



*There are given expressions for determination of dependence of the structural-sensitive properties of liquid steel (viscosity, denseness, surface tension, heat conduction and others) on temperature, and also on contents of impurity elements, in particular, on deoxidizers elements, being used at discharging of metal out furnace into bowl.*

А. Г. АФАНАСИДИ, В. А. МАТОЧКИН, М. П. ГУЛЯЕВ, РУП «БМЗ»,  
Н. Л. МАНДЕЛЬ, И. Л. НУМЕРАНОВА, БНТУ

УДК 669.141.24

## ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЖИДКОЙ СТАЛИ

В металлургическом производстве практикой установлена зависимость свойств металлоизделий от предыстории их получения. Стали одной марки без выявленных отличий по составу металла, загрязненности неметаллическими включениями и структуре имеют различные характеристики [1]. Б.А. Баум в своих работах связывает этот эффект с общностью атомно-электронного строения сплава в разных его состояниях, которая определяет взаимосвязь свойств в жидком и твердом состояниях сплава. Исследования вязкости вблизи температуры ликвидус были проведены для железоуглеродистого расплава, содержащего 0,2 и 0,7 % углерода. В точке, соответствующей температуре ликвидус, наблюдались изломы полимеры вязкости.

Большое значение для металлургической практики имеет определение зависимости структурно-чувствительных свойств жидкой стали (вязкость, плотность, поверхностное натяжение, теплопроводность и др.) от температуры, а также от содержания примесных элементов, в частности от элементов раскислителей, используемых при выпуске металла из печи в ковш. Так, например, в работе [2] была проведена оценка влияния

содержания кремния, алюминия и циркония на вязкость чистого железа. Данный процесс, протекающий в жидкой стали, был исследован в лабораторных условиях с помощью метода «большой капли» [3–5].

Изучение свойств жидкого металла методом «большой капли» позволяет получать объективную информацию не только о структурном состоянии, но и о процессах, протекающих в жидком металле. В работе [3] объем капли определяли по методу Симпсона с использованием интегрирования таблично заданной функции. Опыты проводили в печи электросопротивления с графитовым нагревателем. Исходным металлом служил сплав на основе никеля. Каплю металла устанавливали на расстоянии 2,0–2,5 см от сопла подачи газа. В эксперименте контролируруемую атмосферу создавали аргоном или азотом. Расход газа поддерживали на уровне 0,065 л/мин. Исходное содержание кислорода и азота в металле соответственно составило 0,006 и 0,003 мас. %. Зависимость величины плотности расплава от температуры показана на рис. 1, а зависимость величины поверхностного натяжения – на рис. 2.

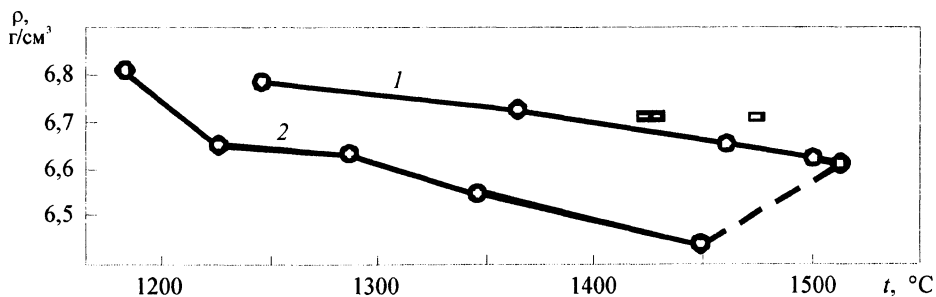


Рис. 1. Зависимость плотности ( $\rho$ ) расплава на основе никеля от температуры ( $t$ ): 1 – нагрев; 2 – охлаждение в атмосфере аргона;  $\square$  – охлаждение в атмосфере азота

