

05.16.02

Д 163

Челябинский государственный  
технический университет



На правах рукописи

ДИЛЬДИН Андрей Николаевич

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ  
СТАЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ  
ОКИСЛЕННОСТИ МЕТАЛЛА

05.16.02 - Metallurgy of black metals

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Челябинск - 1991

Работа выполнена в Челябинском государственном техническом университете.

Научный руководитель - доктор технических наук,  
профессор Г.Г. Михайлов.

Научный консультант - кандидат технических наук,  
доцент Б.И. Леонович.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор Ю.А. Гудим,  
кандидат технических наук Г.Ф. Гладышев.

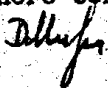
Ведущая организация - Сибирский металлургический институт.

Защита диссертации состоится "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 1991 г.,  
в \_\_\_ часов, на заседании специализированного совета Д 053.13.04  
Челябинского государственного технического университета (454080,  
г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ауд. 244).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Челябинского  
государственного технического университета.

Автореферат разослан "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 1991 г.

Ученый секретарь специализированного совета  
доктор технических наук



Д.А. Мирзаев

Актуальность работы. В отечественной металлургии основным способом производства коррозионностойких сталей является переплав легированных отходов с применением газообразного кислорода в качестве окислителя. Несмотря на постепенный ввод в эксплуатацию на ряде предприятий отрасли различных методов внепечного рафинирования металла, указанный способ выплавки электростали будет еще долгое время играть значительную роль. Поэтому остается актуальной проблема совершенствования технологии выплавки коррозионностойких сталей в рамках существующего способа.

Особенности выплавки в дуговых печах сталей данного класса предопределены высоким содержанием легирующих и наличием элементов с высоким сродством к кислороду. Это накладывает ряд требований на состав шихтовых материалов и технологические режимы электроплавки с учетом конкретных особенностей сталеплавильных агрегатов.

Улучшить технико-экономические показатели процесса выплавки сложнoleгированных марок сталей возможно за счет оптимизации состава шихтовых материалов и научно обоснованного задания температурного и дутьевого режимов окислительного периода, уровня окисленности металлического расплава в восстановительный период при использовании современных методов контроля за состоянием металлической ванны (например, кислородных зондов) и наличии информации о физико-химических процессах, протекающих при температурах сталеварения.

Целью работы является совершенствование технологии выплавки коррозионностойких сталей, обеспечивающее уменьшение потерь легирующих на основе результатов изучения закономерностей окислительных процессов посредством электрохимических измерений. Для реализации поставленной цели были решены следующие задачи:

- проведен термодинамический анализ системы Fe-Cr-C-Ni-O в широком температурном и концентрационном интервале и выявлены условия стабильного существования оксидных фаз, образующихся в период окислительного рафинирования коррозионностойкой стали;

- проанализировано изменение окисленности металлического расплава при помощи активометра УКОС-I при выплавке коррозионностойких сталей и выработаны рекомендации по управлению окислите-

льным периодом плавки;

- создана кинетическая модель окислительного рафинирования хромоникелевого расплава, позволяющая с учетом неизотермичности процесса прогнозировать состав металла по ходу кислородной продувки;

- проанализирована взаимосвязь между технологическими параметрами плавки стали 12X18N10T в печах малой вместимости и предложены технологические режимы плавки, обеспечивающие более полное извлечение хрома из шихты;

- разработана, реализована на персональном компьютере программа расчета шихты оптимального состава и минимальной стоимости для выплавки электростали с учетом ограничений, накладываемых технологией выплавки и ресурсами сталеплавильного цеха.

#### Научная новизна.

1. Рассчитаны и построены диаграммы фазовых равновесий, позволяющие прогнозировать состав продуктов окислительного рафинирования коррозионностойких сталей.

2. Установлено, что окисление компонентов металлического расплава при выплавке коррозионностойкой стали происходит в условиях, близких к равновесным. Обоснована и экспериментально подтверждена возможность определения оптимального содержания углерода в металле в конце продувки на основе показаний датчика окисленности.

3. Разработана кинетическая модель процесса окисления компонентов хромоникелевых расплавов с учетом неизотермичности процесса. Получены кинетические соотношения, адекватно описывающие экспериментальные данные и позволяющие прогнозировать состав металла по ходу окислительного рафинирования.

4. Разработана программа расчета шихты оптимального состава и минимальной стоимости для выплавки электростали, с учетом ограничений, накладываемых технологией выплавки и ресурсами сталеплавильного цеха.

#### Практическая значимость работы и ее реализация.

Разработаны технологические режимы плавки стали 12X18N10T в печах малой вместимости. Выработаны рекомендации по использованию кислородного зонда УКОС для определения оптимального содержания углерода в конце продувки. Выплавка стали по предложенным пара-

метрам позволяет повысить сквозное извлечение хрома из шихты. Разработана и внедрена на ЗМЗ программа расчета шихты оптимального состава и минимальной стоимости для выплавки электростали. Экономический эффект от реализации предложенных мероприятий составляет 36 тыс.руб. в год.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на: 40-42-ой научно-технических конференциях ЧТИ (Челябинск, 1987-1990 гг.); шестой и седьмой Всесоюзных научных конференциях "Современные проблемы электрометаллургии стали" (Челябинск, 1987, 1991 гг.); всесоюзной научно-технической конференции "Обобщение опыта работы молодых ученых, инженеров и рабочих отрасли по экономии материальных и энергетических ресурсов" (Донецк, 1989 г.); третьей республиканской научно-технической конференции "Техническое перевооружение и внедрение новых ресурсосберегающих технологий в электросталеплавильном производстве" (Днепропетровск, 1989 г.); седьмой Всесоюзной конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов" (Челябинск, 1990 г.); втором Всесоюзном совещании "Базы физико-химических и технологических данных для оптимизации металлургических технологий" (Курган, 1990 г.).

