

УДК 669.788

С.В. КОРНЕЕВ, канд. техн. наук,
И.А. ТРУСОВА, д-р техн. наук (БНТУ)

СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К УДАЛЕНИЮ ВОДОРОДА ИЗ СТАЛИ

Среди трех основных газов (кислород, азот и водород) наиболее сильное воздействие на свойства стали и сплавов оказывает водород, и его взаимодействие с металлами наиболее сложно.

Растворимость водорода в жидком железе значительно выше, чем в твердом железе при температуре плавления. Растворимость водорода также скачкообразно меняется при структурных превращениях в твердом металле. При прочих равных условиях содержание водорода в железе определяется давлением водорода в газовой фазе:

$$[H] = K_H \cdot \sqrt{P_{H_2}} \quad (1)$$

По данным [1] константу K_H можно определить по выражению: $\lg K_H = -1670/T - 1,68$.

Содержащиеся в стали примеси оказывают влияние на растворимость водорода. Углерод, кремний, никель, хром, фосфор и алюминий уменьшают, а титан, марганец, цирконий и ниобий увеличивают растворимость водорода в стали, однако это влияние невелико.

Учет влияния примесей для легированных сталей осуществляют, представляя уравнение (1) в другом виде

$$[H] = \frac{K_H}{f_H} \cdot \sqrt{P_{H_2}},$$

где f_H – коэффициент активности водорода в стали [2].

Коэффициент активности можно вычислить по формуле

$$\log f_{\text{H}} = \sum e_{\text{H}}^i [\% i],$$

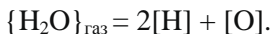
где e_{H}^i – коэффициенты взаимодействия; $[\% i]$ – содержание элемента в стали.

На растворимость водорода в железе существенное влияние оказывает кислород. Произведение концентраций этих элементов в жидком металле составляет постоянную величину при данных условиях:

$$[\text{H}] \times [\text{O}] \approx \text{const.}$$

Известно, что главным источником водорода в сталеплавильном процессе является не газообразный водород, а водяные пары, содержащиеся в печной атмосфере и растворенные в шлаках. Поглощение водорода жидким металлом из водяных паров зависит от их парциального давления и от активности кислорода в ванне.

Общая реакция имеет вид:



По данным Карни, Чипмена и Гранта при 1600 °С содержание водорода при равновесии будет составлять [3]:

$$[\text{H}] = 1,35 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{a_0}},$$

где $p_{\text{H}_2\text{O}}$ – парциальное давление водяных паров; a_0 – активность кислорода, пропорциональная его концентрации.

Следовательно, концентрация водорода в металле уменьшается с увеличением содержания кислорода. Растворенный водород удаляется из жидкой стали посредством формирования двухатомного газообразного водорода: $[\text{H}] \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2 (\text{g})$.

Равновесное содержание водорода при различных давлениях представлено в таблице [4].

Таблица – Равновесное содержание водорода при различных давлениях

Параметр	Значение			
p_{H_2} , атм	1,0	0,1	0,01	0,001
[H], ppm	25,6	8,1	2,6	0,8

Для снижения содержания водорода в металле и ослабления его вредного влияния на качество металла применяют следующие методы: организация кипения ванны при окислении углерода; продувка инертными газами; электромагнитное перемешивание; обработка металла вакуумом; добавка гидридообразующих элементов; выдержка закристаллизовавшегося металла при повышенных температурах.

Давление в пузырьках является суммой атмосферного давления (над поверхностью расплава), ферростатического (зависящего от глубины погружения пузырька в расплаве) и капиллярного давления.

В вакууматорах сверхнизкое давление достигается только на поверхности стали, когда она подвергается воздействию вакуума. На днище ковша ферростатическое давление может составлять $\sim 0,5$ МПа (5 атм.), что эквивалентно равновесному уровню водорода 57 ppm при 1600 °С. Таким образом, для полной дегазации металла требуется высокая скорость циркуляции металла в сочетании с интенсивным перемешиванием. Кинетика удаления водорода определяется в основном массопередачей в жидкой стали. Современные вакууматоры могут достигать низкого давления 0,1 кПа (0,001 атм.), поэтому при оптимальных рабочих условиях можно производить сталь с уровнем водорода менее 1 ppm. Остаточная концентрация водорода зависит только от времени вакуумирования и величины разрежения и практически не зависит (в отличие от азота) от начального содержания.

