

А.О. ОВСЕПЯН

ТЕПЛОВЫЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ И РАСКИСЛЕНИИ СТАЛИ ДИСИЛИЦИДОМ МОЛИБДЕНА

Դիսսիլիցիդ են դիսիլիցիդ մոլիբդենով պողպատների լեգիրացման և թթվածնազերծման ժամանակ ընթացող ջերմային գործընթացները: Բարձր տեմպերատրային կայունացման միջոցով չափված է հալված երկաթում դիսիլիցիդի մոլիբդենի լուծման ջերմությունը: Նաշվարկված է հալված պողպատների ջերմաստիճանի փոփոխությունը լեգիրացման և թթվածնազերծման ժամանակ:

Рассмотрены тепловые процессы, протекающие при легировании и раскислении стали дисилицидом молибдена. При помощи высокотемпературного калориметра измерена теплота растворения дисилицида молибдена в жидком железе. Произведен расчет изменения температуры жидкой стали при легировании и раскислении.

Ил. 1. Табл. 2. Библиогр.: 8 назв.

The heat processes proceeding during steel alloying and deoxidation extraction by molybdenum disilicide has been considered. The heat disilicide dissolving in liquid iron by means of a high temperature calorimeter has been measured. The liquid steel temperature alternation during steel alloying and deoxidation extraction from ore has been calculated.

Ил. 1. Tables 2. Ref. 8.

При производстве молибденсодержащих сталей легирование обычно осуществляют путем присадки ферромolibдена или в ряде случаев металлического молибдена в печь, что приводит к повышенным потерям и затрудняет процесс плавки. Продолжительность корректировки химического состава по молибдену составляет около часа [1]. При легировании стали в ковше возникает опасность неравномерного распределения легирующих элементов вследствие тугоплавкости ферросплавов и снижения температуры расплава. Кроме того, ферромolibден обладает высокой плотностью ($9,1 \dots 9,4 \text{ г/см}^3$), в результате чего не исключается ликвидация по массе [2].

В [3] было предложено осуществлять процесс легирования и раскисления низколегированных сталей дисилицидом молибдена при выпуске стали в ковш. В этом случае сокращается продолжительность плавки, снижается содержание водорода и фосфора, возрастает производительность сталеплавильных печей.

При введении ферросплава имеет место трансформация тепловых эффектов, приводящая к разогреву или охлаждению жидкой стали. Известны методы расчета тепловых эффектов, которые учитывают особенности диаграммы состояния, теплоты плавления компонентов и образования химических соединений [4].

С целью повышения точности расчета тепловых эффектов при легировании и раскислении стали дисилицидом молибдена с

помощью высокотемпературного калориметра [5] измерена теплота растворения дисилицида молибдена в железе. При этом для экспериментов использовалось техническое железо следующего состава, %: С - 0,05, Р - 0,004, S - 0,005; Cr - 0,001, Ni - 0,04, Al - 0,02, Cu - 0,01, N₂ - 0,03, Mn - 0,07. Образцы дисилицида молибдена получали методами порошковой металлургии из шихты, содержащей 92% дисилицида молибдена и 8% бентонита (природный алюмосиликат) [6]. Образцы изготовляли обычным спеканием при 1300°С и окислительным спеканием при 1550°С. Пористость образцов после первого спекания составляла 10%, после второго (окислительного) спекания - 5%. Плотность колебалась в пределах 5,4...5,6 г/см³. Поверхность дисилицида молибдена после окислительного спекания покрывалась стекловидным слоем кремнезема толщиной 0,03...0,1 мм.

Структура образца представляет собой непрерывный каркас из дисилицида молибдена с включениями керамической фазы и изолированных пор.

Кривая калориметрического эксперимента (рис.) состоит из трех периодов: начального, когда система находится в стационарном состоянии $0 - \tau_{\text{н}}$; основного, когда происходит нагрев присадки до температуры расплава и ее растворение $\tau_{\text{н}} - \tau_{\text{к}}$; с; конечного, когда температура расплава приближается к стационарной температуре t_{∞} в соответствии с законом Ньютона. Тепловой баланс калориметрической системы для основного периода выражается уравнением

$$W(t_{\text{к}} - t_{\infty}) = -(H_{\text{Д}}^{\text{к}} - H_{\text{Д}}^{\text{н}}) - \Delta H_{\text{Д}} - K \int_{\tau_{\text{н}}}^{\tau_{\text{к}}} (t_{\text{к}} - t_{\infty}) dt. \quad (1)$$

где W - тепловое значение калориметра, характеризующее количество тепла, вызывающее изменение температуры калориметрической системы на 1К. Дж/К; $(H_{\text{Д}}^{\text{к}} - H_{\text{Д}}^{\text{н}})$ - увеличение теплосодержания присадки при нагреве от начальной температуры $t_{\text{н}}$ до температуры расплава $t_{\text{к}} = t_{\text{н}} + 1873$ К. Дж; $\Delta H_{\text{Д}}$ - теплота растворения присадки, Дж; $(t_{\text{к}} - t_{\infty})$ - изменение температуры расплава при введении присадки, К; K ; К - константа теплообмена калориметрической системы с "изотермической оболочкой" при отклонении температуры, Дж/град с; $\tau_{\text{н}}, \tau_{\text{к}}$ - время начала и конца основного периода, с.