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 150 страницах, состоит из четырех глав, общих выводов, списка литературы из 107 названий, 2-х приложений, содержит 10 таблиц, 36 рисунков.

Публикации. Основное содержание работы изложено в 10 статьях и тезисах докладов.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЫПЛАВКИ СТАЛИ 12Х18Н10Т В 10-Т ДУГОВЫХ ПЕЧАХ В УСЛОВИЯХ ЗМЗ

Одной из главных технологических особенностей выплавки стали 12Х18Н10Т в дуговых печах малой емкости на Златоустовском металлургическом заводе является нестабильность технологического режима по химическому составу металла в период расплавления, температуре и длительности окислительного периода электроплавки.

что во многом predetermined отсутствием методик оптимизации наиболее рациональных шихтовок из имеющегося набора шихтовых материалов.

Нестабильность состава шихты сказывается в первую очередь на ходе кислородной продувки жидкой стали, в течении которой состояние металлической ванны контролируется по косвенным признакам - высоте пламени  $CO$ , интенсивности кипения ванны, жидкоподвижности шлака. Это не дает достаточных и надежных сведений, необходимых для управления процессом рафинирования, что приводит к повышенным (до 4%) угарам хрома, составляя в среднем 2.55%.

До половины раскисленного послепродувочного шлака скачивается и наводится новый, при этом восстанавливается в среднем 50% окислившегося хрома.

Переход на одношлаковый процесс выплавки коррозионностойкой стали в условиях ЗМЗ сдерживается осложнениями в организации удаления серы и невозможностью быстрого снижения температуры металлической ванны после ее продувки из-за большого количества послепродувочного шлака, аккумулирующего тепло.

Оптимизация технологических параметров электроплавки позволит усовершенствовать технологию выплавки коррозионностойких сталей в рамках существующего способа выплавки. Это возможно за счет рационального выбора состава шихтовых материалов, управления процессом окислительного рафинирования на основе объективно получаемой информации, эффективного раскисления металла в восстановительный период. В целом это будет способствовать снижению себестоимости готового металла.

#### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ $Fe-Cr-10\%Ni-C-O$

Установление оптимального режима хода окислительного периода плавки коррозионностойкой стали облегчается при определении условий стабильного существования оксидных фаз, образующихся в жидком металлическом расплаве при температурах сталеварения. С этой целью был проведен термодинамический анализ системы  $Fe-Cr-10\%Ni-C-O$ , которая моделирует состав коррозионностойкой стали в конце окислительного рафинирования расплава. При этом исходили из возможности реализации следующих химических равновесий:

$$\begin{aligned} \{CO\} &= [C] + [O], & \lg K_1 &= -1168/T - 2.07; \\ FeCr_2O_{4ТВ} &= [Fe] + 2[Cr] + 4[O], & \lg K_2 &= -57150/T + 22.9; \\ Cr_2O_{3ТВ} &= 2[Cr] + 3[O], & \lg K_3 &= -40014/T + 17.37; \\ Cr_3O_{4ТВ} &= 3[Cr] + 4[O], & \lg K_4 &= -53352/T + 23.51. \end{aligned} \quad (1)$$

Активности компонентов, растворенных в жидком железе, определяли по методу Вагнера с учетом параметров взаимодействия первого порядка. Активность кислорода расплава рассчитывали по соотношению

$$\lg a_{[O]} = 2.685 - (10.087E + 5661)/T, \quad (2)$$

где E - величина э.д.с., мВ, определяемая датчиком окисленности УКОС при погружении его в металлический расплав.

Совместное решение системы уравнений (1) с учетом соотношения (2) позволило рассчитать и построить политермическую поверхность растворимости компонентов в металлическом расплаве (ПРКМ) системы Fe-Cr-10%Ni-C-O, моделирующей состав коррозионностойкой стали в конце окислительного рафинирования. Рассчитанная в интервале температур 1873-2173 К ПРКМ представлена на рис.1. На поверхности абсdlmpo заданы области составов металла, равновесных с одной из указанных неметаллических фаз и газовой фазой, состоящей главным образом из CO. Так, на поверхности bспр заданы составы металла, равновесного с газовой фазой и  $Cr_2O_{3ТВ}$ . На линии cп заданы составы металла, находящегося в равновесии с газовой фазой,  $Cr_2O_{3ТВ}$  и  $Cr_3O_{4ТВ}$ . Выше поверхности абсdlmpo находится область составов жидкого металла, равновесного с газовой фазой. Части пространства, ограниченные сверху поверхностями aбро, bспр и cdlп, отвечают равновесию между металлическим расплавом и твердыми оксидами  $FeCr_2O_4$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Cr_3O_4$ , соответственно. Тонкими линиями на диаграмму нанесены значения изо-э.д.с., которые характеризуют окисленность расплава.

