

к.т.н. Куберский С.В.,
Федотов О.В., Куберская Н.В.
(ДонГТУ, г. Алчевск, Украина)

СНИЖЕНИЕ ПОТЕРЬ ТИТАНА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ НЕПРЕРЫВНОЛИТОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ

Досліджено поведінку титану при виробництві безперервно літих сортових заготовок із корозійностійкої сталі. Встановлено основні параметри процесів виплавки, позапічної обробки та безперервного розливання, які впливають на втрати дефіцитного легуючого елементу. Запропоновані заходи що до уdosконалення технології та підвищення ступеню використання титану.

Ключові слова: корозійностійка сталь, безперервне розливання, сортова заготовка, титан, кисень, азот, засвоєння, взаємодія з атмосферою, захист, аргон.

Исследовано поведение титана при производстве непрерывно литьих сортовых заготовок из коррозионностойкой стали. Установлены основные параметры выплавки, внепечной обработки и непрерывной разливки, которые влияют на потери дефицитного легирующего элемента. Предложены мероприятия по усовершенствованию технологии и повышению степени использования титана.

Ключевые слова: коррозионностойкая сталь, непрерывная разливка, сортовая заготовка, титан, кислород, азот, усвоение, взаимодействие с атмосферой, защита, аргон.

Одним из путей повышения качества непрерывнолитого металла из коррозионностойких сталей легированных титаном и снижения его себестоимости, является получение стабильных концентраций титана в готовой стали ближе к нижней границе требуемого состава.

По существующей на заводе "Серп и молот" технологии легирование стали титаном осуществляется в сталеразливочном ковше, посредством выпуска подготовленного в печи расплава на предварительно подогретый и помещенный в ковш 65 % – ный ферротитан. Угар титана колеблется в широких пределах от 30 до 70 % в связи с чем, получить стабильное содержание титана в стали практически невозможно, а попытки легирования на нижнюю границу требуемого состава нередко приводят к браку из-за непопадания в анализ.

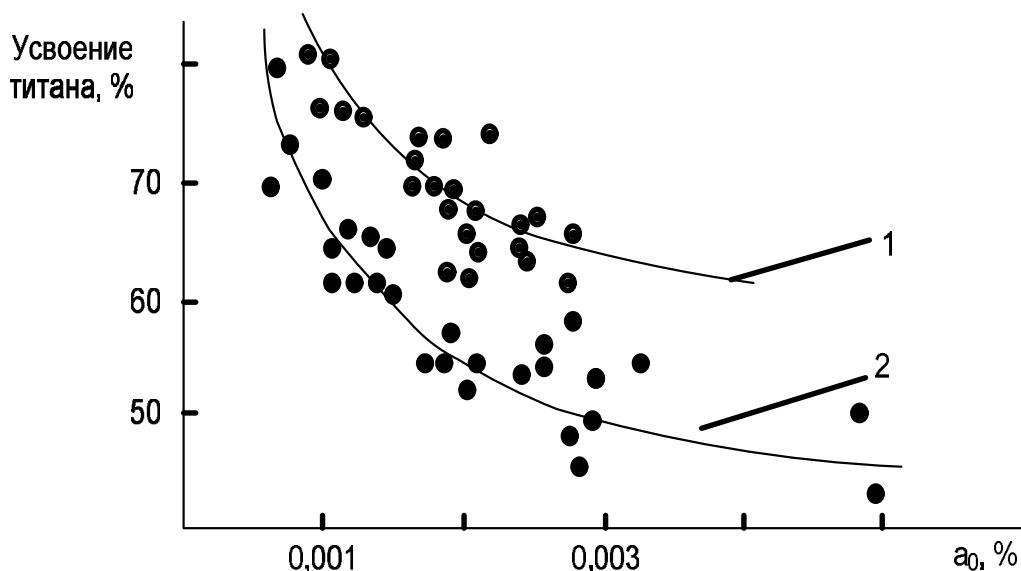
Потери титана при легировании обусловлены взаимодействием его с кислородом, содержащимся в металле, атмосфере, шлаке.

Контроль окисленности металла датчиками УКОС на опытных плавках стали X18H10T позволил установить тесную связь между усвоением титана и активностью кислорода перед выпуском из печи.