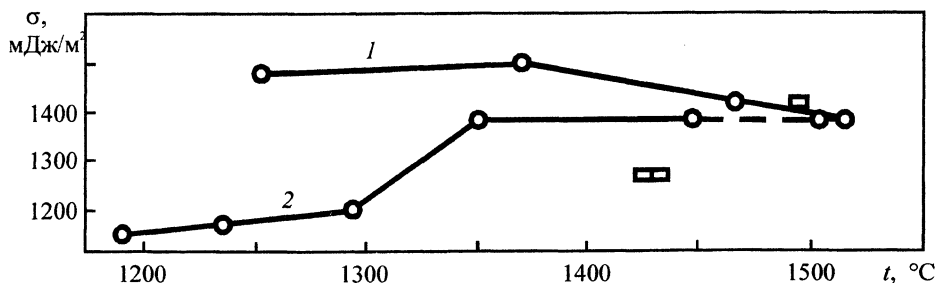


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) расплава на основе никеля от температуры ( $t$ ): 1 – нагрев; 2 – охлаждение в атмосфере аргона;  $\square$  – охлаждение в атмосфере азота

Из рисунков видно, что при нагреве и охлаждении расплава появляется гистерезис плотности и поверхностного натяжения, при этом политермы охлаждения располагаются существенно ниже кривых нагрева.

В работе [3] была проведена попытка измерения внутренней энергии металлического расплава до возникновения гистерезисных явлений и после них. Для этого был использован метод расчета, приведенный в работе [4].

Основные используемые расчетные формулы по [4] приведены ниже. Связь поверхности раздела  $S$ , контактирующих фаз и давления  $P^I$  и  $P^{II}$  в объемах фаз:

$$(P^I - P^{II})dV = \sigma dS, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение, мДж/м<sup>2</sup>;  $dV$  – изменение объема фаз, м<sup>3</sup>.

Сравнение внутренней энергии в двух несоприкасающихся фазах требует учета различия в величине поверхности и поверхностного натяжения:

$$P^I dV - P^{II} dV = \sigma^I dS - \sigma^{II} dS. \quad (2)$$

Формула (2) характеризует относительное изменение внутренней энергии в двух фазах с учетом поверхности, поверхностного натяжения, гидростатического давления. После интегрирования уравнение (2) примет вид:

$$\Delta u = P^I V^I - P^{II} V^{II} = \sigma^I S^I - \sigma^{II} S^{II}. \quad (3)$$

Поверхностное натяжение рассчитывается из соотношения

$$\sigma = \rho g \alpha^2, \quad (4)$$

где  $\rho$  – плотность стали, кг/м<sup>3</sup>;  $g$  – ускорение свободного падения, 9,81м/с<sup>2</sup>;  $\alpha^2$  – капиллярная постоянная, 10<sup>-3</sup> м<sup>2</sup>.

Поверхность и объем капли определяем по уравнениям:

$$S = l \pi R, \quad (5)$$

$$V = F \pi R, \quad (6)$$

где  $F$  – площадь проекции капли, м<sup>2</sup>;  $l$  – длина дуги площади  $F$ , м;  $R$  – минимальное расстояние от центра  $F/2$  до оси симметрии.

