КАРАГАНДИНСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АБИЛКАС САГИНОВА

SAGINOV TECHNICAL UNIVERSITY 1953



Дисциплина

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ В ЛИТЕЙНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Лекция 2

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ГАЗОВ В МЕТАЛЛЕ

Составитель: доктор технических наук, профессор Нурумгалиев А.Х.

Лекция 2

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ГАЗОВ В МЕТАЛЛЕ

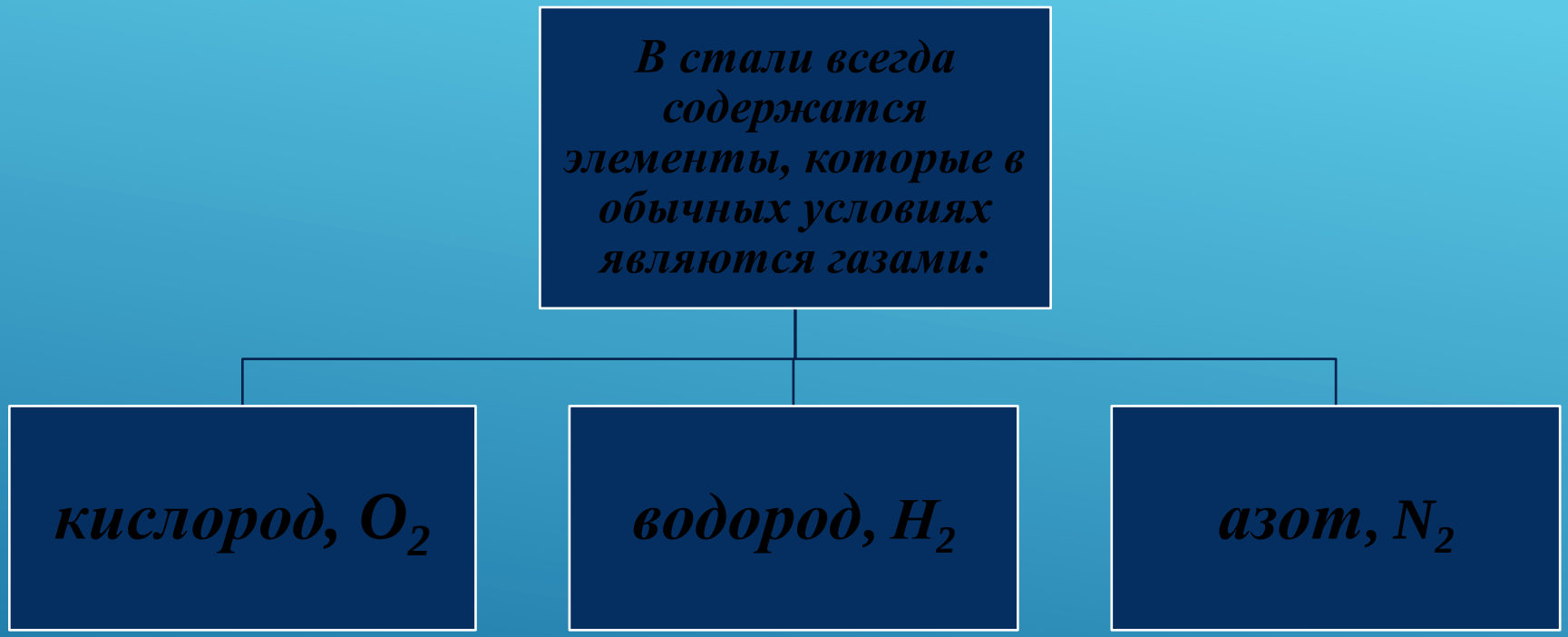
Цель лекции: *Изучение закономерностей растворения газов в металле.*

План лекции:

1. Кислород в стали

2. Растворимость водорода в железе и его сплавах

3. Растворимость азота


В стали всегда содержатся элементы, которые в обычных условиях являются газами:
кислород, O_2
водород, H_2
азот, N_2

Кислород в стали

Кислород поступает в сталь в основном из атмосферы, шихтовых материалов (ржавчина), шлака, при продувке кислородом.