Левая часть уравнения (1) представляет собой наблюдаемое изменение теплосодержания калориметрической системы в течение основного периода опыта, а правая часть - сумму тепловых эффектов, одновременно протекающих в калориметре и приводящих к изменению его теплосодержания.

Таковыми процессами в основном периоде являются нагрев присадки, ее растворение и дополнительный теплообмен калориметрической системы с "изотермической оболочкой" в результате отклонения температуры от конвергенционной. Присадки имели комнатную температуру. Степень изменения их теплосодержания при нагреве вычисляли с помощью табличных

данных [7]. Для вычисления интеграла $\int_{t_0}^{t_1} (t_k - t_{\infty}) dt$ пользовались графическим методом.

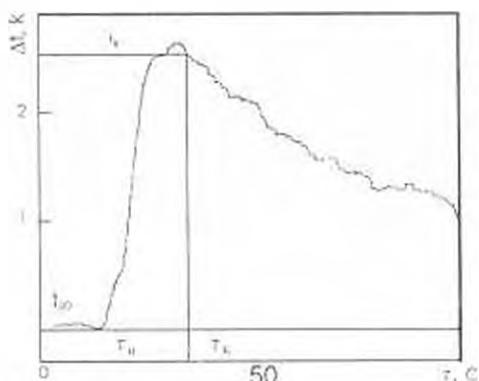


Рис. Кривая калориметрического эксперимента

В соответствии с законом Ньютона имеем

$$\frac{K}{W} = \frac{|\ln(t_1 - t_{\infty}) - \ln(t_2 - t_{\infty})|}{\tau_2 - \tau_1}$$

где t_1, t_2 - температуры расплава в конечный период, соответствующие моментам времени τ_1 и τ_2 .

Для определения величины W в исходный расплав последовательно вводили присадки железа (при этом $\Delta H_D = 0$). Расчет W производили по уравнению (10). Техника эксперимента заключалась в следующем. Металл-растворитель (железо) массой 397 г помещали в тигель внутри графитового нагревателя. В дозатор загружали 10 навесок железа и 8 навесок дисилицида молибдена. Опыты проводили в среде аргона при температуре 1610°C. При достижении требуемой температуры включали терморегулятор и вращали тигель со скоростью 75 об/мин. После выдержки в течение 20...30 мин, необходимой для стабилизации температурного поля калориметра, ставили градуировочные опыты, вводя из дозатора присадки в металл-растворитель (железо). После градуировочных опытов вводили дисилицид молибдена. Присадки взвешивали на аналитических весах с точностью $\pm 10^{-4}$ г. Потери на испарение составляли 10%. Продолжительность эксперимента не превышала 6 ч. При этом время нахождения металла в жидком состоянии составляло 3 ч.

Результаты экспериментов приведены в табл. 1 и 2.

$$W = 425.87, \text{ Дж/град.}$$

$$\Delta H_{\text{MoSi}_2} = 29418 \pm 5265 \text{ Дж/моль.}$$

$$\Delta H_{\text{MoSi}_2} = 103610 \pm 18776 \text{ Дж/моль (окисленные образцы).}$$

Расчет изменений температуры жидкой стали при легировании и раскислении дисилицидом молибдена выполнен по методике [8]. Если в расплав вводится $X\%$ сплава, а C - удельная теплоемкость

стали, то изменение температуры расплавленной стали при легировании и раскислении составляет

$$\Delta U = \frac{\chi(\Delta H^{\text{II}} + \Delta H^{\text{III}})}{C \cdot 100}$$

где ΔH^{II} - теплота растворения дисилицида молибдена (среднее значение по нашему эксперименту 1181 Дж/г), ΔH^{III} - теплота взаимодействия между кремнием дисилицида и кислородом

Таблица 1

Данные металла-растворителя (Fe)