Допустимый предел содержания водорода в заготовках зависит, как известно, от их толщины и марки стали. Поэтому в каждом конкретном случае выбирается технология обработки, позволяющая надежно удалить водород для исключения дефектов.

На концентрацию водорода в металле могут оказывать заметное влияние условия разливки. В работе [5] установлено, что при от-

крытой разливке содержание водорода увеличивается в среднем на 1 ppm. Поэтому большое значение имеют мероприятия по защите металла от контакта с атмосферой.

При наличии водорода в стали выше требуемого уровня возникает необходимость выдержки затвердевшего металла при повышенных температурах в течение длительного времени. Система корректирования времени выдержки заготовок под колпаками на основе контроля водорода в жидком металле позволяет надежно избегать брака по флокенам и в то же время минимизировать энергозатраты и время выдержки. При повышенном содержании водорода в жидком металле длительность охлаждения заготовок под колпаками увеличивают.

Вакуумирование в сочетании с замедленным охлаждением необходимо для производства многих марок специальных сталей с целью предотвращения дефектов, причиной которых является водород.

Одной из проблем является диффузия водорода не только к поверхности заготовок, но и к центру, где часто наблюдается пористость металла. Для более эффективного удаления водорода из металла марок с суженной α -областью (коэффициент диффузии водорода имеет наибольшее значение в α -Fe) установки замедленного охлаждения на WakaYama Works были модернизированы для реверсивного нагрева. Сущность этой технологии заключается в следующем: после остывания металл снова нагревается, но не выше точки A_3 и затем медленно остывает. Циклы реверсивного нагрева могут повторяться несколько раз. Результаты, приведенные в работе [5] для стали с 9 % Ni, показали, что относительное удаление водорода при замедленном охлаждении без реверсивного нагрева составляет 28 %; с реверсивным нагревом – 80 %.

Растворимость водорода в основных шлаках невелика и по некоторым данным в окислительный период она составляет $(7-15) \cdot 10^{-4}$ %. В кислых шлаках она еще меньше. Но и такая растворимость водорода достаточна для того, чтобы вызвать интенсивное поступление водорода из шлака в металл [6].

Существует ряд исследований, в которых показано, какое количество водорода переходит в металл при добавке гашеной извести на поверхность шлака и вместе с другими шлакообразующими, а также с влажными ферросплавами (например, [7]).

Изменение концентрации водорода в зависимости от содержания кислорода, серы и паров воды можно определить по формуле:

$$\ln(\Delta H) = 0,6225 - 0,4647 \cdot \ln h(\text{O}) - 0,2037 \cdot \ln(\text{S}) + 0,6687 \cdot \ln p(\text{H}_2\text{O}) + \\ + 0,0589 \ln h[(\text{O})]^2 - 0,0291 \cdot [\ln(\text{S})]^2 - 0,0076 \cdot \ln p[(\text{H}_2\text{O})]^2 + \\ + 0,005 \cdot \ln h[(\text{O})]^3 - 0,00142 \cdot [\ln(\text{S})]^3 + 0,000085 \cdot \ln p[(\text{H}_2\text{O})]^3.$$

В процессе дегазации авторы [8] выделяют три стадии:

- диффузию атомов растворенного в металле газа к поверхности дегазации;
- образование молекул газа, адсорбированных на поверхности дегазации;
- десорбцию молекул газа с поверхности дегазации в газовую фазу.

В процессе вакуумирования скорость удаления водорода меняется. Конечная концентрация водорода:

$$[\text{H}]_k = [\text{H}]_{\text{рав}} + ([\text{H}]_{\text{и}} - [\text{H}]_{\text{рав}}) \cdot \exp(-k_{\text{H}} \cdot \tau),$$

где $[\text{H}]_k$ – конечная концентрация водорода после времени τ ; $[\text{H}]_{\text{и}}$ – начальная концентрация водорода; $[\text{H}]_{\text{рав}}$ – равновесная концентрация водорода; k_{H} – константа скорости для удаления водорода, мин^{-1} .

В ковшевых вакууматорах константа скорости k_{H} определяется в основном расходом аргона на перемешивание. Для расчета конечного содержания водорода или времени обработки возможно использовать следующие соотношения [4]:

- для циркуляционного вакууматора RH – $k_{\text{H}} = 0,13$;
- для ковшевого вакууматора VD: $k_{\text{H}} = 0,0576 \cdot V + 0,02$.

