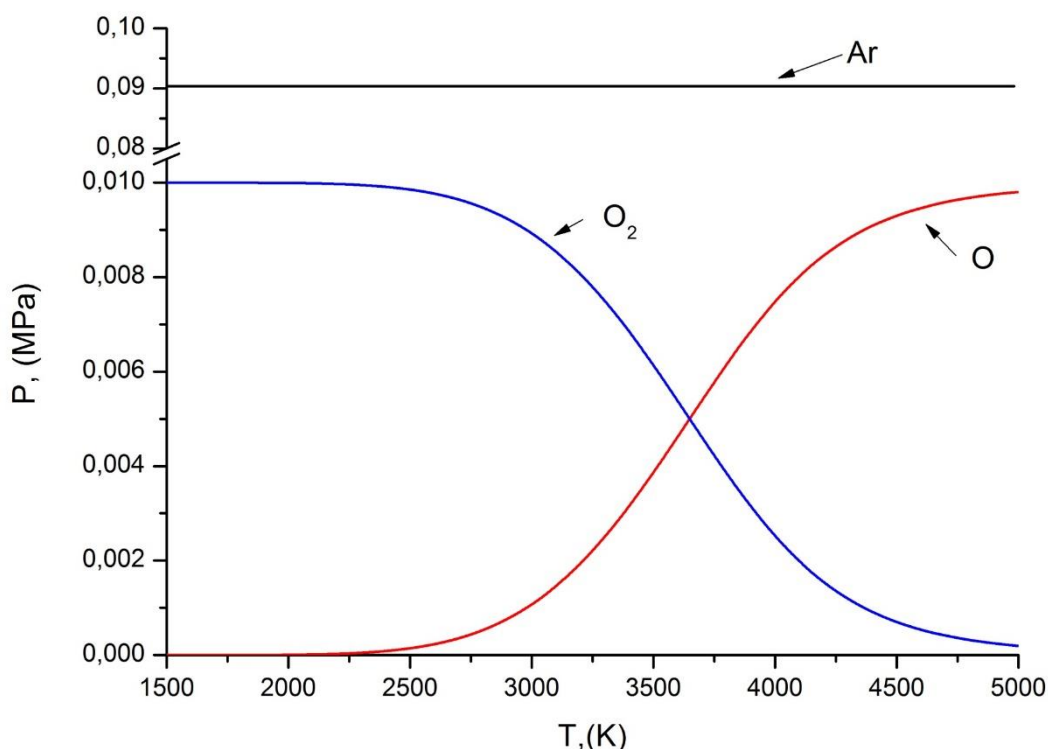


Рисунок 3.1. Состав газовой фазы в зависимости от температуры для аргон-кислородной плазмы.

Как показывают расчеты при температурах свыше 3400 К происходит диссоциация молекулярного кислорода до атомарного, аргон остается в неизменном виде. Поскольку время диссоциации молекул в плазме составляет величину порядка 10^{-11} с [101], можно говорить о том, что реакция успевает пройти полностью и достичь равновесия. Учитывая распределение температуры по столбу дуги, оказывается, что достаточно горячая зона для диссоциации кислорода составляет $\approx 90\%$ объема дуги. Однако, в зоне контакта плазмы с расплавом, температура которого была определена в предыдущей главе, происходит рекомбинация диссоциированного до атомарного состояния кислорода обратно в молекулярное. Следовательно,

было сделано предположение, что количество атомарного кислорода в плазмообразующем газе также составляет 15%.

Аналогично провели расчет состава газовой фазы над расплавом для определения термодинамически возможных реакций взаимодействия компонентов металлического расплава с окислительной плазмой (рисунок 3.2.)

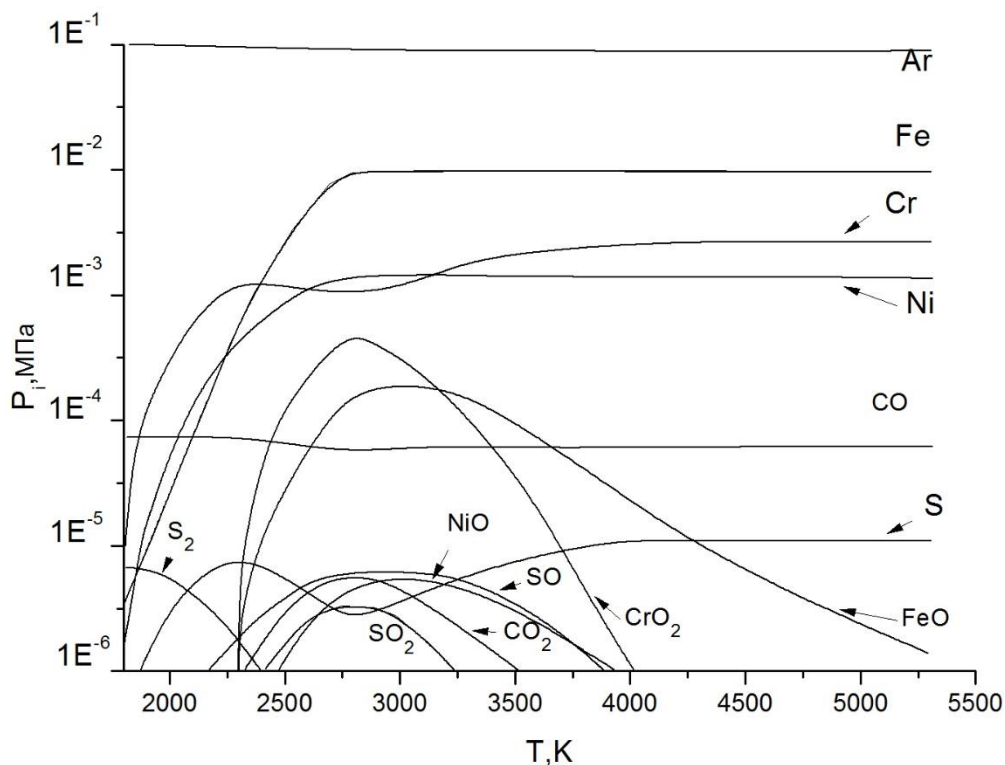


Рисунок 3.2. Состав газовой фазы над поверхностью расплава Fe-Cr-Ni

Прежде всего здесь следует отметить факт резкого увеличения давления пара металлических компонентов расплава в области температур от 1800 до 2800 К (3300 К для хрома), после чего их содержание в газовой фазе остается практически неизменным независимо от парциального давления кислорода.

В виде продуктов окисления над поверхностью расплава присутствует оксид углерода практически с неизменным парциальным давлением $(6-7) \cdot 10^{-5}$ МПа, незначительное количество диоксида углерода, а также низшие оксиды

железа, хрома, никеля в концентрации, увеличивающейся по мере возрастания парциального давления кислорода в газовой фазе. Сера обнаруживается, главным образом, в атомарном виде и в небольшом количестве в виде оксидов SO и SO₂.

В конденсированном состоянии в расплаве находится минимальное количество оксидов хрома Cr₂O₃ и железа FeO,. Для простоты восприятия конденсированные компоненты на графике не отображены.

3.2. Создание математического описания плазменного рафинирования коррозионностойкой стали.

Процесс взаимодействия плазменной дуги с расплавленным металлом происходит в реакционной зоне. Окислителем для компонентов реакционной зоны является не только молекулярный, но и атомарный кислород. Количество атомарного кислорода варьируется в зависимости от температуры плазменной дуги.

В лабораторной печи реакционной зоной являлась вся поверхность капли металла, так как плазменная дуга покрывает всю поверхность образца. В таких условиях отношение поверхность\объем было равным 0.45. В полупромышленных условиях площадь реакционной зоны оценивалась визуально.

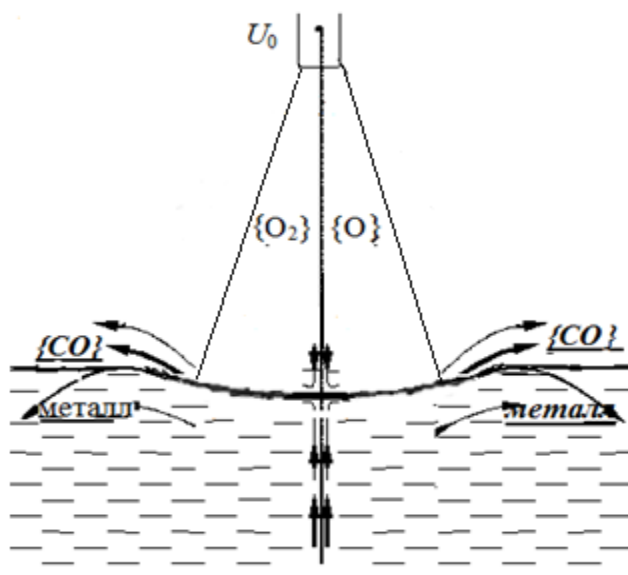


Рисунок 3.3 Схема реакционной зоны.

В работе были сделаны следующие допущения:

- происходит мгновенное обновление реакционной зоны;
- что было принято полное усвоение кислорода, попавшего в реакционную зону.

Таблица 3.1. содержит возможные реакции окисления компонентов металла и изменение энергии Гиббса соответствующих реакций.

Таблица 3.1- Реакции окисления компонентов ванны в реакционной зоне за счет кислорода. [88], [102]

	Реакция	Изменение энергии Гиббса, кДж/кмоль
1	$[Fe] + \frac{1}{2}\{O_2\} = (FeO)$	$\Delta G_{Fe-O_2}^0 = -237950 + 50 \cdot T$
2	$[Mn] + \frac{1}{2}\{O_2\} = (MnO)$	$\Delta G_{Mn-O_2}^0 = -361560 + 107 \cdot T$
3	$[C] + \frac{1}{2}\{O_2\} = \{CO\}$	$\Delta G_{C-O_2}^0 = -431260 + 51 \cdot T$
4	$[Si] + \{O_2\} = (SiO_2)$	$\Delta G_{Si-O_2}^0 = -82773 - 228 \cdot T$

Продолжение таблицы 3.1

5	$2[Cr] + \frac{3}{2}\{O_2\} = (Cr_2O_3)$	$\Delta G_{Cr-O_2}^0 = -2247438 + 842.7 \cdot T$
6	$[Fe] + \{O\} = (FeO)$	$\Delta G_{Fe-O}^0 = -493542 + 123 \cdot T$
7	$[Mn] + \{O\} = (MnO)$	$\Delta G_{Mn-O}^0 = -617152 + 174 \cdot T$
8	$[C] + \{O\} = \{CO\}$	$\Delta G_{C-O}^0 = -686852 + 124 \cdot T$
9	$[Si] + 2\{O\} = (SiO_2)$	$\Delta G_{Si-O}^0 = -593957 - 94 \cdot T$
10	$2[Cr] + 3\{O\} = (Cr_2O_3)$	$\Delta G_{Cr-O}^0 = -2247438 + 842.7 \cdot T$

Модель учитывает взаимодействие элементов ванны с двумя видами окислителя.

Скорость окисления элемента молекулярным кислородом может быть рассчитана по формуле

$$V_{O_2}^{Me} = -\frac{1}{k_{MeO}^{Me-O_2}} S \cdot L_K \cdot \frac{1}{\delta} RT^{rz} \ln \frac{K_{Me-O_2}^{факт.}}{K_{Me-O_2}^{равн.}}, \quad (3.3)$$

где $k_{Me_xO_y}^{Me-O_2}$ - стехиометрический коэффициент реакции;

T^{rz} - температура реакционной зоны, К;

$K_{Me-O_2}^{факт.}$ - фактическая константа химической реакции;

$K_{Me-O_2}^{равн.}$ - константа равновесия химической реакции.

Фактическая константа химической реакции, определяется по формуле

$$K_{Me-O_2}^{факт.} = \frac{(Me_xO_y)}{[Me_{rz}]^x \cdot P_{O_2}^y}, \quad (3.4)$$

где (Me_xO_y) -концентрация оксида элемента в шлаке в реакционной зоне, %;

$[Me_{rz}]$ - концентрация элемента в реакционной зоне, %;

P_{O_2} - парциальное давление кислорода.

Константа равновесия химической реакции определяется по формуле

$$K_{Me_{-}O_2}^{равн.} = e^{\frac{-\Delta G^{Me_{-}O_2}}{T^{rz} \cdot R}}, \quad (3.5)$$

где $\Delta G^{Me_{-}O_2}$ - изменение энергии Гиббса реакции окисления элемента кислородом, кДж/кмоль;

T^{rz} - температура реакционной зоны, К.

Скорость окисления элемента атомарным кислородом может быть рассчитана по формуле

$$V_O^{Me} = -\frac{1}{k_{MeO}^{Me_{-}O}} S \cdot L_K \cdot \frac{1}{\delta} R T^{rz} \ln \frac{K_{Me_{-}O}^{факт.}}{K_{Me_{-}O}^{равн.}}, \quad (3.6)$$

где $k_{Me_xO_y}^{Me_{-}O}$ - стехиометрический коэффициент реакции;

T^{rz} - температура реакционной зоны, К;

$K_{Me_{-}O}^{факт.}$ - фактическая константа химической реакции;

$K_{Me_{-}O}^{равн.}$ - константа равновесия химической реакции.

Фактическая константа химической реакции, определяется по формуле

$$K_{Me_{-}O}^{факт.} = \frac{(Me_xO_y)}{[Me_{rz}]^x \cdot P_O^y}, \quad (3.7)$$

где (Me_xO_y) -концентрация оксида элемента в шлаке в реакционной зоне, %;

$[Me_{rz}]$ - концентрация элемента в реакционной зоне, %;

P_o - парциальное давление кислорода.

Константа равновесия химической реакции определяется по формуле

$$K_{Me-O}^{равн.} = e^{\frac{-\Delta G^{Me-O}}{T^{rz} \cdot R}}, \quad (3.8)$$

где ΔG^{Me-O} - изменение энергии Гиббса реакции окисления элемента кислородом, кДж/кмоль;

T^{rz} - температура реакционной зоны, К.

Фактическая константа химической реакции окисления углерода за счет молекулярного кислорода рассчитывалась по формуле:

$$K_{C-O_2}^{факт.} = \frac{P_{CO}}{[C_{rz}] \cdot \sqrt{P_{O_2}}}, \quad (3.09)$$

где P_{CO} - парциальное давление монооксида углерода;

$[C_{rz}]$ - концентрация углерода в реакционной зоне, %;

P_{O_2} - парциальное давление кислорода;

Количество окисленного молекулярным кислородом элемента за интервал может быть рассчитано по формуле

$$V_{O_2}^i = \frac{n_{O_2} \cdot \frac{K_{i-O_2}^{факт.}}{K_{i-O_2}^{равн.}} \cdot M_i \cdot k_{i-O_2}^{i-O_2}}{\sum_j \frac{K_{ij-O_2}^{факт.}}{K_{ij-O_2}^{равн.}} \cdot 1000} \quad (3.10)$$

где j - элементы, находящиеся в реакционной зоне ([C], [Cr], [Fe], [Ni], [Si], [Mn])

n_{O_2} - количество молекулярного кислорода, поступившего в реакционную зону за интервал, кмоль/интервал;

M_i - молярная масса элемента, кг/кмоль;

$k_{i,O_y}^{i-O_2}$ - стехиометрический коэффициент реакции;

$K_{Me-O_2}^{факт.}$ - фактическая константа соответствующей химической реакции;

$K_{Me-O_2}^{равн.}$ - константа равновесия соответствующей химической реакции

Количество окисленного атомарным кислородом элемента за интервал может быть рассчитано по формуле

$$V_O^i = \frac{n_O \cdot \frac{K_{i-O}^{факт.}}{K_{i-O}^{равн.}} \cdot M_i \cdot k_{i,O_y}^{i-O}}{\sum_j \frac{K_{j-O}^{факт.}}{K_{j-O}^{равн.}} \cdot 1000} \quad (3.11)$$

где j - элементы, находящиеся в реакционной зоне ([C], [Cr], [Fe], [Ni], [Si], [Mn])

n_O - количество атомарного кислорода, поступившего в реакционную зону за интервал, моль;

k_{Me,O_y}^{Me-O} - стехиометрический коэффициент реакции;

M_{Me} - атомная масса элемента;

$K_{Me-O}^{факт.}$ - фактическая константа соответствующей химической реакции;

$K_{Me-O}^{равн.}$ - константа равновесия соответствующей химической реакции

Зная какое количество каждого из компонентов окислилось, можно рассчитать изменение состава металла за один интервал в зависимости от температуры и интенсивности продувки. Так как реакция идет в реакционной зоне на поверхности металла, то необходимо знать ее массу.

Массу реакционной зоны рассчитывают с помощью настроечного коэффициента модели по формуле:

$$m_i^{rz} = \delta \cdot m_i \quad (3.12)$$

где m_i^{rz} - масса компонента в реакционной зоне, кг;

m_i -общая масса компонента, кг;

δ -настроечный коэффициент, определяющий долю металла, находящегося в реакционной зоне.

Изменение количества компонента в реакционной зоне определяют по формуле

$$m_{rz}^i = m_{rz}^i - v_O^i - v_{O_2}^i \quad (3.13)$$

где m_{rz}^i - масса компонента в реакционной зоне, кг;

v_O^i - количество окисленного атомарным кислородом элемента за интервал;

$v_{O_2}^i$ - количество окисленного молекулярным кислородом элемента за интервал;

Пересчитав новый состав металла, модель заканчивает итерацию и переходит к следующей.

В соответствии с выше сказанным, была получена динамическая модель, которая позволяет рассчитывать скорости окисления компонентов жидкой легированной стали при взаимодействии с окислительной плазмой.

3.3. Исследования процессов обезуглероживания расплава кислородсодержащей плазмой.

Для проверки адекватности модели и экспериментального подтверждения процессов происходящих в зоне контакта расплава с плазменной дугой было проведено несколько серий экспериментов в

лабораторной плазменной печи. Обезуглероживание исследовали на образцах сплавов железа типа Fe-Cr, нержавеющей стали X18H10 и конструкционной стали марок 14XH3MA. Поведение серы в процессе обезуглероживания изучали на сплаве Fe-C-S и синтетических сплавах Fe-Cr-Ni с различным содержанием серы. Сплавы с заданным содержанием исследуемых компонентов выплавляли в лабораторной индукционной печи в застойной атмосфере гелия с кристаллизацией слитка при постепенном снятии нагрева.

Непрерывный контроль процесса обезуглероживания проводили с помощью двухканального инфракрасного газоанализатора содержания CO и CO₂, сигнал с которого выведен на компьютер через цифровой самописец-регистратор фирмы «Vellman». Газоанализатор предварительно калибровали в холодной печи, вводя в несущий газ при рабочем расходе калиброванный объем моно- и диоксида углерода. Чувствительность определения количества удаленного из расплава углерода при использовании газоанализатора равняется приблизительно $5 \cdot 10^{-9}$ г. Суммарная ошибка регистрации количества выделившихся из расплава оксидов углерода не превышает +3% (отн).

По окончании экспериментов металл анализировали на содержание углерода и серы на автоматическом приборе “Leco” CS-600 с погрешностью не более + 0,0001 масс %. Содержание кислорода и азота контролировали методом экстракции в несущем газе на приборе “Leco” TC-600 с погрешностью не более + 0,0001 масс %. Концентрацию легирующих элементов определяли методом рентгено-спектрального флуоресцентного анализа с погрешностью измерения не выше + 1% (отн).

