

А.А. Алексеенко

Обеспечение низкого содержания азота.
ОБЗОР СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
РАФИНИРОВАНИЯ СТАЛИ

2005 г.

К определенным группам стали современная промышленность предъявляет повышенные требования, ограничивающие содержание остаточных примесей, в том числе азота и общего кислорода, например [1]:

Стальной продукт	Содержание, <i>ppm</i> (не более)	
	N	O _{tot}
IF сталь	40-50	40
Автолист и лист для глубокой вытяжки	30	-
Тонкостенные сосуды, изготавливаемые методом штамповки	30	20
Трубы для газопроводов	35	30
Корд	40	15
Толстолистовая сталь	30-40	20

Общепринятые концепции технологий, обеспечивающих низкий уровень азота и кислорода в литых заготовках (или слябах) имеют отличия.

Кислород, как известно, достаточно эффективно удаляется из металла при внепечной обработке путем раскисления и последующего удаления включений. Азот удалить подобным образом – связать нитридообразующими элементами и удалить нитриды из расплава, не представляется возможным.

Вакуумирование стали также не всегда сопровождается достаточно эффективной деазотацией (в отличие от удаления водорода). Если содержание водорода в стали после вакуумирования почти соответствует равновесным значениям, определяемым парциальными давлениями над жидкой ванной, то содержание азота всегда значительно выше [2].

Так, например, при парциальном давлении азота 1 мм рт. ст. его концентрация в жидком железе ($t = 1600$ °C) должна быть около 15 *ppm* (рис. 1), однако фактически она существенно больше. Причем степень деазотации в процессе вакуумирования, как правило, не превышает 30-40 % и зависит от ряда дополнительных факторов, помимо глубины вакуума. Среди основных факторов: содержание в стали O, S, Cr, Nb, V, Ti, а также исходная концентрация азота (промышленные эксперименты показали, что при исходном содержании азота 25 *ppm* деазотации при RH-вакуумировании практически не происходит [3]).

Cr, Nb, V, Ti уменьшают активность азота в жидком железе (рис. 2) [4] и этим способствуют увеличению его остаточного содержания, а O и S, являясь сильно поверхностно активными элементами, существенно замедляют скорость перехода азота из металла в газовую фазу (как, впрочем, и обратно – при насыщении металла азотом).

Известно, что скорость перехода азота может контролироваться одной или двумя из трех ступеней процесса, в зависимости от условий выдержки и состава расплава:

- массопереносом атомов азота из объема металла к поверхности раздела металл – газ,
- скоростью химической реакции на поверхности: $2N \rightarrow N_2$,
- массопереносом молекул азота от поверхности металла в объем газовой фазы.

**Зависимость равновесной концентрации азота в железе
от парциального давления (при $t = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$) [5]**

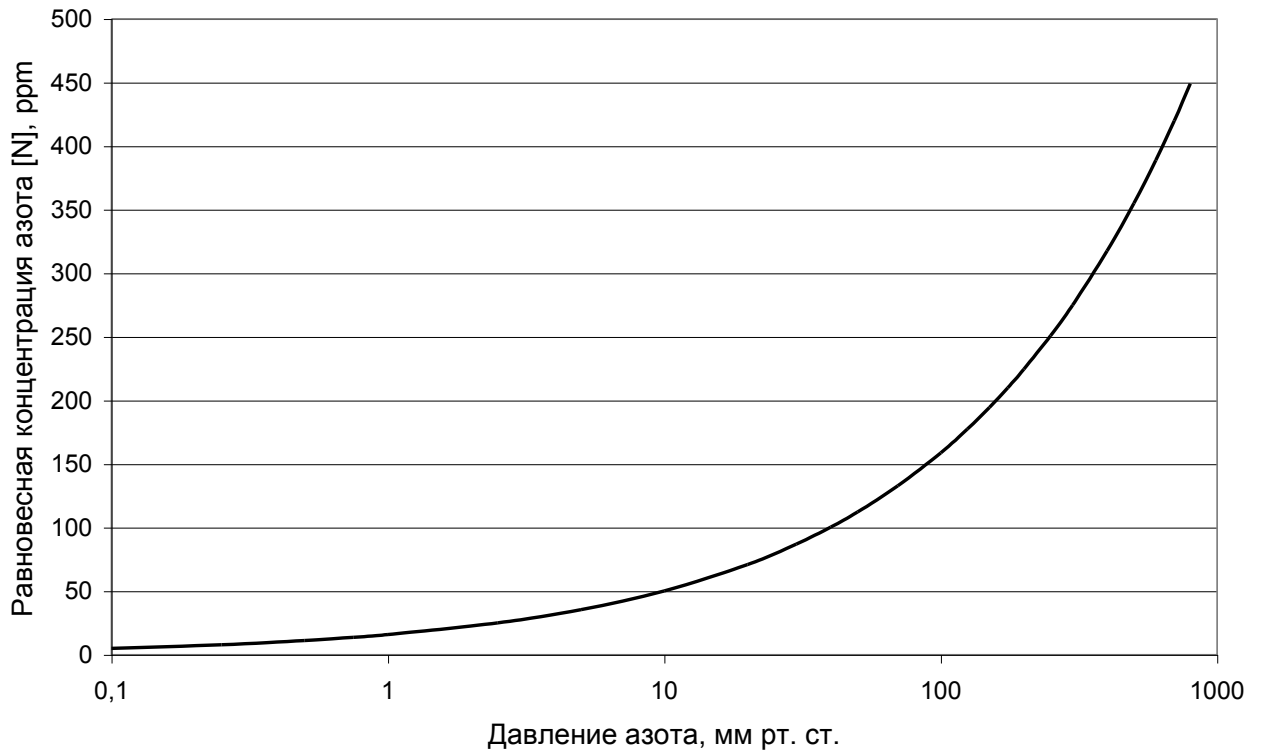


Рис. 1

**Зависимость коэффициента активности азота f_N в жидком железе при
1873 К и $p_{N_2} = 1$ атм. от содержания легирующих элементов $[R]$ [4]**

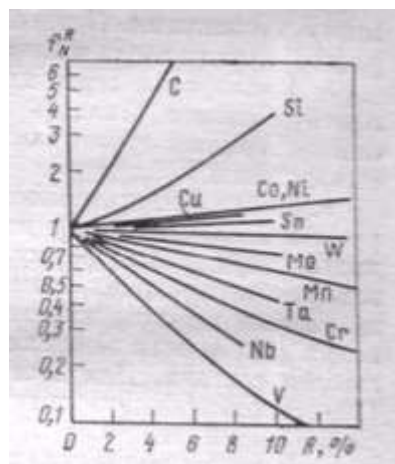


Рис. 2

Скорости этих процессов описываются следующими кинетическими уравнениями [6]:

$$\frac{d[N]}{d\tau} = K_m \frac{S}{V} ([N] - [N]_i) \quad (1) \quad \text{Массоперенос атомов азота из объема металла к поверхности раздела металл - газ}$$

$$\frac{d[N]}{d\tau} = K_c \frac{S}{V} ([N]_i^2 - k^2 P_{N_2}) \quad (2) \quad \text{Химическая реакция на поверхности: } 2N \rightarrow N_2$$

$$\frac{d[N]}{d\tau} = K_g \frac{100M_{N_2}S}{RT\rho V} ([N]_i^2 - k^2 P_{N_2}) \quad (3) \quad \text{Массоперенос молекул азота от поверхности металла в объем газовой фазы}$$

где $[N]$ – текущая концентрация азота в объеме металла,

$[N]_i$ – текущая концентрация азота на границе раздела металл – газ,

τ – время,

K_m, K_c, K_g – константы скорости массопереноса в металле, химической реакции и

массопереноса в газовой фазе, соответственно; $K_m = \frac{D_N^{Fe}}{\delta_{Fe}}, K_g = \frac{D_N^g}{\delta_g}$,

D_N^{Fe}, D_N^g – коэффициенты диффузии азота в расплаве и газовой фазе, соответственно,

δ_{Fe}, δ_g – толщины пограничных диффузионных слоев расплава и газовой фазы,

S – площадь поверхности металл – газовая фаза,

V – объем ванны металла,

k – константа равновесия реакции $2N \rightarrow N_2$,

R – универсальная газовая постоянная,

M_{N_2} – молекулярная масса азота,

ρ – плотность металла,

T – температура металла.

Анализ приведенных уравнений позволяет установить основные факторы, влияющие на скорость удаления азота на каждой ступени процесса (табл. 1).

Таблица 1.

Основные факторы, влияющие на скорость удаления азота

	Ступень	Факторы
1.	Массоперенос атомов азота из объема металла к поверхности раздела металл - газ	Интенсивность перемешивания расплава – влияет на величину K_m , через δ_{Fe}
2.	Химическая реакция на поверхности: $2N \rightarrow N_2$	Содержание [O], [S] – влияет на величину K_c
		Парциальное давление азота P_{N_2}
3.	Массоперенос молекул азота от поверхности металла в объем газовой фазы	Парциальное давление азота P_{N_2}
		Обдув поверхности расплава – влияет на величину K_m , через δ_g

Расчетно-экспериментальным путем установлено, что при выдержке расплава в вакууме и содержании $[O] + [S]/2 > 40 \text{ ppm}$ удаление азота лимитируется химической реакцией на поверхности, а при $[O] + [S]/2 < 40$ – одновременно химической реакцией и массопереносом в металле [6].

С этим выводом согласуются результаты других исследований, в которых установлено влияние поверхностно активных компонентов на скорость деазотации.

Так в работе [7] выявлено влияние серы на константу скорости удаления азота из глубоко раскисленного низкоуглеродистого железа в вакууме: при увеличении содержания серы от 60 до 250 ppm, константа скорости уменьшалась в 4 раза: с $5,6 \cdot 10^{-3}$ до $1,4 \cdot 10^{-3}$ см/с.

В работе [8] экспериментально установлена зависимость общей константы скорости деазотации от давления в вакуумкамере (рис. 3) и значений активности кислорода и серы в жидком железе (рис. 4).

Влияние общего давления на константу скорости удаления азота в 12 кг вакуумной индукционной печи [8]

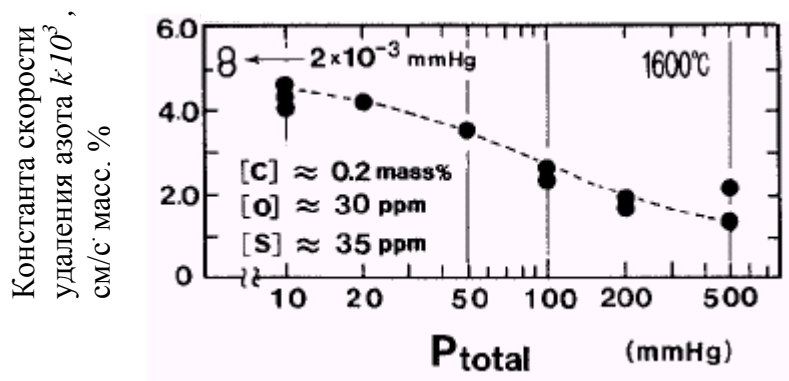


Рис. 3

Влияние активности кислорода $a_{[O]}$ и серы $a_{[S]}$ на константу скорости удаления азота k [8]

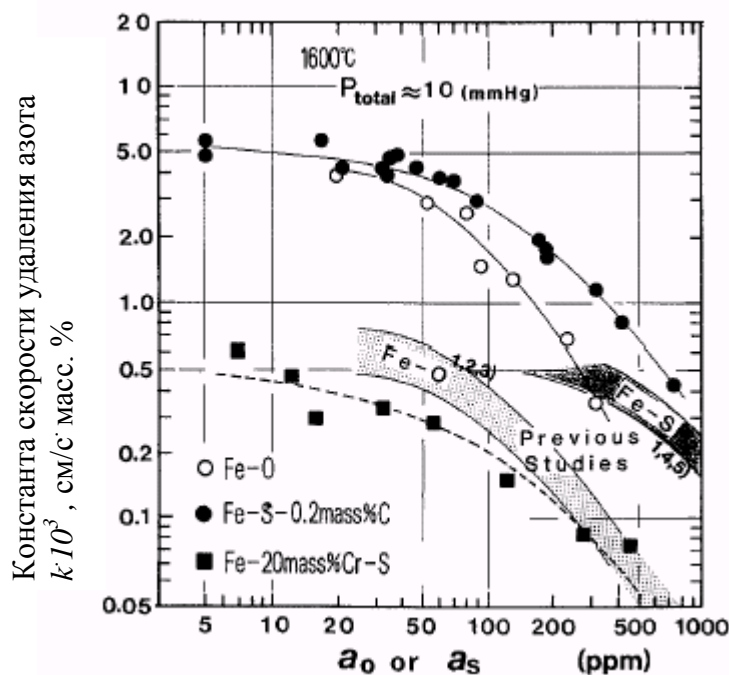


Рис. 4

Можно видеть, что при увеличении активности серы и, в еще большей степени, кислорода, величина константы скорости снижается (максимальное значение $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ см/с она имеет при $[S]$ и $[O] \rightarrow 0$). Причем уклон кривых для серы и кислорода особенно возрастает при их активностях выше 20-50 ppm.

Следовательно, при вакуумировании, в том числе RH-, азот может быть удален наиболее эффективно только при глубоком раскислении металла и обеспечении низкого содержания серы ($[S] < 50$ ppm). При этом положительное влияние будет оказывать турбулизация ванны (увеличивая константу скорости массопереноса азота в металле K_m).

Пример реального удаления азота при вакуумировании нелегированной стали на установке камерного типа ISSM (Integrated System of Secondary Metallurgy) производства Vitkovice Strojirenstvi, a.s., представлен на рис. 5. Можно видеть, что в период активного обезуглероживания, при высоких концентрациях кислорода и серы, азот удаляется медленно, от ~ 80 ppm до ~ 70 ppm. На заключительном этапе, при снижении $[O]$ и $[S]$ концентрация азота опускается до значений менее 50 ppm.

Изменение содержания элементов во времени при вакуумировании нелегированной стали на установке камерного типа ISSM производства Vitkovice Strojirenstvi, a.s. [14]

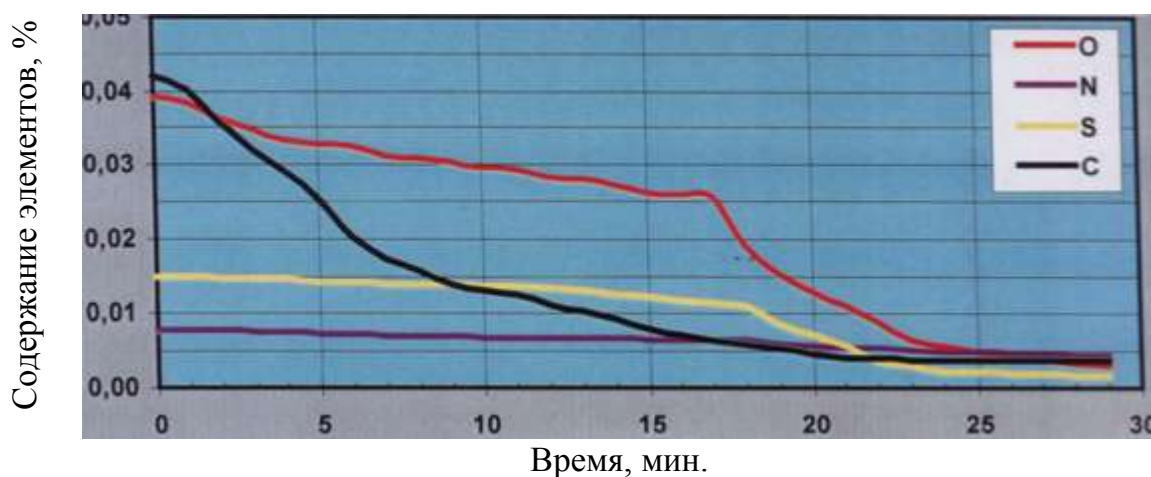


Рис. 5

Несомненным достоинством установки ISSM является возможность десульфурации в процессе вакуумирования, что и позволяет решать проблему деазотации. Возможностью десульфурации при вакуумировании обладают также установки RH-PB и RH-INJ, о которых сообщалось в предыдущем Обзоре.

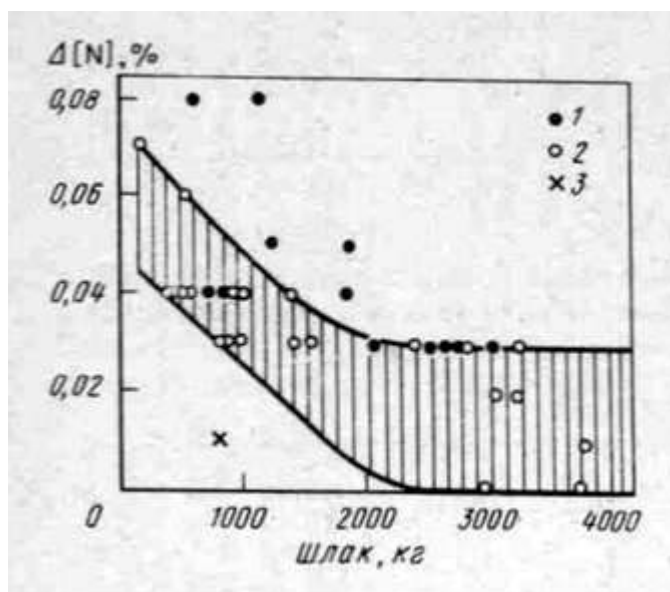
На Baosteel при RH-обработке серу снижают инъекцией через фурму синтшлака на основе Al_2O_3 -CaO, либо вводом через шлюз для легирующих десульфуратора на основе CaO-CaF₂ [11]. При этом содержание серы в металле уменьшается до 40 ppm и менее, что способствует повышению эффективности деазотации. Однако следует заметить, что в связи с ограниченностью массы десульфуратора, который можно ввести в вакуумкамеру RH-установки, ограничено и количество серы, которую можно перевести из металла в шлак (учитывая, что

сульфидная емкость шлака не превышает $\sim 2\%$). Поэтому основная часть серы все-таки должна быть удалена (и удаляется на Baosteel) до RH-вакуумирования.

Обычно удаление серы при внепечной обработке проводят на установках печь-ковш. Но этот агрегат обладает недостатком, проявляющимся при выплавке стали с низким содержанием азота. По нашим данным прирост азота на печи-ковше может составлять $20 - 25 \text{ ppm}$ при обработке малоуглеродистой стали с десульфурацией до содержания серы $0,01-0,015\%$. При проведении более глубокой десульфурации прирост азота может оказаться еще выше. Факторами, увеличивающими прирост азота на печи-ковше, являются повышенная раскисленность и жидкоподвижность шлака, а также контакт металла с атмосферой при интенсивном перемешивании (кроме того, прирост азота увеличивается при низких содержаниях $[O]$ и $[S]$, так как увеличивается скорость перехода азотом границы газ - металл).

Влияние толщины шлака и содержания серы в металле на величину прироста азота в ходе продувки силикокальцием показано на рис. 12. Можно видеть, что при снижении серы менее $0,01\%$ прирост азота резко возрастает.

Зависимость прироста азота в стали при вдувании SiCa от количества покровного шлака в 150-т ковше [13]



Конечное содержание серы, %: 1 – н. б. 0,002; 2 – 0,003-0,010 (заштрихованная область); 3 – $> 0,011$

Рис. 12

По-видимому, открытые агрегаты внепечной обработки (т.е. допускающие контакт металла и жидкоподвижного шлака с атмосферой) не могут быть использованы для десульфурации стали тех марок, которые имеют ограничения по содержанию азота ниже $50-70 \text{ ppm}$.

Для решения рассматриваемой нами проблемы в мировой практике широко используется следующая технологическая схема: «обработка чугуна (включая десульфурацию) – конвертер – вакууматор – МНЛЗ».

Подробно эта схема может быть рассмотрена (если есть необходимость) в следующем обзоре, на примере производства Nippon Steel Corporation и Baosteel. Сейчас же взглянем на проблему чистоты стали по азоту с другой стороны.

Не менее важным, а, иногда и определяющим, для решения задачи получения стали с низким содержанием азота, является использование в совокупности всех резервов по минимизации поглощения металлом азота на протяжении всей технологической цепочки, начиная с выплавки полупродукта в конвертере [3, 9].

Кислородно-конвертерный процесс, обеспечивающий низкое содержание азота. На рядовых марках содержание азота в пробе из конвертера может значительно варьироваться, например, на Baosteel – в пределах 11 – 43 ppm [3], причем повышенный азот на выпуске коррелирует с повышенным азотом в слябах соответствующих плавок. Для уменьшения содержания азота перед выпуском (до уровня 13 ppm и менее) на Baosteel разработана специальная технология, которая основана на:

- контроле содержания азота в чугунах и соотношения чугуна и лома (к сожалению, подробности контроля не приводятся);
- оптимизации шлакового и дутьевого режимов [3].

Еще в 1976 г. В.В. Авериним и др. [10] отмечалось, что обнаруживается отрицательное влияние высоты подъема фурмы на содержание азота, особенно четко проявляющееся при продувке на малоуглеродистый металл: уменьшение высоты с 1,4 до 0,7 м приводило к снижению концентрации азота с 45 до 7 ppm. Результаты анализа газа показали, что в полости конвертера при этом содержание азота снижалось с 20,2-27,7 до 9,5-12,5 %, т. е. подсос воздуха снижался вдвое. Аналогичное влияние было обнаружено при разгара футеровки конвертера, облегчающем эжекцию воздуха в полость.

Вспенивание шлака способствует переводу процесса в режим заглубленной струи и уменьшению подсоса воздуха [10]. Кроме того, существенную роль играет конструкция фурмы. Так, при изменении угла наклона между осью фурмы и соплом с 8 до 20° концентрация азота в стали уменьшилась на 4 ppm.

Там же [10] установлено, что существенное влияние на содержание азота в металле оказывает количество повалок, чистоты используемого для дутья кислорода и сыпучих материалов, в том числе извести.

В значительно меньшей степени влияние чистоты дутья по азоту и уровня сопла над ванной обнаруживалось при продувке на среднеуглеродистый металл [10].

Снижение прироста азота на выпуске. Установлено, что решающим фактором, снижающим прирост азота на выпуске, является отказ от раскисления металла в этот период [9, 11, 12] (рис. 6, 7) .

Можно видеть, что на выпуске без раскисления, как из конвертера, так и из дуговой печи, прирост азота в несколько раз ниже: 5 против 17 ppm (рис. 6) и 4 против 24 ppm (рис. 7), соответственно.

С этими результатами хорошо согласуется зависимость величины прироста азота на выпуске из 220-т конвертера от окисленности металла, при среднем содержании серы 0,01 % (рис. 8) [12].

Причина такой зависимости заключается в рассмотренном выше механизме влияния поверхностно активных кислорода и серы на скорость перехода азота границы металл – газ. При раскислении металла (как и при десульфурации)

снимается кислородный (или, соответственно, серный) барьер проникновению азота в сталь.

Прирост азота на выпуске из конвертера без раскисления и с раскислением, Baosteel [9]

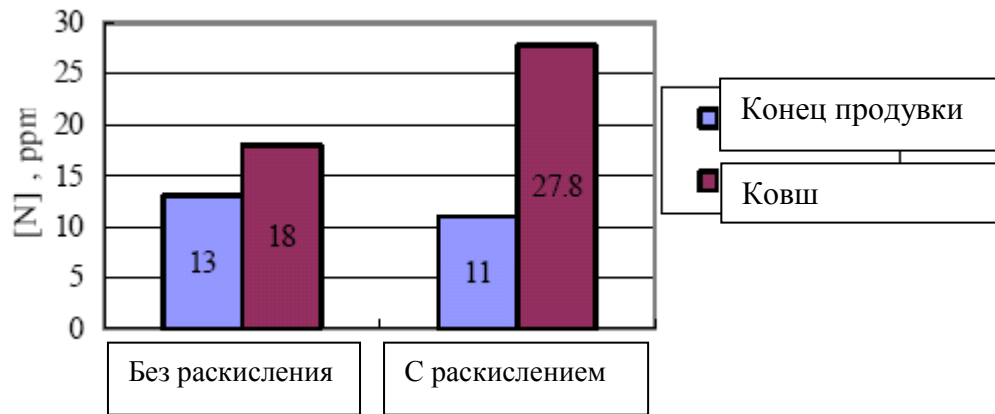


Рис. 6

Влияние технологии раскисления на выпуске из дуговой печи на прирост азота [12]

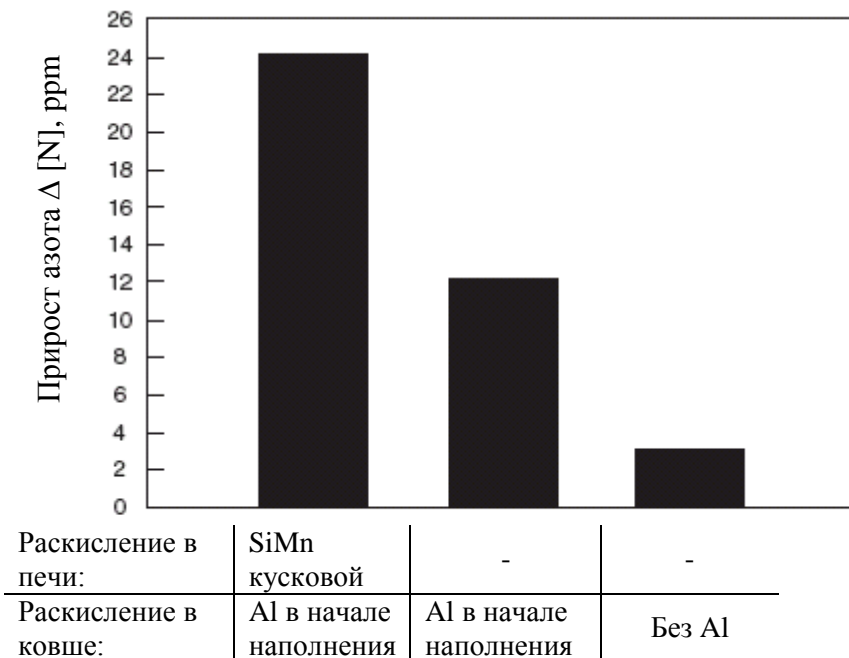


Рис. 7

Влияние окисленности металла на выпуске из 220-т конвертера на прирост азота ($[S] \sim 0,01 \%$) [12]

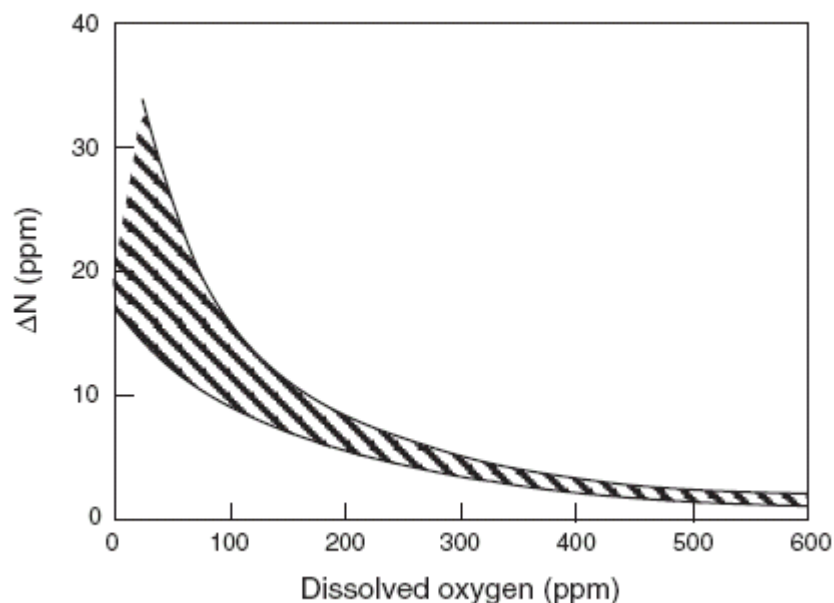


Рис. 8

При обработке малоуглеродистой стали по схеме: «обработка чугуна – конвертер – RH – МНЛЗ» нет необходимости раскислять металл на выпуске. Поэтому содержание кислорода после выпуска обычно высоко: 450 – 800 ppm на Weirton, 800 – 1200 ppm на Great Lake Division of National Steel, 250 – 650 ppm в Nippon Steel Corporation [15].

Отрицательного влияния повышенного уровня кислорода после выпуска на его конечное содержание, судя по приведенным статистическим результатам, (рис. 9) не наблюдается. Связывание кислорода углеродом при вакуумировании, а затем

Содержание кислорода после выпуска и общего кислорода в пробах из промковша (малоуглеродистая низкокремнистая сталь) [15]

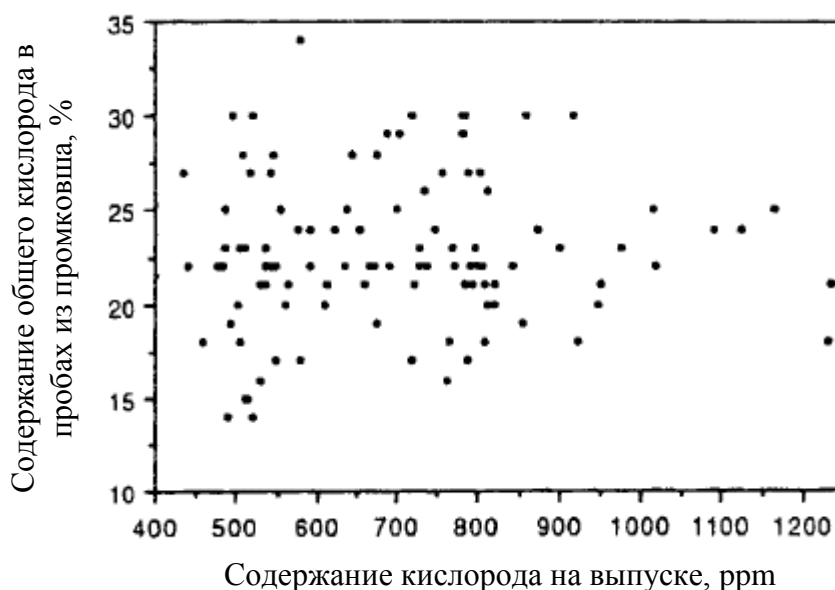


Рис. 9

алюминием и последующая 10-15 мин. циркуляция под вакуумом позволяют снизить общий кислород до требуемого уровня (удаляется до 90 % общего кислорода, т.е. оксидных включений, рис. 10) [3].

Зависимость степени снижения общего содержания кислорода от времени (после раскисления Al) при RH обработке на Baosteel [3]

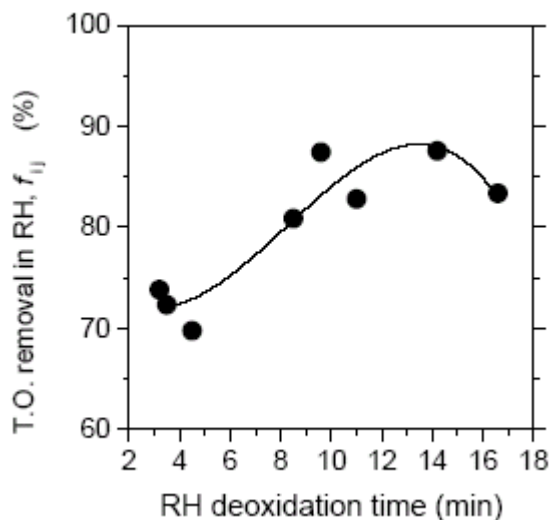


Рис. 10

Снижение прироста азота при переливе из ковша в промковш и в кристаллизатор. В ходе непрерывной разливки прирост азота может составлять до 20 – 30 *ppm*. Поэтому большое значение имеет защита струи металла при переливе из стальной ковша в промковш и кристаллизатор. Организация защитных мер на Baosteel позволила снизить прирост азота при разливке с 24 до 4 *ppm* [3].

Такие же показатели на Fairfield Works (US Steel) – н. б. 4 *ppm* [15].

На рис. 11 представлена динамика снижения (на протяжении 3-х лет) содержания азота в промковше при разливке IF стали на No. 3 Steel plant at Wisco, China [11]. Благодаря мероприятиям по защите струи на этом заводе удалось снизить прирост азота при переливе из стальной ковша в промковш до 2 *ppm*, при этом содержание азота в промковше находится в пределах 12-25 *ppm* [11].

Выводы:

1. Для эффективного удаления азота при вакуумировании необходимо обеспечить глубокое раскисление и десульфурацию ($[S] < 50$ *ppm*) стали.
2. Наиболее оптимальной является следующая технологическая схема получения малоуглеродистой стали с повышенными требованиями к азоту (и сере): «десульфурация чугуна – конвертер – вакууматор – МНЛЗ».
3. Существуют несколько способов десульфурации стали в ходе RH-вакуумирования, для получения ультранизкосернистой стали и, одновременно, обеспечения высокой эффективности вакуумной деазотации:
 - RH-PB, RH-INJ (Nippon Steel Corporation),

Динамика снижения среднего содержания азота в проковше при разливке IF стали на No. 3 Steel plant at Wisco, China [11]

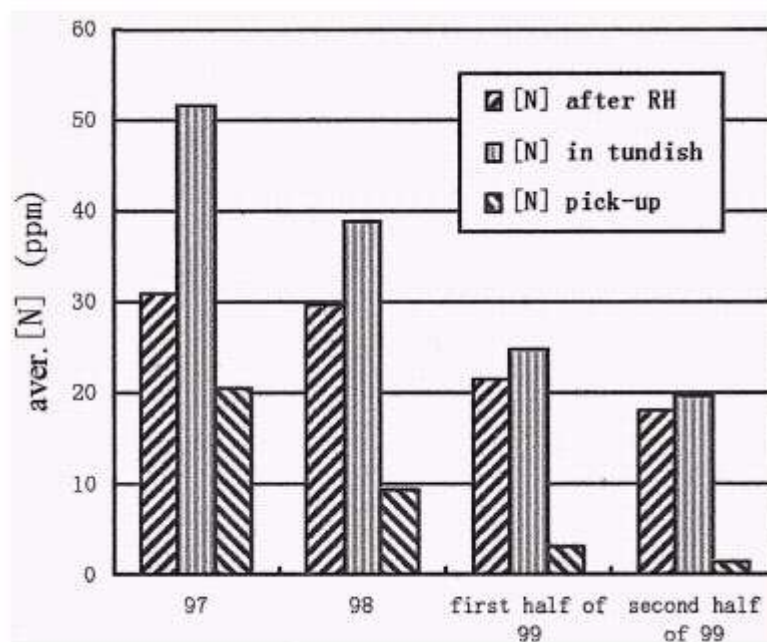


Рис. 11

- RH с инъекцией синтетшлака Al_2O_3-CaO через фурму и вводом десульфуратора $CaO-CaF_2$ через шлюз легирующих (Baosteel),
4. Важным условием получения стали с низким содержанием азота является минимизация его поступления в металл в ходе всего цикла выплавки, внепечной обработки и разливки. Для этого необходимо:
- скорректировать шлаковый и дутьевой режимы в конвертере для снижения эжектирования воздуха,
 - минимизировать количество повалок,
 - обеспечить повышенную чистоту кислорода дутья и шлакообразующих по азоту,
 - исключить на выпуске раскисление,
 - обеспечить надежную защиту стали от атмосферы при непрерывной разливке.
1. Evaluation and control of steel cleanliness review/ L. Zhang, B. Thomas, X. Wang, K. Cai// 85th Steelmaking Conference Proceedings, ISS-AIME, Warrendale, PA, 2002 pp. 431-452.
 2. Линчевский Б.В. Вакуумная индукционная плавка. М.: Metallurgy, 1975, 240 с.

3. Inclusion investigation during clean steel production at Baosteel. L. Zhang, B. G. Thomas, K. Gai et al./ ISS Tech 2003 (Conf. Proc.), Indianapolis, IN, USA, April, 2003. ISS-AIME, Warrendale, PA, 2003, pp. 141-156.
4. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. М.: Metallurgy, 1987, 272 с.
5. Свяжин А.Г., Чурсин Г.М., Вишкарев А.Ф., Явойский В.И. – Металлы, 1974, № 5, с. 24 – 35.
6. Denitrogenization mechanism from molten steel by flux treatment. R. Yamanaka, K. Ogawa, H. Iritani et. al./ ISIJ International, vol. 32 (1992), No 1, pp. 136-141.
7. Сергеев А.Б., Швед Ф.И., Тулин Н.А. Вакуумный дуговой переплав конструкционной стали. М.: Metallurgy, 1974, 192 с.
8. Rates of nitrogen and carbon removal from liquid iron in low content region under reduced pressures. K. Harashima, S. Mizogushi, M. Matsuo et. al./ ISIJ International, vol. 32 (1992), No 1, pp. 111-119.
9. Cui Jian, Zheng Yiyu, Zhu Lixin. Progress of production technology of clean steel in Baosteel.
10. Азот в металлах. В.В. Аверин, А.В. Ревякин, В.И. Федорченко и др. М.: Metallurgy, 1976, 224 с.
11. Technical improvement on clean steel in the No. 3 steel plant at Eisco, China. Z. Yu, W. Zheng, X. Wang, et. al./ Proc. of 2000 ATS Steelmaking International Conference. Paris, Dec. 2000, Session 7.
12. Gerrit J.W., Peter C.G. Ladle Operations. The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, PA, 2003.
13. Кньюппель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. Ч. II. Основы и технология ковшевой металлургии: Пер. с нем. М.: Metallurgy, 1984, 414 с.
14. Материалы презентации Vitkovice Strojirenstvi, a.s. на научно-практической конференции, посвященной 60-летию ОАО «Мечел» «Сталеплавильное производство: современные агрегаты и технологии», апрель 2003.
15. Evaluation and control of steel cleanliness review/ L. Zhang, B. Thomas, X. Wang, K. Cai// 85th Steelmaking Conference Proceedings, ISS-AIME, Warrendale, PA, 2002 pp. 431-452.