№	Масса, г	K/W	S	$\Delta t_{\text{к}}$	$\Delta t_{\text{г}}$	W
1	0,7542	0,0117	94,2	1,70	2,80	375,4
2	0,8268	0,0077	95,3	1,49	2,23	516,9
3	0,7979	0,0133	79,3	1,72	2,77	400,9
4	0,7474	0,0126	87,3	1,41	2,51	415,6
5	0,7160	0,0138	70,5	1,22	2,19	455,8
6	0,7950	0,0151	80,3	1,36	2,58	429,8
7	0,7602	0,0150	84,4	1,45	2,72	411,0
8	0,7841	0,0127	46,3	1,78	2,37	461,2
9	0,8939	0,0218	130,8	1,58	4,43	319,3
10	0,9554	-	-	-	2,84	472,5

Таблица 2

Данные присадок

№	Масса, г	K/W	S	$\Delta t_{\text{к}}$	$\Delta t_{\text{г}}$	$\Delta H_{\text{д}}$
1	0,9779	0,01840	103,5	1,93	3,84	128934
2	1,5070	0,01663	97,1	1,93	3,55	103047
3	1,0414	0,01837	132,2	1,68	4,11	130319
4	1,1522	0,01568	87,1	1,79	3,15	52139
5	1,0752	0,01503	73,4	1,51	2,62	32638
6	1,0764	0,01392	82,1	1,58	2,72	38590
7	1,0441	0,01929	54,6	1,47	2,55	31617
8	1,1635	0,01421	53,9	1,74	2,51	14825

Примечание. 1 - окислительное спекание

При легировании низкоуглеродистых сталей, когда содержание растворенного кислорода выше 0,01 %, происходит раскисление кремнием, которое приводит к повышению температуры стали. При этом протекает следующая реакция:



Обычно низкоуглеродистые мартеновские стали содержат примерно 0,05, 0,08 % растворенного кислорода. Тепловой эффект реакции кремния с кислородом, т.е. раскисления, равен $\Delta H^{\text{III}} = 18570$ Дж/г O_2 [8].

При содержании в стали 0,1...1,0% Si с температурой 1873 К, исходя из константы равновесия $K_{Si} = [\%Si] \cdot [\%O]^2 = 3,0 \cdot 10^{-7}$, растворяется $\sqrt{3 \cdot 10^{-7}} = 0,0055\% O_2$, т.е. за время раскисления удаляется $0,05 - 0,0055 = 0,0445\% O_2$. При 1600°C удельная теплоемкость стали равна $C = 43,1$ Дж/(моль·К) или $43,1/55,85 = 0,772$ Дж/(г·К). Тогда $\Delta U = -10,2$ °С, т.е. наблюдается повышение температуры жидкой стали.

При легировании ферромолибденом изменение жидкой стали при введении в нее 1 % ферромолибдена составляет 291 К [8], т.е. наблюдается понижение температуры жидкой стали.

ЛИТЕРАТУРА

1. Строганов А.И., Рысс М.А. Производство стали и феррохлоридов. - М: Metallurgia, 1979. - 504 с.
2. Курдюков А.А., Оффенгенден А.М. Раскисление и легирование стали в ковше. - Донецк Донбасс, 1969. - 67 с.
3. Овсепян А.О., Кулиш В.П., Клиот С.А. Использование молибдено-содержащих отходов электронагревателей при выплавке стали // Сталь. - 1985. - № 2 - С. 30-32.
4. Казачков И.П. Исследование физико-химических процессов взаимодействия ферросплавов со сталью в ковше и разработка новых марок сплавов: Автореф. дис. ... докт. техн. наук / Днепропетровский металлургический ин-т. - Днепропетровск, 1972. - 43 с.
5. Линчевский Б.В. Техника металлургического эксперимента. - М: Metallurgia, 1979. - 255 с.
6. Кислый П.С., Бадян А.Х. и др. Высокотемпературные неметаллические нагреватели. - Киев: Наук. думка, 1981. - 160 с.
7. Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов: Пер. с англ. - М: Metallurgia, 1969. - 252 с.
8. Кнюппель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. Пер. с нем., Ч. 2. - М.: Metallurgia. - 413 с.

ИОНХ НАН РА

09.07.1997

Изв. НАН и ГНУ Армении (сер. ТН), т. 11, № 1, 1998, с. 44-50.

УДК 621.311.1.001.24

ЭНЕРГЕТИКА

В.С. ХАЧАТРЯН, М.Г. ТАМРАЗЯН

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ УСТАНОВИВШЕГОСЯ РЕЖИМА ЭКВИВАЛЕНТИРОВАННОЙ ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ И ЕЕ РЕАЛИЗАЦИЯ

Առաջարկվում է կոմպրեհենսիվ լինկարաբերական հաստատվելի կամայական սեփական զմային հանրահայտային հավասարումների հաստատվելի լուծման նպատակ հաշվարկի բեռային Բ սարքերում գոտորակ ունեցող մեթոդների. Յանդի