Из анализа рис.1 следует, что с ростом температуры расплава происходит расширение области существования газовой фазы, равновесной с металлическим расплавом. Это свидетельствует о положительной роли повышения температуры коррозионностойкой стали в период ее обезуглероживания с целью сохранения в металле легирующих.

Изотермические и изохромные сечения построенной ПРКМ (рис.1) позволяют определить условия существования фазовых рав-

Политермическая поверхность растворимости компонентов в  
металлическом расплаве системы Fe-Cr-10%Ni-C-O

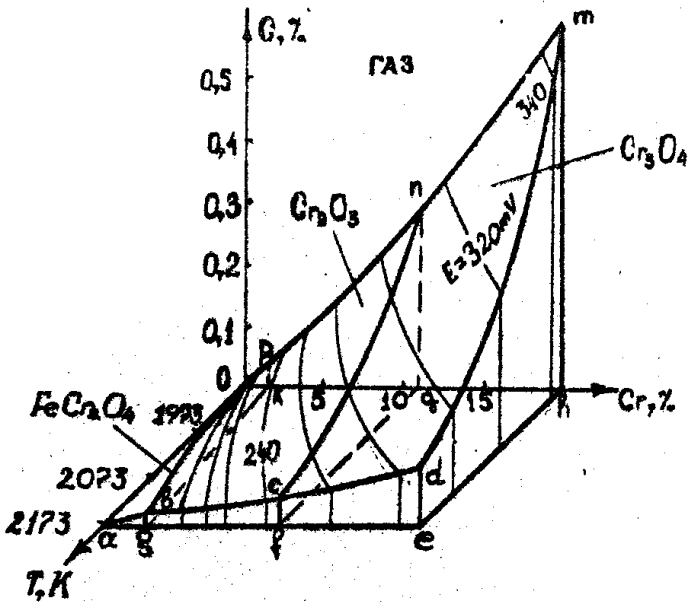


Рис. 1

Изохромное (14%) сечение ПРКМ системы Fe-Cr-10%Ni-C-O

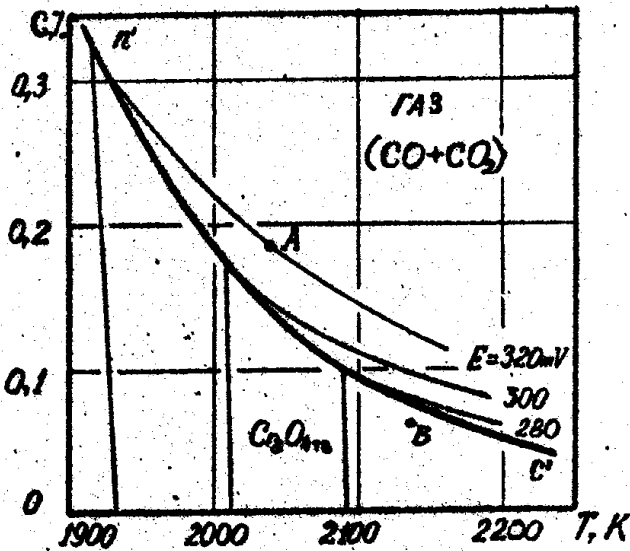


Рис. 2



новесий в системе Fe-Cr-10%Ni-C-O при различных температурах и исходных составах металла. На рис.2 представлено изохромное (14%) сечение ПРКМ данной системы, на этой диаграмме приняты такие же обозначения, что и на рис.1. На рис.2 выше линии п'с' находится область стабильного существования газовой фазы, находящейся в равновесии с металлическим расплавом, ниже - область стабильности твердого оксида  $Cr_3O_4$ , равновесного с жидким металлом. На линии п'с' реализуется равновесие всех указанных фаз. На диаграмме тонкими линиями нанесены расчетные значения э.д.с.

Применительно к анализу периода окислительного рафинирования плавки стали 08-12X18NiOT с использованием данной диаграммы можно сказать, что выше линии п'с' происходит обезуглероживание металла, а при смещении равновесия в сторону образования твердого оксида  $Cr_3O_4$  (ниже линии п'с') имеет место интенсивное окисление хрома. Например, при  $T=2023$  К и  $E=320$ мВ (точка А, рис.2) жидкий металл находится в равновесии с газовой фазой, т.е. имеет место процесс обезуглероживания стали, содержание углерода составляет 0.18% и будет постепенно снижаться. Точке В (рис.2) отвечают значения  $T=2123$  К и  $E=260$ мВ, в этом случае равновесие смещается в область образования твердого оксида  $Cr_3O_4$ , т.е. идет процесс окисления хрома.

Проведенный анализ показывает, что по величине э.д.с. можно косвенно определять содержание углерода в металле, а также оценивать степень завершенности окислительных процессов.

Предлагаемый метод анализа термодинамических равновесий в многокомпонентных системах с использованием ПРКМ является более универсальным по сравнению с традиционным, основанным на анализе изотерм раскислительной способности отдельных компонентов расплава.