Представленная на рисунке 1 кривая (2) имеет характер гиперболы свойственной для реакций раскисления стали, и описывается уравнением регрессии:

$$y = 0,029 / x + 29,6 \quad R = 0,92 \quad (1)$$

Анализ химического состава и окисленности шлака показал незначительные отклонения от плавки к плавке, причем перед выпуском из печи система очень близка к равновесию. Это подтверждается сравнением расчетных (полученных по теории регулярных ионных растворов [1]) и фактических значений активности оксида железа ($\alpha_{(FeO)p} = 0,068$, $\alpha_{(FeO)\phi} = 0,069$) и распределения кислорода между металлом и шлаком в результате которого расчетная ($[O]_p=0,0193$) и фактическая концентрация кислорода ($[O]_\phi=0,0191$) отличаются незначительно.



1 – завод «Красный Октябрь», 2 – завод «Серп и Молот»

Рисунок 2 – Зависимость усвоения титана
от активности кислорода в печи перед выпуском

Отклонения фактического угары от экспериментальных значений могут быть вызваны колебанием массы печного шлака. Для условий завода «Серп и Молот» установлено, что масса шлака в печи перед выпуском не должна превышать 400 кг или 5 % от массы металла. В этом

случае шлак обеспечивает достаточную изоляцию расплава от взаимодействия с атмосферой. Увеличение массы шлака в ковше на 100 кг может способствовать увеличению угара титана на 2–4 %.

Как следует из рисунка 1 угар титана при одних и тех же значениях активности кислорода для завода «Серп и Молот» на 6–14 % (в среднем 12,5) больше, чем для завода «Красный Октябрь». Изучение причин этого явления позволило установить, что это связано с различиями в технологии разливки. На основании этого была сделана попытка уточнения механизма удаления титана при непрерывной разливке.

Титан, (рис. 2) теряется на всех этапах технологического процесса производства непрерывнолитой коррозионностойкой стали. Угар титана в процессе непрерывной разливки достигает иногда 40 % от общего угара легирующего элемента.

Основная доля потерь титана, как отмечалось выше, обусловлена взаимодействием его с кислородом и азотом, поэтому определенный интерес представляет анализ поведения этих элементов на рассматриваемых технологических участках.

Как видно из данных рисунка 2, фактическая окисленность металла значительно ниже, чем равновесная с титаном активность кислорода, рассчитанная по уравнению [2]:

$$\lg K_{Ti} = \frac{49200}{T} - 17,2. \quad (2)$$

По-видимому, активность кислорода в металле определяется наличием в нем алюминия, попадающего с ферросплавами. По мере окисления фактическая окисленность металла и равновесная с титаном сближается и в промежуточном ковше возможно окисление титана.

В то же время фактическая концентрация азота в металле значительно выше равновесной с титаном:

$$[Ti] + [N] = TiN_{TB}, \quad \lg K_{Ti} = \frac{15550}{T} - 6,21 \quad (3)$$

и снижение концентрации титана возможно за счет образования и удаления нитридов титана. На возможность этого процесса указывает параллельное снижение концентраций азота и титана в металле по ходу разливки. Для уточнения возможности удаления титана в виде нитридов была проведена оценка вероятности гомогенного и гетерогенного образования и выделения зародышей оксида и нитрида титана в жидкой стали с использованием известных уравнений теории зарождения новой фазы [1].

Результаты расчетов показывают, что на всех рассмотренных стадиях возможно гомогенное образование оксида Al_2O_3 и гетерогенное образование оксида Ti_2O_3 на готовых подложках оксида алюминия, и на неметаллических включениях, содержащихся в раскислителях и ферросплавах. В процессе разливки металла создаются условия для окисления титана и потеря его в виде нитридов, выделяющихся на готовых подложках оксидов алюминия и титана.