Растворение кислорода в жидком железе и сплавах на его основе протекает по реакции:

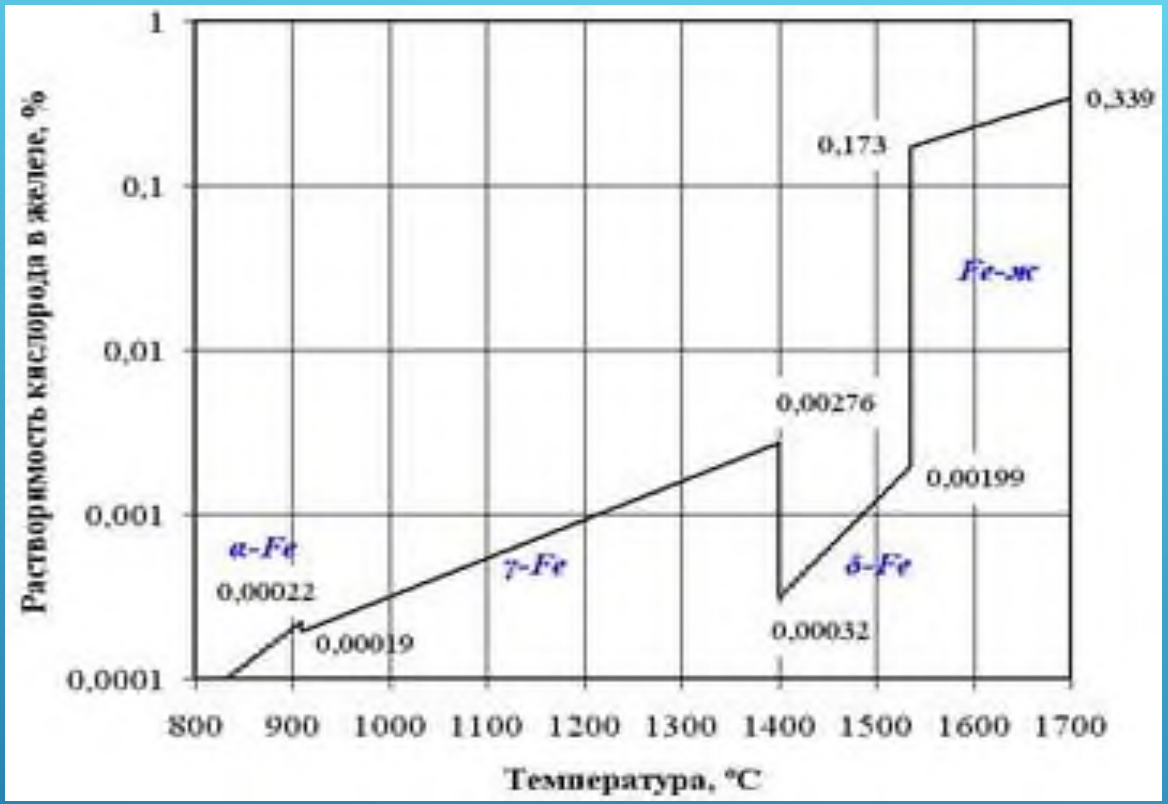
$$1 / 2\{O_2\} = [O],$$

где, {O2} и [O] - содержание кислорода в газовой фазе и в растворе, %.

Количество кислорода, переходящего в раствор, зависит от парциального давления газа над металлом и подчиняется закону Сивертса:

$$[O] = K_{[O]} \cdot (P_{O2})^{0,5},$$

где, [O] - массовое содержание кислорода в растворе, %; $K_{[O]}$ - константа равновесия; P_{O2} - равновесное парциальное давление кислорода в газовой фазе над жидким железом, атм.



