

ГОРОДЕЦКИЙ ВЯЧЕСЛАВ ИГОРЕВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕННОСТИ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ
РАСПЛАВОВ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА
ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КОРРОЗИОННО-СТОЙКОЙ СТАЛИ

Специальность 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2011

Диссертационная работа выполнена на кафедре металлургии стали и ферросплавов Национального исследовательского технологического университета «МИСиС»

Научный руководитель

профессор каф. МСиФ НИТУ «МИСиС»,
доктор технических наук

Падерин С.Н.

Официальные оппоненты:

Вед. науч. сотр. ИМЕТ им. А.А. Байкова,
доктор технических наук

Бурцев В.Т.

Заведующий кафедрой ЭРЧМ НИТУ «МИСиС»,
кандидат технических наук

Подгородецкий Г.С.

Ведущая организация:

ОАО Металлургический завод «Электросталь»

Защита состоится **26 мая 2011 года** в 10 часов на заседании диссертационного совета Д.212.132.02 при Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.6, ауд. А-305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

Автореферат диссертации размещен на официальном сайте Национального исследовательского технологического университета «Московский институт стали и сплавов» – <http://misis.ru>.

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения) просьба направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, Ученый Совет. Копии отзывов можно прислать по факсу: (495) 638–46–09, а также на e-mail: gorodesky@mail.ru.

Автореферат разослан « » апреля 2011 года.

Ученый секретарь диссертационного совета Д.212.132.02
доктор технических наук, профессор

Семин А.Е.



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Мировое производство коррозионно-стойкой стали неизменно растет как абсолютных величинах, так и относительно общего производства стали. И в настоящий момент находится на уровне 30 млн. т в год.

В связи с повышением требований к качеству металла расширяется производство “чистой” коррозионно-стойкой стали с ультранизкими концентрациями углерода, серы, фосфора, газов и неметаллических включений, что приводит к необходимости внепечной обработки жидкого металла на установках печь-ковш и в камерах вакуумирования. В связи с растущим уровнем потребления продукции из коррозионно-стойкой стали в России становится актуальной задача увеличения производства «нержавеющей» стали по конкурентоспособным ресурсосберегающим технологиям.

Кислородное рафинирование при производстве низкоуглеродистой коррозионно-стойкой стали представляет большой интерес для исследования. Точное определение продолжительности кислородной продувки, а также предсказание состава и температуры металла в ходе окислительного периода, остается до конца неразрешенной проблемой.

В современной металлургии широкое использование получили компьютерные программы для управления, исследования и прогнозирования технологических параметров плавки, основанные на сложных моделях многокомпонентных систем. Известные на данный момент модели технологических процессов производства стали предполагают идеальность металлического и шлакового растворов или имеют эмпирический характер и лишь частично описываются физико-химическими законами.

Анализ окислительных процессов показывает, что при продувке легированного расплава кислородом все растворенные в стали компоненты окисляются одновременно, но каждый компонент имеет свою скорость окисления, и она меняется в течение окислительного процесса. Актуальной становится задача прогнозирования окислительных процессов на основе термодинамической модели распределения кислорода на окисление компонентов расплава.

Множество научных работ по изучению растворимости кислорода в различных расплавах предполагают достижения равновесия при взаимодействии кислорода с компонентами металлического раствора. Актуальной становится задача

экспериментального исследования окисленности растворов Fe-Cr-Ni-O в системе металл – шлак – газовая фаза для установления численного отклонения окислительных реакций от равновесия.

Цель работы

На основе экспериментального и теоретического анализа растворов кислорода в жидком металле системы металл – шлак – газ и термодинамической модели распределения кислорода на окисление компонентов расплава разработать математическую модель окислительных процессов при производстве коррозионно-стойкой стали, применимую как для открытого агрегата, так и для вакуумной камеры.

Научная новизна

1. Разработана универсальная математическая модель окислительных процессов на основе распределения кислорода на окисление компонентов металлического раствора в короткий промежуток времени. Разработанная модель описывается с помощью термодинамических законов, представляет металл и шлак как реальные растворы и учитывает неравновесное состояние системы.