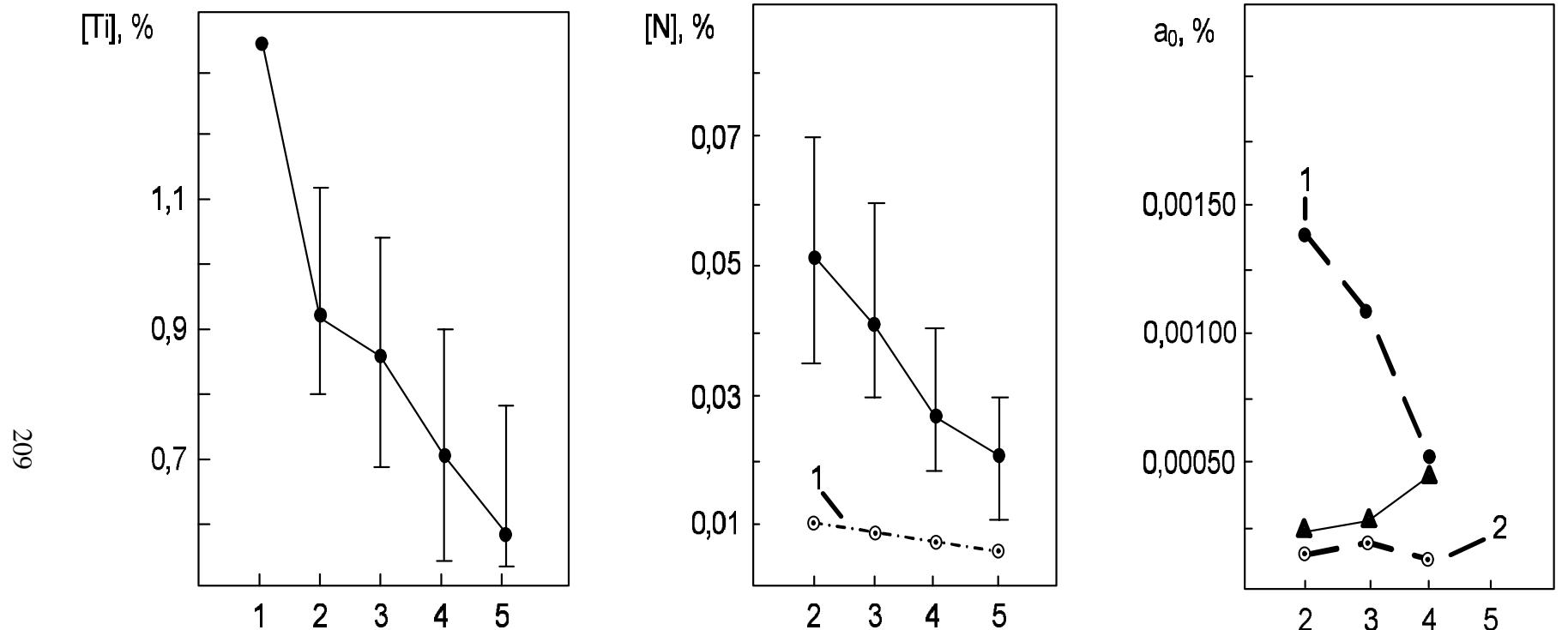
В ряде работ приводится очень схожий механизм выделения нитрида титана при производстве непрерывнолитых титаносодержащих сталей. В центре исследуемых под микроскопом частиц нитрида титана часто наблюдается темная точка. Микроанализом установлено, что она представляет собой оксид алюминия.

Результаты проведенных расчетов хорошо согласуются с полученной в ходе экспериментов зависимостью угара титана в промежуточном ковше и доли его потерь с азотом, содержащимся в металле от активности кислорода перед непрерывной разливкой (рис. 3).

Установлено, что повышение активности кислорода перед разливкой вызывает увеличение не только суммарного угара титана в промежуточном ковше, но и доли его потерь с азотом, содержащимся в металле перед разливкой, что подтверждает преимущественное удаление титана в виде TiN , которые выделяются на подложках оксидов алюминия и титана.

