
МЕТАЛУРГІЯ СТАЛІ

УДК: 669.1.891:661.021.069

© Макуров С.Л.¹, Будовская Я.В.²**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФЕРРОСПЛАВОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ РАСКИСЛЕНИЯ И ЛЕГИРОВАНИЯ СТАЛЕЙ В АГРЕГАТЕ КОВШ-ПЕЧЬ**

Экспериментальным и расчетным путем проведено исследование теплофизических свойств промышленных ферросплавов. Рассчитана энтальпия кристаллизации, температура ликвидус и средняя теплоемкость для нескольких образцов ферросплавов, применяемых для раскисления и легирования стали в агрегате ковш-печь.

Ключевые слова: ферросплавы, раскисление, легирование, структура, теплофизические свойства, сталь.

Макуров С.Л., Будовська Я.В. Дослідження теплофізичних властивостей феросплавів, використовуваних для розкислення і легування сталей в агрегаті ківш-піч. Експериментальним і розрахунковим шляхом проведено дослідження теплофізичних властивостей промислових феросплавів. Розрахована ентальпія кристалізації, температура ліквідус і середня теплоємність для декількох зразків феросплавів, застосовуваних для розкислення і легування сталі в агрегаті ківш-піч.

Ключові слова: феросплави, розкислення, легування, структура, теплофізичні властивості, сталь.

S.L. Makurov, Ya.V. Budovskaya. Investigation of thermo-physical properties of alloys used for deoxidation and alloying of steel in ladle-furnace unit. Experimentally and theoretically investigated were the thermo-physical properties of industrial ferroalloys. Calculated were enthalpies of crystallization temperature and liquidus average specific heat for a few samples of ferroalloys used for deoxidation and alloying of steel in ladle furnace.

Keywords: ferroalloys, deoxidation, alloying, structure, thermal properties, steel.

Постановка проблемы. В чёрной металлургии и ряде других отраслей техники используют различные ферросплавы для раскисления, легирования и модифицирования стали, получения легированного чугуна и различных сплавов. Улучшение качества и достижение специальных свойств конструкционных, коррозионно-стойких, жаропрочных, жаростойких, прецизионных сталей и других, достигается легированием различными элементами, входящими в состав ферросплавов.

Для успешного проведения операции рафинирования и легирования стали в сталеплавильных цехах металлургического предприятия необходима информация о теплофизических свойствах ферросплавов.

В зависимости от имеющегося в цехе оборудования для внепечной обработки металла необходимо оценивать влияние присадок ферросплавов на его температуру. Очевидно, что чем больше теплоемкость и теплота плавления ферросплава, тем в большей степени его присадки будут охлаждать жидкую сталь.

Точное знание величин интервалов кристаллизации промышленных ферросплавов дает возможность оптимизировать энергетический режим агрегата ковш-печь.

Анализ последних исследований и публикаций. Экспериментальное исследование

¹ д-р техн. наук, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

² магистрант, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

теплофизических свойств сплавов, как правило, проводится калориметрическим опытом [1]. Возможны и теоретические расчеты методами химической термодинамики [2], однако такие расчеты требуют экспериментального подтверждения. Вместе с тем, такие исследования экспериментального подтверждения. Вместе с тем, такие исследования являются трудоемкими, поэтому более перспективными являются экспресс-определения с применением количественного термодинамического анализа [3].

Большая часть известных методов расчета температуры ликвидус сплавов основана на полиномиальных выражениях, которые в общем виде могут быть представлены в работе [4].

В качестве основы выражений такого типа принята гипотеза о том, что каждый из химических элементов влияет на снижение температуры ликвидус железа независимо один от другого. При этом результирующее влияние всех растворенных в ферросплаве элементов на снижение температуры ликвидус может быть получено на основании двойных диаграмм состояния Fe — X_i . Поэтому эти выражения различаются только тем, каким образом аппроксимируется линия ликвидус в бинарной диаграмме со стороны железа. В простейшем случае она заменяется касательной прямой на линию ликвидус со стороны железа, а выражение для температуры ликвидус упрощается до полинома первого порядка.

Цель статьи – экспериментальное определение по кривым охлаждения расплавленных образцов ферросплавов и их теплофизических свойств, а именно, теплоты кристаллизации, энтальпии и теплоёмкости, а также расчетное определение температуры ликвидуса сплавов.