2. Экспериментально установлено, что реакции взаимодействия кислорода с компонентами расплава Fe-Cr-Ni-O в системе металл – шлак - газовая фаза близки к состоянию равновесия. Отклонения от равновесия оценены величиной термодинамической силы реакций, значение которой в проведенных экспериментах находится в пределах 1-5 кДж/моль.

3. Показана возможность использования уравнений изотерм химических реакций для расчета распределения кислорода на окисление компонентов легированного расплава.

4. Установлено, что в расплавах Fe-Cr-Ni-O существует такая критическая концентрация хрома, ниже которой кривая зависимости растворимости кислорода от концентрации никеля имеет минимум, а выше которой растворимость кислорода монотонно убывает с увеличением концентрации никеля.

Практическая значимость

1. Разработанная математическая модель окислительных процессов позволяет прогнозировать температуру, состав и массы металла и шлака в течение

всего окислительного периода, и дает возможность определять продолжительность окислительной продувки при заданных параметрах.

2. Применение указанной модели для термодинамического анализа окислительных процессов дает возможность оптимизации технологических параметров плавки. Достоверность разработанной модели подтверждена при анализе плавов на ОАО ММЗ «Серп и молот» как в открытой дуговой печи, так и при обезуглероживании под вакуумом.

3. Результаты, представленные в работе, могут быть использованы при проведении научно-исследовательских работ и в учебном процессе.

Объем работы

Диссертация изложена на 111 стр. машинописного текста, состоит из введения, четырех глав, выводов, библиографического списка, включающего 118 наименований, содержит 16 таблиц, 16 рисунков и 3 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе проанализированы теоретические и технологические аспекты производства коррозионно-стойкой стали.

Приведены статистические данные о производстве коррозионно-стойкой стали в России и в мире. На фоне растущего мирового производства, в России высокий уровень потребления продукции из коррозионно-стойкой стали поддерживается увеличивающейся долей импорта.

Рассмотрены разные технологии производства коррозионно-стойкой стали. Двухшлаковая технология в электрометаллургическом производстве считается устаревшей и имеет ряд серьёзных недостатков: большой угар хрома, использование значительного количества дорогостоящего низкоуглеродистого феррохрома, большая длительность плавки и высокий расход электроэнергии. Современные технологии производства коррозионно-стойкой стали и в частности процесс VOD (Vacuum-Oxygen-Decarburization) рационально использовать при производстве нержавеющей стали со сверхнизким содержанием углерода.

Рассмотрены современные представления о термодинамике растворов кислорода в легированных расплавах. Отмечен большой вклад в изучение растворимости кислорода в расплавах Fe-Cr-Ni-O школы академика А.М. Самарина.

Проанализировано развитие моделирования технологических процессов производства стали. Рассмотрены существующие программные комплексы для расчета

термодинамических характеристик, которые применяются для моделирования металлургических процессов. Большинство из них («Terra», «FactSage», HSC Chemistry и др.) при расчете термодинамических характеристик расплавов металла и шлака ограничиваются теорией совершенных растворов. Использование их для анализа металлургической плавки может дать лишь полуколичественные оценки состава металла, шлака и их массы. Представление металла и шлака, как реальных растворов, нашло отражение в программных комплексах «Оракул» и «Гиббс», разработанных российскими учеными.

Подробно описаны устройство и принцип действия кислородного электрохимического датчика для экспрессного определения активности кислорода в жидкой стали.

На основании проведенного анализа литературы сформулированы следующие задачи исследования:

1. Определить в лабораторных экспериментах электрохимическими измерениями активности кислорода в расплавах Fe-Cr-Ni-O в широкой области составов и температур.
2. Рассчитать по термодинамическим уравнениям равновесные активности кислорода в жидком растворе Fe-Cr-Ni-O. Оценить отклонение от равновесия окислительных реакций.
3. Рассчитать зависимость растворимости кислорода в растворах Fe-Cr-Ni-O от температуры и состава металла.
4. Проанализировать результаты промышленных плавов коррозионно-стойкой марки стали, выплавленных по двум технологиям: с продувкой металла кислородом в электропечи и с проведением вакуумного обезуглероживания в ковше.
5. Рассчитать по термодинамической модели распределение кислорода на окисление компонентов легированного расплава при продувке металла в открытой дуговой печи и в вакуумной камере.
6. По результатам распределения кислорода разработать универсальную математическую модель окислительных процессов при производстве коррозионно-стойкой стали.