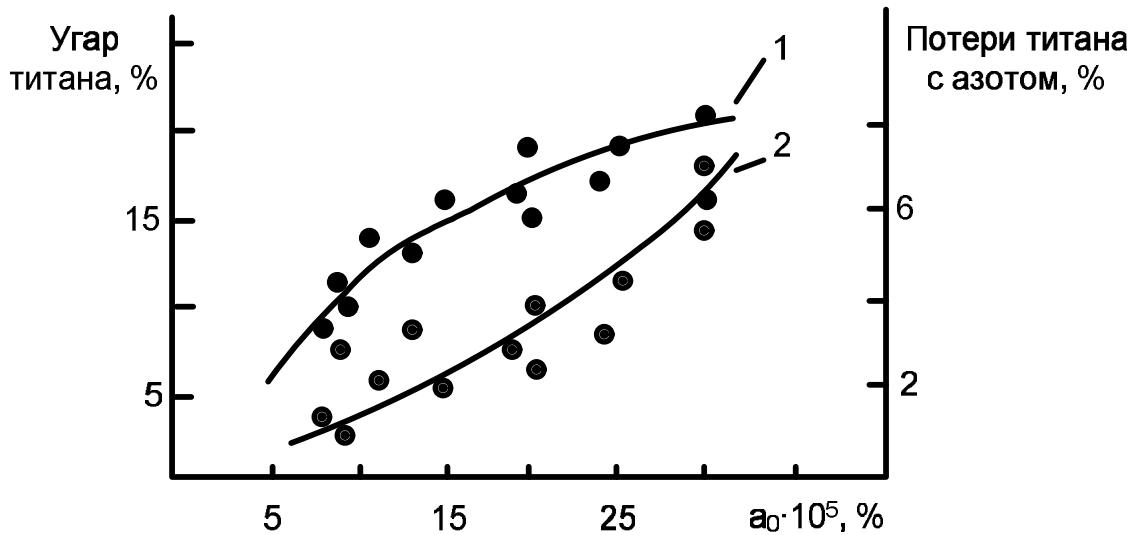
Одним из факторов способствующих повышению активности кислорода может быть контакт расплава с атмосферой. Существующая схема непрерывной разливки не предотвращает взаимодействия металла с воздухом ввиду подсоса его в место соединения сталеразливочного стакана и защитной трубы. Это подтверждается рядом факторов, повышением концентраций азота и кислорода при переливе в промежуточный ковш, образованием корок на поверхности расплава в кристаллизаторе и характером изменения активности кислорода (рис. 2).

Кроме того, анализ потерь титана при разливке показал, они могут достигать 0,3 % (абс.). Однако в соответствии с балансом, присутствующих в металле кислорода и азота явно недостаточно для удаления таких количеств титана. Поэтому, одним из источников кислорода и азота в процессе разливки может быть взаимодействие расплава с окружающей атмосферой.



----- равновесные значения концентрации азота и активности кислорода с титаном (1) и алюминием (2)
 1 – расчетная концентрация титана; 2 – сталеразливочный ковш до продувки аргоном;
 3 – после продувки аргоном; 4 – промежуточный ковш; 5 – кристаллизатор.

Рисунок 2 – Изменение массовой доли титана [Ti], азота [N] и активности кислорода a_0 по ходу технологического процесса производства непрерывнолитой сортовой заготовки из стали X18H10T



1 – угар титана; 2 – потери титана с азотом

Рисунок 3 – Влияние активности кислорода перед непрерывной разливкой на угар титана в промежуточном ковше и долю его потерь с азотом, содержащимся в металле

Для оценки количества кислорода, поглощенного из окружающей атмосферы поверхностью потока металла, использовали уравнение [3], выведенное на основании законов диффузии в газовых турбулентных потоках и теплопередачи конвекцией которое имеет вид:

$$G = \frac{0,043 \cdot V}{Re^{0,2}} \cdot (C^0 - C^f) \cdot F, \quad (4)$$

где: G – количество кислорода, поглощенного из окружающей атмосферы, поверхностью потока металла;

V – скорость потока;

Re – критерий Рейнольдса;

C^0 и C^f – средние концентрации вещества соответственно в потоке и на поверхности раздела фаз;

F – поверхность потока.

Оценку количества кислорода и азота, поглощенных из воздуха производили для следующих параметров процесса: длина струи металла 1,0 м, температура металла 1773 К, высота металла в ковше 2,0 м, диаметр сталеразливочного стакана 40 и 60 мм, скорость истечения струи на выходе из стакана ковша 4 – 7 м/с, а при входе в зеркало металла в

промежуточном ковше 11,4 м/с, кинематическая вязкость газа при стандартных условиях принята $1,34 \cdot 10^{-1}$ см²/с.

В результате проведенных расчетов установлено, что количество кислорода и азота, поглощенных из атмосферы в процессе разливки возрастает с ростом длины струи, снижением диаметра разливочного стакана, скорости вытягивания заготовки и уровня стали в разливочном ковше.

При диаметре разливочного стакана 60 мм количество кислорода и азота, которое может поглотить струя из атмосферы составляет 0,00457–0,0659 % (среднее 0,00533) и 0,0151–0,0217 % (0,0176) в начале и в конце разливки соответственно.