Очевидно, что практическое использование подобных диаграмм целесообразно лишь в случае достоверности получаемых методом э.д.с. данных о степени окисленности жидкой стали и при условии, что химические реакции, протекающие в металлическом расплаве, приближаются к состоянию равновесия. Для проверки выполнимости указанных требований необходимо проанализировать изменение состава, температуры и окисленности металла на различных стадиях электроплавки с использованием кислородного зонда УКОС.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РАСПЛАВА ПРИ ВЫПЛАВКЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ В 10-ТОННЫХ ДУГОВЫХ ПЕЧАХ

Опытные плавки проводили по действующей на предприятии технологии, методом переплава легированных отходов с применением кислорода в качестве окислителя. Продувку металла начинали при температуре расплава 1520–1560°С, давление кислорода составляло 8–9 атм, интенсивность подачи кислорода была 0,9–1,25 м<sup>3</sup>/(т·мин). Пробы металла для анализа изменения его хим. состава в окислительный период отбирали при расплавлении металла, при появлении факела горячей окиси углерода и через каждые 3–4 минуты. Параллельно отбору проб определяли температуру металлической ванны термопарой погружения типа ВР5/20 и степень окисленности расплава кислородным зондом УКОС-1. При погружении датчика окисленности в расплав подачу кислорода прекращали.

С целью проверки достоверности данных, получаемых электрохимическим способом, одновременно с замерами э.д.с. отбирались пробы металла для их анализа на содержание кислорода методом вакуум-плавления на установке ЛЕСО. Сравнение значений концентраций кислорода, определенного указанными способами, показало их удовлетворительное соответствие как при низких, так и, что особенно важно, при высоких температурах металла. Коэффициенты корреляции были соответственно равны 0,813 и 0,843. Следовательно, при помощи датчика окисленности УКОС можно с достаточной точностью оценивать окисленность металлического расплава.

Для коррозионностойкой стали связь между окисленностью расплава и его составом можно выразить аналитически, исходя из возможности существования фазовых равновесий "Me-оксидная фаза" и "Me-газовая фаза" в системе Fe-Cr-Ni-C-O-Si. Очевидно, что в случае достижения в системе "Me-R<sub>m</sub>O<sub>n</sub>" термодинамического равновесия будет выполняться соотношение

$$lga_{[O]} = -(m/n) \cdot lga_{[R]} + (1/n) \cdot lga_{R_mO_n} + (1/n) \cdot (A/T + B), \quad (3)$$

где R - элемент расплава, A и B - постоянные в температурной зависимости константы равновесия химической реакции.

Если допустить, что металлический расплав является предель-

но разбавленным и пренебречь влиянием активности кислорода на активность элемента R, то соотношение (3) можно записать в видоизмененном виде :

$$\lg a_{[O]} = -(m/n) \cdot \lg [R] + (1/n) \cdot \lg a_{RmOn} + A'/T + B' \quad (4)$$

где A' и B' определяются опытным путем.

Значение активности  $a_{RmOn}$  в соотношении (4) можно рассчитать по теории регулярных растворов с учетом данных о фактическом составе шлака.

При анализе данных промышленных плавок было подтверждено, что процесс обезуглероживания коррозионностойкой стали можно условно разбить на три этапа. Было установлено, что на каждом из них окисленность металла определяется температурой расплава и содержанием преимущественно окисляющегося элемента.

По экспериментальным данным опытных плавок установлено, что на первом этапе окислительного рафинирования стали 12X18H10T окисленность металла зависит главным образом от концентрации кремния. В этом случае

$$\lg a_{[O]} = -0,5 \cdot \lg [Si] - 4637/T + 0,456 \quad (5)$$

На данном этапе продувки окисляется до половины всего кремния, температура расплава возрастает при этом до 1690–1720°C.

На второй стадии продувки окисленность расплава определяется углеродом:

$$\lg a_{[O]} = -\lg [C] + 2655/T - 3,704 \quad (6)$$

Концентрация углерода уменьшается до значений порядка 0.15–0.20%, температура металла при этом возрастает до 1820–1860°C.

На заключительной стадии обезуглероживания происходит совместное окисление углерода и хрома, однако по мере уменьшения содержания в металле углерода поступающий в ванну кислород расходуется преимущественно на окисления хрома, и уровень окисленности ванны определяется содержанием хрома:

$$\lg a_{[O]} = -0,75 \cdot \lg [Cr] - 11706/T + 4,88 \quad (7)$$

Эмпирические соотношения (5–7) были сопоставлены с равновесными термодинамическими данными. В таблице 1 приведены результаты расчета констант равновесия реакций образования оксидных фаз по указанным соотношениям и по литературным данным. Сопоставимость опытных данных с аналогичными расчетными величинами свидетельствует, что в металлическом расплаве кремний, углерод и

хром окисляются в указанных стехиометрических соотношениях в условиях, близких к равновесным.

таблица 1  
Опытные и расчетные значения констант равновесия  $lgK_p$   
образования оксидных фаз

оксид	T = 1873 K		T = 2173 K	
	lgK (I)	lgK (II)	lgK (I)	lgK (II)
Si <sub>0.5</sub> O	-2.5	-2.28	-1.7	-1.1
CO	-2.3	-2.7	-2.63	-2.6
Cr <sub>0.75</sub> O	-1.4	-1.24	-0.5	-0.26

Примечание. I - опытные данные, II - расчет по данным литературы

Данный вывод подтверждается и следующими фактами.