Во **второй главе** приведены методика и результаты экспериментальных исследований поведения кислорода в жидких металлических растворах системы металл (Fe-Cr-Ni-C-O) – шлак (FeO-CrO-NiO) – газовая фаза (CO) в окислительных условиях при разных температурах в интервале 1600 – 1800°C.

Методика экспериментальных исследований

В качестве шихтовых материалов для получения расплавов Fe-Cr-Ni-O использовали АРМКО, никелевые аноды марки Н-0, металлический хром Х-99. Масса сплава составляла 0,3 кг. Металл расплавляли в магнетитовом тигле в лабораторной электропечи сопротивления с графитовым нагревателем. Высота тигля – 120 мм, внутренний диаметр – 30 мм. После расплавления металла и достижения температуры 1600°C зеркало металла обдували кислородом повышенной чистоты (99,7 %) в количестве 5-10 л/кг металла. Кислород подавали на поверхность расплава через кварцевую трубку с внутренним диаметром 8 мм, расход кислорода составлял 60-100 см³/с. Затем расплав нагревали до температуры 1800°C, выдерживали и производили замеры температуры термопарой и электродвижущей силы (ЭДС) кислородным датчиком. Постепенно понижали подводимую мощность трансформатора, производили измерения температуры и ЭДС кислородным датчиком. Было произведено четыре замера ЭДС кислородным датчиком и температуры металла в каждом эксперименте при разных температурах. Измерения прекращали при достижении температуры 1600 °C и отбирали пробы металла и шлака. Измерения температуры производили вольфрам-рениевой термопарой ВР-30. ЭДС измеряли устройством УКОС с твердым электролитом из плавленого оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия и электродом сравнения из порошкообразной смеси молибдена и оксида молибдена. Химический анализ проб металла производили на оптико-эмиссионном спектрометре ARL 3460 по ГОСТ 18895-97.

Для расчета активности кислорода за стандартные состояния компонентов жидкого металла и шлака приняты чистые вещества. За стандартное состояние кислорода, растворенного в жидком металле, принят чистый газообразный кислород при давлении $p_{O_2}^{1/2} = 1$.

Тогда уравнение для расчетов равновесного парциального давления кислорода в газовой фазе (максимальной активности кислорода в металле) в зависимости от активностей компонентов металлического и шлакового растворов, парциального давления СО в газовой фазе и температуры примет вид¹:

$$p_{O_2}^{1/2} = a_{O_{max}} = \frac{a_{FeO} + a_{CrO} + a_{NiO} + p_{CO}}{a_{Fe} \cdot K_{FeO} + a_{Cr} \cdot K_{CrO} + a_{Ni} \cdot K_{NiO} + a_C \cdot K_{CO}}.$$

¹ Шильников Е. В., Падерин С. Н. Термодинамика растворов кислорода в жидких металлах: железе, хrome и никеле и в растворах этих металлов. Часть 2 // Электromеталлургия.– 2010.– №10. – с. 41-45.

Результаты лабораторных экспериментов

По описанной выше методике было проведено восемь экспериментов.

Для экспериментов 1-6 использовали сплав состава Fe – 20 % Cr – 10 % Ni, для экспериментов 7 и 8 использовали сплав состава Fe – 15 % Cr – 60 % Ni. По величинам температур (T , K) и ЭДС (E , В), были произведены расчёты активности кислорода.