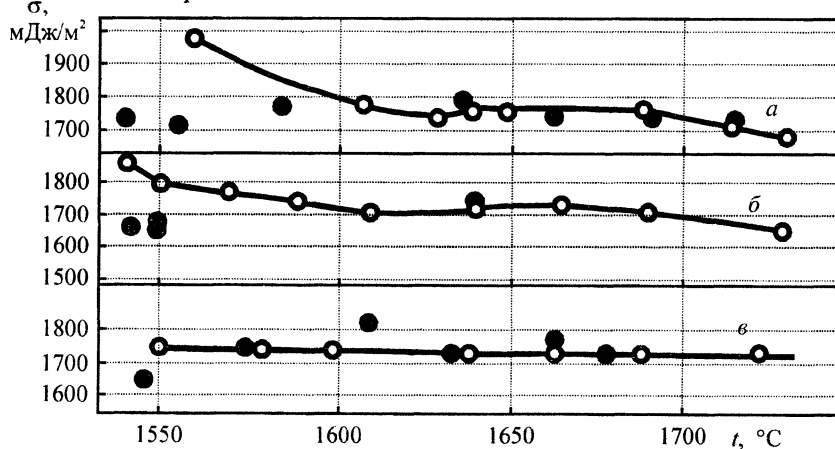


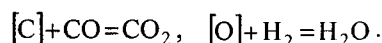
Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) расплава железа от температуры ( $t$ ). Состав металла: а – исходное содержание  $[C] \approx 0,012\%$ ,  $[O] \approx 0,007\%$ , конечное содержание  $[C] \approx 0,07\%$ ,  $[O] \approx 0,003\%$ ; б – исходное содержание  $[C] \approx 0,012\%$ ,  $[O] \approx 0,007\%$ , конечное содержание  $[C] \approx 0,08\%$ ,  $[O] \approx 0,003\%$ ; в – установлен гетр, исходное содержание  $[C] \approx 0,001\%$ ,  $[O] \approx 0,009\%$ , конечное содержание  $[C] \approx 0,004\%$ ,  $[O] \approx 0,003\%$ ; ○ – нагрев; ● – охлаждение

Относительное изменение внутренней энергии ( $\Delta u$ ) по уравнению (3) составило 4,9 Дж/моль. Это говорит о том, что принципиально возможна энергетическая оценка металлургической системы с новым структурным состоянием. Энергетические изменения при гистерезисе ( $\rho, \sigma$ ) составили около 20% от поверхностной энергии капли. Свободная энергия образования зародыша ( $\Delta G$ ) критического размера примерно равна 30% от величины его поверхностной энергии. Эти два процесса сопоставимы по изменению величины энергии. Изменение свободной энергии в объеме при образовании зародыша отражает различное состояние вещества в исходной фазе и зародыше новой фазы. Снижение величин поверхностного натяжения при охлаждении металлического расплава можно объяснить появлением неравновесного кислорода в результате структурных изменений и его дополнительной адсорбцией на границе раздела фаз.

В реальных металлургических системах межфазная граница «газ–металл» является местом протекания большого числа химических реакций.

При исследовании политерм поверхностного натяжения расплава железа в зависимости от состава атмосферы применяли также метод «большой капли» [5]. Опыты проводили в печи электросопротивления с графитовым нагревателем. Исходным металлом служило карбонильное железо  $Fe(CO)_5$ , раскисленное углеродом в вакууме ( $[C] \approx 0,012$ ,  $[O] \approx 0,007$  мас. %) и дополнительно рафинированное железом смесью гелия с водородом ( $[C] \approx 0,001$ ,  $[P] \approx 0,003$ ,  $[S] \approx 0,001$ ,  $[O] \approx 0,009$  мас. %). Каплю металла устанавливали на расстоянии 2,0–2,5 см от сопла подачи газа. При этом использовали дополнительно очищенный гелий, смесь гелия с 10% водорода. Расход газа поддерживали на уровне 0,06 л/мин. Политермы поверхностного натяжения расплава железа в цикле «нагрев–охлаждение» представлены на рис. 3.