По опытным данным промышленных плавков было проанализировано изменение содержания кислорода и углерода в окислительный период, в результате обработки экспериментальных данных была получена зависимость вида

$$[O] = 0.00566/[C] + 0.0472 \quad (8)$$

которая сопоставима с равновесной кривой раскислительной способности углерода в хромоникелевом расплаве.

Сравнение данных по изменению состава металла в период кислородной продувки с результатами термодинамического анализа системы Fe-Cr-10%Ni-C-O также свидетельствует, что при высоких температурах металла (порядка 1800-1950 C) должно реализовываться равновесие между хромоникелевым расплавом и газовой фазой, т.е. осуществляться процесс обезуглероживания стали с сохранением в металле хрома.

Однако в действительности происходит окисление определенной части хрома, причем скорость его окисления возрастает с 0.14 %/мин на первых двух этапах продувки до 0.37 %/мин на заключительной стадии продувки. Вероятно, окисление хрома происходит главным образом в зонах локального переокисления металла - т.е. в месте внедрения в расплав кислородной струи.

Возможность установления равновесия в металлическом распла-

ве свидетельствует о существовании устойчивых связей между технологическими параметрами электроплавки. По экспериментальным данным была установлена связь между содержанием хрома в шихте и его концентрацией в металле в конце продувки:

$$[\text{Cr}]^{\text{кп}} = 0.9[\text{Cr}]^{\text{ш}} - 2.14, \quad r = 0.933 \quad (9)$$

Была рассмотрена связь между активностью растворенного в металле кислорода, определяемая датчиком окисленности УКОС, и составом расплава, при этом особое внимание уделялось характеру поведения углерода. В соответствии с экспериментальными данными, на первом этапе кислородной продувки стали 12Х18Н10Т концентрация углерода и активность кислорода связаны следующим соотношением:

$$\lg[\text{C}] = -0.11 \cdot \lg a_{[\text{O}]} - 0.58, \quad r = -0.503 \quad (10)$$

Низкое значение коэффициента корреляции в соотношении (10) объясняется защитным действием кремния на данном этапе продувки. В период интенсивного окисления углерода и на заключительной стадии обезуглероживания справедливо, согласно экспериментальным данным, следующее соотношение:

$$\lg[\text{C}] = -1.098 \cdot \lg a_{[\text{O}]} - 2.558, \quad r = -0.934 \quad (11)$$

Указанные выше соотношения, учитывающие связь между технологическими параметрами электроплавки, могут быть использованы при создании АСУ ТП при наличии кинетических уравнений, определяющих изменение состава металла во время окислительного рафинирования.

Для аналитического описания кинетических закономерностей окислительного рафинирования использовали уравнение химической кинетики вида

$$d(l_1)/dt = -k_0 \cdot \prod_{k=1}^m (l_1)^{n_k} \cdot \exp(-E/RT), \quad (12)$$

где  $k_0$  - константа скорости реакции окисления компонента,  $(\%)^{1-n} \cdot \text{мин}^{-1}$ ;  $l_1$  - содержание компонента, %;  $n_k$  - порядок реакции;  $E$  - энергия активации процесса, Дж/моль;  $R$  - газовая постоянная, Дж/(К·моль);  $T$  - температура металла, К;  $t$  - время процесса, мин;  $l = 1, 2, 3, \dots, m$  - число компонентов расплава.

При этом была предпринята попытка учесть неизотермичность процесса окислительного рафинирования металлического расплава, поскольку изменение температуры существенно влияет на кинетические закономерности взаимодействия компонентов жидкой стали. Тем-

температуру металла в первом приближении считали линейно зависящей от длительности кислородной продувки:

$$T = T_0 + bt, \quad (13)$$

где  $T_0$  - температура металла в начальный момент продувки, К;  $b$  - постоянная,  $K \cdot \text{мин}^{-1}$ .

Для опытных плавков величины  $T_0$  и  $b$  имеют значения 1832 К и  $17.82 K \cdot \text{мин}^{-1}$ , соответственно, а коэффициент корреляции  $r=0.906$ .

Если подвод какого-либо компонента расплава к месту его взаимодействия с другим элементом не лимитирует протекание химического акта, то данная реакция имеет по этому компоненту нулевой порядок. Поскольку в период окислительного рафинирования металлического расплава всегда имеется избыток поступающего в ванну кислорода, то, можно считать, любая реакция окисления имеет нулевой по кислороду порядок. Для остальных компонентов расплава реакции их окисления будут иметь либо нулевой, либо первый порядок, что следует из стадийности процесса окислительного рафинирования хромоникелевого расплава.

Как показал анализ экспериментальных данных, на первом этапе продувки в основном окисляется кремний, при этом концентрации углерода и хрома изменяются незначительно. На данном этапе продувки порядок реакции окисления компонентов по кремнию равен единице, а по углероду и хром - нулю. На втором этапе продувки имеет место интенсивное окисление углерода, реакция имеет первый порядок, по хром же порядок реакции прежний. На заключительной стадии обезуглероживания происходит совместное окисление хрома и углерода, однако хром взаимодействует с кислородом более интенсивно. Можно предположить, что на данном этапе продувки реакция окисления хрома имеет первый порядок.