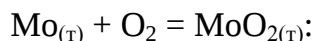
Величины парциального давления кислорода в газовой фазе, равные активностям кислорода в исследуемом жидком металле по результатам электрохимических измерений, рассчитаны по уравнению:

$$a_{O_2}^{E,T} = p_{O_2(x)}^{\frac{1}{2}} = \left[\left(p_e^{1/4} + p_{O_2(c)}^{1/4} \right) \cdot e^{-\frac{EF}{RT}} - p_e^{1/4} \right]^2,$$

где

$F = 96487$ Кл/моль – число Фарадея;

$p_{O_2(c)}$ – равновесное парциальное давление кислорода в электроде сравнения, которое можно рассчитать из уравнения стандартной энергии Гиббса реакции:



$$\Delta G_{\text{MoO}_2}^0 = RT \ln p_{O_2(c)} = -491\,028 + 118,40 \cdot T, \text{ Дж/моль}$$

$$\ln p_{O_2(c)} = -\frac{59060}{T} + 14,24$$

p_e – параметр электронной проводимости в твёрдом электролите². Для твёрдого электролита ZrO_2 (Y_2O_3): $\lg p_e = -\frac{128850}{T} + 51,57$.

При низких температурах (до 1600 – 1650°C) влияние величины параметра p_e на активность кислорода незначительна. Но при высоких температурах (свыше 1700°C) влияние этого параметра на активность кислорода значительно возрастает. Поэтому, для увеличения точности расчетов введение в расчет активности кислорода параметра p_e целесообразно при всех температурах.

В **третьей главе** приведены термодинамические расчеты активности и концентрации кислорода в металлическом растворе Fe-Cr-Ni-C-O.

Вначале были произведены расчеты равновесной активности кислорода в предположении, что при окислении компонентов металлического расплава Fe-Cr-Ni

² Электрохимический контроль и расчеты сталеплавильных процессов: монография // С.Н. Падерин, Г.В. Серов, Е.В. Шильников и др. – М. МИСиС, 2011. – 284 с.

образуется шлак, состоящий из трёх основных оксидов: FeO, CrO и NiO. Коэффициенты активности основных оксидов можно принять равными единице. Активности компонентов этого шлака равны их мольным долям, а сумма мольных долей y_{MeO} компонентов этого шлака равна единице. Тогда уравнение для расчета равновесной активности кислорода в металле (равновесного парциального давления кислорода в газовой фазе над исследуемым расплавом) имеет вид:

$$a_O^{равн} = p_{O_2}^{1/2} = \frac{1 + p_{CO}}{K_{FeO} \cdot a_{Fe} + K_{CrO} \cdot a_{Cr} + K_{NiO} \cdot a_{Ni} + K_{CO} \cdot a_C}.$$

Активности компонентов металлического раствора рассчитаны по уравнению:

$$a_l = \gamma_l \cdot x_l, \quad (1)$$

где γ_l - коэффициенты активности компонента l в металлическом растворе, связанные с избыточным химическим потенциалом уравнением:

$$\mu_l^{изб} = RT \ln \gamma_l = \sum_{i=1}^{l-1} x_i \cdot Q_{il} + \sum_{i=l-1}^k x_i \cdot Q_{li} - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i \cdot x_j \cdot Q_{ij} \quad (2)$$

Сравнение фактических величин активности кислорода $a_O^{E,T}$, рассчитанных по экспериментальным данным, и равновесных величин активности $a_O^{равн}$, полученных термодинамическим расчётом, приведено в табл. 1. Величины $a_O^{E,T}$ выше величин $a_O^{равн}$ во всех проведенных экспериментах. Реакции окисления компонентов металлического раствора не достигли состояния равновесия.

Для оценки величины отклонения от равновесия реакций окисления компонентов металлического раствора были рассчитаны величины термодинамической силы A химических реакций, предложенные И. Пригожиным³:

$$A = \mu^{\text{факт}} - \mu^{\text{равн}} = \mu^0 + RT \ln a^{E,T} - \mu^0 - RT \ln a^{\text{равн}}$$

$$A = RT \ln \frac{a^{E,T}}{a^{\text{равн}}}, \text{ Дж/моль}$$

Результаты расчета величин термодинамической силы приведены в таблице 1. Отметим, что эта сила A не превышает 5 кДж/моль во всех проведенных экспериментах. Среднее значение термодинамической силы составляет 2 кДж/моль. Это говорит о том, что реакции окисления компонентов металлического раствора значительно приблизились к состоянию равновесия, хотя и не достигли его.

³ И. Пригожин, Д. Кондепуди. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир. – 2002. – 461 с.