В работе были проведены эксперименты характеризующие кинетику удаления кислорода из сплавов типа Fe-Cr, Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-Ni-S и конструкционной стали 14XH3MA. Состав сплавов приведен в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Состав металла исходных образцов

Металл	Исходное содержание компонентов, масс%				
	C	S	Mn	Cr	Ni
Fe-Cr	0,114	0,002	-	18,05	-
Fe-Cr-Ni	0,120	0,0097	-	17,80	10,34
14ХН3МА	0,233	0,0151	0,14	0,8	2.8

Данные, характеризующие кинетику обезуглероживания расплава состава стали 14ХН3МА, представлены на рисунке 3.9, в виде зависимости изменения концентрации углерода в расплаве от продолжительности плавления. Серия экспериментов проводилась при объемной доле кислорода в печи – 1,4%

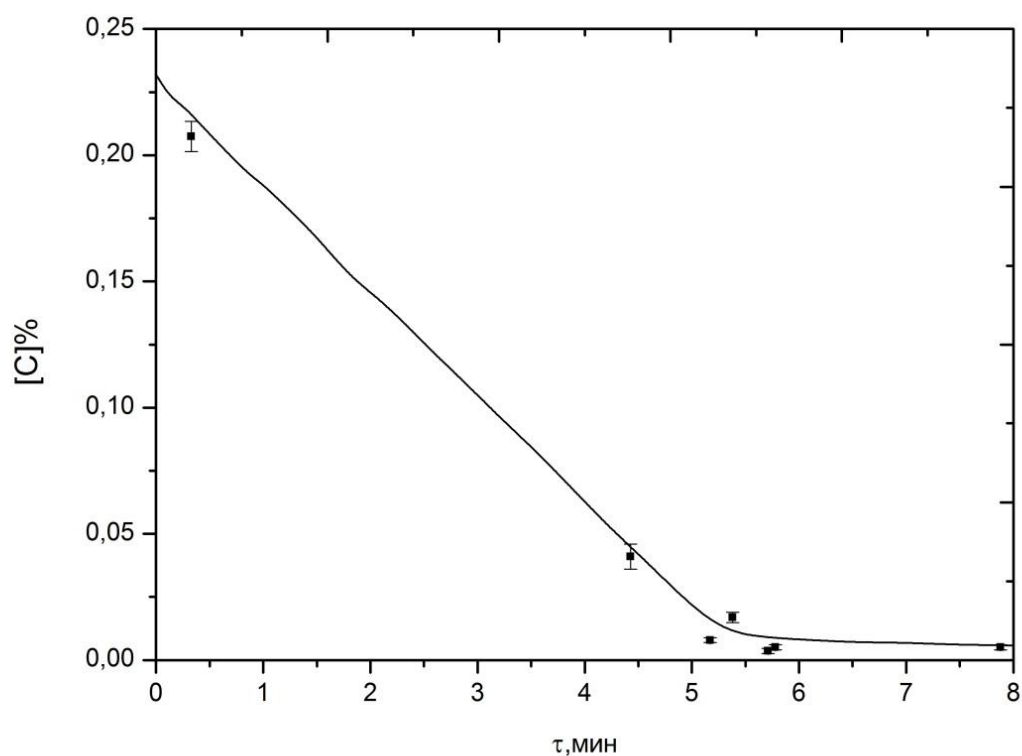


Рисунок 3.4. Кинетика обезуглероживания стали 14ХН3МА, прямая – расчет по модели, ■ - $[C]$, % при содержании кислорода в дутье -14%

Результаты экспериментов показывают, что удалось обезуглеродить металл до содержаний около 0,001 % масс. Переплав сопровождался

незначительными потерями хрома (не более 0,13 масс.%) и никеля (не более 0,16 масс. %), а так же окислением марганца до следов. Следует отметить хорошую сходимость результатов расчетов и экспериментов при обработке низколегированного металла.

Для сплавов Fe-Cr и Fe-Cr-Ni было проведено по три серии экспериментов при различных парциальных содержаниях кислорода в плазмообразующем газе. Результаты представлены на рисунках 3.10. и 3.11.

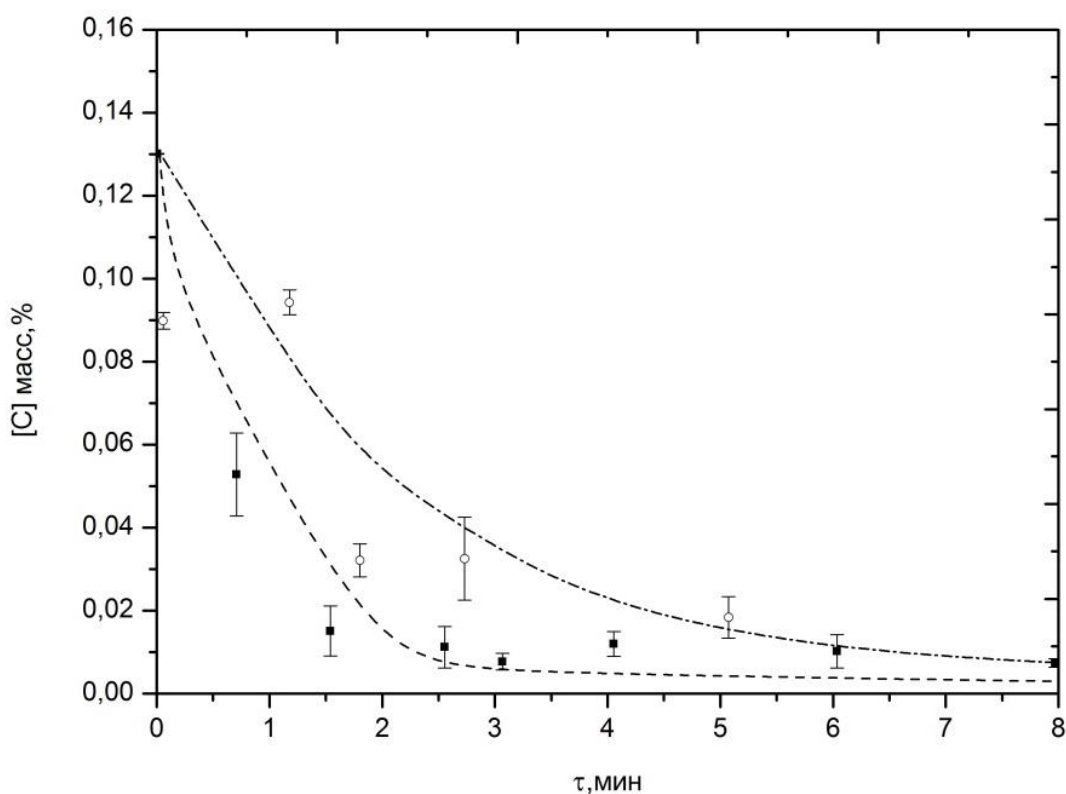


Рисунок 3.5. Кинетика окислительного обезуглероживания сплава Fe-Cr при различных парциальных давлениях кислорода в газовой фазе кривые - расчет в программе - - - - [C], {O₂}=0,7%, - · - · - [C], {O₂}=1.4%.

Точки – экспериментальные данные: ° - [C], {O₂}=0.7%; ■ - [C], {O₂}=1.4%

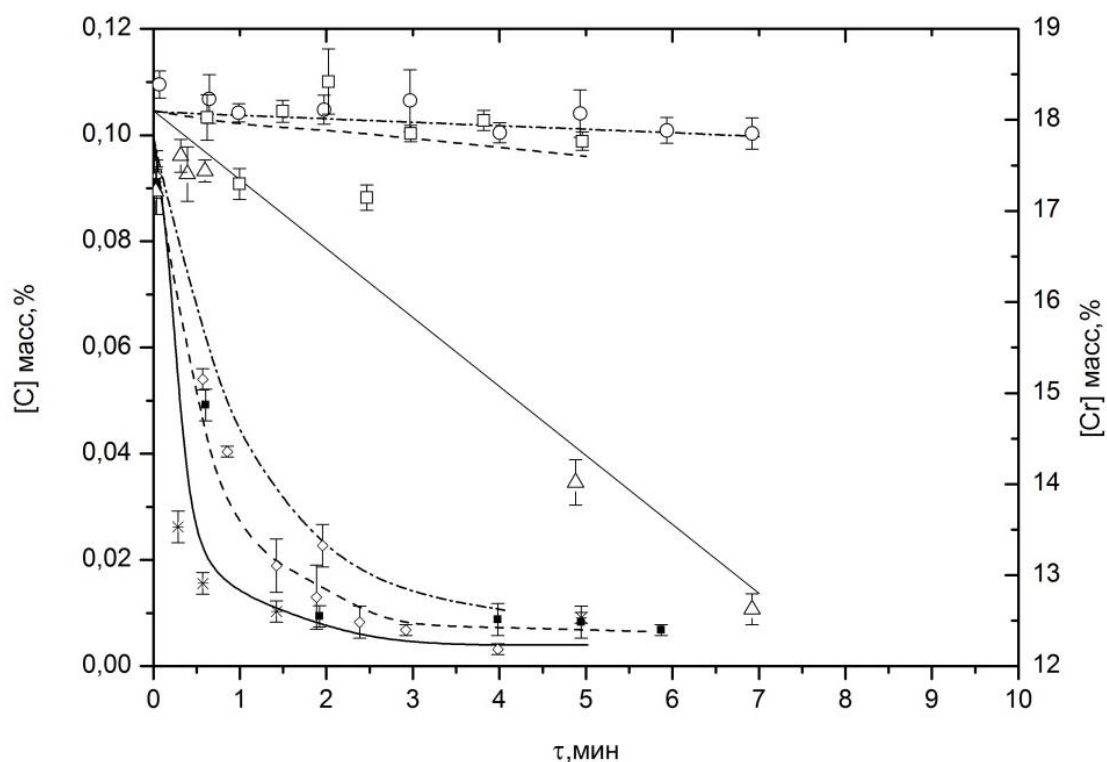


Рисунок 3.6. Кинетика окислительного обезуглероживания сплава Fe-Cr-Ni при различных парциальных давлениях кислорода в газовой фазе. Кривые -

расчет в программе: - · - · - [Cr], [C],% $\{O_2\}=0.7\%$,

- - - [Cr], [C],% $\{O_2\}=1.4\%$, — [Cr],[C],% $\{O_2\}=3.0\%$.

Точки – экспериментальные данные: \diamond - [C], $\{O_2\}=0.7\%$, \blacksquare - [C], $\{O_2\}=1.4\%$,

* - [C],% $\{O_2\}=3.0\%$, \circ - [Cr] $\{O_2\}=0.7\%$, \square - [Cr] $\{O_2\}=1.4\%$,

Δ - [Cr] $\{O_2\}=3.0\%$

В результате обработки окислительной плазмой хромосодержащих сплавов железа с объемной долей кислорода от 0.7 до 3.0 % в течение 6-8 минут концентрация углерода в расплаве снизилась до 0,005-0,001 масс%, т.е удалось обезуглеродить металл не менее чем на 96%. При этом наблюдалось, что при объемной доле кислорода в плазмообразующем газе не более 1.4% потери хрома за плавку продолжительностью около 8 минут не превысили 1%(абс). При объемной доле кислорода в газе 3.0% отмечалось равномерное выгорание хрома в течение плавки: через 12 минут. Потери хрома в сплаве Fe-Cr составили около 3%, а в сплаве Fe-Cr-Ni - около 5%.

Также было проведено сравнение результатов экспериментов с расчетами, проведенными в разработанной математической модели с различным заданным содержанием атомарного кислорода в плазмообразующем газе. Пример сравнения представлен на рисунке 3.7 для сплава Fe-Cr-Ni при $\{O_2\}=1.4\%$.

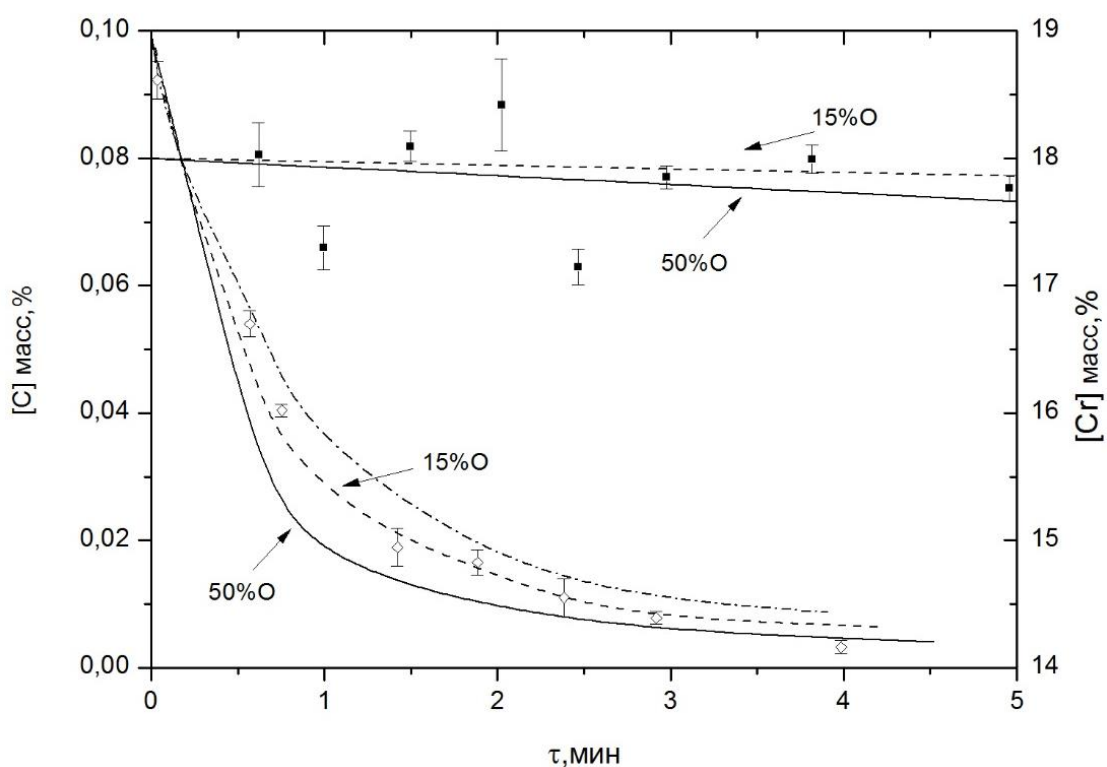


Рисунок 3.7. Сравнение результатов экспериментов с расчетами по модели с различным содержанием атомарного кислорода.

◇ - [C], $\{O_2\}=1.4\%$, ■ - [Cr], $\{O_2\}=1.4\%$,

Рисунок 3.7 показывает, что наиболее близкие к экспериментальным расчетные значения кинетики окислительного обезуглероживания аргон-кислородной плазмой получаются при содержании атомарного кислорода в плазмообразующем газе около 15 об.%.

Ниже на рисунках 3.8 и 3.9 приведено сравнение результатов экспериментов и расчетов по модели, разработанной в рамках данного исследования (содержание атомарного кислорода задано на уровне 15 об.%).

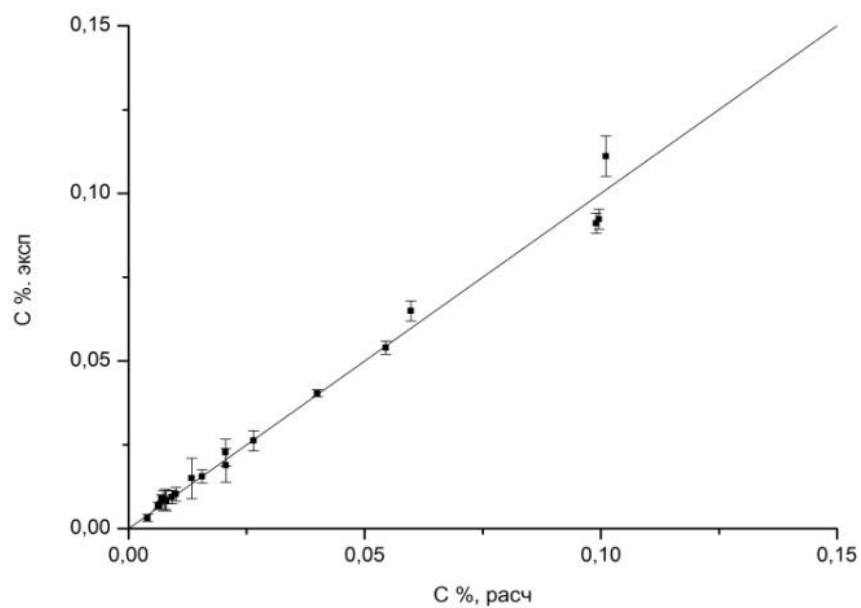


Рисунок 3.8. Сопоставление результатов расчетов и экспериментов по окислению углерода

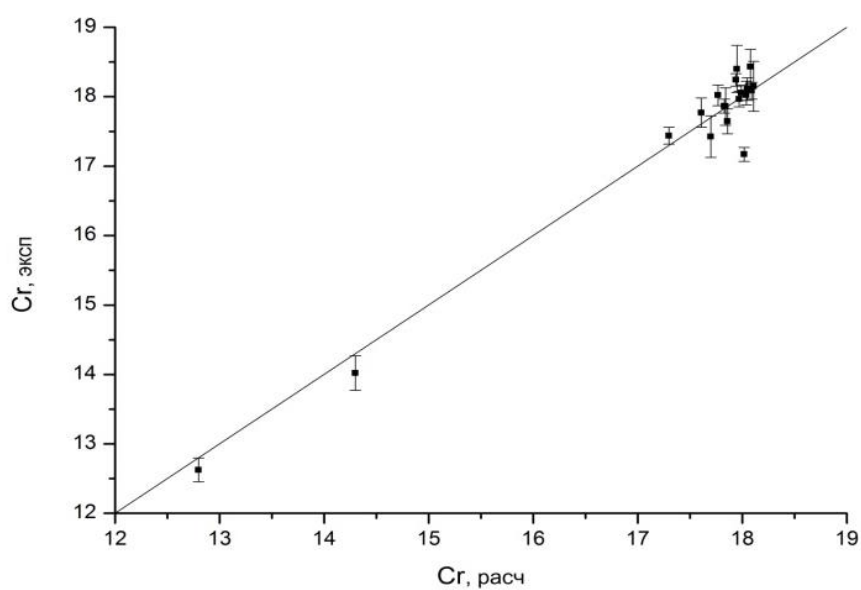


Рисунок 3.9. Сопоставление результатов расчетов и экспериментов по окислению хрома

Как показывают рисунки 3.7. и 3.8 модель адекватно описывает процессы, происходящие при плазменном рафинировании коррозионностойкой стали.

Для анализа кинетики обезуглероживания сплавов Fe-Cr и Fe-Cr-Ni был разработан алгоритм расчета. Кинетические кривые изменения содержания оксидов углерода в отходящих газах, полученные с газоанализатора в графическом виде (рисунок 3.10) и в виде массива данных, были проинтегрированы.

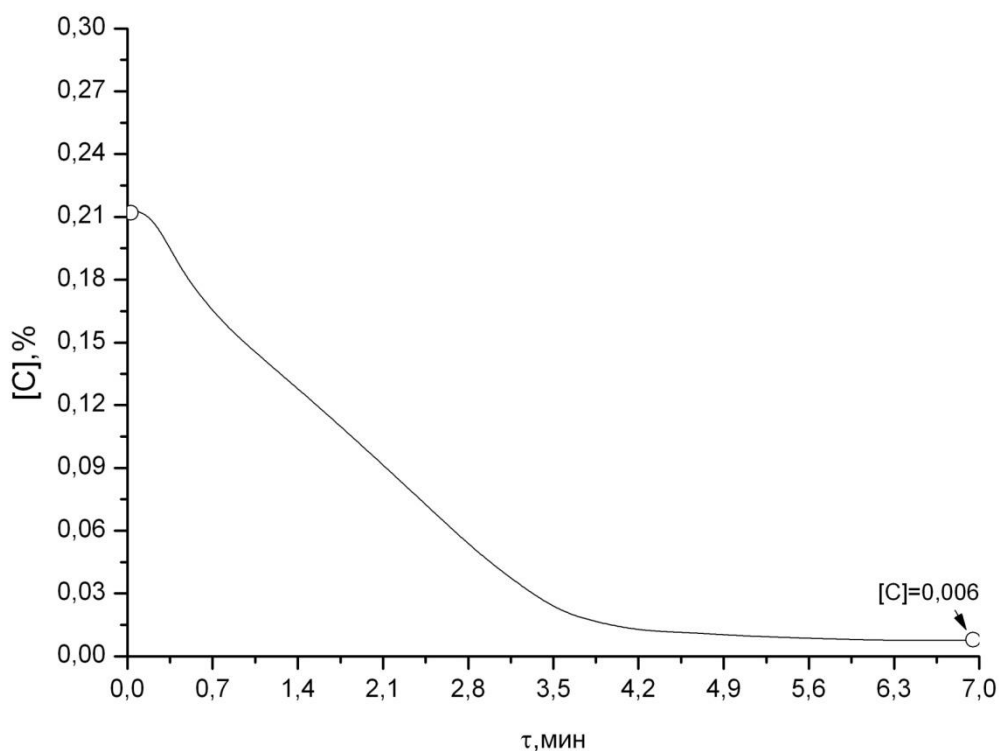


Рисунок 3.10. Зависимость скорости обезуглероживания сплава Fe-Cr от концентрации углерода в расплаве.