Анализ рис. 3, а показывает, что получена зависимость политерм поверхностного натяжения расплава железа при обдува капли смесью гелия и водорода. Рис. 3, б относится к случаю обдува капли чистым гелием. Политермы, приведенные на рис. 3, в, получены после изменения методики эксперимента, когда в пространстве печи между каплей и нагревателем был установлен экран. Содержание углерода в металле за время опыта изменялось следующим образом: от 0,012 до 0,007 мас. % (рис. 3, а); от 0,012 до 0,08 % мас. % (рис. 3, б); от 0,001 до 0,004 % мас. % (рис. 3, в). Конечное содержание кислорода во всех опытах составило 0,003 мас. %. Сравнение зависимостей, приведенных на рис. 3, указывает на определенное сходство и различие политерм поверхностного натяжения в зависимости от условий эксперимента. Взаимодействие расплава железа с восстановительной атмосферой (рис. 3, а, б) приводит к появлению высоких значений поверхностного натяжения (1800–2000 мДж/м<sup>2</sup>) при температуре 1550 °С и к снижению  $\sigma$  с ростом температуры. Появление высоких значений поверхностного натяжения для металла данного состава вызвано поступлением на межфазную границу углерода, водорода из газовой фазы и понижением количества поверхностно-активного кислорода при реакциях:



Взаимодействие углерода и кислорода на поверхности расплава приводит к снижению концентрации кислорода и появлению потока кислорода по направлению из объема к поверхности:

$$\frac{dn_O}{dt} = \alpha (O_{об} - O_{пов}), \quad (7)$$

а также к насыщению металла углеродом и вследствие чего возникает поток углерода от поверхности в объем расплава:

$$-\frac{dn_C}{dt} = \gamma (C_{об} - C_{пов}), \quad (8)$$

где  $\alpha$  – коэффициент массопередачи кислорода от объема к поверхности металла;  $\gamma$  – коэффициент массопередачи углерода от поверхности в объем расплава;  $(O_{об} - O_{пов})$ ,  $(C_{пов} - C_{об})$  – градиенты концентраций соответственно кислорода и углерода.

С позиции теории критических концентраций [6] процесс развивается в условиях  $C_{об} - C_{кр}$  и лимитируется транспортировкой углерода, поступающего в реакционную зону. В условиях данного опыта углерод на межфазную границу поступает из газовой фазы. За время опыта (2,0–2,5 ч) концентрации углерода и кислорода в металле были ниже известных равновесных значений. Подобный результат возможен в специфических

условиях опыта, когда отсутствует или значительно уменьшен фактор блокирования кислорода зоны реакции.

Политерма поверхностного натяжения (рис. 3, в) носит прямолинейный характер. В этом случае поток газа, содержащего CO, к поверхности металла значительно меньше. Вид политермы определяется количеством кислорода, близким к равновесному значению на поверхности и в объеме металла. За время опыта (2,5 ч) происходило снижение содержания кислорода до величины 0,003 мас. % и возрастание концентрации углерода до 0,004 мас. %.

Охлаждение расплава сопровождается появлением температурного гистерезиса поверхностного натяжения в области низких температур (рис. 3). Подобное явление можно объяснить изменением структуры металлического расплава в результате существенного перегрева над линией ликвидус. С ростом температуры нагрева происходит ослабление связей между атомами железа, увеличение межатомных расстояний, возникновение колебательной энергии атомов и образование вакансий. Примесь внедрения кислорода может занять вакансию в структуре расплава и стать примесью замещения. В этом случае может произойти изменение свойств расплава. Эти изменения на политермах фиксируются в виде снижения значений поверхностного натяжения, что объясняет появление избыточного кислорода.

На основании выполненных экспериментальных лабораторных исследований получены результаты, позволяющие определить основные параметры структурно-чувствительных свойств стали при различных температурах. На проведенных 26 плавках стали марки ст.5 в ДСП-100 №3 РУП «БМЗ» был проведен расчет по каждой плавке с определением следующих параметров:

- по 11-й пробе (в жидком полупродукте печи):
  - поверхностное натяжение жидкой стали на основе железа ( $\sigma_n$ );
  - гидростатическое давление стали в печи ( $P_n$ );
- по 51-й пробе (в жидком металле, слитом в ковш):
  - поверхностное натяжение стали на основе железа ( $\sigma_k$ );
  - гидростатическое давление металла в ковше ( $P_k$ );
  - масса жидкой стали в ковше ( $m_k^{расч}$ ).