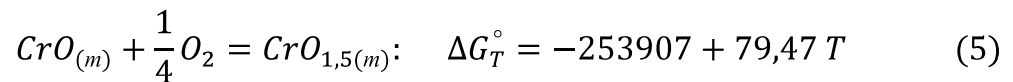
На четырех лабораторных экспериментах (5, 6, 7 и 8) при температуре $\approx 1700^\circ\text{C}$ были отобраны пробы шлака одновременно с отбором проб металла, измерением температуры и ЭДС кислородным датчиком. Активность кислорода в легированном расплаве в равновесии с металлом, шлаком и газовой фазой ($p_{\text{CO}}=1$) рассчитана по уравнению:

$$a_o^{\text{равн}} = \frac{\sum a_{\text{MeO}} + p_{\text{CO}}}{\sum k_i a_i} = \frac{2}{a_{\text{Fe}} K_{\text{FeO}} + a_{\text{Cr}} K_{\text{CrO}} + a_{\text{Ni}} K_{\text{NiO}} + a_{\text{C}} K_{\text{CO}}}. \quad (3)$$

Рассчитаны коэффициенты активности металла по уравнению (2). Активности компонентов металла a_i рассчитаны по уравнению (1). Результаты расчетов приведены в таблице 2. В этой таблице приведены также константы равновесия k_i окислительных реакций и произведения $k_i a_i$. Рассчитаны активности кислорода, равновесные с одним из компонентов металла и соответствующим оксидом в шлаке или газовой фазе по уравнениям:

$$a_{\text{O(Fe,FeO)}} = \frac{x_{\text{FeO}}}{a_{\text{Fe}} \cdot K_{\text{FeO}}}; \quad a_{\text{O(Cr,CrO)}} = \frac{x_{\text{CrO}}}{a_{\text{Cr}} \cdot K_{\text{CrO}}}; \quad a_{\text{O(C,CO)}} = \frac{p_{\text{CO}}}{a_{\text{C}} \cdot K_{\text{CO}}} \quad (4)$$

В окислительных условиях монооксид хрома в шлаке переходит в оксид $\text{CrO}_{1,5}$ по реакции:



Константа равновесия реакции (5) равна:

$$K = \frac{a_{\text{CrO}_{1,5}}}{a_{\text{CrO}} p_{\text{O}_2}^{1/4}} = \frac{\gamma_{\text{CrO}_{1,5}} x_{\text{CrO}_{1,5}}}{\gamma_{\text{CrO}} x_{\text{CrO}} p_{\text{O}_2}^{1/4}} = \frac{x_{\text{CrO}_{1,5}}}{x_{\text{CrO}} p_{\text{O}_2}^{1/4}} = e^{-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}} = e^{9,56 - 30540/T}$$

Так как равновесное парциальное давление кислорода в газовой фазе над исследуемым расплавом равно равновесной активности кислорода в металле:

$a_o^{\text{равн}} = p_{\text{O}_2}^{1/2}$, то отношение мольных долей оксидов хрома равно:

$$\frac{x_{\text{CrO}_{1,5}}}{x_{\text{CrO}}} = a_o^{\frac{1}{2}} e^{9,56 - \frac{30540}{T}} \quad (6)$$

Таблица 1 – Активности кислорода по результатам электрохимических измерений и термодинамических расчетов