Изложение основного материала. В качестве исходных материалов, с которыми проводили исследования, использовали образцы промышленных ферросплавов, которые наиболее часто применяются в металлургическом производстве. В качестве таких ферросплавов выбраны ферросиликомарганец, феррованадий, ферросилиций, ферромарганец, ферросиликохром. Схема устройства приведена на рисунке.

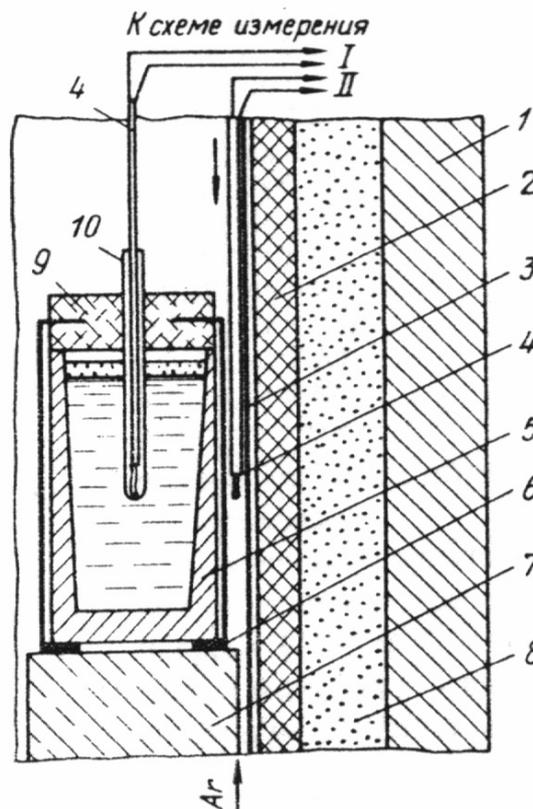


Рисунок – Схема устройства для определения интервалов температур кристаллизации сплавов: 1 – графитовый нагреватель; 2 – алундовая труба; 3 – молибденовый экран; 4 – термопара; 5 – тигель с расплавом; 6 – стяжки из молибденовой проволоки; 7 – огнеупорная подставка; 8 – засыпка из глинозёма; 9 – крышка из нитрида бора; 10 – алундовый чехол

Химический состав образцов ферросиликомарганца следующий: 69,5% Mn, 17,6% Si, 1,5% C и 0,3% P. Феррованадий содержит 52,92% V, 0,007% S, 0,05%Al, 2,48% Mn, 1,22%Si, 0,41%С и 0,055% Р. Ферросилиций марки ФС-65 содержит 64,4% Si, 0,06%С, 0,003%S, 0,29%Mn, 2%Al и 0,4%Cr. Ферромарганец содержит 67,9% Mn, 2,76%Si, 5,37%С, 0,013%S, 0,01%Al и 0,16%Ti. Ферросиликохром содержит 46,27%Si, 30,69%Cr, 0,026%С, 0,85%Al, 0,02%S и 0,025%P. Экспериментальная установка состоит из печи Таммана, в которую помещают алундовый тигель с образцом, термопары ВР 5/20 для измерения температуры сплава в тигле, электронного потенциометра для регистрации показаний термопары, термостата для холодного спаи термопары.

Термопара помещена в кварцевый чехол, оканчивающийся кварцевым колпачком. Холодный спай термопары помещен в массивный медный термостат, где поддерживается постоянная температура в течении опыта.

Градуировку установки проводили с образцами чистого никеля, а затем осуществляли эксперименты с образцами промышленных ферросплавов(химсостав указан выше).

Для градуировки печи и тигля, как теплофизической системы применяли электролитический никель. Электролитический никель содержит не более 0,01% примесей вместе взятых. Согласно данным работы [5] теплоемкость чистого никеля составляет 515 Дж/(кг·К, температура плавления никеля составляет 1453°C, энтальпия плавления чистого никеля составляет 300 кДж/кг.

Для расплавления образцов сплавов применяли алундовые тигли высотой 50мм. Масса тигля составляет около 100г. Эти тигли могут работать до температуры 1700°C на воздухе. Алунд устойчив к воздействиям на него расплавленного металла.

Для измерения температуры применяли вольфрамрениевую термопару ВР 5/ 20.