При определении  $\sigma$ ,  $P$ ,  $m_k$  использовали следующие исходные и расчетные данные: химический состав стали в печи и ковше, мас. %; температуру нагрева металла в печи и ковше при охлаждении, °С; полезную высоту металла в печи ( $H_n$ ) и ковше ( $H_k$ ), м; полезную площадь повер-

хности металла в ковше ( $S$ ),  $m^2$ ; поверхностное натяжение на основе железа. Поверхностное натяжение рассчитывали по обобщенной формуле Шишковского, рекомендуемой С.И. Попелем и В.В. Павловым [7]:

$$\sigma = \sigma_{Fe} - 2000 Iq \sum F_i x_i, \text{ Н/м}, \quad (9)$$

где  $F_i$  – величина затрат энергии на переход в поверхностный слой одного моля  $i$ -го компонента  $\Delta_i$  раствора и растворителя  $\Delta_i$  при температуре  $1600^\circ\text{C}$  (справочные данные);  $x_i$  – мольная доля железа и остальных примесей.

При расчете гидростатических давлений сталей, находящихся в печи и ковше, использовали следующие выражения (с учетом преобразования):

$$P_n = \frac{H_n}{0,981\sigma_n}, \text{ кг/см}^2, \quad (10)$$

$$P_k = \frac{H_k}{0,981\sigma_k}, \text{ кг/см}^2, \quad (11)$$

где  $H_n=0,850$  м;  $H_k=3,065$  м;  $g=9,81$  м/с<sup>2</sup> – ускорение свободного падения.

Массу жидкой стали ковша определяли по выражению:  $m_k^{\text{расч}} = P_k S$ , где  $S = 5,655\text{ м}^2$  – поверхностная полезная площадь жидкой стали ковша.

На рис. 4–7 показаны изменения поверхностного натяжения и гидростатического давления, происходящие в жидком металле, находящемся в печи и ковше, после его слива из печи.

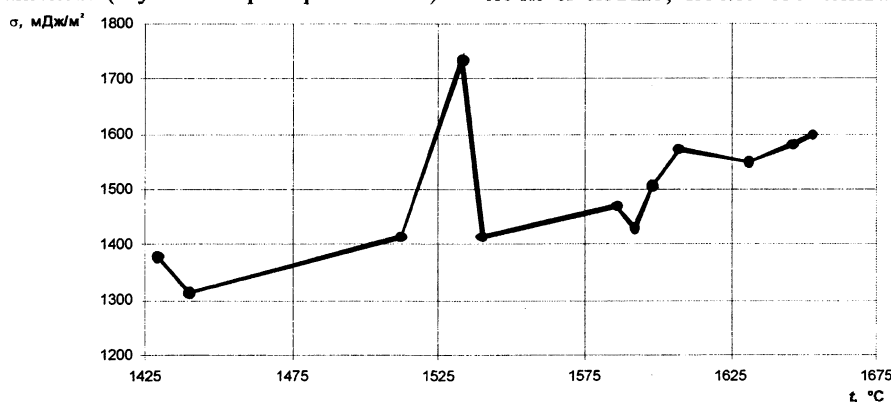


Рис. 4. Зависимость поверхностного натяжения жидкой стали в печи на основе железа (ст. 5) от температуры