По результатам интегрирования определяли количество удаленного из расплава углерода. При заданном начальном содержании углерода, получали временную зависимость остаточного содержания углерода в расплаве. Затем проводили численное дифференцирование полученной кинетической кривой и строили зависимость логарифма скорости окисления углерода $V=d[C]/d\tau$ от логарифма концентрации углерода (рис 3.11 и 3.12).

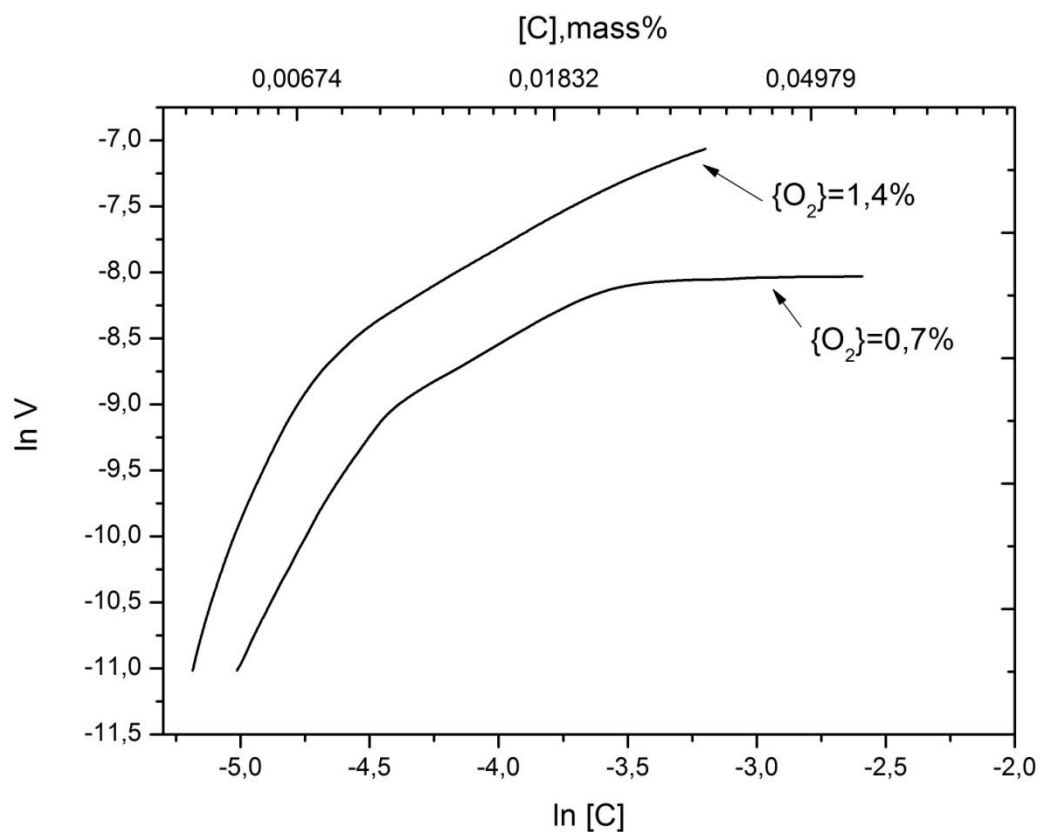


Рисунок 3.11. Зависимость логарифма скорости обезуглероживания расплава Fe-Cr от концентрации углерода в расплаве.

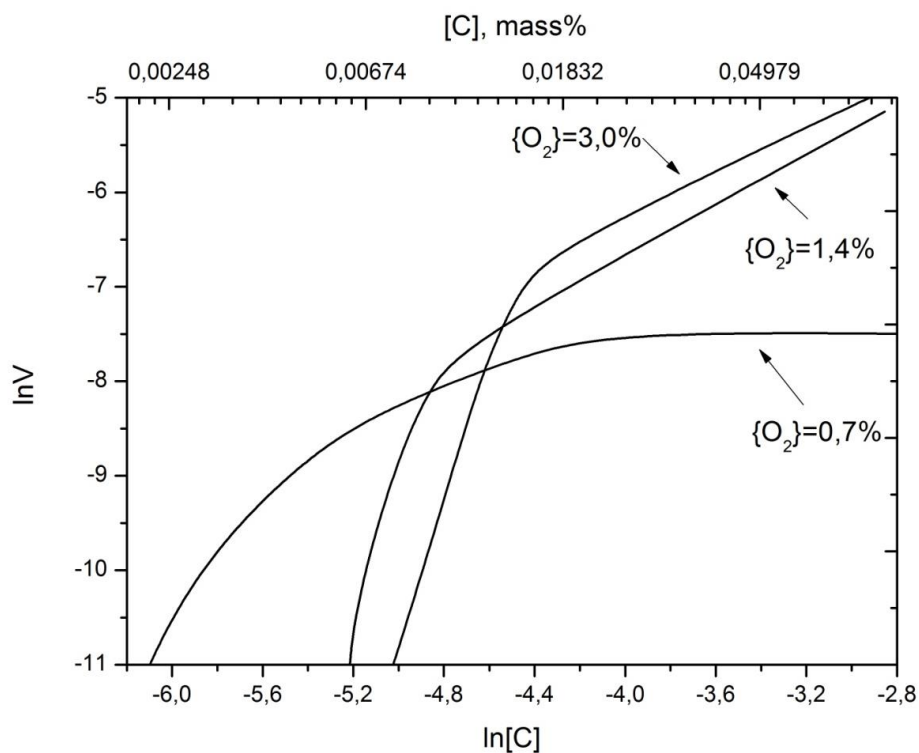


Рисунок 3.12. Зависимость скорости обезуглероживания сплава Fe-Cr-Ni от концентрации углерода в расплаве.

Также было проведено сравнение зависимостей скорости обезуглероживания от концентрации углерода полученных экспериментально с аналогичными зависимостями полученными в разработанной модели. Для этого кинетические кривые, рассчитанные по модели были переведены в логарифмические координаты. Результаты сравнения для сплава Fe-Cr-Ni представлены на рисунке 3.13

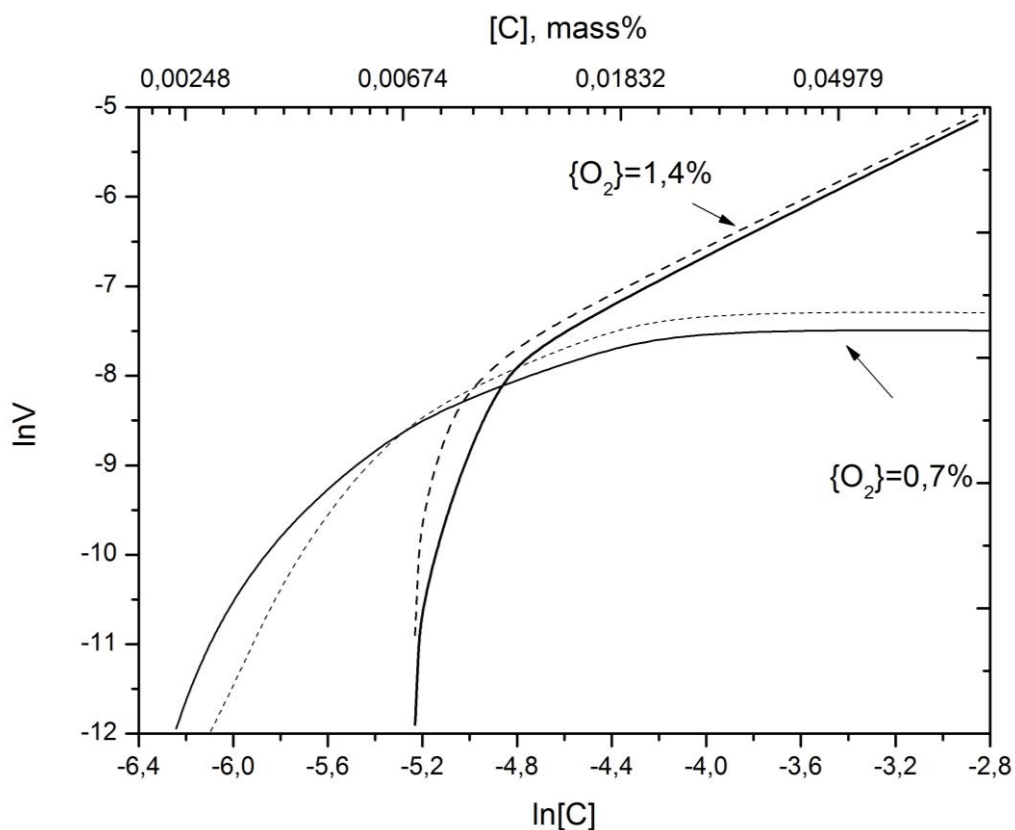


Рисунок 3.13. Сравнение зависимостей скорости обезуглероживания от концентрации углерода в сплаве Fe-Cr-Ni

— Экспериментальные данные; - - - - расчет по модели

Как видно из рисунка 3.13. разработанная модель достаточно точно учитывает изменение кинетических параметров процесса.

Для идентификации порядка реакции обезуглероживания зависимость $\ln V - \ln [C]$ в выбранных диапазонах концентраций аппроксимировались линейными функциями, параметры которых внутри заданных концентрационных интервалов рассчитывают методом наименьших

квадратов. Угловые коэффициенты линейных зависимостей и определяют порядок реакции на различных стадиях удаления углерода согласно уравнению скорости реакции n – ного порядка.

$$V = k[C]^n \quad (3.20)$$

В логарифмической форме имеющему вид линейной функции:

$$\ln V = \ln k + n \ln [C] \quad (3.20a)$$

При известном n константу скорости k вычисляют из уравнения (3.20a)

Начальный период плавки металла (образование капли) в окислительной плазме характеризуется быстротечностью, неизотермичностью и нестационарностью процессов, обусловленных формированием плазменно-дугового разряда, и физико-химических, отмеченных пиком выделения монооксида углерода из расплава. Этот начальный этап был исключен из расчета кинетических кривых, поскольку здесь практически невозможно выделить лимитирующие звенья.

Наличие горизонтального участка на кривых соответствующих объемной доле кислорода 0.7 % (рисунки 3.11 и 3.12) свидетельствует о независимости скорости обезуглероживания от концентрации углерода в расплаве, т.е. о нулевом порядке реакции по углероду в концентрационных интервалах от 0,10-0,12 до 0,03-0,05 масс%. В этом случае скорость реакции определяется подводом кислорода к межфазной поверхности согласно уравнению:

$$-d[C]/d\tau = \alpha P_{O_2} \quad (3.21)$$

где α – константа скорости диффузии в газовой фазе;

P_{O_2} - парциальное давление кислорода в плазме;

Следовательно, лимитирующим является массоперенос в газовой фазе.

На линейных участках кривых соответствующих парциальному давлению кислорода 0.7 и 1.4 % (рис 3.11); а также на кривых соответствующих 1.4 и 3.0 % (рис 3.12) в диапазоне концентраций углерода от 0,05-0,10 до 0,01 масс% показатель степени n в уравнении (3.20) оказался близким к единице (см таблицу 3.3.), т.е. здесь реакция подчиняется первому порядку. Это позволяет предположить, что на этом этапе скорость удаления углерода в диффузионном пограничном слое из объема расплава к реакционной поверхности. Тогда кинетическое уравнение (3.20) преобразуется к виду:

$$\frac{d[C]}{d\tau} = k[C] = \beta \frac{F}{V} [C] \quad (3.22)$$

Где β – коэффициент массопереноса углерода в объеме металла V ;

F – поверхность взаимодействия.

Эффективные значения коэффициентов массопереноса для исследованных сплавов оценили по вычисленным значениям констант скорости, предполагая условия диффузионного транспорта на всей поверхности одинаковыми и независимыми от протекания поверхностной химической реакции. Рассчитанные по формуле:

$$\beta = k \frac{V}{F} \quad (3.23)$$

При отношении $V/F \sim 0,45$ см для капли массой 10 г значения коэффициентов массопереноса приведены в таблице 3.3. По порядку величины коэффициенты массопереноса соответствует характерным для диффузионных процессов в жидком металле коэффициентам диффузии и размерам диффузионных слоев [103], что подтверждает справедливость

предположения о лимитировании процесса обезуглероживания расплава скоростью массопереноса углерода в пограничном слое.

При выдержке расплава по достижении в нем концентрации углерода 0,01-0,02 масс% скорость процесса падает значительно быстрее, чем при следовании уравнению первого порядка. На примере сплава Fe-Cr-Ni (рисунок 3.12) показано, что порядок реакции в области низких концентраций углерода приближается к третьему. Скорее всего, это связано с образованием на межфазной поверхности диоксида углерода, что подтверждается увеличением его доли в отходящих газах (рисунок 3.14) при снижении общего количества оксидов углерода по мере уменьшения концентрации углерода в расплаве.

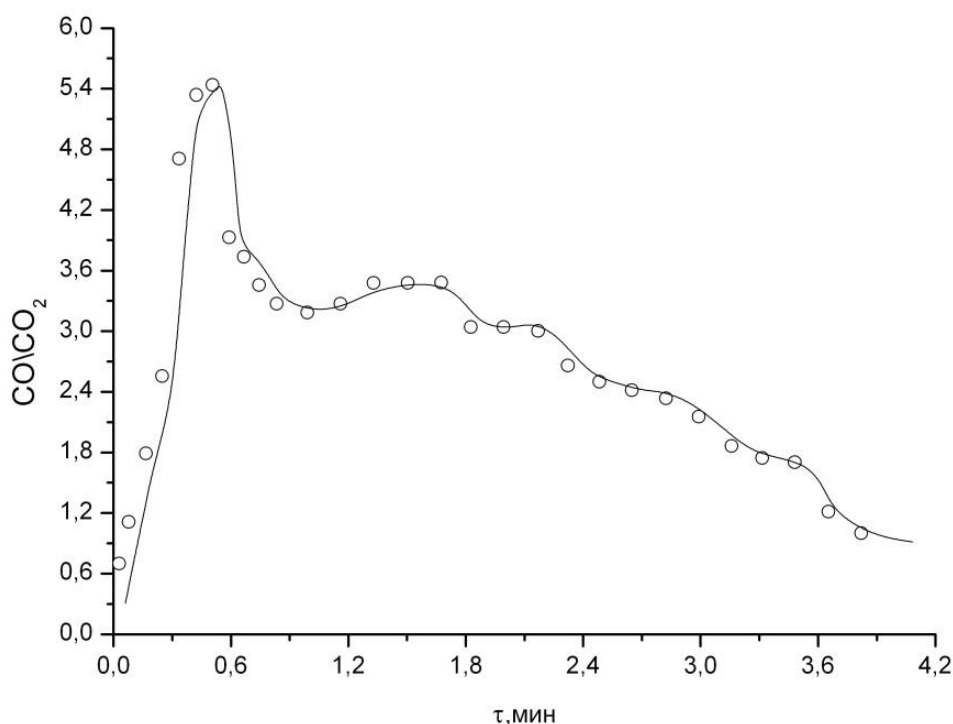


Рис 3.14 Изменения соотношения оксидов углерода в отходящих газах

Одновременно здесь проявляется влияние сокращения реакционной поверхности вследствие блокирования ее оксидами, в основном, оксидами хрома, так как в течение плавки происходило насыщение металла кислородом с образованием оксидной фазы. Следовательно, на стадии

выдержки по достижении концентрации углерода 0,01-0,02 масс% режим лимитирования можно определить, по-видимому, как сорбционно-кинетический.

Для обобщения полученных результатов кинетические параметры экспериментов сведены в таблицу 3.3

Таблица 3.3. Кинетические параметры процесса окислительного обезуглероживания хромосодержащих расплавов железа

Сплав	{O ₂ }, %	Диапазон концентраций. масс%	n	k	β, см с ⁻¹
Fe-Cr	0,7	0,10-0,05	0	4 10 ⁻⁴ моль см ⁻³ с ⁻¹	-
		0,05-0,01	1	0,01 с ⁻¹	2,0 10 ⁻³
	1,4	0,05-0,02	1	0,03 с ⁻¹	6,0 10 ⁻³
Fe-Cr-Ni	0,7	0,10-0,03	0	3 10 ⁻⁴ моль см ⁻³ с ⁻¹	-
		0,03-0,01	1	0,01 с ⁻¹	1,35 10 ⁻³
	1,4	0,07-0,02	1	0,04 с ⁻¹	8,0 10 ⁻³
		0,02-0,01	3	103 моль ⁻² см ⁻⁶ с ⁻¹¹	-
	3,0	0,05-0,02	1	0,05 с ⁻¹	1,0 10 ⁻²
		0,02-0,01	3	110 моль ⁻² см ⁻⁶ с ⁻¹	-

3.4. Взаимодействие углерод-кислород при обезуглероживании хромо-никелевых сплавов железа окислительной плазмой.

В работе была проведена оценка степени приближения к равновесным условиям реакции углерод-кислород при обработке хромо-никелевых сплавов железа кислородсодержащей плазмой. Для этого удобно пользоваться величиной m , которая является произведением растворимости [C] и [O]. Например, для железа при $T=1873\text{K}$ и $P_{\text{CO}}=0,1\text{МПа}$ $m \sim 0.002 (\%)^2$, однако наличие в металле хрома снижает активности углерода и кислорода, поэтому для сплава Fe-18Cr-10Ni при $T=1873\text{K}$ и $P_{\text{CO}}=0,1\text{ МПа}$ $m=0,019 (\%)^2$ [8].

Оценку взаимодействия углерода и кислорода проводили на серии плавов сплава Fe-Cr-Ni при обработке металла плазмой с различными содержаниями кислорода в плазмообразующем газе. Результаты экспериментов сопоставляли с термодинамическим расчетом окисления углерода, растворенным в металле кислородом по реакции:



$$\lg k_p = \lg(P_{co} / f_C[C] \cdot f_O[O]) = 1168 / T + 2.07 \quad (3.25)$$

Влияние легирующих элементов учитывали с использованием аппарата параметров взаимодействия с учетом температурной зависимости параметров взаимодействия.

Данная реакция является слабо экзотермической [82], следовательно, увеличение температуры реакционной поверхности вследствие плазменного нагрева оказывает несущественное влияние на величину m , в расчетах была взята среднemasсовая температура $T=2025$ К. Как следует из выражения (3.25) для констант равновесия реакций взаимодействия углерода и хрома в; хромсодержащих расплавах железа, существенный вклад в достижение значений m вносит уменьшение парциального: давления оксида углерода над расплавом. Результаты расчетов и экспериментов представлены на рисунке 3.15

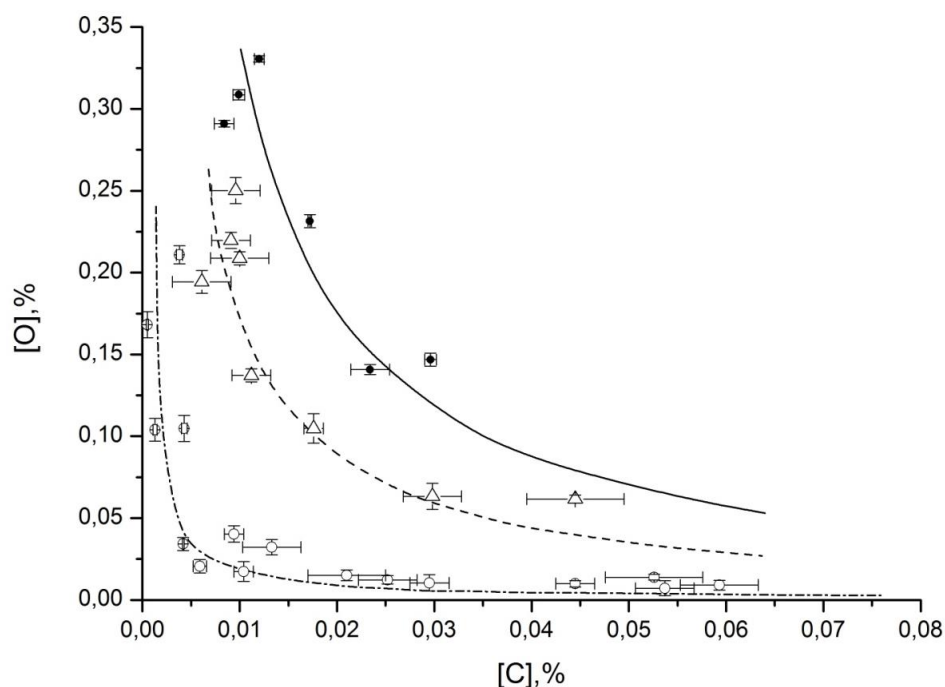


Рисунок 3.15. Взаимодействие углерод-кислород при обезуглероживании расплава Fe-Cr-Ni в Ar-O₂ плазме:

Кривые - расчет в равновесных условиях: ······ P_{CO}=0.001 МПа,

----- P_{CO}=0.01 МПа, — P_{CO}=0.02 МПа.