Результаты исследования. Задачей калориметрического опыта является измерение количества теплоты (изменения энтальпии системы), выделившейся в результате протекания в системе исследуемых процессов.

Обычно при проведении опытов в калориметрической системе переменной температуры количество теплоты вычисляется по уравнению [5]:

$$Q = W \cdot \Delta t, \quad (1)$$

где Q – выделившееся количество теплоты, Дж;

W – тепловое значение калориметрической системы соответствующее изменению температуры, Дж/К;

Δt – изменение температуры в определенном периоде опыта, К.

По своей сущности W является суммарной теплоемкостью всех частей, составляющих калориметрической системы в заданном интервале температур. Для определения W необходимо провести градуировку калориметрической системы.

Данная градуировка проводится путем охлаждения предварительно нагретого и расплавленного чистого металла в калориметрической системе. Таким металлом является чистый никель, теплофизические свойства которого известны.

Темп изменения температуры во времени находится как тангенс угла наклона касательной к ниспадающему участку на кривой зависимости температуры от времени. Эта кривая разбивается на несколько участков (4-5), к которым проводятся данные касательные.

Зная темп изменения температуры во времени можно найти темп теплоотдачи калориметрической системой во времени:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta \tau} = C \cdot m \cdot \frac{\Delta t}{\Delta \tau}, \quad (2)$$

где $\frac{\Delta Q}{\Delta \tau}$ – темп выделения теплоты во времени, Дж/с;

$\frac{\Delta t}{\Delta \tau}$ – темп изменения температуры во времени, К/с;

C – удельная теплоемкость образца, Дж/(кг·К); m – масса образца, кг.

Если в системе идет выделение теплоты при постоянной температуре, то выделение теплоты в данном случае будет пропорционально времени, в течение которого эта теплота выделяется. Если в системе будет кристаллизоваться вещество с известной удельной теплотой кристаллизации, то выделение теплоты на этом участке кривой зависимости температуры от времени будет равно массе образца умноженной на удельную теплоту его кристаллизации. Чтобы найти удельную теплоту кристаллизации сплава, нужно рассчитать ее по формуле:

$$\Delta H_{пл} = \frac{\Delta\tau_{сп}}{\Delta\tau_{эт}} \cdot \frac{\Delta H_{пл.эт}}{m_{сп}} \cdot m_{эт} \quad (3)$$

где $\Delta\tau_{сп}$ и $\Delta\tau_{эт}$ – время кристаллизации сплава и эталонного металла соответственно;
 $\Delta H_{пл}$ и $\Delta H_{пл.эт}$ – удельная теплота кристаллизации сплава и эталонного металла, Дж/кг;
 $m_{сп}$ и $m_{эт}$ – масса сплава и масса эталонного металла, кг.

Так как масса тиглей, в которых плавят образцы отличается, но все тигли изготовлены из одного материала – алунда, то необходимо ввести в вышеуказанные формулы поправку на массу тигля, равную отношению массы тигля, в котором плавится образец, к массе тигля, в котором расплавляется эталонный металл. С указанными преобразованиями формулы приобретут следующий вид:

$$\Delta H_{пл} = \frac{\Delta\tau_{сп}}{\Delta\tau_{эт}} \cdot \frac{\Delta H_{пл.эт}}{m_{сп}} \cdot m_{эт} \cdot \frac{m_{т.сп}}{m_{т.эт}} \quad (4)$$

$$\frac{\Delta Q}{\Delta\tau} = C \cdot m \cdot \frac{\Delta t}{\Delta\tau} \cdot \frac{m_{т.сп}}{m_{т.эт}} \quad (5)$$

где $m_{т.сп}$ и $m_{т.эт}$ – масса тигля, в котором находится образец сплава и в котором находится эталонный металл, кг.

Темпы изменения температуры и время кристаллизации, найденные по кривым $T = f(\tau)$, сведены в таблицу 1.