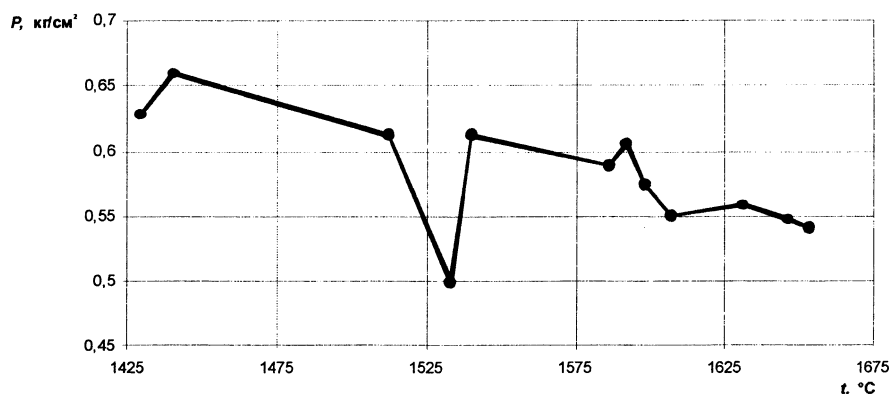


Рис. 5. Зависимость гидростатического давления жидкой стали в печи от температуры (ст. 5)

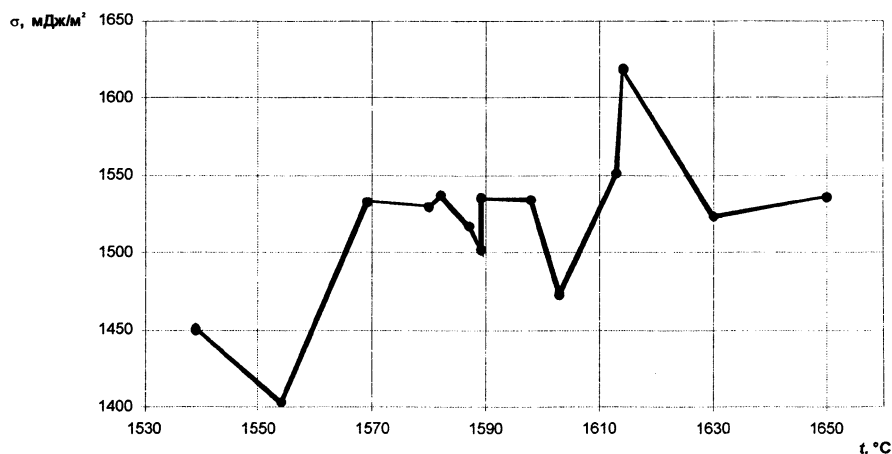


Рис. 6. Зависимость поверхностного натяжения жидкой стали в ковше на основе железа (ст. 5) от температуры

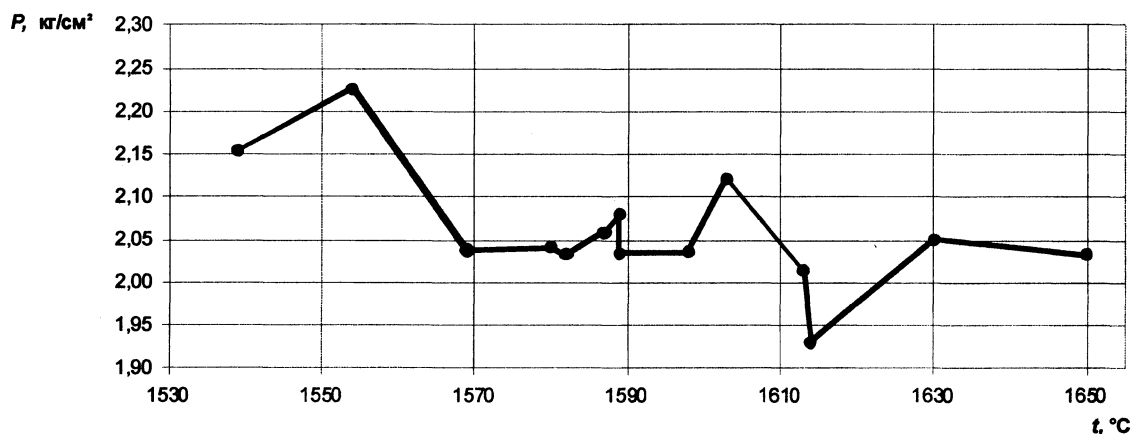


Рис. 7. Зависимость гидростатического давления жидкой стали в ковше от температуры