№ эксперимента	T, K	E, mB	Состав металла			$a_O^{E,T} \cdot 10^6$	$a_O^{равн} \cdot 10^6$	A, кДж/моль
			[C], %	[Cr], %	[Ni], %			
1	1873	192	0,02	5,33	32,80	8,00	6,84	2,36
	1889	201				16,59	14,05	2,61
	2011	208				40,09	30,06	4,82
	2037	213				43,39	34,34	3,96
2	1861	207	0,02	7,68	26,80	11,81	10,32	2,09
	1880	215				12,80	12,21	0,74
	1970	222				25,31	24,26	0,69
	2054	221				41,75	40,12	0,68
3	1862	238	0,04	13,11	13,40	8,06	6,96	2,29
	1924	236				14,65	12,07	3,10
	1990	241				22,89	19,72	2,46
	2006	237				26,67	21,92	3,27
4	1853	259	0,04	17,50	9,00	5,65	5,45	0,56
	1917	256				10,73	10,25	0,72
	1989	251				19,98	18,71	1,09
	2071	237				34,35	32,68	0,86
5	1848	232	0,04	13,80	10,11	7,58	7,29	0,61
	1935	221				19,40	18,73	0,56
	1997	237				40,54	33,83	3,00
	2113	178				89,08	85,60	0,70
6	1879	221	0,035	12,90	9,98	11,76	10,92	1,16
	1903	217				15,43	14,15	1,37
	1911	219				16,17	15,40	0,78
	1968	224				31,64	27,11	2,53
7	1903	223	0,01	9,56	58,00	14,32	14,01	0,34
	1952	218				24,03	20,43	2,64
	2032	206				46,46	34,43	5,06
	2123	198				62,37	55,86	1,95
8	1871	220	0,01	8,75	74,60	11,04	9,90	1,70
	1976	236				24,21	20,40	2,81
	2044	223				39,08	29,84	4,58
	2123	193				56,88	49,71	2,41

Активности кислорода $a_{O(C,CO)}$, равновесные с С и СО, превосходят активности кислорода, равновесные с Fe и FeO $a_{O(Fe,FeO)}$ и с Cr и CrO $a_{O(Cr,CrO)}$, и близки к фактическим активностям кислорода $a_O^{E,T}$. В этих экспериментах процесс окисления углерода закончился, но остаются условия для окисления хрома и железа.

Расчёты концентраций кислорода

Избыточный химический потенциал и коэффициент активности кислорода γ_O в исследуемом жидком металле может быть рассчитан по уравнению:

$$\begin{aligned}\mu_O^{\text{изб}} &= RT \ln \gamma_O = \sum_{i=1}^4 x_i \cdot Q_{iO} - \sum_{i=1}^4 \sum_{j=i+1}^5 x_i \cdot x_j \cdot Q_{ij} = \\ &= x_{Fe} Q_{Fe-O} + x_{Cr} Q_{Cr-O} + x_{Ni} Q_{Ni-O} + x_C Q_{C-O} - \\ &-(x_{Fe} x_{Cr} Q_{Fe-Cr} + x_{Fe} x_{Ni} Q_{Fe-Ni} + x_{Fe} x_C Q_{Fe-C} + x_{Fe} x_O Q_{Fe-O} + \\ &+ x_{Cr} x_{Ni} Q_{Cr-Ni} + x_{Cr} x_C Q_{Cr-C} + x_{Cr} x_O Q_{Cr-O} + \\ &+ x_{Ni} x_C Q_{Ni-C} + x_{Ni} x_O Q_{Ni-O} + \\ &+ x_C x_O Q_{C-O})\end{aligned}$$

Установлено, что слагаемым $\sum_{i=1}^4 \sum_{j=i+1}^5 x_i \cdot x_j \cdot Q_{ij}$ можно пренебречь, ошибка при этом не превысит 0,3%. Тогда для расчётов коэффициентов активности кислорода приняли уравнение:

$$\gamma_O = e^{\frac{\sum_{i=1}^4 x_i \cdot Q_{iO}}{RT}}$$

Расчёты мольной доли кислорода в металле экспериментов 2, 3, 4, 5 и 6 выполнены по уравнению:

$$x_O^{E,T} = \frac{a_O^{E,T}}{\gamma_O}.$$

Массовая доля кислорода в исследуемом расплаве равна:

$$[\%O]^{E,T} = \frac{m_O}{\sum_{i=1}^5 m_i} \cdot 100\% \quad (7)$$

где $m_i = x_i^{E,T} \cdot A_i$ – масса компонентов в расплаве, кг.

На этих экспериментах после продувки металла кислородом при температуре около 1700°C взяты пробы металла на газовый анализ. Методом вакуум-плавления на анализаторе ТСН600Н «Лесо» (по ГОСТ 17745-90) определено фактическое

содержание кислорода в металле. На рисунке 1 показано сравнение концентраций кислорода фактических и рассчитанных по результатам электрохимических измерений.