Точки – экспериментальные данные: ○ {O₂}=0,7%, Δ - {O₂}=1,4%,

• - [C], {O₂}=3,0%,

Видно, что минимальные значения произведения растворимости m достигались при плавке в нейтральной атмосфере и при {O₂} = 0.7 %, Содержание кислорода в расплаве оставалось предельно низким вплоть до концентраций углерода 0.01 масс % и заметно возрастало только начиная со значений [C] < 0,005%, Увеличение объемной доли кислорода в газовой фазе свыше 1.4 % приводило к существенному повышению содержания кислорода в расплаве и к увеличению угара хрома и образованию оксидных неметаллических включений, в основном, оксидов хрома, в поверхностном слое металла. Вычисленные по опытным данным значения произведения растворимости для сплава Fe-Cr-Ni изменяются от $m=2 \cdot 10^{-5}$ при {O₂} = 0.7 % и до $m=4 \cdot 10^{-3}$ {O₂} = 3.0 % за счет пересыщения расплава кислородом при увеличении парциального давления кислорода в плазме.

Экспериментально полученные в лабораторных плавках значения m позволяют заключить, что обезуглероживание расплава Fe-Cr-Ni при воздействии аргоно-кислородной плазмы протекает в беспузырьковом режиме, а следовательно, окисление углерода происходит на поверхности ванны. В промышленных агрегатах этот процесс будет зависеть от эффективной поверхности взаимодействия, и для его интенсификации требуется высокая скорость обновления реакционной поверхности

Из сравнения расчетных кривых с экспериментальными данными следует, что обработка окислительной плазмой эквивалентна обработке металла в вакуумных агрегатах при $P_{CO} < 0,02$ МПа. По результатам исследования параметр $[Cr]/[C]$, характеризующий степень обезуглероживания расплава, при концентрации хрома $[Cr] \geq 17$ масс% и углерода $[C] \leq 0.005$ масс% оказался выше 3000.

3.5. Исследования процессов десульфурации металла при плазменном рафинировании.

Если обезуглероживание расплава происходит за счет окисления углерода кислородом в металле или в газовой фазе и отвода из расплава оксидов углерода, то для удаления серы используют обычно, в том числе и в плазменных печах [104], десульфуррующие реагенты- шлакообразующие смеси на основе извести – с целью извлечения серы в шлак. Также известно из литературных данных [74] [76], что сера, как поверхностно активный элемент эффективно удаляется из металлического расплава в газовую фазу при подаче газообразного окислителя на поверхность жидкой ванны. Задачей исследования являлось выяснение механизма газофазной десульфурации железа и хромо-никелевого сплава железа типа X18H10 при обработке расплава нейтральной и кислородосодержащей плазмой. Состав исследуемых сплавов приведен в таблице 3.4

Таблица 3.4 Состав сплавов для исследования десульфурации в условиях плазменного рафинирования

Сплав	Исходное содержание компонентов, масс. %					
	C	S	O	N	Cr	Ni
Fe-S	0,017	0,0892	0,0616	0,0041		
Fe-Cr-Ni-S	0,222	0,1032	0,0834	0,0917	19,2	9,9
	0,278	0,05	0,0207	0,0880	19,0	10,0
	0,144	0,03	0,0221	0,1190	18,0	10,37

Результаты экспериментов по переплаву образцов железа представлены на рисунке 3.16. Видно, что при обработке железа безкислородной плазмой в течении, приблизительно, 40 с концентрация серы в металле снижается с 0,089 до 0,065%, а в дальнейшем остается неизменной.

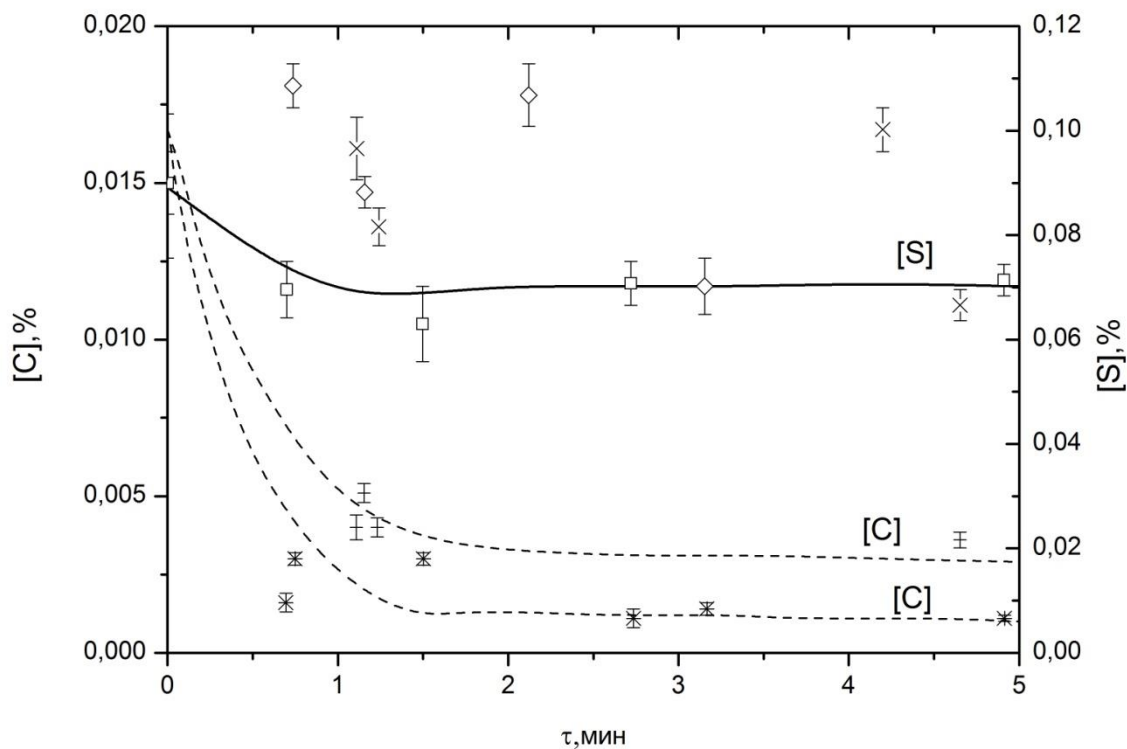


Рисунок 3.16. Поведение серы в процессе обезуглероживания расплава железа с $[S]_0 = 0,089$ масс% в нейтральной и окислительной плазме.

□ - $[S], \{O_2\} = 0\%$; × - $[S], \{O_2\} = 0,8\%$;
 + - $[C], \{O_2\} = 0,8\%$; * - $[C], \{O_2\} = 1,5\%$;

При плавке в кислородсодержащей аргонной плазме с объемной долей кислорода 0,8-1,5 % содержание серы в металле не уменьшалось. Более того, увеличение содержания кислорода в несущем газе сопровождалось слабым возрастанием концентрации серы в металле и одновременным увеличением массы капли по сравнению с исходной. По-видимому, это связано с частичным окислением железа и образованием оксидной фазы.

При обработке окислительной плазмой сплава типа нержавеющей стали X18H10 с содержанием серы около 0,1 масс. % в течение первых 1,5-2 минут плавки наблюдали удаление серы до 0,08%, после чего десульфурация практически прекратилась (рисунок 3.17). Концентрация углерода в расплаве за время плавки снизилась до 0,001 мас. %.

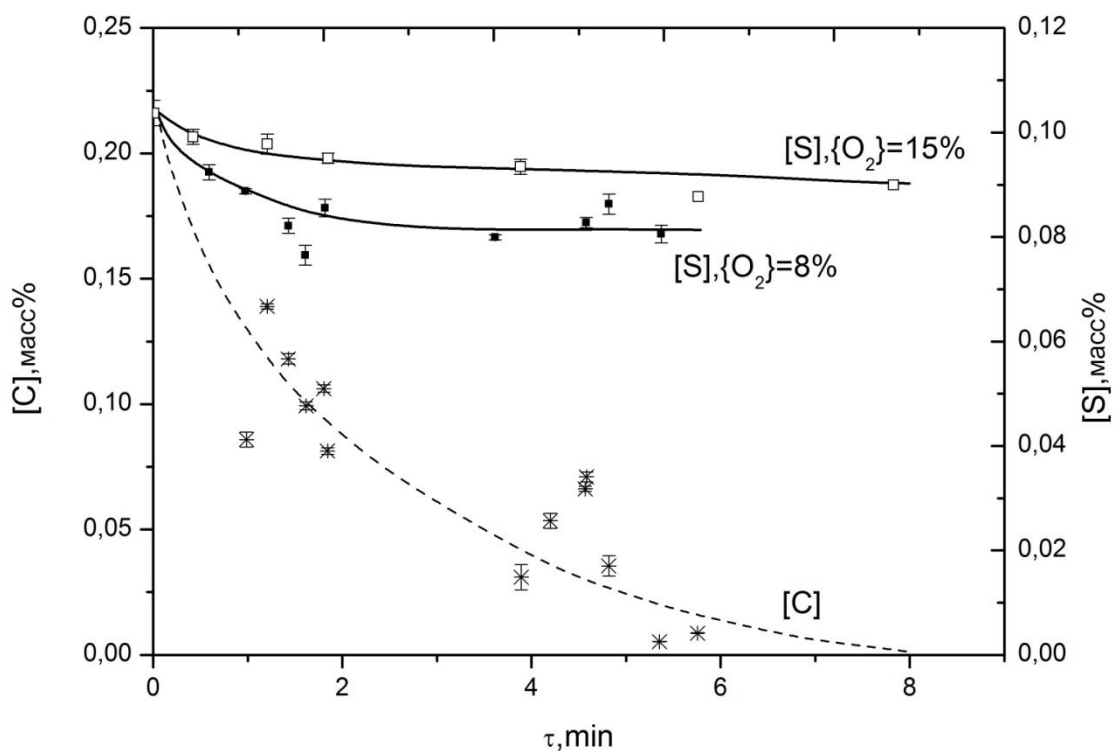


Рисунок 3.17. Десульфурация расплава состава нержавеющей стали с $[S]_0=0,1$ масс% в зависимости от парциального давления кислорода в плазме

* - $[C], \{O_2\}=0,8\%$, \square - $[S], \{O_2\}=1,5\%$, \blacksquare - $[S], \{O_2\}=0,8\%$

При переплаве сплава типа X18H10 с содержанием серы 0,05% в присутствии кислорода в составе плазмообразующего газа концентрация серы снизилась почти вдвое (до 0,032%) в течение 2 минут (рис.3.18). При обработке расплава аргонной плазмой, не содержащей кислорода, наблюдали весьма слабое удаление серы из расплава.

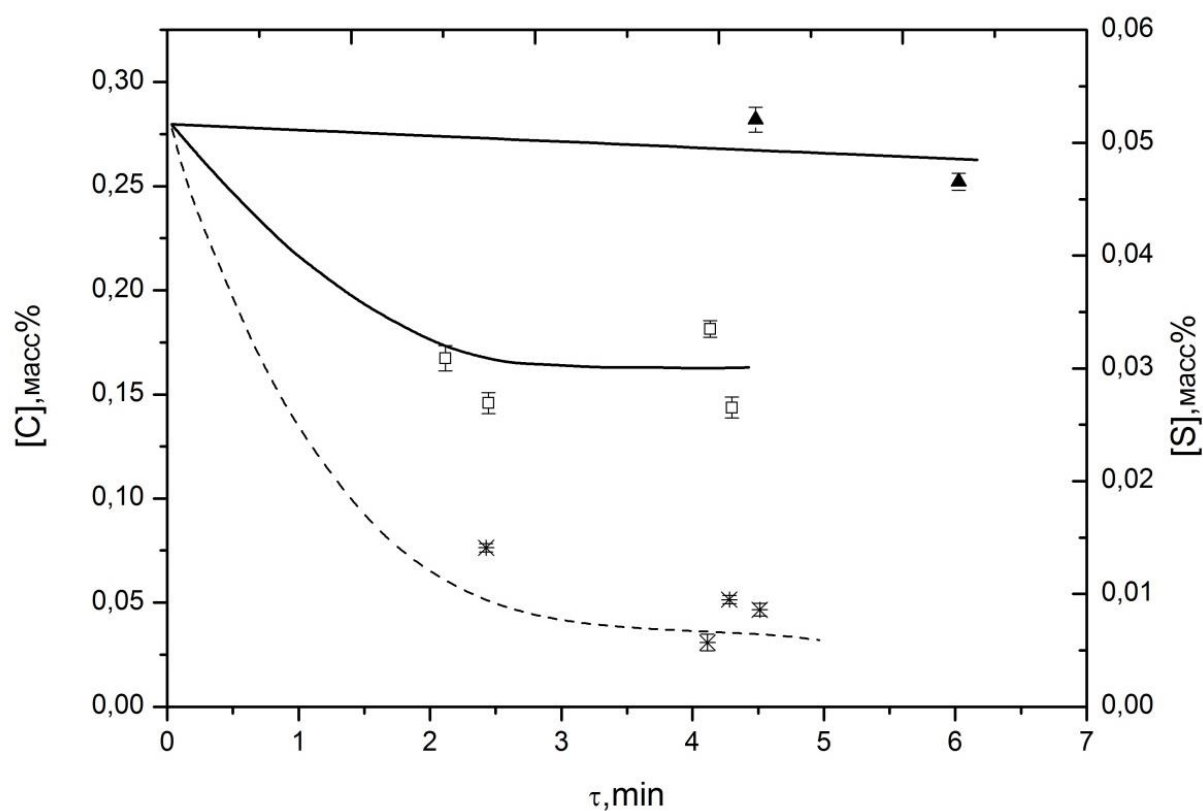


Рисунок 3.18. Десульфурация расплава состава нержавеющей стали с $[S]_0=0,05$ масс%

*- $[C], \{O_2\}=1,5\%$, \square - $[S], \{O_2\}=1,5\%$, \blacktriangle - $[S], \{O_2\}=0\%$

В случае обработки сплава X18H10 с содержанием серы 0,03 масс.% окислительной плазмой при $\{O_2\}=0,8\%$ за 1,5 минуты концентрация серы в расплаве уменьшилась до 0,009% (рисунок 3.19). При переплаве в аргонной плазме, не содержащей кислорода, десульфурация расплава выражена слабо: за 6 минут плавки концентрация серы в металле уменьшилась всего на 0,005%.

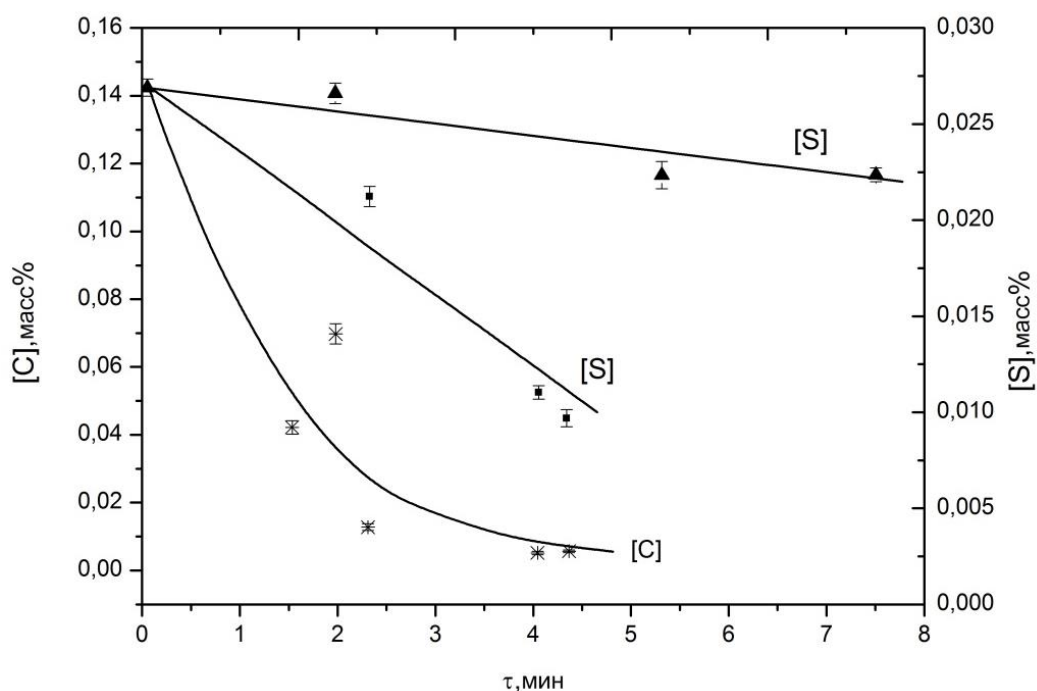


Рисунок 3.19. Десульфурация расплава состава нержавеющей стали с $[S]_0 = 0,03$ масс%

* - [C], {O₂} = 0,8%, ■ - [S], {O₂} = 0,8%, ▲ - [S], {O₂} = 0%

Дальнейший расчет кинетики десульфурации основывался на предположении, что при плавке в нейтральной среде удаление серы из расплава происходит путем испарения и подчиняется уравнению первого порядка

$$-(d[S]/d\tau) = k_s[S] \quad (3.26)$$

где k_s – константа скорости испарения серы. Интегрирование этого уравнения в пределах по концентрации серы от исходной $[S]_0$ до текущей $[S]$ и по времени от 0 до t дает выражение для описания зависимости концентрации от времени:

$$-\ln[S]/[S]_0 = k_s \tau \quad (3.27)$$

Экспериментальные данные, обработанные в координатах $\ln[S]/[S]_0 - \tau$, представлены на рисунке 3.20 для железа и на рисунке 3.21 для сплава Fe-Cr-Ni-S

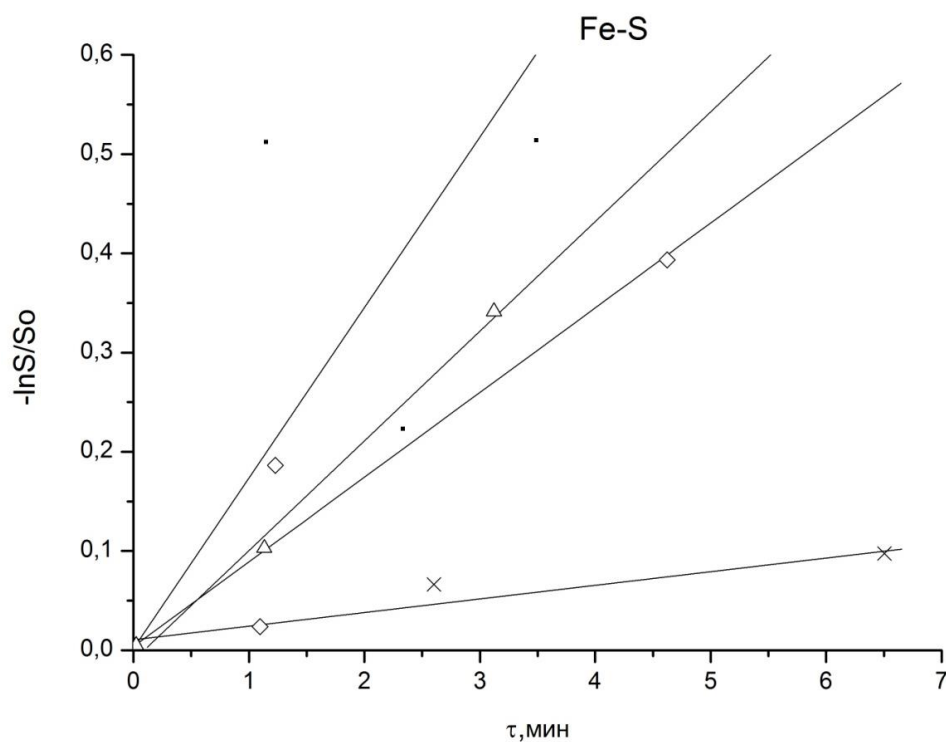


Рисунок 3.20. Испарение серы из расплава железа в нейтральной и кислородосодержащей плазме.