Таблица 1

Результаты обработки кривых $T = f(\tau)$

Образец	Темп изменения температуры, К/с					Время кристаллизации, с
	Участки кривой $T = f(\tau)$					
	1	2	3	4	5	
Ni	1,46	2,54	1,79	1,32	—	80
FeSi	1,64	0,32	1,99	1,15	—	68
FeV	1,79	1,00	1,30	0,91	0,77	50
SiMn	1,43	1,05	0,21	1,39	—	15
SiCr	1,15	1,25	0,96	0,89	—	65
FeMn	1,23	0,81	1,11	1,43	1,5	30

По данным таблицы 1 определили темп выделения теплоты, используя значения теплоемкости чистого никеля на разных участках кривой $T = f(\tau)$ для никеля:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta\tau} = C \cdot m \cdot \frac{\Delta t}{\Delta\tau} = 515 \cdot 0,346 \cdot 1,462 = 260,157 \text{ Дж/с.}$$

Далее по этой же самой формуле находили темп выделения теплоты на других участках кривой $T = f(\tau)$ для никеля. Из формулы 5 получено значение удельной теплоемкости для ферросплавов, а по формуле 4 определили значение энтальпий кристаллизации ферросплавов, по кривым охлаждения находили температурные интервалы кристаллизации образцов, затем рассчитывали их теплофизические свойства (табл. 2).

Для ферромарганца температура ликвидуса составила 1290°C, для феррованадия 1518°C, для силикомарганца - 1528°C, для силикохрома - 1315°C, для ферросилиция - 1305°C.

Таблица 2

Результаты расчётов теплофизических свойств ферросплавов

Сплавы	Участки кривой $T = f(\tau)$					Энтальпия кристаллизации, кДж/кг
	1	2	3	4	5	
Темп выделения теплоты, Вт						
Ni	1,46	2,54	1,79	1,32	—	300
Удельная теплоёмкость, Дж/(кг·К)						
FeSi	553,23	555,76	558,98	556,31	—	281,10
FeV	462,51	472,30	480,78	470,53	472,08	197,85
SiMn	601,08	591,79	589,40	588,85	—	162,14
SiCr	668,55	659,89	665,02	664,20	—	209,73
FeMn	605,55	599,75	612,69	610,91	604,94	109,11

Рассчитаем температуру ликвидус для образцов промышленных ферросплавов, с которыми были произведены эксперименты.

В соответствии с методикой [2] расчет проведем по формуле:

$$T_L = T_{\text{плавFe}} - (\sum(a_0 + a_1^i [i] + a_2^i [i]^2)), \quad (6)$$

где $T_{\text{плавFe}}$ – температура плавления чистого железа (в соответствии с большей частью известных рекомендаций $T_{\text{плавFe}} = 1539$ °C);

a_0 – коэффициент приведения температуры плавления чистого железа (вводится в случае принятия значения температуры плавления железа отличного от приведенного выше);

a_1^i и a_2^i – коэффициенты значимости 1-го и 2-го порядка для соответствующего элемента i , содержащегося в ферросплавах данной марки; $[i]$ - содержание элемента i в ферросплавах данной марки, %.

Температура ликвидус для ферромарганца (принимая $a_0 = 4$):

$$T_{\text{л(FeMn)}} = T_{\text{пл. Fe}} - (a_0 + a_1^{\text{Mn}} [\text{Mn}] + a_2^{\text{Mn}} [\text{Mn}]^2 + a_1^{\text{Si}} [\text{Si}] + a_2^{\text{Si}} [\text{Si}]^2 + a_1^{\text{C}} [\text{C}] + a_2^{\text{C}} [\text{C}]^2) = 1539 - (4 + 3,2 \cdot 67,9 + 2 \cdot 10^{-3} \cdot 67,9^2 + 3,7 \cdot 2,76 + 3,5 \cdot 10^{-3} \cdot 2,76^2 + 3,4 \cdot 5,37 + 3,2 \cdot 10^{-3} \cdot 5,37^2) = 1280^\circ\text{C}.$$

Температура ликвидус для феррованадия (принимая $a_0 = 0$), элементы, содержание которых в ферросплаве меньше 0,2% не учитываем:

$$T_{\text{л(FeV)}} = T_{\text{пл. Fe}} - (a_0 + a_1^{\text{V}} [\text{V}] + a_2^{\text{V}} [\text{V}]^2 + a_1^{\text{Mn}} [\text{Mn}] + a_2^{\text{Mn}} [\text{Mn}]^2 + a_1^{\text{Si}} [\text{Si}] + a_2^{\text{Si}} [\text{Si}]^2 + a_1^{\text{C}} [\text{C}] + a_2^{\text{C}} [\text{C}]^2) = 1539 - (0 + 0,1 \cdot 52,92 + 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 52,92^2 + 3,2 \cdot 2,48 + 2 \cdot 10^{-3} \cdot 2,48^2 + 3,7 \cdot 1,22 + 3,5 \cdot 10^{-3} \cdot 1,22^2 + 3,4 \cdot 0,41 + 3,2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,41^2) = 1518^\circ\text{C}.$$