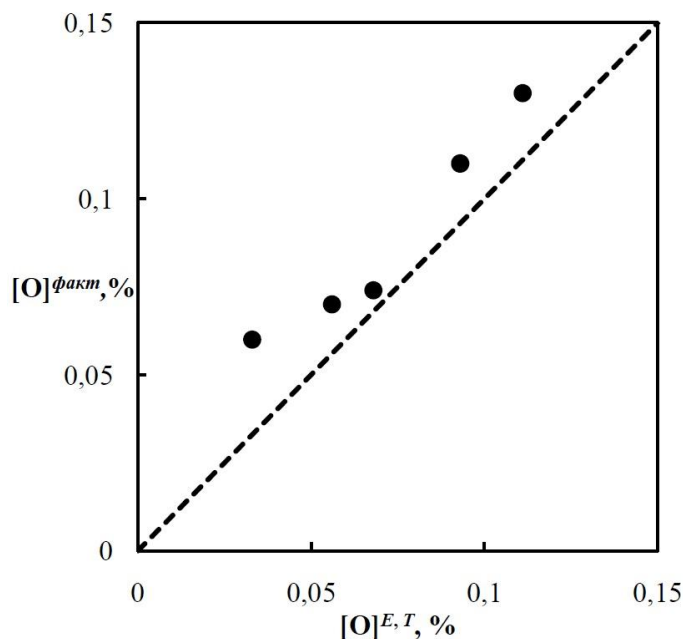


Рис. 1 – Фактические и рассчитанные по результатам электрохимических измерений концентрации кислорода

Видно, что фактические значения выше в среднем на 20 %. Это можно объяснить тем, что при газовом анализе определено общее содержание кислорода в металле (растворенного и содержащегося в неметаллических включениях), а при измерении ЭДС кислородным датчиком в жидком металле определяется активность только растворенного в металле кислорода.

Растворимость кислорода в металлических растворах Fe-Ni-Cr-O

Термодинамический расчет растворимости кислорода в расплавах Fe-Cr-Ni-O произведен при предположении, что при окислении металла образуется шлак из трех основных оксидов: FeO, CrO, NiO. Тогда активность кислорода равна:

$$a_O = \frac{1}{K_{FeO} \cdot x_{Fe} + K_{NiO} \cdot x_{Ni} + K_{CrO} \cdot x_{Cr}}.$$

Мольная доля кислорода в реальном растворе равна: $x_O = a_O / \gamma_O$. Коэффициент активности кислорода γ_O рассчитан по моделям регулярных растворов с использованием энергий смешения компонентов раствора.

Мольная доля железа выражена через мольные доли кислорода, никеля и хрома:

$$x_{Fe} = 1 - x_{Ni} - x_{Cr} - x_O = (1 - x_O) - x_{Cr} - x_{Ni}.$$

Тогда мольная доля кислорода в растворах Fe-Ni-Cr-O при условии, что $\gamma_O = e^f$, равна:

$$x_O = \frac{a_O}{\gamma_O} = \frac{e^{-f}}{x_{Ni}(K_{NiO} - K_{FeO}) + x_{Cr}(K_{CrO} - K_{FeO}) + (1 - x_O)K_{FeO}} = e^{-f} a_O,$$

где

$$f = [x_{Cr}^2 Q_{Fe-Cr} + x_{Ni}^2 Q_{Fe-Ni} + x_{Ni}(1 - x_O)(Q_{Ni-O} - Q_{Fe-Ni} - Q_{Fe-O}) + \\ + x_{Cr}(1 - x_O)(Q_{Cr-O} - Q_{Fe-Cr} - Q_{Fe-O}) + \\ + x_{Ni}x_{Cr}(Q_{Fe-Ni} + Q_{Fe-Cr} - Q_{Ni-Cr}) + Q_{Fe-O}(1 - x_O)^2]/RT$$

В исследованиях, проведенных под руководством академика А.М. Самарина, показано⁴, что в расплавах Fe-Cr-O и Fe-Ni-O присутствует минимум на кривой растворимости кислорода.