Расчетные значения  $\sigma, P, m$  параметров были получены со следующими допущениями:

1) температура металла в печи и ковше была принята фиксированной на каждой соответствующей плавке, т. е. данный процесс на каждой плавке проходил при отсутствии динамики проведения плавки;

2) значение химического состава металла в печи и ковше определяли всего по двум пробам металла на соответствующих агрегатах. По данным химического анализа металла, согласно методике [7], были проведены расчеты поверхностного натяжения стали в печи и ковше после слива и частичного его раскисления;

3) расчетная величина высоты слоя металла в печи и ковше являлась постоянной и удовлетворяла требованиям проектной технологии, что и создало предпосылку для определения гидростати-

ческого давления металла, находящегося в печи и ковше на каждой плавке.

На рис. 8 показаны изменения массы жидкого металла, находящегося в ковше после слива из печи, в зависимости от температуры. Расчет массы жидкого металла в ковше проводили также с допущением, что при наполнении ковша жидким металлом учитывался полезный рабочий объем ковша. Тем не менее, на всех политермах, показанных на рисунках во всем диапазоне температур, наблюдались резкие изломы указанных параметров, что свидетельствует о наличии гистерезисных явлений. На рисунках, иллюстрирующих поверхностное натяжение и гидростатическое давление стали, просматривается зеркальное отображение, которое учитывает принятые допущения, отмеченные выше. Гистерезисные явления в жидкой стали в зависимости от температуры появляются по причине структурной перестройки жидкой стали.

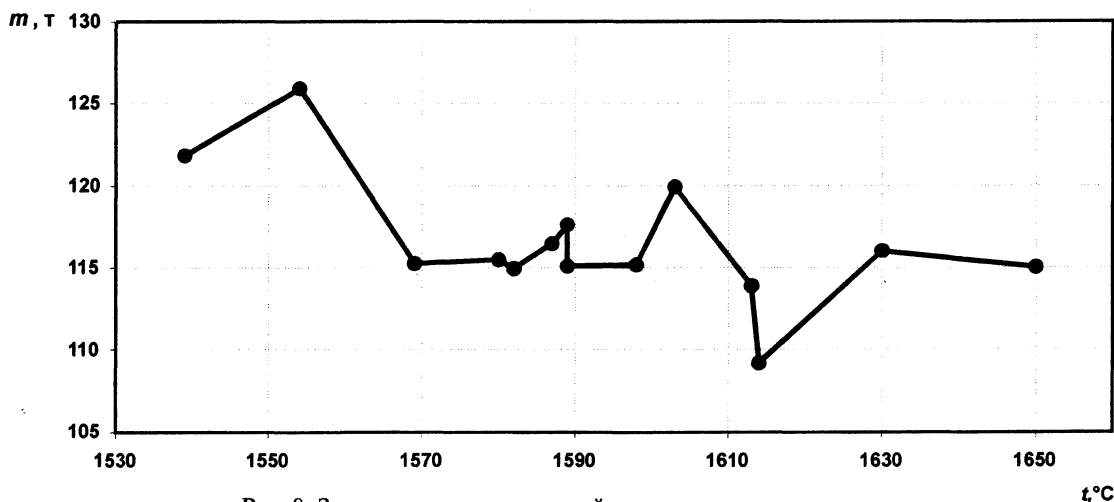


Рис. 8. Зависимость массы жидкой стали в ковше от температуры

Изломы, иллюстрирующие на политермах поверхностное натяжение, характеризуются наличием избытка или недостатка поверхностно-активных компонентов (адсорбирующих компонентов) в поверхностном слое металла (все легирующие и примесные элементы, кроме вольфрама, являются поверхностно-активными [7]). Изменение величин