Зависимость растворимости кислорода в железе от температуры

Растворимость водорода в железе и его сплавах

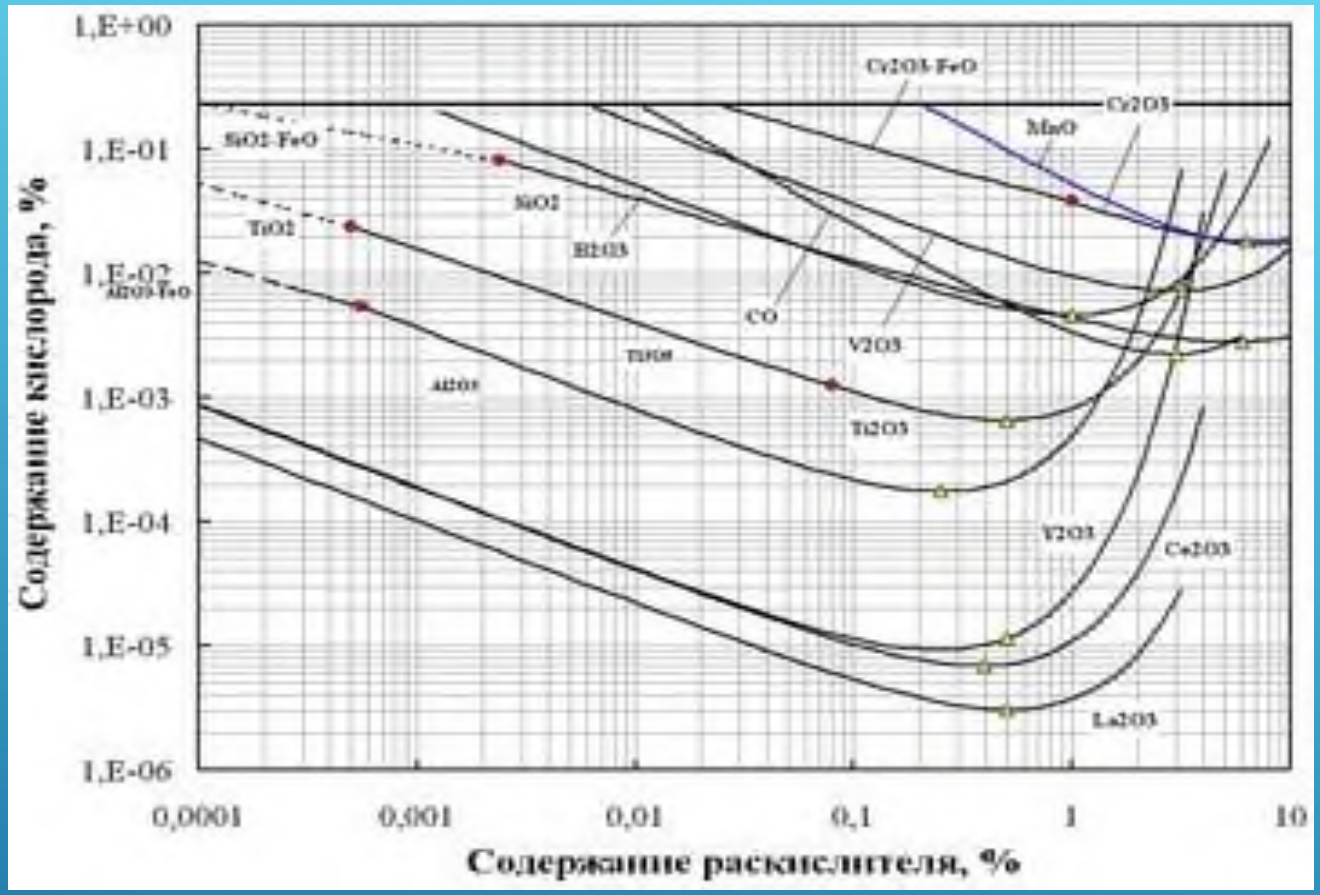
Источником водорода в стали являются шихтовые материалы, которые вносят водород вместе с влагой.

Благодаря малым размерам ионы водорода распределяются между атомами железа, образуя растворы внедрения. Растворимость [H] в железе подчиняется закону Сивертса и описывается уравнениями:

$$1 / 2_{2(Г)} = [H]; K_H = [H] / \sqrt{PH_2}; \text{откуда } [H] = Kн \sqrt{PH_2}.$$

Растворимость водорода пропорциональна корню квадратному из парциального давления водорода в газовой фазе и растет с повышением температуры. При этом при аллотропических превращениях происходит скачкообразное изменение (изменятся $К_н$) растворимости [H] в железе: при переходе α - Fe в γ - Fe и в точке плавления растворимость увеличивается, при переходе γ - Fe в β - Fe понижается.

Если объем пустот большой (литой металл) давление водорода невысокое и он не влияет на качество стали, если объем пустот невелик (кованный, катанный металл) давление водорода резко возрастает (до 1000МПа), что ухудшает качество стали.



Изотермы равновесного содержания кислорода в различными элементами в железе при 1600°С

Влияние легирующих элементов на растворимость водорода в жидком железе количественно описывается коэффициентом активности (f^{R}). Гидрообразующие элементы (Zr, Ti, Nb, V, Ce) увеличивают растворимость водорода. Элементы, не образующие гидридов (Ni, Mo, Mn, Co, Cr) слабо влияют на растворимость. Группа элементов (C, Si, P, Al, O и другие.) уменьшают растворимость водорода, что связано с сильным взаимодействием между атомами железа и легирующей добавкой, с образованием карбидов, силицидов, фосфидов и других соединений.