Температура ликвидус для силикомарганца (принимая $a_0 = 0$), элементы, содержание

которых в ферросплаве меньше 0,2% не учитываем:

$$T_{л(SiMn)} = T_{пл.Fe} - (a_0 + a_1^{Si} [Si] + a_2^{Si} [Si]^2 + a_1^{Mn} [Mn] + a_2^{Mn} [Mn]^2 + a_1^P [P] + a_2^P [P]^2 + a_1^C [C] + a_2^C [C]^2) = 1539 - (0 + 3,7 \cdot 18,12 + 3,5 \cdot 10^{-3} \cdot 18,12^2 + 3,2 \cdot 73,0 + 2 \cdot 10^{-3} \cdot 73,0^2 + 1,3 \cdot 0,48 + 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot 0,48^2 + 3,4 \cdot 1,4 + 3,2 \cdot 10^{-3} \cdot 1,4^2) = 1221^\circ\text{C}.$$

Температура ликвидус для силикохрома (принимаем $a_0 = 0$), элементы, содержание которых в ферросплаве меньше 0,2% не учитываем:

$$T_{л(SiCr)} = T_{пл.Fe} - (a_0 + a_1^{Cr} [Cr] + a_2^{Cr} [Cr]^2 + a_1^{Si} [Si] + a_2^{Si} [Si]^2 + a_1^{Al} [Al] + a_2^{Al} [Al]^2) = 1539 - (0 + 0,2 \cdot 30,69 + 0,6 \cdot 10^{-3} \cdot 30,69^2 + 3,7 \cdot 46,27 + 3,5 \cdot 10^{-3} \cdot 46,27^2 + 1,8 \cdot 0,85 + 2,2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,85^2) = 1352^\circ\text{C}.$$

Температура ликвидус для ферросилиция (принимаем $a_0 = 0$), элементы, содержание которых в ферросплаве меньше 0,2% не учитываем:

$$T_{л(FeSi)} = T_{пл.Fe} - (a_0 + a_1^{Si} [Si] + a_2^{Si} [Si]^2 + a_1^{Al} [Al] + a_2^{Al} [Al]^2 + a_1^{Cr} [Cr] + a_2^{Cr} [Cr]^2 + a_1^{Mn} [Mn] + a_2^{Mn} [Mn]^2) = 1539 - (0 + 3,7 \cdot 64,4 + 3,5 \cdot 10^{-3} \cdot 64,4^2 + 1,8 \cdot 2,0 + 2,2 \cdot 10^{-3} \cdot 2,0^2 + 0,2 \cdot 0,4 + 0,6 \cdot 10^{-3} \cdot 0,4^2 + 3,2 \cdot 0,29 + 2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,29^2) = 1281^\circ\text{C}.$$

Во всех вышеприведенных расчетах температуры ликвидус не учитывали влияние элементов, содержание которых составляло менее 0,2%.

Расхождение расчетных и экспериментальных значений температуры ликвидуса составляет 5-25°C.

Достаточно хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных по температуре ликвидуса имеет место для феррованадия и ферромарганца. Этот факт объясняется тем, что железо, марганец и ванадий являются металлами близкими по свойствам. В этом случае расчет теплофизических свойств сплавов можно проверить по правилу аддитивности.

Выводы

1. Разработана методика исследований и выполнено экспериментальное определение энтальпии кристаллизации и удельной теплоемкости ряда промышленных ферросплавов с применением количественного термического анализа. Информация о теплофизических свойствах ферросплавов необходима для оптимизации технологии внепечного рафинирования и легирования стали.
2. Получены расчетные формулы для определения температуры ликвидуса ферросплавов в зависимости от их химического состава. Результаты расчетов удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными, что позволяет рекомендовать предложенную методику расчета для практического применения в производственных условиях.