Исходя из стехиометрии образования оксида титана (Ti_2O_3) и нитрида титана (TiN) следует, что на долю кислорода воздуха приходится 0,03–0,04 % абсолютного угара титана при непрерывной разливке, а в результате взаимодействия струи с азотом атмосферы теряется в среднем 0,13–0,23 %.

Исследование результатов опытных плавок показало, что в промежуточном ковше концентрация кислорода возрастает на 0,00262–0,00490 %, а содержание азота и титана снижается на 0,005–0,028 % (0,015) и 0,13–0,25 % (0,17) соответственно. В кристаллизаторе снижение концентрации азота и титана составило 0,001–0,013 % (0,006) и 0,01–0,19 % (0,12), а кислород изменяется незначительно. Анализ суммарных потерь титана показывает, что за период непрерывной разливки потери титана составляют 0,14–0,44 % (0,29) и обусловлены они в основном удалением титана в виде TiN. На долю азота содержащегося в металле перед разливкой приходится 0,03–0,15 % (0,08) потеря титана, а с азотом поглощаемым струей из атмосферы уходит 0,12–0,29 % (0,21) титана. Таким образом, расчетные и фактические потери титана очень близки.

На участке промежуточный ковш–кристаллизатор окисление титана и выделение его нитридов сопровождается образованием шлаковой корки на поверхности металла. Заворот этой корки приводит к грубым дефектам и увеличивает вероятность прорыва металла под кристаллизатор [4]. Поэтому при разливке корка удаляется специальными крюками, что усложняет процесс разливки.

Сравнительный анализ состава стали и шлаковых корок, отобранных из кристаллизатора, представлен в таблице. В образцах корки содержится больше углерода, титана и азота, что указывает на возможные потери титана в виде нитридов и карбонитридов.

Результаты исследования еще раз подтверждают, что существующая схема защиты металла не предотвращает контакта расплава с атмосферой, который способствует увеличению активности кислорода при переливе в промежуточный ковш, смещению равновесия в сторону

окисления титана и возможному выделению нитридов титана на подложках, образующихся окислов.

Таблица – Химический состав корок и проб стали X18H10T, отобранных из кристаллизатора МНЛЗ

| № п/п | Массовая доля элементов, % | | | | | | | |
|----------|----------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| | C | Mn | Si | P | Ni | Cr | Ti | N |
| 1 | <u>0,27</u> * 0,12 | <u>1,34</u> 1,31 | <u>0,60</u> 0,52 | <u>0,018</u> 0,018 | <u>9,85</u> 9,90 | <u>17,63</u> 17,72 | <u>0,64</u> 0,57 | <u>0,025</u> 0,019 |
| 2 | <u>0,21</u> 0,12 | <u>1,10</u> 1,15 | <u>0,63</u> 0,58 | <u>0,019</u> 0,017 | <u>10,15</u> 10,20 | <u>18,41</u> 18,35 | <u>0,60</u> 0,50 | <u>0,085</u> 0,045 |
| 3 | <u>0,19</u> 0,10 | <u>1,20</u> 1,17 | <u>0,70</u> 0,65 | <u>0,015</u> 0,015 | <u>10,32</u> 10,41 | <u>18,20</u> 18,09 | <u>0,72</u> 0,61 | <u>0,070</u> 0,039 |

* – в числителе химический состав корок, в знаменателе проб металла отобранных из кристаллизатора.

Основные потери титана при непрерывной разливке коррозионностойкой стали обусловлены удалением его с азотом и для снижения их необходимо усовершенствование существующей схемы защиты металла от взаимодействия с атмосферой в процессе непрерывной разливки.

Библиографический список

1. Григорян В.А. Теоретические основы электросталеплавильных процессов / В.А.Григорян, Л.Н.Белянчиков, А.Я.Стомахин. – М.: Металлургия. 1987. – 272 с.
2. Явойский В.И. Окисленность стали и методы ее контроля / В.И.Явойский, В.П.Лузгин, А.Ф.Вишкарев. – М.: Металлургия. 1970. – 285 с.
3. Дорохов В.Н., Клемешов Г.А. // Сталь. – 1964. № 11. С.995.
4. Выплавка сталей и сплавов в основных дуговых электропечах. ТИ – 130 – СТ.ЭД. – 01. – 88. – М.: завод «Серп и молот», 1988. – 140 с.

Рекомендовано к печати д.т.н., проф. Петрушовым С.Н.