Здесь V – расход аргона в $\text{нм}^3/\text{мин}$.

Время, необходимое для достижения заданного содержания водорода, можно определить по формуле:

$$\tau = -\frac{1}{k_{\text{H}}} \cdot \ln \left\{ \frac{[\% \text{H}]_k - [\% \text{H}]_{\text{рав}}}{[\% \text{H}]_{\text{и}} - [\% \text{H}]_{\text{рав}}} \right\}. \quad (2)$$

Продувка с расходом газа до $0,5 \text{ м}^3/\text{т}$ стали достаточна для усреднения химического состава и температуры металла. Сталь, продутая с интенсивностью до $1,0 \text{ м}^3/\text{т}$, имеет пониженное содержа-

ние неметаллических включений, при этом для эффективной дегазации необходим расход инертного газа 2–3 м³/т металла [9]. Расход инертного газа составляет обычно 0,1–3,0 м³/т стали. В зависимости от массы жидкого сплава в ковше снижение температуры стали при таком расходе аргона составляет 2,5–4,5 °С/мин (без продувки сталь в ковше охлаждается со скоростью 0,5–1,0 °С/мин).

Сталь, не содержащая нитридообразующих элементов (хрома, титана, ванадия и т.п.), часто продувается азотом. Для легированной стали при обработке стали на установке циркуляционного вакуумирования RH [10] можно записать:

$$\ln([H] / [H]_0) = -0,078\tau - 0,031, \quad (3)$$

где [H] – содержание водорода в момент времени τ ; [H]₀ – начальное содержание водорода.

Для нелегированной (кордовой) стали выражение (3) имеет вид

$$\ln([H] / [H]_0) = -0,082\tau - 0,02,$$

для легированной стали при обработке стали на установке ковшевого вакуумирования VD:

$$\ln([H] / [H]_0) = -0,041\tau - 0,011.$$

Используя выражения, приведенные выше, определим время обработки для достижения содержания водорода $H = 1,5$ ppm при начальном содержании водорода $H = 6$ ppm:

$$\tau = (-\ln([H] / [H]_0) + 0,031) / 0,078.$$

Для легированных марок стали

$$\tau = (-\ln(0,00015 / 0,0006) + 0,031) / 0,078 = 18,2 \text{ мин.}$$

Для нелегированных марок стали

$$\tau = (-\ln(0,00015 / 0,0006) + 0,02) / 0,082 = 17,15 \text{ мин.}$$

Приняв равновесное содержание на уровне 1 ppm для аналогичных условий по формуле (2) получим:

$$\tau = -\frac{1}{k_C} \ln \left\{ \frac{[\%H]_к - [\%H]_{рав}}{[\%H]_{и} - [\%H]_{рав}} \right\} = -\frac{1}{0,13} \ln \left\{ \frac{0,00015 - 0,0001}{0,0006 - 0,0001} \right\} \approx 17,9 \text{ мин.}$$

Рассмотрим, как изменяется время вакуумирования при изменении основных параметров.

При снижении равновесного содержания водорода до уровня 0,5 ppm (достигается за счет более низкого вакуума и увеличения скорости набора вакуума) время вакуумирования составит

$$\tau = -\frac{1}{0,13} \ln \left\{ \frac{0,00015 - 0,00005}{0,0006 - 0,00005} \right\} \approx 13,1 \text{ мин.}$$

При увеличении начального содержания водорода в два раза до уровня 12 ppm время вакуумирования составит

$$\tau = -\frac{1}{0,13} \ln \left\{ \frac{0,00015 - 0,0001}{0,0012 - 0,0001} \right\} \approx 23,8 \text{ мин.}$$

Сравнение вакуумных установок RH и VD/VOD показывает следующее [11]:

- на установке RH обработка металла осуществляется без участия шлака, а на установке VD/VOD – с активным рафинированием шлаком. Данное отличие играет определяющую роль при выборе «свободного борта» ковша;

- рафинирование стали на установке RH сопровождается значительным снижением температуры металла (до 8 °С/мин), а на установке VD/VOD падение температуры ниже и зависит от вместимости сталеразливочного ковша (от 2,0–2,5 °С/мин для 200-т до 4,5 °С/мин для 20-т ковша);

- скорость обработки стали на единицу времени выше на установке RH, чем на VD/VOD (примерно на 50 %). Однако годовая производительность установок ограничивается коэффициентом готовности вакуумной камеры.