Список использованных источников:

1. Макуров С.Л. Установка для исследования теплофизических свойств сплавов методом динамической калориметрии / С.Л.Макуров; Приазов.гос.техн.ун-т. - Мариуполь, 1997. - 14с., ил.3, - Библиогр.: 9 назв. – Деп. в НТЭИ Украины 11.07.97, № 494.
2. Казачков Е.А. Изменение энтальпии некоторых сталей при высоких температурах / Е.А. Казачков, С.Л. Макуров // Изв. вузов. Черная металлургия. - 1978. - №1. - С. 67-69.
3. Казачков Е.А. Экспериментальное исследование теплофизических свойств сталей в жидком, двухфазном и твердом состоянии / Е.А. Казачков, С.Л. Макуров // Исследование процессов с участием окисных и металлических расплавов : Сб. научн. тр. МИСИС. - М.: Металлургия, 1983. - Вып. 148. - С. 120-127.
4. Смирнов А.Н. Расчет температуры ликвидус ферросплавов / А.Н. Смирнов [и др.] // Сталь. - 1996. - №3. - С. 15-19.

5. Хансен М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. - М.: Металлургиздат, 1959. - 390с.

Bibliography:

1. Makurov S.L. Installation for thermophysical properties of alloys by dynamic calorimetry / S.L.Makurov; Priazov.gos.tehn.un-t. - Mariupol, 1997. - 14с., II.3, - Ref.: 9 titles. - Dep. NTEI in Ukraine 11.07.97, № 494. (Rus.)
2. Kazachkov E.A. Enthalpy change of some steels at high temperatures / E.A. Kazachkov, S.L. Makurov // Math. universities. Iron and steel. - 1978. - № 1. - P. 67-69. (Rus.)
3. Kazachkov E.A. Experimental investigation of thermal properties of steels in liquid, two-phase and solid state / E.A. Kazachkov, S.L. Makurov // In. The study of processes involving oxide and metallic melts: Sat. Nauchn. mp. MISA. - Moscow, Metallurgy, 1983. - Vol. 148. - P. 120-127. (Rus.)
4. Smirnov A.N. , Nedeljkovic L., M. Djurdjevic, etc. Calculate the liquidus temperature of ferroalloys // Steel. - 1996. - № 3. - Pp. 15-19. (Rus.)
5. Hansen M. Constitution of Binary Alloys / M. Hansen, K. Anderko. - Moscow: Metallurgy, 1959. - 390 p. (Rus.)

Рецензент: В.А. Маслов
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 01.04.2013

УДК 621.746.62:669.189

© Федосов А.В.*

**ВЛИЯНИЕ РАСПОЛОЖЕНИЯ ФОРСУНОК ЗВО МНЛЗ НА УСЛОВИЯ
НЕРАВНОМЕРНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ НЕПРЕРЫВНОЛИТЫХ СЛЯБОВ**

Проведен анализ влияния высоты расположения форсунок ЗВО на колебания температуры поверхностного слоя металла непрерывнолитой заготовки. Предложена аналитическая зависимость для расчета коэффициента ослабления плотности орошения в зависимости от основных технологических и технических параметров МНЛЗ.

Ключевые слова: машина непрерывного литья заготовок, зона вторичного охлаждения, форсунка, непрерывнолитой слиток, водовоздушный факел.

Федосов А.В. Вплив розташування форсунок ЗВО МБЛЗ на умови нерівномірного охолодження безперервнолитих злитків. Проведено аналіз впливу висоти розташування форсунок ЗВО на коливання температури поверхневого шару металу безперервнолітої заготовки. Запропонована аналітична залежність для розрахунку коефіцієнту послаблення щільності зрошування в залежності від основних технологічних та технічних параметрів МБЛЗ.

Ключові слова: машина безперервного лиття заготовок, зона вторинного охолодження, форсунка, безперервнолитий злиток, водоповітряний факел.

A.V. Fedosov. Influence of CCM secondary cooling zone nozzles location on conditions of slabs non uniform cooling. The analysis of influence of location height of the secondary cooling zone nozzles on the temperature variations of the slab surface layer is conducted. An analytical relation for the calculation of the water concentration attenuation coefficient depending on the basic technological and technical parameters of the CCM is offered.

Keywords: continuous casting machine, secondary cooling zone, nozzle, strand, water and air spray.

* канд. техн. наук, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь