

УДК 669.18.046.58.001.57:669.18.001.18

В.П. Пиптюк, А.Ф. Петров, А.Ф. Хамхотько, С.В. Греков,
В.А. Поляков, С.Н. Павлов, Л.А. Головки, Т.А. Калашникова

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ФЕРРОСПЛАВОВ И ШЛАКОВ НА ОСНОВЕ МОДЕЛЕЙ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВОВ

Аннотация. С помощью разработанных физико-химических критериев и моделей оценены основные физические и теплофизические свойства феррованадия ФВд50 и рафинировочных шлаков, сформированных на разных этапах производства стали.

Ключевые слова. Ферросплавы, шлаки, физико-химические критерии, модель, свойства.

Постановка задачи. Производимый в настоящее время металлургическими предприятиями Украины, России и др. стран СНГ сортамент спокойных и полуспокойных марок стали предусматривает, наряду с марганец- и кремнийсодержащими ферросплавами, использование ферросплавов других составов. Преобладающее большинство используемых ферросплавов вводят в металлический расплав на выпуске из сталеплавильного агрегата и/или в процессе внепечной обработки.

Отсутствие или ограниченность экспериментальных данных о свойствах ферросплавов затрудняет решение технологических вопросов, в т.ч. по рациональному их использованию. Наличие информации о составах и свойствах шлаков сталеплавильного передела позволяет оценить эффективность происходящих в ванне процессов рафинирования и доводки металла. Поэтому их знание представляет научный и практический интерес.

Анализ публикаций. Методология оценки свойств металлических и шлаковых систем на основе параметров их структуры изложена в монографии [1]. Ранее с использованием физико-химических критериев оценены свойства ферросплавов марганца и кремния [2, 3]. В настоящей работе оценены свойства феррованадия ФВд50 (ГОСТ 27130-94).

Теплофизические свойства группы стандартных ванадийсодержащих ферросплавов представлены в литературе [4–7], главным образом, данными для одной марки – ФВд35. В то же время

© Пиптюк В.П., Петров А.Ф., Хамхотько А.Ф., Греков С.В., Поляков В.А., Павлов С.Н., Головки Л.А., Калашникова Т.А., 2010

промышленное применение в настоящее время нашел феррованадий других марок (ФВд50 – ФВд80). Данные об их свойствах (табл.1) ограничены лишь значениями плотности (ρ) и температурой плавления ($T_{пл}$).

Таблица 1

Свойства феррованадия

Марка ферросплава	Свойства ферросплавов						
	ρ , кг/м ³	$T_{пл}$, °C	$\frac{C_{рт},}{Дж}$ кг·°C	$\frac{C_{рж},}{Дж}$ кг·°C	$\frac{Q_{пл},}{кДж}$ кг	$\frac{\lambda}{Вт}$ м·°C	$\alpha \cdot 10^5$, м ² /с
ФВд35 [4]	6900	1475–1540	480	н.д.	320	40,0	н.д.
ФВд35 [5]	6920	1475–1540	475	н.д.	320	39,9	12,1
ФВд35 [6]	7200	1450	468	771	359	31,0	н.д.
ФВд35 [7]	7200	1450	468	771	359	31,0	н.д.
ФВд60 [4]	7000	1450–1600	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.
ФВд80 [4]	6400	1680–1800	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.
ФВдН6 [5]	5830	1282–1332	503	н.д.	332	21,6	7,4

н.д. – нет данных;

Несмотря на указание в [6, 7] только одного значения для температуры плавления феррованадия, в соответствии с диаграммами состояния двойных систем [8], процесс их плавления во всем возможном диапазоне концентраций элементов осуществляется в температурном интервале (исключения составляют система Fe-V с 31% V).

Цель работы. Оценка отсутствующих в литературе свойств ванадийсодержащих ферросплавов, которые в настоящее время используются на металлургических предприятиях, а также свойств шлаков сталеплавильного передела.

Основная часть. С учетом указанной информации и с использованием экспериментальных данных [5] о ρ , температуре ликвидус ($T_{л}$) и солидус ($T_{с}$), теплоемкости (C_p), теплоте плавления ($Q_{пл}$), теплопроводности (λ), температуропроводности (α) и удельном электросопротивлении (ζ) для ряда марок ферросплавов различных групп, методом корреляционно-регрессивного анализа были получены уравнения (1–8):

$$\rho = 23100 \cdot Z^y - 5830 \cdot d - 27800 \cdot \Delta Z^y - 40000 \cdot \Delta d - 3300 \quad (1)$$

$$T_{л} = -490,3 \cdot Z^y + 264,7 \cdot d + 2169,6 \cdot \Delta Z^y + 2736,6 \cdot \Delta d + 529 \quad (2)$$

$$T_{с} = -1544 \cdot Z^y + 533,6 \cdot d + 4011,2 \cdot \Delta Z^y + 4870 \cdot \Delta d + 698,6 \quad (3)$$

$$C_p = 371 \cdot Z^y - 168,4 \cdot d - 998,4 \cdot \Delta Z^y - 3892 \cdot \Delta d + 767,4 \quad (4)$$

$$Q_{пл} = -2004 \cdot Z^y + 302,8 \cdot d + 2742,6 \cdot \Delta Z^y + 4806,8 \cdot \Delta d + 1663,3 \quad (5)$$

$$\lambda = -82,8 \cdot Z^y - 17,7 \cdot d + 229,2 \cdot \Delta Z^y - 57,1 \cdot \Delta d + 103,8 \quad (6)$$

$$\alpha \cdot 10^8 = -135,6 \cdot Z^y + 16,98 \cdot d + 221,3 \cdot \Delta Z^y + 189,98 \cdot \Delta d + 84,6 \quad (7)$$

$$\zeta = -34 \cdot Z^y + 18,9 \cdot d + 22 \cdot \Delta Z^y + 1,9 \cdot \Delta d + 2,56 \quad (8)$$

Полученные результаты свидетельствуют о достаточно высокой сходимости сопоставленных параметров (коэффициенты корреляции (r) указанных уравнений составляют 0,83 – 0,98), что подтверждает возможность применения вышеприведенных уравнений для предварительной оценки свойств ферросплавов, в т.ч. и ванадийсодержащих.

По разработанной схеме моделирования с использованием предлагаемых физико-химических критериев непосредственно для группы ванадийсодержащих ферросплавов с повышенным содержанием кремния (от 2 до 40%), экспериментальные данные о свойствах которых приведены в [6, 7], можно выразить ρ , удельную теплоемкость жидкого ($C_{рж}$) и твердого ($C_{рт}$) состояний, $Q_{пл}$ и λ , как сочетание параметров Z^y , d и их избыточных значений ΔZ^y и Δd . Ниже приведены типичные уравнения для расчета свойств по химическому составу ванадийсодержащих ферросплавов, который записан через модельные параметры:

$$\rho = -7200 \cdot Z^y + 2850 \cdot d + 9200 \cdot \Delta Z^y - 15000 \cdot \Delta d + 5860 \quad (9)$$

$$C_{рж} = 833,4 \cdot Z^y - 190,4 \cdot d - 855,7 \cdot \Delta Z^y + 276 \cdot \Delta d + 328,9 \quad (10)$$

$$C_{рт} = 702,7 \cdot Z^y - 222,3 \cdot d - 764,6 \cdot \Delta Z^y + 404,8 \cdot \Delta d + 302,2 \quad (11)$$

$$Q_{пл} = 2789,4 \cdot Z^y - 2241,1 \cdot d - 2815 \cdot \Delta Z^y + 2146,2 \cdot \Delta d + 3445,8 \quad (12)$$

$$\lambda = 102,3 \cdot Z^y - 11,8 \cdot d - 100,9 \cdot \Delta Z^y - 11,1 \cdot \Delta d - 60,3 \quad (13)$$

На рис. 1 приведена зависимость экспериментальных значений [6] ванадийсодержащих ферросплавов от расчетных по уравнениям (10) и (12).

Применив уравнения (3, 7, 9-13), осуществили прогнозную оценку свойств феррованадия марки ФВд50, используемого на ОАО МК "Азовсталь" при производстве штрипсовой группы марок стали.

В табл. 2 приведены исходные параметры и свойства феррованадия ФВд50 (в числителе – расчетные, в знаменателе – экспериментальные данные).