- \times - $\{O_2\}=0\%$ в дутье, $[S] - 0.09\%$, Δ - $\{O_2\}=1,5\%$ в дутье, $[S] - 0.09\%$,
 \cdot - $\{O_2\}=1,5\%$ в дутье, $[S] - 0.001\%$, \diamond - $\{O_2\}=0,8\%$ в дутье, $[S] - 0.001\%$,

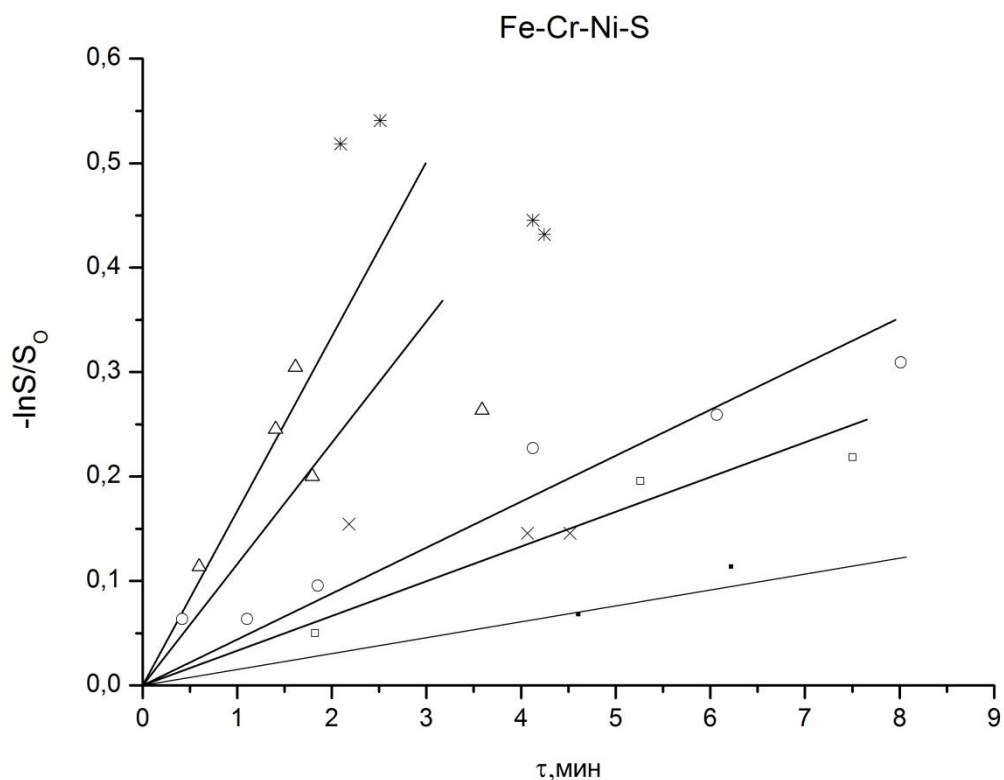


Рисунок 3.21. Испарение серы из хромо-никелевого расплава железа с различным содержанием серы в нейтральной и кислородосодержащей плазме.

- - $\{O_2\}=0\%$, $[S]=0.03\%$; × - $\{O_2\}=0.8\%$, $[S]=0.03\%$;
 ■ - $\{O_2\}=0\%$, $[S]=0.05\%$; * - $\{O_2\}=1.5\%$, $[S]=0.05\%$;
 Δ - $\{O_2\}=0.8\%$, $[S]=0.1\%$; ○ - $\{O_2\}=1.5\%$, $[S]=0.1\%$,

Графики также демонстрируют влияние окислительного потенциала плазмы на кинетику удаления серы из расплава. Построенные по опытным точкам методом наименьших квадратов кинетические зависимости описывается прямыми линиями, что соответствует предположению о следовании процесса десульфурации в данных условиях уравнению первого порядка.

Как свидетельствуют результаты, при обработке металлического расплава плазменной дугой сера удаляется во всех случаях даже при переплаве в безокислительной атмосфере инертного газа, но скорость процесса заметно различается в зависимости от состава металла, содержания

в нем серы, а также от парциального давления кислорода в атмосфере печи. В случае железа прослеживается четкая взаимосвязь: скорость его десульфурации тем больше, чем меньше исходная концентрация серы в металле и чем выше окислительный потенциал газовой фазы. По результатам исследования окислительной десульфурации никеля и кобальта в химически активной плазме [76] известно, что наиболее активно сера удаляется из кобальта и хуже из никеля. Железо должно занимать промежуточное место, поскольку сродство серы к этим элементам убывает в последовательности Ni-Fe-Co. Для хромо-никелевого сплава железа влияние окислительного потенциала газовой фазы установлено только при $\{O_2\}=1,5\%$. При $\{O_2\}<0,8\%$. десульфурация расплава Fe-Cr-Ni протекает фактически со скоростью, близкой к скорости удаления серы в нейтральной атмосфере.

В таблице 3.5 сопоставлены значения констант скорости испарения при различных исходных условиях, рассчитанные по углу наклона прямых $\ln[S]/[S]_0 = f(\tau)$.

Таблица 3.5. Константы скорости удаления серы из железа и хромо-никелевых сплавов железа

Металл	$[S]_0$, масс%	$\{O_2\}$, %	k_s , 10^{-3} c^{-1}
Fe	0.1	0	0.25
Fe-Cr-Ni	0.03	0	0.72
	-“-	8	-“-
	0.05	0	0.46
	-“-	15	2.62
	0.1	8	1.04
	-“-	15	0.67

Как и предполагалось, с минимальными скоростями процесс десульфурации протекает в нейтральной атмосфере. Очевидно в этом случае

сера удаляется из расплава исключительно путем испарения. По порядку величины константы скорости испарения серы из расплава железа в плазменной печи вполне удовлетворительно коррелируют с данными работ [105] [75], полученными при плавке в вакууме и во взвешенном состоянии в инертной атмосфере.

Введение кислорода в аргонную плазму, в общем, интенсифицируют процесс десульфурации, однако величина константы скорости в большей степени определяется исходной концентрацией серы в металле, а затем уже парциальным давлением кислорода в газовой фазе. При одном и том же значении P_{O_2} константа скорости k_s тем выше, чем ниже величина $[S]_O$, что объясняется, по-видимому, увеличением градиента между поверхностной и объемной концентрацией по мере уменьшения содержания серы в металле и созданием вследствие этого более благоприятных условий для удаления серы как поверхностно активного вещества с поверхности расплава в газовую фазу. Наиболее отчетливо эта зависимость обнаруживается для сплава Fe-Cr-Ni при $\{O_2\}=1,5\%$ по сравнению с ее значением при $\{O_2\}=0,8\%$ для сплава Fe-Cr-Ni – обусловлен, по-видимому, если исключить возможность ошибки хим. анализа, блокированием поверхности расплава адсорбированным кислородом. Блокирование резко снижает вероятность удаления серы путем испарения и десорбции ее газообразных оксидов с поверхности расплава в газовую фазу.

Представленные результаты исследования закономерностей десульфурации железа и сплавов Fe-Cr-Ni позволяют высказать мнение о том, что при плавке в нейтральной атмосфере и при малом содержании серы в металле лимитирующей стадией процесса является либо испарение серы, либо ее диффузия из объема жидкой ванны на межфазную поверхность, Оба процесса описываются уравнениями 1-го порядка. В окислительной атмосфере сера удаляется, в основном, за счет образования газообразных оксидов типа SO и SO₂. При повышенных значениях концентрации серы в металле и парциального давления кислорода в газовой фазе, процесс

десульфурации расплава протекает, по-видимому, в сорбционно-кинетическом режиме, т.е. его скорость определяется химической реакцией образования оксидов серы и их десорбцией с поверхности расплава в газовую фазу. При этих условиях скорость процесса падает, а порядок реакции может приближаться ко второму.

Выводы к главе 3

1. С использованием программы «Терра» выполнен термодинамический расчет равновесного состава газовой фазы в диапазоне температур 1800-5300 К. Показано, что в плазмообразующем газе происходит диссоциация молекулярного кислорода до атомарного.

2. Была разработана математическая модель, описывающая взаимодействие железо-хром-никелевых расплавов и низкотемпературной плазмы. Проверка адекватности модели показывает, что модель достоверно описывает процессы, происходящие в зоне контакта расплава и плазменной дуги.

3. Экспериментально, в условиях лабораторной установки изучена кинетика селективного обезуглероживания и десульфурации высокохромистых сплавов на основе железа кислородосодержащей плазмой с объемной долей кислорода 0,7-3,0 % при общем давлении в лабораторной плазменной печи 0,1 МПа. Показано, что в результате обработки расплавов Fe-Cr и Fe-Cr-Ni окислительной плазмой происходит снижение содержания углерода в расплаве до 0,001-0,005 масс%

4. Анализ экспериментальных данных показал, что переход порядка реакции обезуглероживания от нулевого к первому при обработке расплавов Fe-Cr и Fe-Cr-Ni окислительной плазмой, происходит в интервале концентраций углерода 0,06-0,1 масс% вне зависимости от содержания кислорода в плазмообразующем газе.

5. Установлено что при нулевом порядке реакции константа скорости обезуглероживания составляет $3-4 \cdot 10^{-4}$ моль $\text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$, а лимитрующим звеном процесса обезуглероживания является подвод кислорода в зону взаимодействия, при первом порядке реакции константа скорости обезуглероживания составляет $0,04 - 0,05 \text{ с}^{-1}$, а коэффициент массопереноса $\beta=0,8-1,0 \cdot 10^{-2}$ см/с. Лимитирующим звеном является процесс внутреннего массопереноса -диффузия углерода к поверхности расплава.

5. Исследованы закономерности взаимодействия углерод-кислород в железе и сплавах Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Cr-Ni состава нержавеющей стали при плавке в нейтральной и окислительной атмосфере лабораторной плазменной печи. Показано, что воздействие окислительной плазмы при общем давлении в печи 0,1; МПа. эквивалентно обработке металла в вакуумных агрегатах при P_{CO} ниже 0,02; МПа и позволяет достичь величины произведения растворимости $m=2 \cdot 10^{-5}$. Значения параметра $[\text{Cr}]/[\text{C}]$, характеризующего степень обезуглероживания расплава без потерь хрома, оказались для этих условий выше 3000.

6. Экспериментально показано, что при окислительном обезуглероживании расплава Fe-Cr-Ni сера удаляется из расплава тем полнее, чем ниже ее исходная концентрация в металле и чем выше парциальное давление кислорода в плазме. Десульфурация нержавеющей стали происходит на стадии интенсивного удаления углерода из расплава и прекращается по достижении концентрации углерода, при которой порядок реакции обезуглероживания становится выше первого.

Глава 4. Опытнo-промышленное опробование технологии окислительного рафинирования

В ангаре МИСиС в дуговой печи постоянного тока ДППТ-0,06 была проведена серия полу-промышленных экспериментов с целью получения результатов по обработке металла кислородосодержащей плазмой в условиях приближенных к реальной заводской печи.

4.1. Описание полу-промышленной печи.

Плавильный агрегат представляет собой дуговую печь постоянного тока вместимостью 60 кг с графитовым катодом и медным водоохлаждаемым анодом (рисунок 4.1).



Рисунок 4.1. Дуговая печь постоянного тока ДППТ-0,06

Печь с набивной магнезитовой футеровкой стен и свода. Диаметр рабочего пространства 460 мм и глубина - 260 мм. Печь предназначена, в

основном, для переплава легированных отходов. Номинальная мощность источника питания составляет – 180 кВА. Печь оснащена тиристорным выпрямителем с возможностью регулирования напряжения дуги в пределах 10-100% . Максимальный рабочий ток составляет 1 кА.

После расплавления шихты, скачивания шлака, замера температуры расплава и отбора проб через полый графитовый электрод начинали обработку металла плазмой. В качестве плазмообразующего газа использовался аргон с расходом 45-50 л/мин, расход кислорода составлял 6-10 л/мин.

Следует отметить, что для обеспечения возможности обработки металла плазмой печь требует минимальных изменений, а именно, замены обычного графитированного электрода на полый, а также монтаж системы газоподачи. Это может сыграть решающую роль в выборе направления.

Однако при работе агрегата, возникает проблема повышенного угара электродов. Это связано с тем, что кислород плазмообразующего газа активно окисляет электрод при контакте. [74] В качестве решения предложено подавать газ через нержавеющую трубу, которая вставляется в электрод, тем самым защищая его от контакта с кислородом (рисунок 4.2).

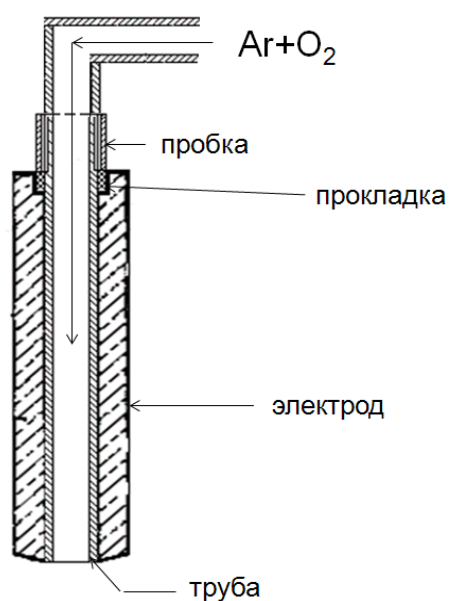


Рисунок 4.2 - Схема модификации системы газоподачи

Эти меры призваны снизить угар графитированного электрода и обеспечить стабильное взаимодействие плазмы с расплавом. [106].

В качестве футеровки используется набивная масса из магнезита. Плавильное пространство печи формировали с помощью специального шаблона(рис 4.3).

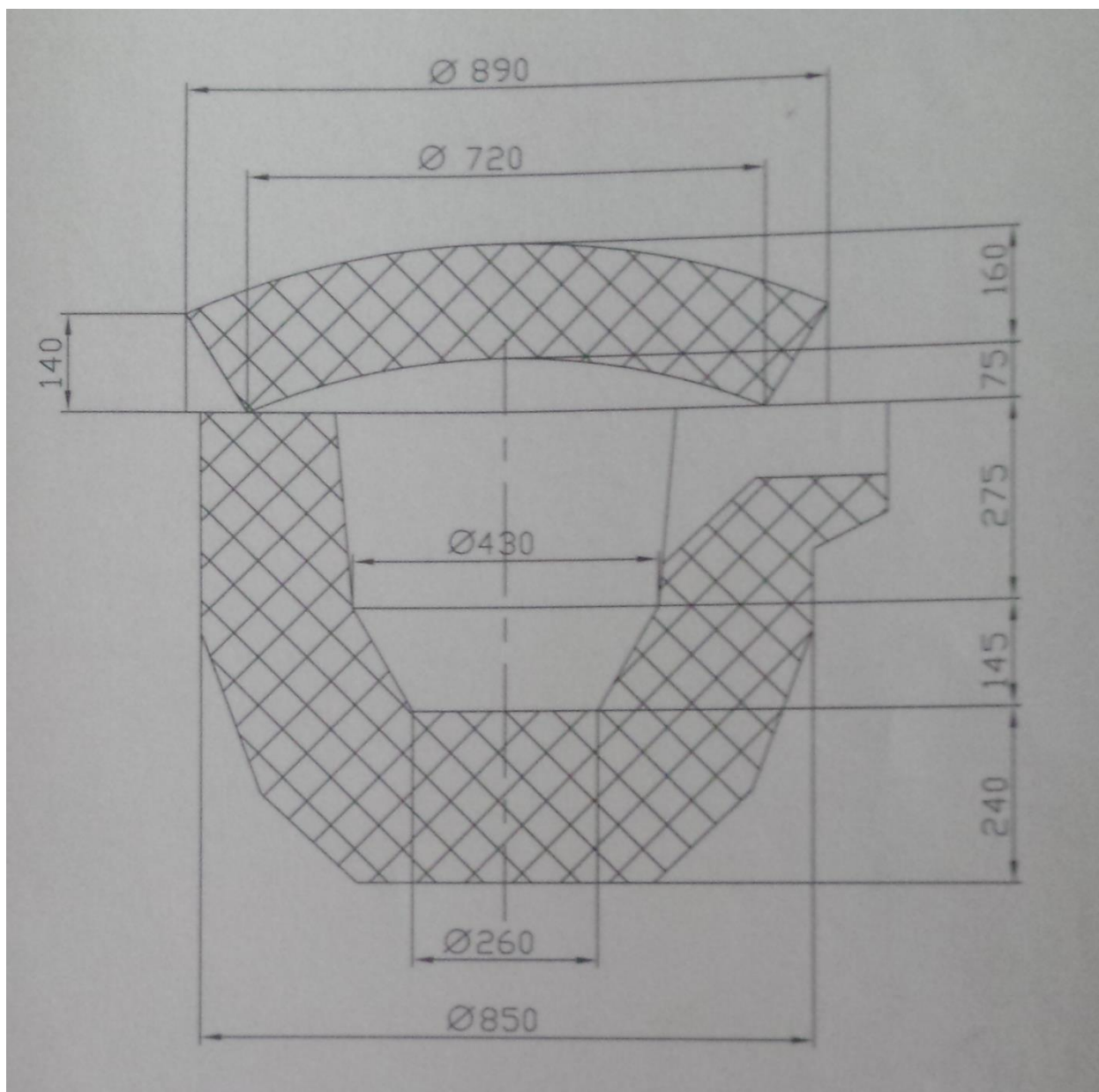


Рисунок 4.3 – Схема футеровки и плавильного пространства печи.

Предварительно заготовленную смесь из магнезита и жидкого стекла засыпали в печь с предварительно установленным шаблоном слоями по 40-50 мм, затем проводили трамбовку и засыпали следующую партию смеси. После окончания набивки и удаления шаблона проводили сушку футеровки. На подину заваливали электродный бой в количестве 40-50% объема печи, затем зажигали дугу на минимальном токе и проводили сушку в течении 2 часов.

4.2. Проведение полу-промышленных плавов.

Плавки вели в соответствии с рекомендациями по оптимизации традиционной технологии выплавки коррозионностойкой стали завода «Электросталь» [59]. Исходная шихта содержала 22-24% хрома, 1,5% кремния для защиты хрома во время расплавления.

Перед каждой плавкой проводилась промывочная плавка: переплавлялся чугуны для прогрева футеровки, с целью уменьшения потерь тепла на разогрев печи, и ускорения расплавления нержавеющей стали.

Было проведено 4 опытных плавки. Результаты плавов сопоставляли с результатами расчета по разработанной модели, описанной в главе 2. Для корректировки работы модели, подбора настроечного коэффициента первую плавку было решено провести с повышенным содержанием углерода.

Расплавление шихты массой 60 кг вели при электрических параметрах: 70В, 700А. По расплавлению добавили CaF_2 , С и отобрали пробу.