Для проверки данных положений уравнение (12) было решено и сопоставлено с имеющимися опытными данными. Прямое интегрирование уравнения (12) дает решение, представленное бесконечным рядом и которое использовать на практике в таком виде затруднительно. Кроме того, возникает задача оценки по экспериментальным данным параметров  $k_0$  и  $\alpha = E/R$ . Их нахождение из общего решения уравнения (12) в силу того, что эти параметры входят в него нелинейно, приводит к большому объему вычислительной работы и для практических целей не оправдано. В такой ситуации было найдено

приближенное решение данного уравнения при  $n=0$  и  $n=1$ , при этом функцию  $\exp(-\alpha/(T_0 + b\tau))$  раскладывали в ряд около точки  $\tau^*$  на отрезке времени от  $\tau=0$  до  $\tau=\tau_1$ , - т.е. от начала окислительной продувки расплава до момента смены порядка реакции окисления данного компонента, ограничиваясь двумя членами разложения. Для нулевого порядка реакции окисления компонентов расплава решение имеет вид

$$[i] = [i]_0 - k_0 \cdot ((P - Q\tau^*)\tau + 0.5\tau^2) \quad (14)$$

с начальными условиями  $[i]=[i]_0$  при  $\tau=0$ , для первого порядка реакции решение имеет вид

$$[i] = [i]_1 \cdot \exp\{k_0 \cdot [(P - Q\tau^*) \cdot (\tau_1 - \tau) + 0.5Q(\tau_1^2 - \tau^2)]\} \quad (15)$$

где  $[i]_1$  - концентрация компонента расплава, определяемая по соотношению (14) при  $\tau=\tau_1$ ;  $\tau^*$  - точка разложения экспоненты в интервале  $[\tau_1; \tau]$ .

В соотношениях (14) и (15) принято, что

$$\exp(-\alpha/(T_0 + b\tau^*)) = P, \quad P\alpha b/(T_0 + b\tau^*)^2 = Q \quad (16)$$

Полученные уравнения (14) и (15) были использованы для оценки изменения состава металла в окислительный период, при этом значение энергии активации  $E$  процесса задавали по известным литературным данным, константу скорости  $k_0$  определяли из экспериментальных данных, обрабатывая их методом наименьших квадратов.

По результатам обработки экспериментальных данных было получено кинетическое уравнение первого порядка, приближенно описывающее изменение концентрации кремния по ходу окислительного рафинирования жидкой стали:

$$[Si] = [Si]_0 \cdot \exp(-0.1055\tau - 6 \cdot 10^{-3} \tau^2) \quad (17)$$

В соответствии с опытными данными, на первой стадии продувки кинетическое уравнение реакции окисления углерода имеет вид

$$[C] = [C]_0 - 1.63 \cdot 10^{-2} \tau - 7.4 \cdot 10^{-4} \tau^2 \quad (18)$$

На втором этапе продувки, начиная с  $\tau_1 = 5$  мин, и на заключительной стадии продувки при окислении углерода имеет место реакция 1-го порядка, кинетическое уравнение имеет вид

$$[C] = [C]_1 \cdot \exp(0.8775 - 0.17\tau - 10^{-3} \tau^2) \quad (19)$$

где  $[C]_1$  определяется из соотношения (18) при  $\tau=\tau_1$ , - времени окончания 1-го этапа кислородной продувки.

Кинетическое уравнение реакции окисления хрома на первых двух стадиях продувки имеет вид

$$[Cr] = [Cr]_0 - 9.93 \cdot 10^{-2} \tau - 10^{-4} \tau^2 \quad (20)$$

Для заключительной стадии обезуглероживания (примерно с (11-12)-ой минуты от начала продувки) кинетическое уравнение запишется в виде

$$[Cr] = [Cr]_2 \cdot \exp(0.239 - 2.33 \cdot 10^{-2} \tau - 6.4 \cdot 10^{-5} \tau^2) \quad (21)$$

где  $[Cr]_2$  определяется из (20) при  $\tau = \tau_2$  - времени окончания второго этапа продувки жидкой стали.

Для проверки адекватности кинетической модели была проведена статистическая обработка опытных данных, проверка адекватности модели по критерию Фишера при уровне значимости 0.05 позволяет заключить, что приведенные соотношения могут быть использованы для прогнозирования состава металла в период окислительного рафинирования.

### СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ

Возможность реализации равновесных условий протекания химических реакций при выплавке электростали, существование устойчивых связей между технологическими параметрами электроплавки, возможность прогнозирования состава металла по ходу продувки позволяют утверждать о принципиальной возможности стабилизации процесса выплавки электростали, что и было предпринято при выплавке стали 12X18H10T в 10-т дуговых печах в условиях ЗМЗ с целью снижения угара легирующих.

В настоящей работе совершенствование технологии выплавки электростали было основано на стабилизации технологического процесса. Стабилизация включала в себя оптимизацию таких технологических параметров электроплавки, как химсостав металла по расплавлению, температурный и дутьевой режимы в окислительный период, уровень окисленности металла по ходу плавки.

Стабилизировать технологические параметры (прежде всего состав металла по расплавлению) целесообразно еще на стадии подготовки материалов на плавку. Решение задачи по рациональному выбору состава шихтовых материалов существенно облегчается при использовании современных методов обработки информации - например, при помощи ЭВМ.

С этой целью была разработана программа расчета шихты опти-



мального состава и минимальной стоимости для выплавки электро-стали с учетом ограничений, накладываемых ресурсами сталеплавильного цеха, и выбором определенных групп шихтовых материалов. Данная программа, составленная на основе симплекс-метода и реализованная на персональном компьютере, внедрена на ЭМЗ. Использование подобных программных средств позволяет не только оптимизировать химсостав и стоимость материалов для выплавки электро-стали, но и стабилизировать состав и температуру металла по расплавлению.

На опытных плавках, основываясь на результатах проведенных исследований, был принят следующий состав шихты, %: С - 0.55-0.60, Cr - 15.5-16.0, Si - 1.1-1.2, Ni - 10.6-10.9. Расход электроэнергии на расплавление металлошихты составлял 430-450 квтч/т. Продувку металла начинали при температуре 1540-1560°С при интенсивности подачи кислорода в ванну 0.9-1.25 м<sup>3</sup>/(т·мин).

Стабилизация состава металла по расплавлению позволила значительно сузить пределы его изменения как в окислительный, так и в восстановительный периоды плавки, при этом изменение состава металла в окислительный период хорошо согласуется и с расчетными кинетическими зависимостями вида (17-21).

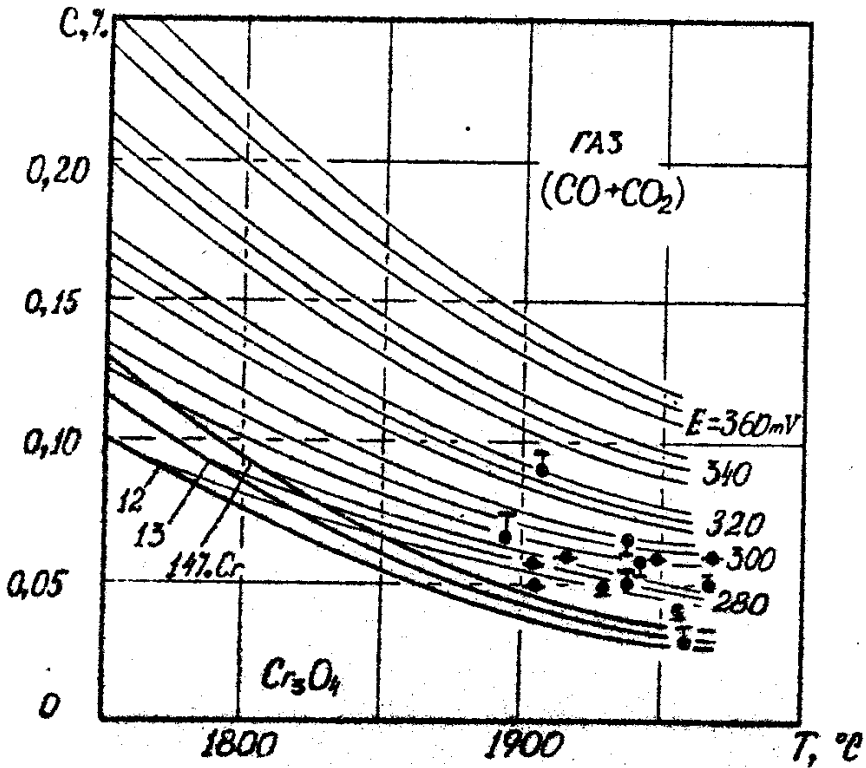
Особенно важным является тот факт, что стабильный состав металла по расплавлению и возможность прогнозирования его изменения позволили с использованием построенной ПРКМ и датчика окисленности определять оптимальное содержание углерода в металле.

На рис.3 представлена номограмма, с использованием которой оценивали содержание углерода в хромоникелевом расплаве на различных стадиях кислородной продувки по температуре металла и величине э.д.с. На номограмму нанесены экспериментальные и расчетные значения содержания углерода в металле, вертикальные отрезки характеризуют степень отклонения расчетных данных от фактических, определяемых кулонометрическим методом.

Сравнение фактических и расчетных концентраций углерода в жидкой стали в конце периода продувки показало, что при помощи активометра УКОС можно определять концентрацию углерода с точностью ±0.01%.

Определение оптимального содержания углерода в расплаве по-

Номограмма для определения содержания углерода в конце продувки при выплавке коррозионностойкой стали



● - экспериментальные данные, → - расчет по э.д.с.

Рис.3

звонило сократить на опытных плавках длительность окислительного периода с 20-25 мин до 18 мин, угар хрома был снижен с 2.55% до 2.15%, при этом скорость его окисления уменьшилась с 0.14 до 0.12 %/мин на первых двух стадиях продувки и с 0.37 %/мин до 0.27 %/мин на заключительной стадии рафинирования. Значительно уменьшилось и количество корректирующих добавок в восстановительный период, расход рафинированного феррохрома был сокращен со 130 кг/т до 102 кг/т годного металла, а общее извлечение хрома из шихты возросло с 89.6% до 92.5%.

### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Проведен термодинамический анализ системы Fe-Cr-10%Ni-O, моделирующей состав коррозионностойкой стали в период ее окислительного рафинирования. Выявлены условия равновесного сосуществования оксидных фаз, образующихся при рафинировании хромоникелевых расплавов. Построена номограмма, с помощью которой можно определять оптимальное содержание углерода в металле в конце окислительного рафинирования коррозионностойкой стали по степени ее окисленности на основании показаний кислородного зонда, а также оценивать степень завершенности окислительных процессов.

2. Установлено, что окисление компонентов металлического расплава при выплавке коррозионностойкой стали происходит в условиях, близких к равновесным.

3. Разработана кинетическая модель окисления компонентов хромоникелевого расплава с учетом неизотермичности процесса. Получены кинетические соотношения для процессов окисления кремния, углерода и хрома при выплавке коррозионностойкой стали. Уравнения адекватно описывают экспериментальные данные и могут быть использованы для прогнозирования состава металла в период окислительного рафинирования и при разработке АСУ ТП.

4. Показана принципиальная возможность стабилизации процесса выплавки электростали. Предложены технологические режимы для выплавки стали 12X18H10T в 10-т дуговых печах в условиях ЗМЗ, выплавка стали по предложенным параметрам с использованием кислоро-

дногo зонда для контроля за состоянием ванны позволяет сократить угар хрома за продувку на 0.4%, снизить расход рафинированного феррохрома со 130 кг/т до 102 кг/т годного металла, повысить степень извлечения хрома из шихты с 89.6 % до 92.5 %. Экономический эффект при этом составляет 36 тыс.руб. в год.

5. Разработано и внедрено на ЗМЗ программное обеспечение АСУ подготовкой шихты, оптимизирующее химсостав и стоимость материалов для выплавки электростали с учетом ресурсов сталеплавильного цеха и вводом ограничений на имеющиеся группы шихтовых материалов, что способствует стабилизации состава и температуры металла по расплавлению.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Изучение окисленности металла при выплавке нержавеющей сталей / Дильдин А.Н., Леонович Б.И., Михайлов Г.Г. и др. // Шестая всесоюзная научная конференция по современным проблемам электрометаллургии стали: Тез. докл.- Челябинск: ЧПИ, 1987.- С. 54.

2. Дильдин А.Н., Манжикина С.Н. Анализ технологических параметров выплавки стали 12Х18Н10Т в условиях ЗМЗ.- В сб.: Совершенствование машиностроительных материалов, конструкций машин и методов обработки деталей.- Челябинск: ЧПИ, 1988.- С.22-24.

3. Дильдин А.Н., Михайлов Г.Г., Леонович Б.И. Электрохимический контроль окисленности металла при выплавке стали в дуговой печи.- В кн.: Обобщение опыта молодых ученых, инженеров и рабочих отрасли по экономии материальных и энергетических ресурсов: Тез. докл. Всесоюз. научно-технической конференции.- Донецк, 1989.- С. 39-40.

4. Дильдин А.Н., Леонович Б.И. Исследование технологии выплавки коррозионностойкой стали с применением УКОСа.- В сб.: Физико-химические основы металлургических процессов.- Челябинск: ЧПИ, 1989.- С. 37-42.

5. Применение датчиков окисленности для контроля окислительного периода плавки коррозионностойких сталей / Дильдин А.Н., Леонович Б.И., Михайлов Г.Г. и др. // Изв. вузов. Черная металлургия.- 1989.- № 9.- С. 39-43.

6. Анализ окислительных процессов при выплавке коррозионно-

стойкой стали датчиком УКОС-1 / Михайлов Г.Г., Дильдин А.Н., Леонович Б.И. // Изв. вузов. Черная металлургия.- 1989.- N 11.- С. 149-150.

7. Дильдин А.Н., Леонович Б.И., Михайлов Г.Г. Совершенствование технологии выплавки коррозионностойких сталей.- В сб.: Техническое перевооружение и внедрение новых ресурсосберегающих технологий в электросталеплавильном производстве: Тез. докл. респуб. научно-технической конференции.- Днепропетровск, 1989.- С. 21-22.

8. Леонович Б.И., Дильдин А.Н., Михайлов Г.Г. Разработка алгоритма управления окислительным периодом процесса выплавки стали в открытых дуговых печах.- В кн.: Базы физико-химических и технологических данных для оптимизации металлургических технологий: Тез. докл. Второго Всесоюз. совещания.- Курган, 1990.- С. 192.

9. Взаимосвязь технологических параметров при выплавке коррозионностойких марок сталей / Леонович Б.И., Дильдин А.Н., Михайлов Г.Г. // Седьмая Всесоюзная научная конференция по современным проблемам электрометаллургии стали. Тез. докл.- Челябинск: ЧПИ, 1990.- С. 66-67.

10. Дильдин А.Н., Белозеров Б.П., Леонович Б.И. Неизотермическая кинетика окисления углерода при выплавке коррозионностойких сталей.- В кн.: Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Тез. докл. седьмой Всесоюз. конф.- Челябинск: ЧПИ, 1990.- Т. 3.- часть 2.- С. 248-250.