Таким образом, обработка вакуумом является одним из самых эффективных и доступных решений для удаления водорода. За последнее время требования к содержанию водорода в металле значительно повысились, и современный уровень технологий позволяет

обеспечивать содержание водорода менее 1 ppm на выходе металла из вакууматора.

При рассмотрении процесса удаления водорода следует отметить ряд правил, являющихся общими вне зависимости от технологии процесса:

- необходимо обеспечивать высокую степень сухости футеровки вакуум-камеры и минимальный уровень натекания вакуумной системы, поскольку обратные газовые потоки из атмосферы и пористых структур футеровочных материалов являются основными лимитирующими факторами при достижении предельного низкого вакуума и парциального давления водорода;

- среднестатистические результаты содержания водорода могут ухудшаться в весенне-осенние периоды года в связи с высокой влажностью атмосферного воздуха и соответствующим накоплением конденсата в пористых материалах футеровки и/или шлака;

- решение задач удаления водорода может быть совмещено с другими технологическими задачами (например, вакуум-углеродное раскисление или удаление азота).

В настоящее время разработаны и эксплуатируются RH-вакууматоры следующих типов: RH, RH-TOP/ RH-KTB (Kawasaki, Top Blowing), RH-OB (Oxygen Blowing), RH-PB (Powder Blowing), RH-INJ (Injection).

Список литературы

1. **Кудрин, В.А.** Внепечная обработка чугуна и стали / В.А. Кудрин. – М.: Металлургия, 1992. – 336 с.

2. **Adolf, Zdeněk.** Secondary Metallurgy / Zdeněk Adolf, Ladislav Socha // Technical University of Ostrava. – 2016. – 61 с.

3. **Газы** в литом металле. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://metal-archive.ru/gazy-v-litom-metalle/277-vodorod-v-zhidkoy-stali.html>.

4. **Динамическая** модель по внепечной обработке. Руководство пользователя 2004 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://steeluniversity.org>.

5. **Nashiwa, H.** Recent developments of D-H operation at Wakayama Works / H. Nashiwa, T. Nagahata // Proceedings of the fifth international

conference on vacuum metallurgy and electroslag remelting processes. Munich, October 11–15, 1976. – PP. 45–51.

6. Поволоцкий, Д.Я. Физико-химические основы процессов производства стали: Учебное пособие для вузов / Д.Я. Поволоцкий. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2006. – 183 с.

7. Fruehan, R.J. Siddhartha Misra Hydrogen and Nitrogen Control in Ladle and Casting Operations / R.J. Fruehan // Carnegie Mellon University Pittsburgh, PA. – 2005. – 54 с.

8. Селиванов, В.Н. Кинетическая модель удаления водорода при циркуляционном вакуумировании стали / В.Н. Селиванов, Б.А. Буданов, Д.В. Аланкин // Теория и технология металлургического производства. – 2013. – № 1 (13). – С. 31–33.

9. Сталь и ее продувка инертными газами [Электронный ресурс]. – http://emchezgia.ru/vakuumnaya/7_produvka_stali_inertnymi_gazami.php.

10. Сталеплавильное производство РУП «БМЗ» – в динамике 20 лет / В.А. Маточкин [и др.] // Литье и металлургия. – 2004. – № 3. – С. 53–59.

11. Сравнительная стоимость эксплуатации установок RH и VD [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://steelcast.ru/rh_vs_vd.

УДК 621.74

В.И. ТИМОШПОЛЬСКИЙ, д-р техн. наук (БНТУ),
М.В. ГУБИНСКИЙ, д-р техн. наук (НМетАУ),
В.А. МАТОЧКИН, канд. техн. наук,
И.А. ТРУСОВА, д-р техн. наук (БНТУ)

ШИХТОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЧУГУНА И ОКСИДОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ ВЫПЛАВКИ КОРДОВЫХ МАРОК СТАЛИ*

Для выплавки высокоуглеродистых марок стали (в частности, кордовых) в дуговых сталеплавильных печах в качестве шихтовых материалов используется металлизированное сырье. Учитывая доста-

* В выполнении НИР принимали участие специалисты БМЗ: канд. техн. наук Афанасиади А.Г., канд. техн. наук Паршиков А.Н.