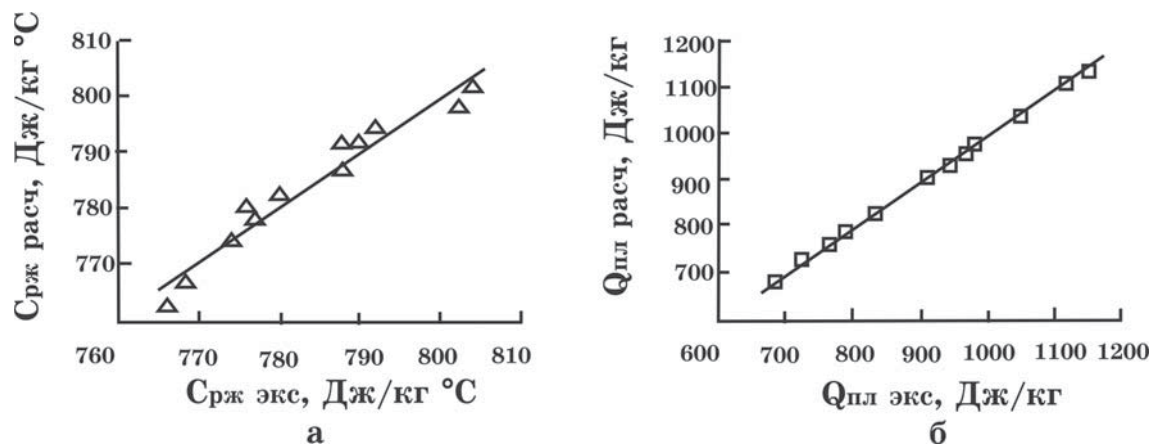


Рис. 1 – Зависимость расчетных значений $C_{рж}$ (а) и $Q_{пл}$ (б) от экспериментальных данных

Таблица 2

Состав, интегральные параметры, расчетные и экспериментальные свойства ФВд50

Содержание, % масс				Интегральные параметры			
V	Si	Mn	C	Z^y, e	$d, 10^{-1}$ нм	$\Delta Z^y, e$	$\Delta d,$ 10^{-1} нм
49,6	1,2	1,8	0,8	1,90	2,89	0,68	0,01

Продолжение таблицы 2.

Свойства								
$\rho,$ кг/м ³	$T_{л},$ °С	$T_{с},$ °С	$C_{рж},$ Дж кг·°С	$C_{рт},$ Дж кг·°С	$Q_{пл},$ кДж кг	$\lambda,$ Вт м·°С	$\alpha \cdot 10^5,$ м ² /с	$\zeta,$ МОм·м
$\frac{6689}{7000[5]}$	$\frac{-^{*)}}{1800[5]}$	$\frac{1831}{1680[5]}$	$\frac{782}{771[7,8]}$	$\frac{476}{468[7,8]}$	$\frac{354}{359[7,8]}$	$\frac{32,7}{31[7,8]}$	$\frac{25,7}{12,1[6]}$	$\frac{-^{*)}}{1,96[6]}$

^{*)} в связи с ограниченностью соответствующих экспериментальных данных в настоящее время не представляется возможным осуществить прогнозирование

По мере выявления дополнительной экспериментальной информации о свойствах феррованадия уравнения (1 – 13) будут скорректированы и появится возможность более достоверной оценки свойств вышеуказанной и других групп ферросплавов.

Оценку свойств шлаковых систем осуществляли с использованием анализа проб шлака, отобранных на разных этапах сталеплавильного передела.

В качестве представительных марок стали, на которых осуществляли исследования, были определены ШХ15

(ОАО «Днепроспецсталь» – ДСС), Зсп (ОАО «Енакиевский металлургический завод» – ЕМЗ), ASTM А36(Н) (ОАО «МК «Азовсталь» – Азовсталь).

В табл. 3. приведены усредненные данные о составе шлака (по 11 – 104 плавкам) на разных этапах производства вышеуказанных марок стали.