поверхностного натяжения — следствие реального появления положительной и отрицательной адсорбции поверхностно-активных компонентов, используемых на практике. При возникновении положительной адсорбции поверхностное натяжение уменьшается, а поверхностно-активные компоненты в поверхностном слое металла увеличи-

ваются. В то же время рост поверхностно-активных элементов приводит к меньшим затратам поверхностной энергии. При возникновении отрицательной адсорбции поверхностное натяжение увеличивается, а поверхностно-активные компоненты в поверхностном слое уменьшаются. Это сопровождается значительными затратами энергии поверхностного натяжения (см. рис. 4–7).

В многочисленных публикациях утверждается, что изменение температуры расплава приводит к значительному изменению структурно-чувствительных свойств стали (удельная плотность, поверхностное натяжение, вязкость и др.).

Таким образом, значительное повышение температуры сверх температуры ликвидус приводит к увеличению массы раствора и расстояния между частицами растворителя. В этих условиях силы взаимодействия частиц раствора опережают силы взаимодействия между частицами раствора и частицами растворителя, что приводит к образованию положительной адгезии и снижению поверхностного натяжения расплава. В то же время при этой температуре объем, занимаемый растворителем, остался на прежнем уровне, а объем, занимаемый раствором, и общий объем расплава возросли. Увеличение общего объема расплава привело к снижению удельного объема и, как следствие, к изменению массы расплава.

Обобщая сказанное выше, следует отметить значительные трудности, возникающие при установлении выводов основных уравнений для неоднородных сред, представляющих механическую смесь с разнообразными компонентами. Теоретическое описание неоднородных по физическому или химическому составу сред независимо от того, будет ли среда гомогенной или гетерогенной, требует принятия основного допущения аналогично тому, как это принимается в механике однородной сплошной среды, заключающегося в том, что в допустимом приближении можно было применять статистическое осреднение физических параметров по их множеству. Неоднородные потоки различных сред находят в настоящее время

все более широкое техническое применение, а теория их занимает умы многочисленных ученых и инженеров.

При этом хотелось бы отметить главные причины возникновения на поллитерах гистерезисных явлений указанных параметров:

- различное содержание в шихте неконтролируемых примесей (свинца, олова, сурьмы, мышьяка и др.);
- низкая скорость перехода неравновесного состояния жидкой стали в равновесное, на которое оказывают влияние температура, интенсивность и продолжительность перемешивания металла инертным газом;
- присутствие в металле дисперсной фазы, состоящей из тугоплавких включений, присаживаемых в ковше.

### Литература

1. Бобова Р.П. Превращение переохлажденного расплава и их роль в формировании структуры и свойств стали // Физико-химические основы металлургических процессов: Тез. докл. Ч. III. М.: Ин-т металлургии им. А.А. Байкова, 1991. С. 152.
2. Макуров С.Л. Исследование вязкости металлических расплавов на основе железа // Физико-химические основы металлургических процессов: Тез. докл. Ч. III. М.: Ин-т металлургии им. А.А. Байкова, 1991. С. 158.
3. Филиппов К.С., Мельников Е.Б., Кашин В.И. Изменение внутренней энергии расплава на основе никеля при температурном гистерезисе плотности и поверхностного натяжения // Физико-химические основы металлургических процессов: Тез. докл. Ч. III. М.: Ин-т металлургии им. А.А. Байкова, 1991. С. 149.
4. Филиппов С.И., Арсентьев П.П., Яковлев В.В., Крашенинников М.Г. // Физико-химические методы исследования металлургических процессов. М.: Металлургия, 1968. С. 551.
5. Филиппов К.С. Межфазное взаимодействие расплава железа с инертной и восстановительной средой // Физико-химические основы металлургических процессов: Тез. докл. Ч. III. М.: Ин-т металлургии им. А.А. Байкова, 1991. С. 171.
6. Филиппов С.И. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1967.
7. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1987.