Продувку металла аргон-кислородной смесью через полый электрод вели при длине дуги равной 10 см с регулярным отбором проб в течении всего периода обработки. Общий расход газовой смеси составлял 0,77 м³/г-мин. Содержание кислорода в плазмообразующем газе последовательно снижали с 13 до 9 об%. Температура начала продувки -1591 °С, окончания 1644°С. Поокончанию окислительного периода добавили 300 г алюминия на

металл и шлак и в вели продувку аргоном с расходом 0,77 м³/т·мин. Затем металл был выпущен из печи. Результаты плавки представлены в таблице 4.1

Таблица 4.1. Результаты плавки коррозионностойкой стали

№ пробы	Т	Расход Ar, л/мин	Расход O ₂ , л/мин	Время, мин	С	Cr	Si	Mn	Ni
1	1570	45	6	10	1,22	21,5	0,306	0.041	9,44
2	1591	45	5	7	0,762	21,33	0,271	0.032	9,08
3	1609	45	5	7	0,738	21,4	0,212	0.020	9,24
4	1621	45	5	5	0,707	21,19	0,193	0.028	9,2
5	1637	45	4	5	0,578	21,14	0,136	0.022	9,6
6	1644	45	0	10	0.532	21,11	0,096	0.017	9,8
7	1652				0,537	21,12	0,116	0.019	9,4

Анализ проведенного эксперимента показал, что содержание углерода за время плавки снизилось с 1,22 до 0,53 % масс, угар хрома составил около 0,5 % масс. (рисунок 4.4).

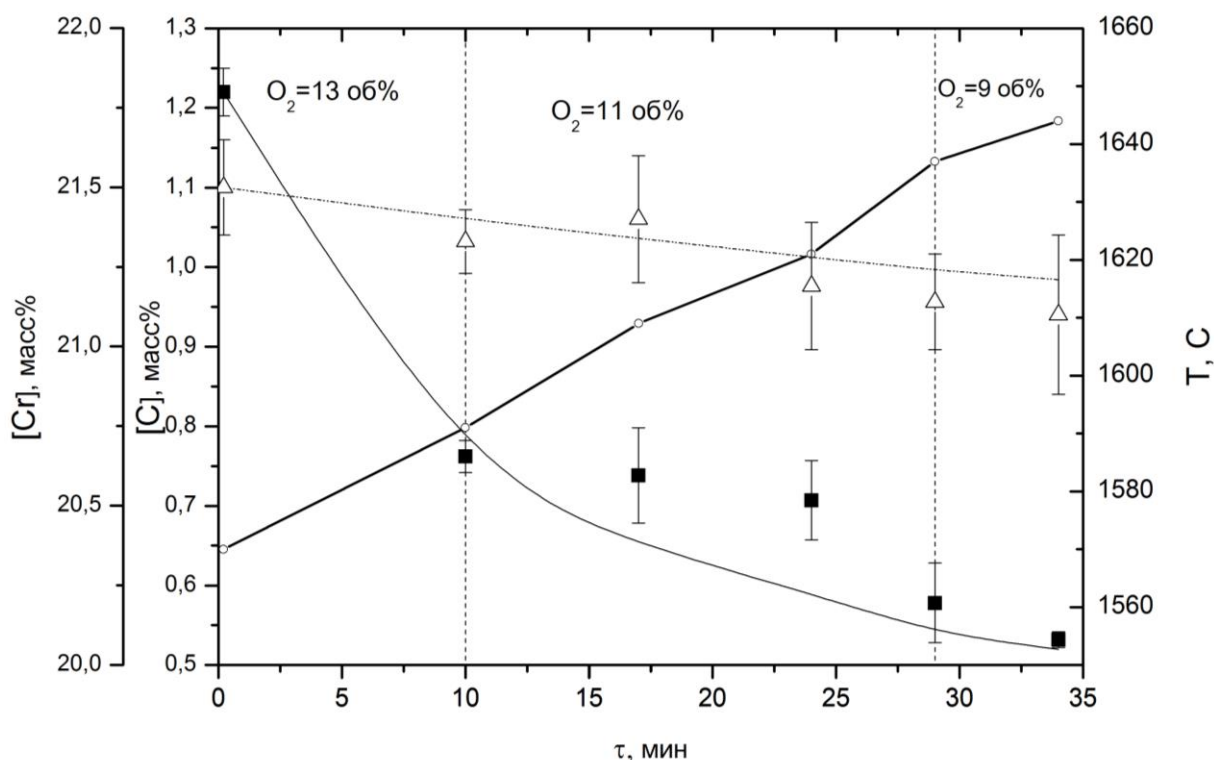


Рисунок 4.4. Кинетика процессов окисления в первом полу-промышленном эксперименте.

■ - [C] %, ° - T °C, Δ - [Cr] %

Данная плавка показала принципиальную возможность окисления углерода кислородосодержащей плазмой без потерь легирующих элементов. Как и ожидалось, при высокой концентрации углерода в металле скорость его окисления зависит от интенсивности подвода кислорода к реакционной поверхности. Также, полученные результаты были использованы для корректировки работы математической модели и подбора настроечного коэффициента.

Плавка №2 проводилась в соответствии с расчетами, по разработанной в настоящей работе модели.

Масса металла в завалке составляла 60 кг. По расплавлению металла отобрали пробу и провели замер температуры расплава (1620 °C). Затем началась обработка металла аргон-кислородной смесью с регулярным отбором проб. Общий расход газа составил 0,92 м³/т·мин. Содержание

кислорода в плазмообразующем газе составляло 10 об%, вплоть до достижения концентрации углерода - 0,11 масс%, затем было снижено до 6 об%. При достижении концентрации углерода 0,8 масс%, концентрация кислорода в аргон-кислородной смеси была снижена до 4 об%.

После этого добавили 300 г алюминия на металл и шлак и в течение 15 минут вели продувку аргоном с расходом 0,72 м³/т·мин. По окончании продувки отобрали пробу. После отбора пробы металл был выпущен из печи. Результаты эксперимента приведены в таблице 4.2 и на рисунке 4.5.

Таблица 4.2. Результаты полупромышленной плавки нержавеющей стали.

№ пробы	T	Расход Ar, л/мин	Расход O ₂ , л/мин	Время, мин	C	Cr	Si	Mn	Ni	O	N
1	1620	44	5	5	0,198	26.54	0,12	0.3	10.18	0.0286	0.177
2	1634	44	5	5	0,159	26.35	0,08	0.13	10.14		0.179
3	1641	43,75	3	4	0,111	25.64	0,09	0.07	9.84		0.181
4	1646	43,25	3	3	0,099	25.45	0,06	0.06	9.9		0.180
5	1653	43,25	2	3	0,085	25.34	0,04	0.08	10.12	0.0237	0.181
6	1658	41	0	15	0,078	25.08	0,04	0.04	9.97	0.0211	0.207
7	1674				0,08	25.12	0,09	0.2	9.84	0.0563	0.168

Анализ проб, отобранных по ходу плавки, показал, что удалось провести достаточно глубокое обезуглероживание расплава (с 0,2 до 0,078 масс%) при относительно небольшом угаре хрома (менее 4% масс). Марганец и кремний, как и ожидалось, окислились до следов. По ходу окислительного периода наблюдалось заметное снижение скорости обезуглероживания при достижении углеродом концентрации равной 0,1 масс%, одновременно происходило увеличение угара хрома несмотря на уменьшение содержания кислорода в плазмообразующем газе.

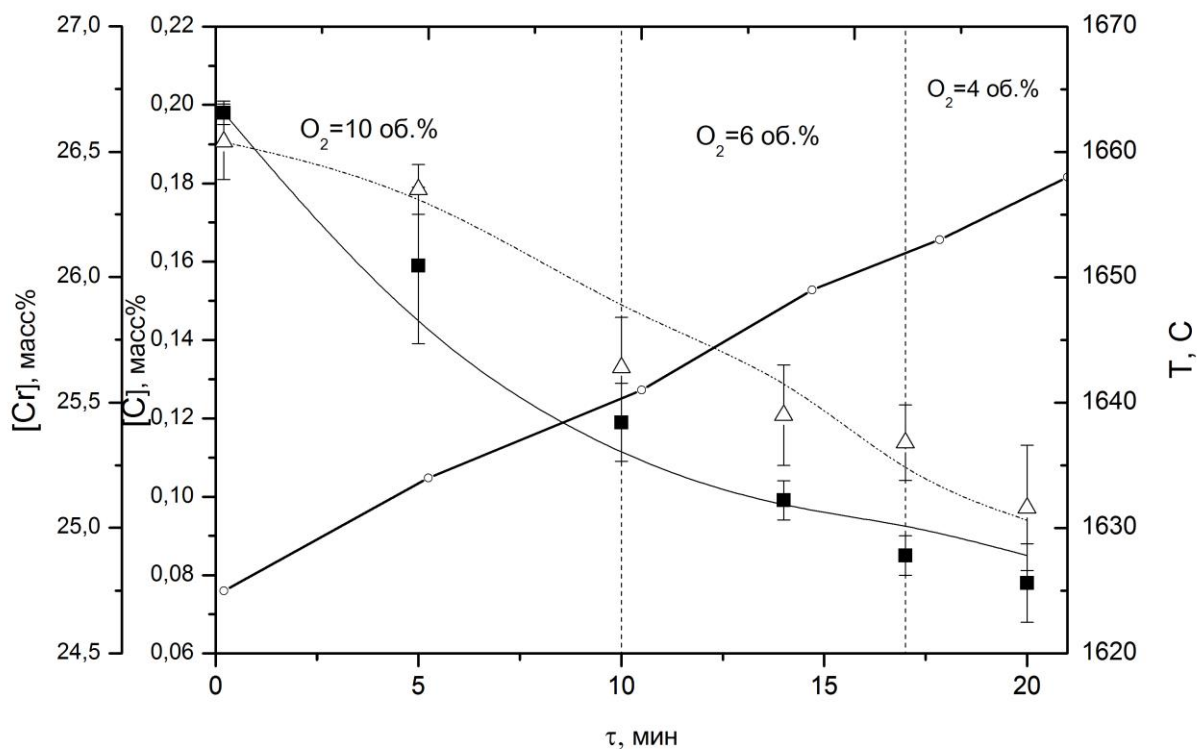


Рисунок 4.5. Кинетика процессов окисления в первом полу-промышленном эксперименте.

■ - [C] %, ° - T °C, Δ - [Cr] %

Режим плавки № 3, в целом, повторял методику проведения плавки № 2 за исключением некоторых нюансов. А именно, была снижена температура начала обработки металла аргон-кислородной смесью, и увеличено начальное содержание углерода в металле.

По расплавлению металла отобрали пробу и провели замер температуры расплава (1550 °C). Затем началась обработка металла аргон-кислородной смесью с регулярным отбором проб. Общий расход газа составил 0,93 м³/т·мин. Содержание кислорода в плазмообразующем газе составляло 18 об%, вплоть до достижения концентрации углерода - 0,14 масс%, затем было снижено до 11 об%.

После этого добавили 400 г алюминия на металл и шлак и в течение 15 минут вели продувку аргоном с расходом 0,72 м³/т·мин. По окончании

продувки отобрали пробу. После отбора пробы металл был выпущен из печи. Результаты эксперимента приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3. Результаты полупромышленной плавки нержавеющей стали.

№ пробы	T	Расход Ar, л/мин	Расход O ₂ , л/мин	Время, мин	C	Cr	Si	Mn	Ni	O	N
1	1550	45	10	15	0,721	25,11	0,41	0,012	8,76		
2	1590	45	10	15	0,575	24,67	0,23	0,008	8,25		
3	1622	45	10	15	0,406	24,09	0,003	0,009	9,7		
4	1654	45	7	15	0,177	23,20	0,004	0,006	10,2		
5	1680	45	7	15	0,118	22,92	0,006	0,004	9,27		
6	1701	45	0	20	0,048	21,82	0,002	0,004	9,8		
7					0,051	21,67	0,005	0,009	8,59		

Анализ проб, отобранных по ходу плавки, показал, что удалось провести достаточно глубокое обезуглероживание расплава (с 0,72 до 0,05 масс%) при относительно небольшом угаре хрома (менее 3 % масс). Однако, снижение температуры начала обработки металла арг-кислородной смесью привело к увеличению уга́ра хрома. Повышение содержания углерода в дутье не привело к значительному росту температуры за счет тепла экзотермических реакций, а, наоборот, способствовало увеличению времени обработки (рисунок 4.6.)

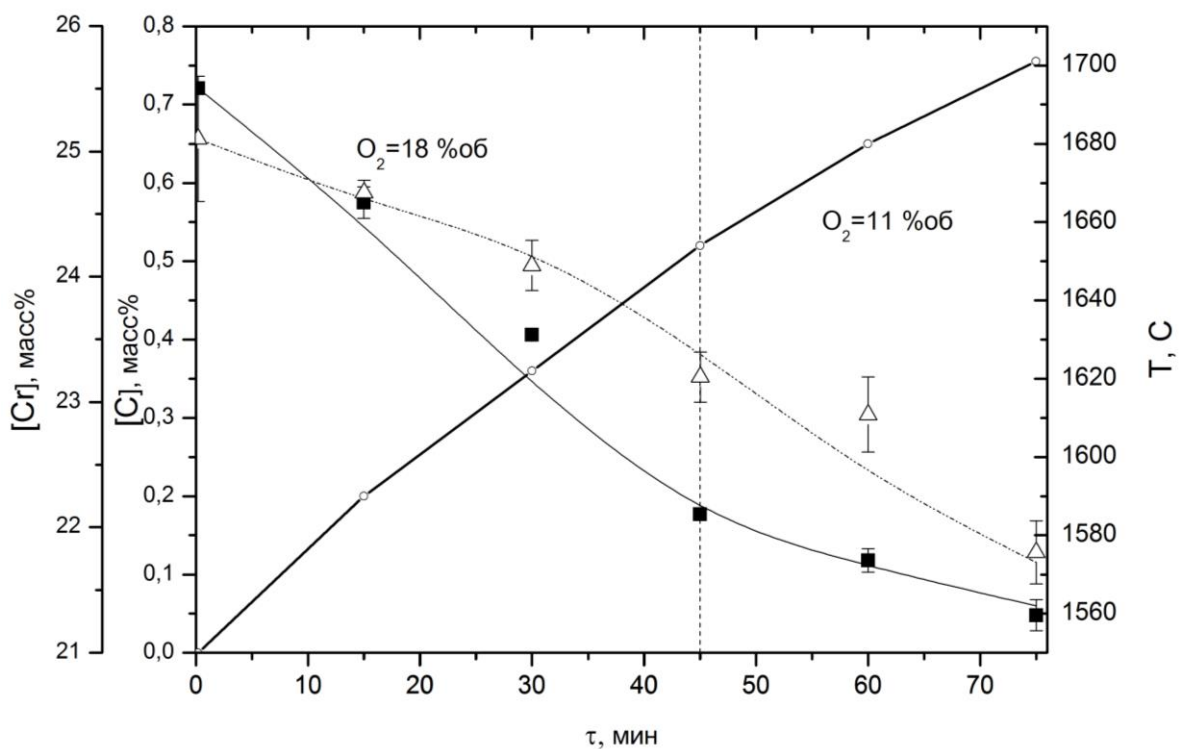


Рисунок 4.6. Кинетика процессов окисления в четвертом промышленном эксперименте.

■ - [C] %, ° - T °C, Δ - [Cr] %

Далее описаны технологические параметры плавки №4.

По расплавлению металла отобрали пробу и провели замер температуры расплава (1629 °C). Затем началась обработка металла аргон-кислородной смесью с регулярным отбором проб. Общий расход газа составил 0,92 м³/т·мин. Содержание кислорода в плазмообразующем газе составляло 18 об%, вплоть до достижения концентрации углерода - 0,10 масс%, затем было снижено до 11 об%. При достижении концентрации углерода 0,8 масс%, концентрация кислорода в аргон-кислородной смеси была снижена до 7 об%.

После этого добавили 300 г алюминия на металл и шлак и в течение 15 минут вели продувку аргоном с расходом 0,76 м³/т·мин. По окончании продувки отобрали пробу. После отбора пробы металл был выпущен из печи. Результаты эксперимента приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4. Результаты полупромышленной плавки нержавеющей стали.

№ пробы	T	Расход Ar, л/мин	Расход O ₂ , л/мин	Время, мин	C	Cr	Si	Mn	Ni
1	1599	45	10	20	0,417	20,9	0,19	0,13	9,7
2	1639	45	10	20	0,215	20,5	0,10	0,06	9,5
3	1664	45	10	15	0,164	20,2	0,08	0,03	8,9
4	1684	45	6	10	0,091	19,4	0,06	0,02	9,6
5	1701	45	4	10	0,078	19,1	0,03	0,02	9,5
6	1718	45	0	20	0,053	18,0	0,02	0,01	9,7
7					0,052	18,0	0,66	0,03	9,4

Анализ проб, отобранных по ходу плавки, показал, что удалось провести глубокое обезуглероживание расплава (до 0,05 масс%) при относительно небольшом угаре хрома (менее 3 %масс) (рисунок 4.7).

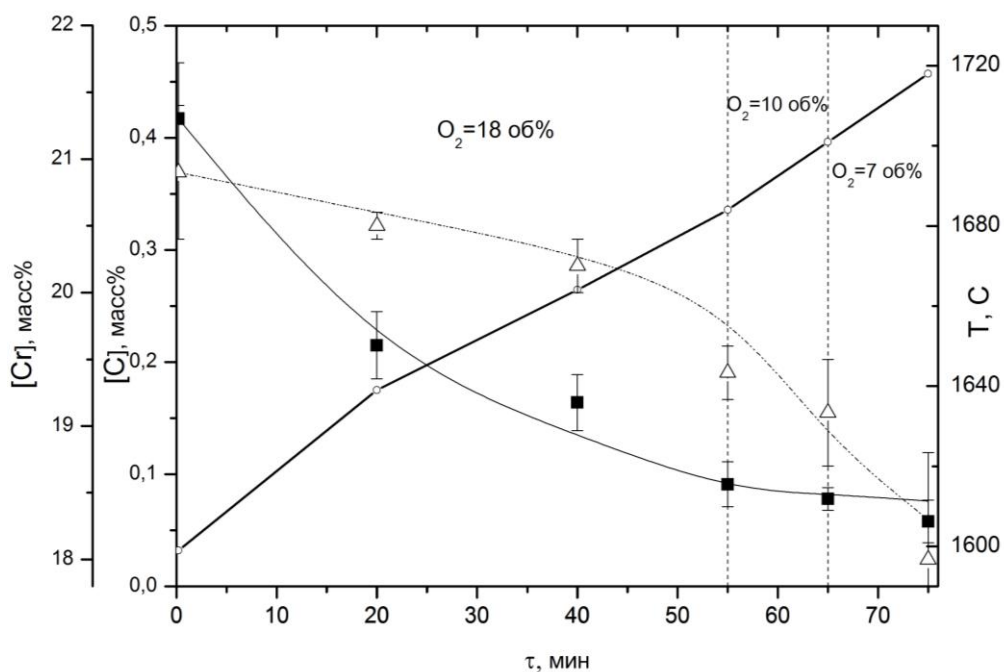


Рисунок 4.7. Кинетика процессов окисления в четвертом полупромышленном эксперименте.

■ - [C] %, ° - T °C, Δ - [Cr] %

Результаты опытно-промышленных испытаний свидетельствуют также о достаточной стойкости графитового электрода при работе в окислительной атмосфере. Угар графитового электрода диаметром 75 мм за плавку общей продолжительностью 2,5-3,0 часа составил 6 кг/т по сравнению с 4-5 кг/т износом на рядовых плавках в малых печах в безокислительной атмосфере.

Результаты всех четырех плавок были сопоставлены с результатами расчетов плавки по разработанной в данной работе динамической модели. Результаты представлены на рисунках 4.8 и 4.9.