Таблица 3

Химический состав шлака

№ п/п	Предприятие	Этап сталеплавильного передела	Содержание, % масс								
			CaO	SiO ₂	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaS	CaF ₂	FeO
1.	Азовсталь	Перед выпуском	52,2	20,1	9,29	-	0,99	0,91	-	-	16,4
2.	Азовсталь	До УКП	46,6	15,8	6,56	1,74	19,4	0,12	1,10	6,37	2,31
3.		После УКП	47,4	15,1	7,45	0,34	21,6	0,10	1,49	4,81	0,86
4.	ЕМЗ	Перед выпуском	47,8	20,7	5,71	4,14	1,89	1,47	0,24	0,23	17,8
5.		До УКП	52,3	25,8	4,34	4,60	2,20	0,52	1,18	5,28	3,87
6.		После УКП	49,3	24,4	8,39	0,64	4,62	0,09	2,54	6,63	3,45
7.	ДСС	На выпуске	37,3	13,3	6,75	0,32	10,6	0,11	2,39	28,50	0,72
8.		До УКП	37,5	14,7	4,70	0,34	8,63	0,11	1,33	29,94	2,78
9.		После УКП	39,5	15,9	5,72	0,31	10,9	0,10	1,18	26,02	0,32
10.		После вакууматора	35,0	13,8	5,80	0,34	13,2	0,11	2,53	29,09	0,17

В соответствии с ранее разработанной методологией [9, 10] рассчитали структурные параметры $d_{ш}$ и $d_{м}$, коэффициент стехиометрии ρ , химические эквиваленты Δe и Z^y , избыточную величину химического эквивалента ΔZ^y , а затем с их помощью оценили основные свойства анализируемых шлаков на примере производства стали Зсп (ЕМЗ). Результаты исследования представлены в табл. 4 для температуры 1600 °С.

Таблицы 4.

Интегральные параметры и свойства шлака

№ п/п	Интегральные параметры					
	$d_{ш}, 10^{-1}$ нм	Δe	ρ	Z^y	ΔZ^y	$d_{м}, 10^{-1}$ нм
1.	3,106	-2,777	0,812	1,258	0,108	2,284
2.	2,931	-2,245	0,766	1,273	0,151	2,277
3.	2,890	-2,070	0,766	1,253	0,155	1,820

Продолжение таблицы 4.

№ п/п ^{*)}	Свойства шлака								
	η , Па·с	$T_{кр}$, °С	σ , мН/м	D , кг/м ³	C_p , $\frac{Дж}{кг \cdot ^\circ C}$	$Q_{пл.}$, $\frac{кДж}{кг}$	$\lambda^{**)}$, $\frac{Вт}{м \cdot ^\circ C}$	ζ , Мом·м	$\alpha \cdot 10^{6**})$, $\frac{м^2}{с}$
1.	0,021	1314	494,5	3910	988	422,5	2,73	0,009	6,99
2.	0,034	1292	457,5	3800	975	277,8	2,52	0,005	6,79
3.	0,043	1315	454,7	3530	983	260,5	2,63	0,004	7,67

*) пункты 1-3 соответствуют пунктам 4-6 в табл. 3;