При температуре кристаллизации наблюдается скачкообразное изменение растворимости водорода от 28 до 8$см^3$ / 100г. В связи с этим железо и его сплавы при низких температурах, как правило, пересыщены водородом, что приводит к его выделению из раствора. Выделение водорода происходит в пустоты металла и дефектные места решетки. Где атомы водорода образуют молекулы и переходят в газообразное состояние.

Для снижения содержания водорода в металле и ослабления его вредного влияния на качество применяют указанные ниже методы:

Обработка металла вакуумом

При помещении металла в вакуумную камеру давление H_2 в газовой фазе уменьшается, и он начинает удаляться из металла. Вакуум является очень эффективным средством уменьшения содержания водорода в металле.

Организация кипения ванны

При протекании реакций окисления углерода образуется оксид углерода. Пузырьки CO проходя через ванну, создают эффект кипения. Парциальное давление водорода в пузырьке, состоящем из CO, равно нулю, поэтому пузырьки CO по отношению к водороду являются как бы маленькими вакуумными камерами, и эти газы уходят из металла в пузырьки CO и вместе с ним покидают ванну. Таким образом, при кипении металл очищается от растворенных в нем газов.

Продувка инертными газами

При продувке металла инертными газами через ванну проходят тысячи пузырьков газа. Парциальное давление водорода в этих пузырьках равно нулю, поэтому они очищают металл от водорода. Одновременно с удалением газов продувка аргоном обеспечивает перемешивание металла, выравнивание его состава, температуры и т.д.

Выдержка закристаллизовавшегося металла при повышенных температурах

Размеры атомов водорода очень малы, они свободно диффундируют через кристаллическую решетку закристаллизовавшейся стали, особенно при повышенных температурах. Из образцов сравнительно небольшого сечения, охлаждаемых медленно в печи или на воздухе, растворенный при высоких температурах водород удаляется почти полностью, до значений растворимости, соответствующих ничтожной равновесной растворимости (в зависимости от содержания H_2O в воздухе).

Добавки гидридообразующих элементов

Некоторые металлы (например, редкоземельные) способны вступать с водородом во взаимодействие, образуя гидриды. При введении этих элементов в металл развитие таких дефектов, как флокены, уменьшается.

Несмотря на наличие многих методов борьбы с водородом в стали, необходимо использовать все способы, чтобы исключить попадание водорода в металл (минимальная влажность воздуха, кислорода, топлива, минимум влаги в добавочных материалах и т.п.).

Растворимость азота

Азот в стали

Азот почти всегда присутствует в атмосфере сталеплавильного агрегата. Азот также как, и водород растворяется в стали по закону Сивертса