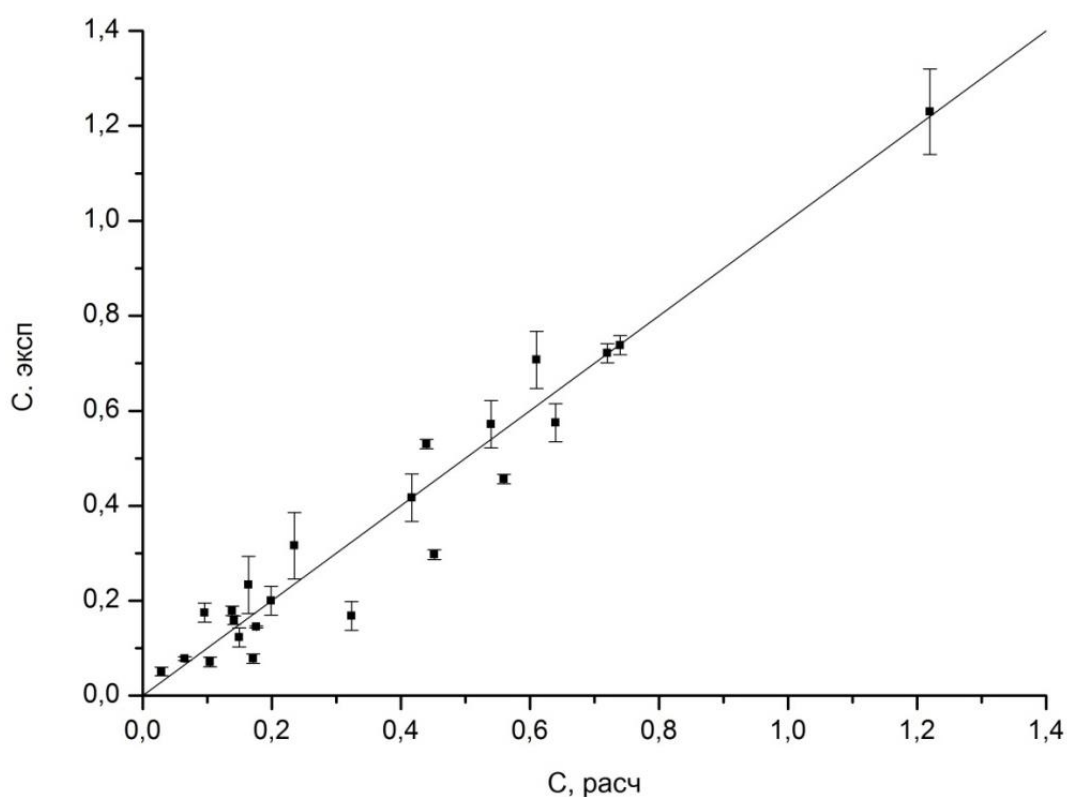


Рисунок 4.8. Сопоставление результатов расчетов и экспериментов для углерода

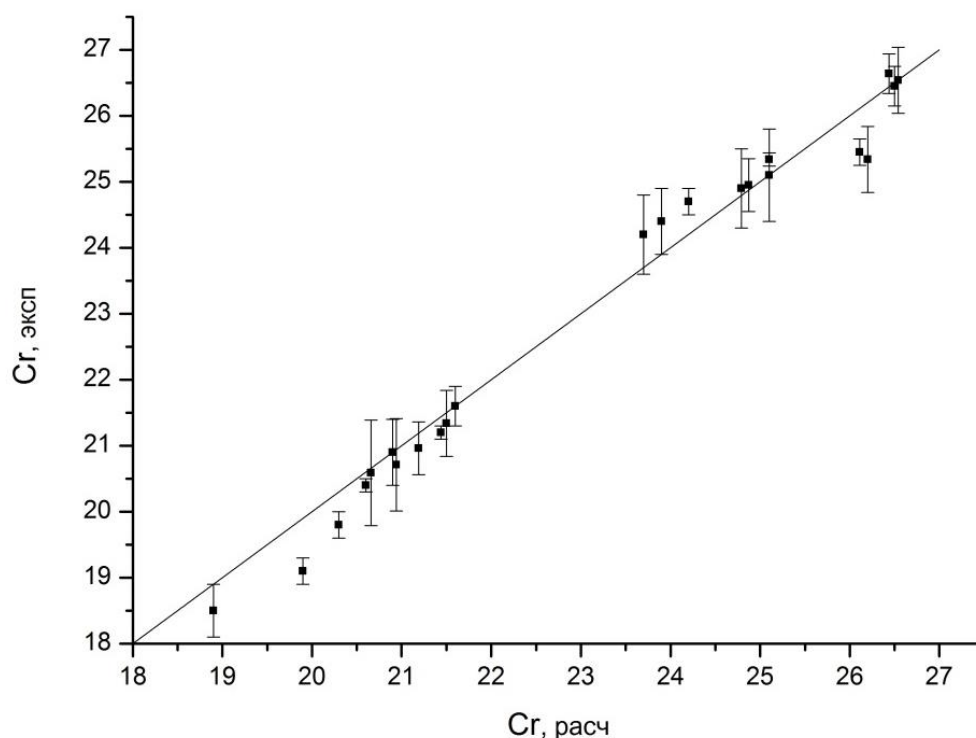


Рисунок 4.9. Сопоставление результатов расчетов и экспериментов для хрома

Как показывают рисунки 4.8 и 4.9 модель адекватно описывает процессы, происходящие при плазменном рафинировании коррозионностойкой стали.

Опытно-промышленное опробование процесса обезуглероживания хромосодержащих расплавов железа показало, что рафинирование высоколегированных сталей от углерода с помощью окислительной плазмы позволяет существенно снизить его содержание в металле за счет введения в плазмообразующий газ малых порций кислорода и предотвратить потери ценных легирующих элементов, прежде всего, хрома и снизить износ футеровки. Процесс селективного обезуглероживания протекает преимущественно в зоне плазменного пятна, что позволяет существенно снизить температуру металла с 2000°C , которая обычно достигается в промышленных печах работающих монопроцессом, до 1700°C .

Поскольку разработанная математическая модель позволяет адекватно описывать процессы обработки металла окислительной плазмой как в лабораторных так и в полу-промышленных условиях, было проведено

моделирование процесса рафинирования металла окислительной плазмой для реальной печи АО «Металлургический завод Электросталь» вместимостью 5 тонн. Результаты моделирования сравнивали с паспортами плавов, проведенных на данной печи. Сравнение показало, что продувка расплава аргон-кислородной смесью через полый графитовый электрод, позволяет получать концентрации углерода в металле на уровне 0,03 %, при температуре расплава не превышающей 1800⁰С, по сравнению с 1980⁰С по действующей технологии. При этом потери хрома снижаются более, чем в 2 раза (1,5% и 3,5%) по сравнению с действующей технологией (рисунок 4.10)

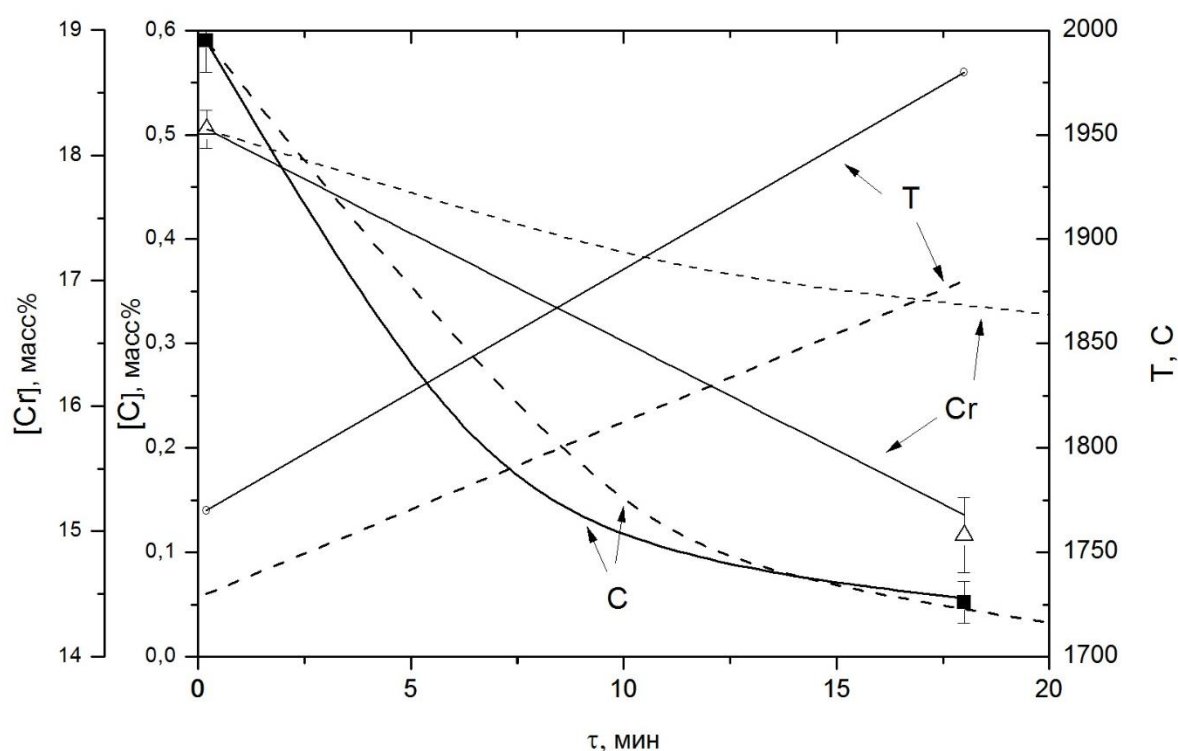


Рисунок 4.10. Сравнение показателей обезуглероживания на пятитонной дуговой печи АО «Металлургический завод Электросталь» с предварительными расчетами по модели для этой печи.

— данные АО «Металлургический завод Электросталь»

- - - - - прогнозный расчет по модели

Следует отметить, что при расчет по модели соотношение Ar/O_2 принималось 1/3 пока концентрация углерода не достигла 0.1 масс%, затем

соотношение Ar/O_2 изменили на 7/1. Для обеспечения должной скорости обезуглероживания общий расход газа на плавку должен быть увеличен почти в 2 раза, однако, значительное снижение угара хрома и перегрева ванны металла, и, как следствие, снижение расхода низкоуглеродистого феррохрома, шлакообразующих и раскислителей, увеличение стойкости ведет к снижению себестоимости металла. на сумму около 2000 р/тонна. Более того, технология позволяет избежать науглероживания металла от электродов и получать более низкие содержания углерода в металле (на уровне 0,03-0,02% масс), что позволит расширить сортамент выплавляемых сталей без существенных капитальных вложений. Сравнение вариантов технологии приведено в таблице 4.5.

Таблица 4.5. Сравнение параметров действующей технологии и предлагаемой скорректированной для 5-тонной печи АО «Металлургический завод Электросталь»

Параметр технологии	Действующая технология АО «Металлургический завод Электросталь», печь вместимостью 5 тонн	Скорректированная технология
Температура начала продувки металла, °С	1780	1720
Температура окончания продувки металла, °С	1980	1850
Содержание хрома в металле по расплавлению, масс%	18,2	18,2
Содержание хрома в металле по окончанию продувки, масс%	14,9	16,7
Содержание углерода в металле по расплавлению, масс%	0,6	0,6

Продолжение таблицы 4.5.

Содержание углерода в металле по окончанию продувки, масс%	0,051	0,046
Продолжительность продувки металла, мин	18	18
Расход кислорода во время продувки при концентрации углерода более 0,1 масс%, м ³ /т·мин	0,92	0,92
Расход аргона во время продувки продувки при концентрации углерода более 0,1 масс%, м ³ /т·мин	0	0,92
Расход кислорода во время продувки при концентрации углерода менее 0,1 масс%, м ³ /т·мин	0,92	0,23
Расход аргона во время продувки продувки при концентрации углерода более 0,1 масс%, м ³ /т·мин	0	1,03

Выводы к главе 4

1) Проведена модернизация дуговой печи постоянного тока ДППТ-0.06, разработана система подачи плазмообразующего газа в пространство печи непосредственно в дугу, включающая в себя конструкцию полого электрода со стальной коаксиальной вставкой.

2) В дуговой печи постоянного тока ДППТ 0,06 проведена серия полу-промышленных экспериментов и разработан вариант ресурсосберегающей технологии выплавки коррозионностойких сталей.

Технология позволяет достигать концентрации углерода в металле 0,05% масс%, при пониженном угаре хрома на уровне 1.5-1.7 масс% и температуре металла не превышающей 1750 °С.

3) Проведена адаптация разработанной математической модели модели для полу-промышленной печи ДППТ 0,06 и промышленной печи вместимостью 5 тонн. Проверка адекватности работы модели в данных условиях показала, что модель, позволяет адекватно описывать процессы, происходящие в процессе плазменного обезуглероживания расплавов состава Fe-Cr-Ni.

4) С применением математического моделирования обоснованы режимы окислительного рафинирования высокохромистых расплавов в промышленной дуговой печи постоянного тока, вместимостью 5 тонн на АО «Металлургический завод Электросталь». Показано, что применение окислительной продувки металла аргон-кислородной смесью, вводимой через полый электрод непосредственно в дугу, позволит снизить угар хрома с 3 до 1,5 масс.%, в среднем на плавку, уменьшить перегрев металла с 2000 до 1750-1800 °С в конце окислительного периода, уменьшить эрозию футеровки печи. Определены оптимальные режимы дутья и расходы газовой смеси, соотношения аргон-кислород на различных этапах обезуглероживания при сохранении производительности агрегата на прежнем уровне.

Общие выводы по работе.

1) В условиях лабораторной плазменной установки определены оптимальные параметры проведения экспериментов. косвенным методом по измерению интенсивности испарения металла с поверхности расплава показано, что среднемассовая температура поверхности расплава изменяется в интервале 1950-2100 К при мощности дуги 2.0 – 3,5 кВт и массе навески 5-10 г.

2) В лабораторных условиях изучено влияние поверхностно активных: элементов - серы и кислорода на кинетику процесса испарения расплава железа и сплава типа X8H10 в зоне плазменного факела. Показано, что сера существенно снижает величину константы скорости испарения расплава, что обусловлено адсорбцией серы на межфазной поверхности. Определены значения коэффициентов массопереноса. Получена зависимость, константы скорости испарения от концентрации серы в металле.

3) Показано, что введение кислорода в плазмообразующий газ снижает скорость испарения расплава вследствие блокирования реакционной поверхности. Данный эффект проявляется только при концентрациях серы в металле менее 0,03 масс.% и при содержании кислорода в газовой фазе выше 1.5 %.

4) С использованием программы «Терра» выполнен термодинамический расчет равновесного состава газовой фазы в диапазоне температур 1800-5300 К. Показано, что в плазмообразующем газе происходит диссоциация молекулярного кислорода до атомарного.

5) Была разработана математическая модель, описывающая взаимодействие железо-хром-никелевых расплавов и низкотемпературной плазмы. Проверка адекватности модели показывает, что модель достоверно описывает процессы, происходящие в зоне контакта расплава и плазменной дуги.

6) Экспериментально, в условиях лабораторной установки изучена кинетика селективного обезуглероживания и десульфурации высокохромистых сплавов на основе железа кислородосодержащей плазмой с объемной долей кислорода 0,7-3,0 % при общем давлении в лабораторной плазменной печи 0,1 МПа. Показано, что в результате обработки расплавов Fe-Cr и Fe-Cr-Ni окислительной плазмой происходит снижение содержания углерода в расплаве до 0,001-0,005 масс%

7) Анализ экспериментальных данных показал, что переход порядка реакции обезуглероживания от нулевого к первому при обработке расплавов Fe-Cr и Fe-Cr-Ni окислительной плазмой, происходит в интервале концентраций углерода 0,06-0,1 масс% вне зависимости от содержания кислорода в плазмообразующем газе.

8) Установлено что при нулевом порядке реакции константа скорости обезуглероживания составляет $3-4 \cdot 10^{-4}$ моль $\text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$, а лимитирующим звеном процесса обезуглероживания является подвод кислорода в зону взаимодействия, при первом порядке реакции константа скорости обезуглероживания составляет $0,04 - 0,05 \text{ с}^{-1}$, а коэффициент массопереноса $\beta = 0,8-1,0 \cdot 10^{-2}$ см/с. Лимитирующим звеном является процесс внутреннего массопереноса - диффузия углерода к поверхности расплава.

9) Исследованы закономерности взаимодействия углерод-кислород в железе и сплавах Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Cr-Ni состава нержавеющей стали при плавке в нейтральной и окислительной атмосфере лабораторной плазменной печи. Показано, что воздействие окислительной плазмы при общем давлении в печи 0,1; МПа эквивалентно обработке металла в вакуумных агрегатах при P_{CO} ниже 0,02; МПа и позволяет достичь величины произведения растворимости $m = 2 \cdot 10^{-5}$. Значения параметра $[\text{Cr}]/[\text{C}]$, характеризующего степень обезуглероживания расплава без потерь хрома, оказались для этих условий выше 3000.

10) Экспериментально показано, что при окислительном обезуглероживании расплава Fe-Cr-Ni сера удаляется из расплава тем полнее,

чем ниже ее исходная концентрация в металле и чем выше парциальное давление кислорода в плазме. Десульфурация нержавеющей стали происходит на стадии интенсивного удаления углерода из расплава и прекращается по достижении концентрации углерода, при которой порядок реакции обезуглероживания становится выше первого.

11) Проведена модернизация дуговой печи постоянного тока ДППТ-0.06, разработана система подачи плазмообразующего газа в пространство печи непосредственно в дугу, включающая в себя конструкцию полого электрода со стальной коаксиальной вставкой.

12) В дуговой печи постоянного тока ДППТ 0,06 проведена серия полу-промышленных экспериментов и разработан вариант ресурсосберегающей технологии выплавки коррозионностойких сталей. Технология позволяет достигать концентрации углерода в металле 0,05% масс%, при пониженном угаре хрома на уровне 1.5-1.7 масс% и температуре металла не превышающей 1750 °С.

13) Проведена адаптация разработанной математической модели модели для полу-промышленной печи ДППТ 0,06 и промышленной печи вместимостью 5 тонн. Проверка адекватности работы модели в данных условиях показала, что модель, позволяет адекватно описывать процессы, происходящие в процессе плазменного обезуглероживании расплавов состава Fe-Cr-Ni.

14) С применением математического моделирования обоснованы режимы окислительного рафинирования высокохромистых расплавов в промышленной дуговой печи постоянного тока, вместимостью 5 тонн на АО «Металлургический завод Электросталь». Показано, что применение окислительной продувки металла аргон-кислородной смесью, вводимой через полый электрод непосредственно в дугу, позволит снизить угар хрома с 3 до 1,5 масс.%, в среднем на плавку, уменьшить перегрев металла с 2000 до 1750-1800 °С в конце окислительного периода, уменьшить эрозию футеровки печи. Определены оптимальные режимы дутья и расходы газовой смеси,

соотношения аргон-кислород на различных этапах обезуглероживания при сохранении производительности агрегата на прежнем уровне.

Список литературы

1. Lula R.A. Stainless Steel. American Society for Metals, 1986.
2. Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. Специальные стали. 1999.
3. Туфанов Д.Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов. Москва: Металлургия, 1982.
4. Поляков А.Ю. Теоретические основы рафинирования сталеплавильной ванны. Москва: Наука, 1975. 208 стр.
5. Beddoes J., Parr J.G. ASM International Materials Park // Introduction to stainless steels. OH USA. 1999. Vol. 3. стр. 506-510.
6. Peckner D., Bernstein I.M. Handbook of Stainless steels. NY: McGraw Hill, 1977.
7. Г.М. Б., Мошкевич Г.М. Нержавеющая сталь. Москва: Металлургия, 1973.
8. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., and Стомахин А.Я. Теоретические основы сталеплавильных процессов. Москва: Металлургия, 1987. 272 стр.
9. Гуляев А.П. Чистая сталь. Москва. 1975.
10. Chai G., Kangas P. Recent developments of advanced austenitic and duplex steels for oil and gas industry // Energy Materials, Feb 2014. стр. 703-709.
11. Бабаков А.А., Привандцев М.В. Коррозионностойкие стали и сплавы. МОсква: Металлургия, 1971.
12. Химушин Ф.Ф. Нержавеющие стали. Москва: Металлургия, 1976.
13. Li H.B., Jiang Z.H., Feng H., and Li L. Microstructure, Mechanical and corrosion properties of friction stir welded high nitrogen nickel-free austenitic stainless steel // Materials and Design, Vol. 84, Nov 2015. стр. 291-299.
14. Марчук М.С., Мутылина М.Н. Вологдинские чтения // Биосовместимые материалы, применяемые для изготовления стентов. Владивосток. 2010. стр. 67-69.

15. Филиппов С.И. Теория процессов обезуглероживания стали. Москва: Металлургиздат, 1956. 166 стр.
16. Balachandran G., Balasubramanian V. Stainless steel to meet advanced applications // Advanced Materials Research, No. 794, 2013. стр. 135-138.
17. Wei J.H., Yi L. Study of Mathematical Modeling of Combined Top and Bottom Blowing VOD Refining Process of Stainless Steel // Steel Research Information, Vol. 86, No. 3, Mar 2015. стр. 189-211.
18. Inomoto T., Matsuo V., and Yano M. Evaluation of the chemical vacuum effect in decarburization treatment by argon-injected steel under normal atmosphere // ISIJ International, Vol. 55, No. 4, 2014. стр. 723-726.
19. Кнюппель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. Москва: Металлургия, 1973. 320 стр.
20. Salman M., Cizer T., Pontikies T., Santos R.M., Snellings R., Vandewalle L., Blanpain B., and Van Balen K. Effect of accelerated carbonation on AOD stainless steel slag for its valorisation as a CO₂-sequestering construction material // Chemical Engineering Journal, Vol. 246, Jun 2014. стр. 39-52.
21. Peng Y., Gong J., Rong D., Jiang Y., Fu M., and Yu G. Numerical analysis of low-temperature surface carburization 316L austenitic stainless steel // Jinshu Xuebao/Acta Metallurgica Sinica, Vol. 51, No. 12, Dec 2015. стр. 1500-1506.
22. Xu K.D., Xiao L.J. Refining process and quality control of stainless steel // Iron and Steel (Peking), Vol. 46, No. 1, Jan 2011. стр. 1-13.
23. Поволоцкий Д.Я. Развитие технологий производства нержавеющей стали // Электрометаллургия, Dec 2002. стр. 20-27.
24. Адельшин Д.Ю. Исследование и оптимизация вакуум-кислородного рафинирования коррозионно-стойкой стали с целью улучшения технико-экономических характеристик процесса. Москва. 2000. 110 стр. Диссертация канд. техн. наук.
25. Turkdogan E.T., Fruehan J.T. Fundamentals of Iron and Steel Making.

Pittsburgh: AISE, 1999. 37-160 стр.

26. Поволоцкий Д.Я., Гудим Ю.А. Производство Нержавеющей стали. Челябинск: ЮУрГУ, 1998. 236 стр.
27. Фриц Э. Технология производства коррозионно-стойкой стали: тенденции, разработки и новые проекты // Черные металлы , Sep 2003. стр. 69-76.
28. Генкин В.Я. Пути оптимизации мартеновских цехов: установка электропечей, агрегатов внепечной обработки металла, УНРС // Электromеталлургия, May 2000. стр. 10-13.
29. Дуб В.С., Иодковский С.А., Куликов А.П., and Дурынин В.А. Опыт использования мартеновских печей с агрегатами внепечной обработки для производства высококачественной и высоклегированной стали // Электromеталлургия, Jan 2003. стр. 31-35.
30. Римкевич В.С., Буцкий Е.В., and Брагин В.И. Освоение технологии выплавки стали с использованием агрегата внепечной вакуумной обработки // Электromеталлургия, Apr 1998. стр. 25-28.
31. Lindenberg H.V., Shubert K.N., and Zorcher H. Developments in stainless steel melting process metallurgy // MPT, Jan 1988. стр. 3-10.
32. Raja B.V.R. Methods of refining stainless steel // Steel Times International, Vol. 30, No. 4, May 2006. стр. 27-28.
33. Поволоцкий Д.Я., Кудрин В.А., and Вишкарев А.Ф. Внепечная обработка стали. Москва: МИСиС, 1995. 256 стр .
34. Чжай Ю., Димитров С., Кольбахер А., and Штоль К. Ввод в эксплуатацию нового конвертера AOD с прогрессивной системой управления процессом на заводе фирмы Acesita в Бразилии // Черные металлы, Dec 2003. стр. 78-83.
35. Протасов А.В., Решетов В.И. Ковшевые вакууматоры за рубежом. Металлургическое оборудование // ЦНИИТЭИтяжмаш, No. 31, 1982.

36. Тимофеев А.А., Неклюдов И.В., and Шкирмонтов А.П. Производство коррозионно-стойких сталей с использованием газокислородных и вакуумных установок // Ин-т "Черметинформация", No. 2, 1988. стр. 27.
37. Mullins P.J. CLU steelmaking is less costly // Iron age metallwork In, May 1974. стр. 37.
38. Koch K., Munsberg W., and Stradtman J. Optimization of blowing conditions in the production of high-chromium steel in a bottom blowing 10 t AOD converter // Stahl und eisen, No. 121, Nov 2011. стр. 41-49.
39. Choulet R.J., Melhman S.K. Metall bulletin international stainless steel conference // Status of stainless refining. 1984. стр. 211-219.
40. Kang Y., Kim Y.H., and Sohn H.S. ICS // Improvement of the Decarburization Rate in Austenitic Stainless steelmaking. Dresden. 2012.
41. Лопухов Г.А. Выплавка коррозионно-стойкой стали в печи CONARC // Электрометаллургия, May 2002. стр. 45-46.
42. We J.H., He Y., and Shi G.M. Mathematical modeling of fluid flow in an AOD converter bath under conditions of combined side and top blowing: application of the model to combined side and top blowing process and results // Guocheng Gongcheng Xuebao/The Chinese Journal of Process Engineering, Vol. 1, No. 11, Feb 2011. стр. 40-43.
43. Cao X.M., Zhang Z.Q., Zhang C.Y., and Wang L.X. AOD refining duplex stainless steel 00Cr22Ni5Mo3N technology practice // Zhuzao/Foundry, Vol. 56, No. 7, Jul 2007. стр. 764-766.
44. Kor G.J.W., Glaws P.S. The Making, Shaping and Treating of Steel// AISE // Ladle refining and vacuum degassing. Pittsburg. 1998. Vol. 10. стр. 661-692.
45. Leach J. History of development of secondary metallurgy // Quartely Bulletin of Steel for Europe, Jun 1985. стр. 41-50.
46. Янке Д. Металлургические основы вакуумной обработки жидкой стали // Черные металлы, No. 19, Jul 1987. стр. 3-11.

47. Fritz E.A. New technologies for the production of stainless steel. // *MPT international*, Apr 1988. стр. 74-79.
48. Иодковский С.А., Куликов А.П., and Игнатьев В.И. Освоение технологии выплавки особонизкоуглеродистой стали на установке ковш-печь // *Сталь*, Dec 1997. стр. 14-17.
49. Адельшин Д.Ю., Чанов С.В., and Семин А.Е. Обезуглероживание высокохромистых расплавов при низкой окисленности ванны // *Электromеталлургия*, Jan 1999. стр. 12-15.
50. Морозов Г.И., Валеев Ф.Ф., Сушников А.В., and Роженцев В.В. Освоение технологии производства коррозионностойкой стали методом вакуум-кислородного обезуглероживания // *Электromеталлургия*, Jun 1999. стр. 32-35.
51. Палкин С.П., Звонарев В.П., and Боровинских С.В. Совершенствование технологии легирования коррозионно-стойкой стали титаном // *Сталь*, Mar 2003. стр. 29-31.
52. Камардин В.А., Кадинов Е.И., and Мошкевич Е.И. Роль газовой фазы в окислении титана и алюминия при электроплавке нержавеющей стали // *Известия вузов. Черная металлургия*, Oct 1966. стр. 37-44.
53. Шарф, Эртль. Научно-технический семинар // *Ковшевая и конвертерная металлургия*. Москва. 1984. стр. 1-12.
54. Майер В., Хохэртлер Й., and Бертиньоль М. Новый сталеплавильный цех на заводе фирмы BÖHLER EDELSTAHL // *Черные металлы*, Oct 2002. стр. 74-80.
55. Chen Z.P., Xu Y.T., Li S., and Gu X.H. ICS // *Refining process of Ultra Purity Ferritic stainless steel At BaoSteel*. Dresden. 2012. Vol. 1. стр. 565-570.
56. Li S.Y. *Stainless Steel Introduction* // *Metallurgical Industri Press Beijing*, Mar 2007.

57. // Ассоциация СПЕЦСТАЛЬ: [сайт]. URL: http://www.ussa.su/news/news_1465.html (дата обращения: 9.3.2016).
58. // РСПМ: [сайт]. [1997-2016]. URL: <http://www.rspm.ru/ru/about/news/?id=12193&subject=smi> (дата обращения: 9.3.2016).
59. Римкевич В.С., Сисев А.А., Муруев С.В., and Блохин М.В. Возможности совершенствования традиционной выплавки нержавеющей стали // Черная металлургия, No. 1352, Aug 2012. стр. 23-28.
60. Съемщиков Н.С. Оптимизация технологии производства коррозионно-стойкой стали с использованием методов термодинамического моделирования. дис. Канд. Техн. Наук: МИСиС, Москва, 2004.
61. Малиновский В.С. Дуговые печи постоянного тока нового поколения // Actual Conference, No. 72, Mar 2011. стр. 75-78.
62. Чередниченко В.С., Кузьмин М.Г., and Аньшаков А.С. Плазменные установки для плавки и восстановления металлов // Электromеталлургия, №9 2009. стр. 20-27.
63. Муруев С.В., Падерин С.Н. XIII Международный конгресс сталеплавателей // Распределение кислорода на окисление компонентов металлической ванны в окислительный период плавки коррозионностойкой стали в 20Т дуговой сталеплавильной печи. Полевской. 2014. Vol. 1. стр. 122-127.
64. Вильгельми Г. Теплотехническая и технологическая характеристика плазменного процесса // Черные металлы, No. 224, 1985.
65. Ерохин А.А. Закономерности плазменно-дугового легирования и рафинирования металлов. Москва: Наука, 1984. 186 стр.
66. Лактионов А.Е., Стомахин А.Е., and Григорян В.А. Температура поверхности металла при плазменной плавке // Известия вузов. Черная Металлургия, Jul 1979. стр. 49-52.
67. Падерин С.Н., Филиппов С.И. Влияние блокирования реакционной

- поверхности на интенсивность обезуглероживания металлического расплава // Известия вузов. Черная металлургия, Nov 1971. стр. 12-17.
68. Peprica T., Skala J. Studium kinetiky oduhliceni taveniny Fe-C-S plynnou smesi He-0,, // Kovove materialy, No. 27, May 1989. стр. 647-661.
69. Harasima K., Mizoguchi S., and Kajioaka H. Mild steel decarburisation kinetics under reduced pressure // Journal Iron and Steel Japan, No. 74, Mar 1988. стр. 449-456.
70. Lee H.G., Rao. Rate of decarburisation of iron-carbon melts: Part 1. Experimental determination of the effect of sulfur // Metallurgical Transactions, No. 13, Jan 1982. стр. 403-409.
71. Rao J.K., Lee H.G. Decarburisation and nitrogen absorption in molten Fe-C-alloys // Experimental, - Ironmaking and Steelmaking, No. 15, May 1988. стр. 228-237.
72. Попель С.И. Теория металлургических процессов. Москва: ВИНТИ, 1971. 137 pp.
73. Richardson F.D. Memories scientifiques // Revue metallurgie, No. 75, Nov 1978. стр. 627-637.
74. Бородин Д.И. Теория и практика повышения качества стали. Москва: Металлургия, 1985. 40-48 стр.
75. Канцнельсон А.М., Кухарж Л., Кашин В.И., and Кузьмин Ю.Д. 10 Всесоюзная конференция. М.: Черметинформация, // 12. А.М. Канцнельсон, Л. КухарФизико-химические основы металлургических процессов. Москва. 1991. Vol. 2. стр. 81-84.
76. Салиева О.Г., Губенко С.И., and Цветков Ю.В. 10 Всесоюзная конференция. М.: Черметинформация // Физико-химические основы металлургических процессо. 1991. Vol. 2. стр . 81-84.
77. Цымбал В.П. Математическое моделирование сложных систем в металлургии: учебник для вузов. Кемерово: Издательское объединение

“Российские университеты”: Кузбассвуиздат-АСТШ, 2006. 431 стр.

78. Дьячко А.Г. Математическое и имитационное моделирование производственных систем. Москва: МИСиС, 2007. 538 стр.
79. Советов Б.Я., Яковлев С.А. Моделирование систем. Москва: Высшая школа, 2001. 343 стр.
80. Самарский А.А., Михайлов А.П. Математическое моделирование: Идеи. Методы. Примеры.. Москва: Наука. Физматлит, 2001. 320 стр.
81. Сургучев Г.Д. Математическое моделирование сталеплавильных процессов. Москва: Металлургия, 1978. 224. стр.
82. Эллиот Д., Глейзер М., and Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. Москва: Металлургия, 1969. 252 стр.
83. Кафаров В.В., Глебов М.Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств. Москва: Высшая школа, 1991. 400 стр.
84. Комолова О.А. Моделирование взаимодействия компонентов шлаковой и металлической фаз при производстве стали, разработка алгоритмов и программного обеспечения для описания технологических процессов. Москва: МИСиС, 2014. дис. Канд. Техн. Наук.
85. Тюрин Ю.Н. Анализ данных на компьютере. 3rd ed. Москва: ИНФРА-М, 2003. 544 м.
86. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., and Моисеев Г. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. Москва: Наука, 1982. 263 стр.
87. Толстолуцкий А.А. Анализ и оптимизация технологии выплавки и внепечного рафинирования стали с использованием обобщенной термодинамической модели сталеплавильных процессов. Диссертация канд. техн. наук. ed. Москва. 2004. 191 стр.
88. Явойский В.И. Теория процессов производства стали. Москва:

Металлургия, 1967. 792 стр.

89. Андреева О.В., Григорович К.В., Валеев Ф.Ф., Кунгуров В.М., and Липовецкий М.М. Тезисы доклада на X Всесоюзной конференции по физико-химическим основам металлургических процессов // Разработка технологии окислительного обезуглероживания сложнолегированных сталей в печи постоянного тока. Москва. 91. стр. 56.
90. Di Monte M.Z., Vataavuk J., Couto A.A., and De Lima N.B. The effect of strain Hardening in stainless steels submitted to nitriding treatment // Advanced Structure materials, No. 54, 2014. стр. 287-304.
91. Шаповалов , Григоренко Г.М., and Константинов В.С. Проблемы специальной электрометаллургии. 1st ed. Москва. 1989. 606 стр.
92. Стрельцов В.И. Температура поверхности металлического расплава в зоне воздействия плазменной дуги // ФХОМ, Jun 1974. стр. 42-46.
93. Sato. M. Curr. Adv. Mater. And Process. 1988.v.1. №5. p. 1390 // Дзайре то куросэсу, No. 1, May 1988. стр. 1390-1401.
94. Y. Kashiwaya S.O.K.I. Sixth International Iron and Steel Congress // Spectroscopic Measurements of Plasma Temperature and Iron Vapour Density. Nagoya. 1990. Vol. 1. стр. 551-559.
95. Прянишников М.И., Алиев Р.А., and Григорян В.А. Кинетика испарения жидкого железа // Известия Вузов. Черная металлургия., No. 85, May 1976. стр. 12-18.
96. Fischer W.A., Janke D., and Stahlschmidt. Die Verdampfung von Eisen und seiner Begleitelemente Kupfer und Mangan beim Schwebeschmelzen unter vermindertem Druck. // Arch. Eisenhüttenwes., No. 45, 1974. стр. 757-764.
97. Никольский Б.П. Справочник химика. 1st ed. Москва: Химия, 1982. 682-693 стр.
98. Simonyan L.M., Khilko A.A. 5 th International Congress of the Science and Technology of Steelmaking // Dust formation in Electric Arc Furnace.

Dresden Oct. 1-3. 2012. Vol. 1.

99. Svyazhin A.G., Romanovich D.A., and Krishna Rao P. Dust Formation During Steel Production And Fe–C Melt Evaporation // Metallurgist, Vol. 1, No. 60, May 2016. стр. 47-53.
100. Трусов Б.Г. 111 международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии // Программная система Терра для моделирования фазовых и химических равновесий в плазмохимических процессах. Иваново. 2002. стр. 217-220.
101. Ключев М.М. Плазменно - дуговой переплав. Москва: Металлургия, 1980. 251 стр.
102. // F.A.C.T. (facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics) : [сайт]. [2010]. URL: <http://www.crct.polymtl.ca/fact/> (дата обращения: 22.06.2016).
103. Карасев Р.А. Кинетика и термодинамика взаимодействия газов с жидкими металлами. Москва: Наука, 1974. 82-87 стр.
104. Антипов В.М. Десульфурация металла в плазменно-дуговой печи. // Сталь, Oct 1987. стр. 37-38.
105. Дроздов Н.Н., Бурцев В.Т., and Филиппов С.И. Изучение механизма и кинетики испарения серы методом взвешенной капли // Известия Вузов. Черная Металлургия., May 1977. стр. 22-24.
106. Nishi S, Lance pipe for the injected oxygen in steel making, 3 292 662, december 20, 1966.
107. Киндоп В.Е., Шмелев Ю.Е., and Свяжин А.Г. Сверхравновесное содержание азота в металле при поверхностном окислении углерода // Известия вузов. Черная Металлургия, Mar 1988. стр. 25-28.
108. Fruchan R.J., Lally B., and Glaws. 5 th International Iron and Steel Congress // A model for nitrogen absorption in iron alloy metis. Washington. 1989. Vol. 6. стр. 339-346.

109. Свяжин А.Г., Явойский В.К. "Современные проблемы создания высококачественных сталей и уменьшения отходов в черной металлургии // Физико-химические основы производства стали с регламентированным содержанием азота. Москва. 1981. стр. 21-29.
110. Григоренко Г.М., Ильин С.В., Ключев М.М., and Ждан А.А. Проблемы специальной электрометаллургии. // Некоторые особенности поглощения азота металлом при плазменной плавке. Киев. 1975. Vol. 2. стр. 88-91.
111. Лакомский В.И., Торохов. Г.Ф. ДАН СССР // О поглощении азота из плазмы жидким металлом. Москва. 1968. Vol. 183. стр. 87-89.
112. Немченко В.П. Физико-химические основы процессов производства стали. // Скорость растворения и экстракции азота при барботаже расплавов Fe-Cr-C газовыми смесями. Москва. 1979. стр. 158-163.
113. Ito K., Amano K., and Sakao H. Kinetik study on nitrogen absorption and desorption of molten iron. // Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, No. 28, Jan 1988. стр. 41-48.
114. Мокров И.А., Григорян В.А., and Стомахин А.Я. Совместное влияние углерода и кислорода на поглощение азота металлом при плазменно-дуговом нагреве // Физика и химия обработки материалов, Apr 1978. стр. 44-48.
115. Dembovsky. Zu Fragen der Thermodynamik und reaktionskinetik in der Plasmametallurgie // Neue Hutte, No. 32, Jun 1987. стр. 214-219.
116. Морозов С.С., Кряковский Ю.В. 5-ая Всесоюзная конференция по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов, // О двойственной роли кислорода в процессе растворения азота в железе. Свердловск. 1983. Vol. 2. стр. 450.
117. Морозов С.С., Кряковский Ю.В., and Разин. А.И. Термодинамика взаимодействия жидкого железа с азотосодержащей газовой фазой //

Черметинформация, No. 48, Nov 1988. стр. 40-48.

118. Death FS and Haid , Method of adding nitrogen to molten metals., №32557197, Jun 21, 66.
119. Petros J and Wildmann S, Zpucob zkujnovali oceli plunuym kyslikem s pronemnym obsahem dusiku., МКИ 243953, Jul 1, 88.
120. Rudolf R, Method of operating a metallurgical plant , 4504308, Mar 12, 1985.
121. Gammal T.E., Hinds L.G., Hasing W., and Vetter. 7 Int.Conf.Vac.Met // Nitrogen pick-up in liquid steel under nitrogen containing plasma gas. Tokyo. 1982. стр. 1044-1051.
122. Завалин , Нейгебауэр Г.О., and Моргалев Б.Н. Исследование процесса глубокого обезуглероживания железа в плазменной печи // Проблемы специальной электрометаллургии, Jan 1989. стр. 66-70.