**) величины теплопроводности и температуропроводности рассчитаны для шлака с нулевой пористостью;

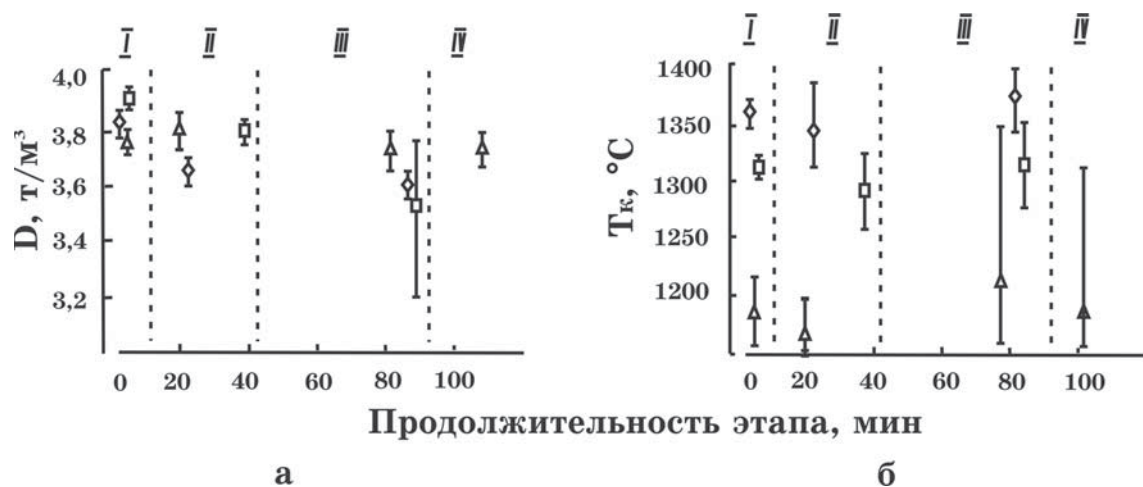


Рис. 2 – асчетные значения D (а) и T_k (б) шлака, отобранного на разных этапах производства стали (I - перед выпуском или в ходе выпуска, II - перед УКП, III - после УКП, IV - после вакуумирования). Обозначения: пунктирная линия - границы между этапами, сплошная линия – предельные значения со средней величиной: ромб – Азовсталь, квадрат – ЕМЗ, треугольник – ДСС

На рис.2 приведены расчетные значения плотности (D) и температуры кристаллизации (T_k) шлаков производства представительных марок стали на разных этапах сталеплавильного передела.

При производстве всех рассмотренных марок стали с увеличением продолжительности обработки повышение вязкости и электропроводности шлаков можно объяснить вводом CaO-содержащих шлакообразующих компонентов и замены ионов Mn^{+2} и Fe^{+} ионами Ca^{+2} соответственно. Снижение поверхностного натяжения, вероятно, связано с повышением его температуры при электродуговом нагреве расплава в процессе обработки на УКП. Изменение других параметров свойств шлаков связано с изменением их состава и требует дальнейшего изучения и анализа.

Выводы. Рассчитаны модельные параметры для прогнозирования свойств ванадийсодержащих ферросплавов и шлаков. Оценены физические и теплофизические свойства феррованадия ФВд50 и проб шлака, отобранных на разных этапах производства стали. Результаты исследований будут использованы при разработке рациональных режимов внепечной обработки стали и могут быть полезными для сталеплавильной и сталелитейной практики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Приходько Э.В. Металлохимия многокомпонентных систем. - М.: Металлургия, 1995. -320с.
2. Приходько Э.В., Петров А.Ф. Методика прогнозирования физических и теплофизических свойств марганцевых ферросплавов в зависимости от их состава // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2008. – №6. – С. 27–30.
3. Прогнозирование физико-химических и теплофизических свойств ферросилиция стандартных марок / Э.В. Приходько, В.П. Пиптюк, А.Ф. Петров и др. // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2009. – №5. – С. 36–39.
4. Охотский В.Б. Модели металлургических систем. – Днепропетровск: Системные технологии, 2006. – 285 с.
5. Изучение свойств ферросплавов и лигатур для микролегирования и раскисления стали / В.С. Игнатъев, В.А. Вихлевщук, В.М. Черногрицкий и др. // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1988. – №6. – С. 38–42.
6. Жучков В.И., Носков А.С., Завьялов А.Л. Растворение ферросплавов в жидком металле. – Свердловск: УрОАН СССР, 1990. – 226 с.
7. Физико-химические характеристики ванадийсодержащих ферросплавов / А.Л. Завьялов, А.С. Носков, Ф.С. Раковский и др.// Известия ВУЗов Черная металлургия. – 1986. – №10. – С. 43–46.
8. Диаграмма состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справ. изд. / О.А. Банных, П.Б. Будберт, С.П. Алисова и др. – М.: Металлургия, 1986. – 440 с.
9. Прогнозирование свойств рафинировочных шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaF}_2$ / А.Ф.Хамхотько, Э.В.Приходько, Д.Н.Тогобицкая и др. // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. Сб. научн. тр. – Днепропетровск: ИЧМ. - 2004. - Вып.9. - С.168-175.
- 10.Прогнозирование теплофизических свойств твердых шлакообразующих смесей и их компонентов для рафинирования стали / Э.В.Приходько, В.П.Пиптюк, А.Ф.Хамхотько и др. // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. Сб. научн. тр. – Днепропетровск: ИЧМ. - 2006. - Вып.13. - С.196-203.