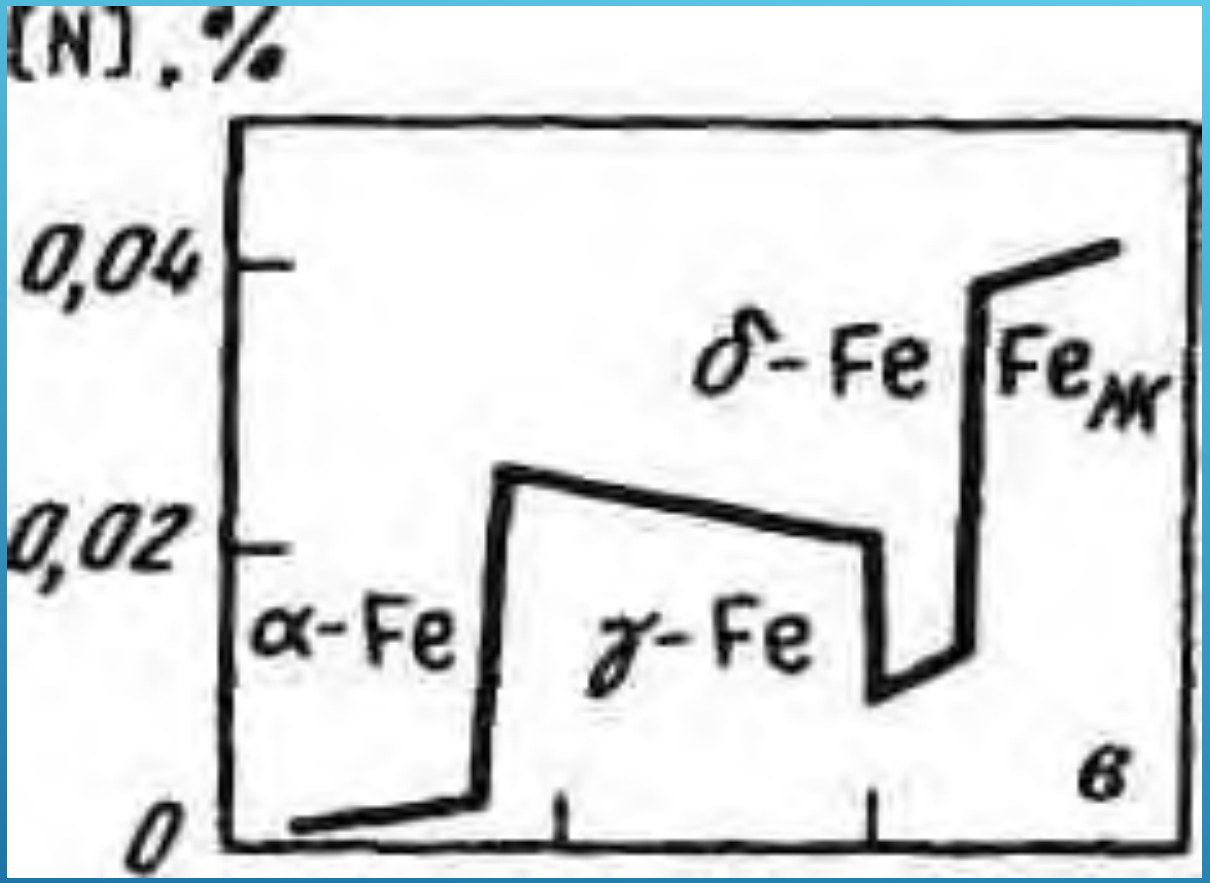
$$[N] = K\sqrt{p_{N2газ}}$$

Растворение в металле азота описывается : $N_{2газ} = 2[N]$.

В области температур, соответствующих температурам металлургических расплавов (1500 - 1600°С) степень перехода азота из газовой фазы в металл невелика, однако с повышением температуры до 2500°С (например, в зоне электрических дуг при выплавке стали в дуговых электропечах, в зоне контакта кислородной струи с металлом при продувке ванны кислородом), молекулы азота диссоциируют и скорость проникновения в металл атомов азота может резко возрасти.

На растворимость азота в металле влияет также его состав. Примеси, образующие прочные нитриды, повышают растворимость азота в стали; примеси, не образующие нитридов (углерод, фосфор) или образующие непрочные нитриды (кремний), но сами вступающие с железом в химическое взаимодействие, заметно снижают растворимость азота.

Растворимость азота в железе изменяется в зависимости от температуры и состава металла



Растворимость азота в стали

Ниже указаны основные мероприятия, способствующие получению стали с минимальным содержанием азота:

1) использование чистых по азоту шихтовых материалов;

2) организация кипения ванны (удаление азота с пузырьками CO) или продувка металла инертными газами;

3) предохранение металла от соприкосновения с азотсодержащей атмосферой в зоне очень высоких температур или искусственное охлаждение этой зоны;

4) использование для продувки кислорода, не содержащего примесей азота;

5) связывание азота в прочные нитриды при введении в сталь нитридообразующих элементов (например, алюминия при производстве низкоуглеродистой "нестареющей" стали);

6) обработка металла вакуумом.

Глоссарий:

1. Закон Стивертса - 1 / 22(г) = [H]; KH = [H] / □PH2; откуда [H] = Кн PH2.

2. Растворение азота в металле - N2газ = 2[N].

Список литературы

1. Вегман Е.Ф., Жеребин Б.Н., Похвиснев А.Н., и др. Металлургия чугуна. М.: Академкнига, 2004. - 774с.
2. Ефименко Г.Г., Гиммельфарб А.А., Левченко В.Е. Металлургия чугуна. К.: Вища школа, 1988. - 351с.
3. Явойский В.И., Кряковский Ю.В., Григорьев В.П., и др. Металлургия стали. М.: Металлургия, 1983. - 583с.
4. Борнацкий И.И., Баптизманский В.И., Исаев Е.И., и др. Современный кислородно – конвертерный процесс. М.: Металлургия, 1974. - 264с.
5. Григорян В.А., Белянчиков А.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1989г.
6. Каблуковский А.Ф. Производство электростали и ферросплавов. М.: Академкнига, 2003. - 511с.