Функция $x_O = f(x_{Ni})$ исследована на экстремум. Дифференцирование по мольной доле никеля при условии, что мольная доля хрома принята за константу, приводит к выражению:

$$\frac{\partial x_O}{\partial x_{Ni}} = \frac{\partial(e^{-f} a_O)}{\partial x_{Ni}} = e^{-f} \frac{\partial a_O}{\partial x_{Ni}} + a_O \frac{\partial(e^{-f})}{\partial x_{Ni}} = e^{-f} \frac{\partial a_O}{\partial x_{Ni}} - a_O e^{-f} \frac{\partial f}{\partial x_{Ni}}$$

Учитывая, что $e^{-f} \neq 0$, производная приравнена к нулю:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_O}{\partial x_{Ni}} &= \frac{\partial a_O}{\partial x_{Ni}} - a_O \frac{\partial f}{\partial x_{Ni}} = \\ &= - \frac{(K_{NiO} - K_{FeO})}{[x_{Ni}(K_{NiO} - K_{FeO}) + x_{Cr}(K_{CrO} - K_{FeO}) + (1 - x_O)K_{FeO}]^2} - \\ &- \frac{2x_{Ni}Q_{Fe-Ni} + (1 - x_O)(Q_{Ni-O} - Q_{Fe-Ni} - Q_{Fe-O}) + x_{Cr}(Q_{Fe-Ni} + Q_{Fe-Cr} - Q_{Ni-Cr})}{RT [x_{Ni}(K_{NiO} - K_{FeO}) + x_{Cr}(K_{CrO} - K_{FeO}) + (1 - x_O)K_{FeO}]} = 0 \\ \frac{\partial x_O}{\partial x_{Ni}} &= [-2x_{Ni}Q_{Fe-Ni} - (1 - x_O)(Q_{Ni-O} - Q_{Fe-Ni} - Q_{Fe-O}) - \\ &- x_{Cr}(Q_{Fe-Ni} + Q_{Fe-Cr} - Q_{Ni-Cr})] \times \\ &\times [x_{Ni}(K_{NiO} - K_{FeO}) + x_{Cr}(K_{CrO} - K_{FeO}) + (1 - x_O)K_{FeO}] - \\ &- RT(K_{NiO} - K_{FeO}) = 0; \end{aligned}$$

⁴ Линчевский Б.В., Самарин А.М. Растворимость кислорода в расплавах железо-хром и железо-хром-никель // Изв. АН СССР. ОТН. 1953. № 5. С. 691-704.

$$\begin{aligned}
& x_{Ni}^2 [2Q_{Fe-Ni}(K_{NiO} - K_{FeO})] + \\
& + x_{Ni} [(1 - x_O)(Q_{Ni-O} - Q_{Fe-Ni} - Q_{Fe-O})(K_{NiO} - K_{FeO}) + \\
& + 2Q_{Fe-Ni}x_{Cr}(K_{CrO} - K_{FeO}) + 2Q_{Fe-Ni}(1 - x_O)K_{FeO} + \\
& + x_{Cr}(Q_{Fe-Ni} + Q_{Fe-Cr} - Q_{Ni-Cr})(K_{NiO} - K_{FeO})] + \\
& + [(1 - x_O)^2 K_{FeO}(Q_{Ni-O} - Q_{Fe-Ni} - Q_{Fe-O}) + \\
& + x_{Cr}(1 - x_O)(K_{CrO} - K_{FeO})(Q_{Ni-O} - Q_{Fe-Ni} - Q_{Fe-O}) + \\
& + x_{Cr}(1 - x_O)K_{FeO}(Q_{Fe-Ni} + Q_{Fe-Cr} - Q_{Ni-Cr}) + \\
& + x_{Cr}^2(Q_{Fe-Ni} + Q_{Fe-Cr} - Q_{Ni-Cr})(K_{CrO} - K_{FeO}) + RT(K_{NiO} - K_{FeO})] = 0
\end{aligned} \tag{8}$$

Полученное квадратное уравнение решено с помощью метода последовательных приближений. Рассмотрены две величины мольной доли хрома: $x_{Cr\ 1} = 0,08$ и $x_{Cr\ 2} = 0,15$. На интервале $x_{Ni} \in [0; 1 - x_O - x_{Cr}]$ для рассмотренных значений мольной доли хрома уравнение (8) не имеет решения, т.е. функция $x_O = f(x_{Ni})$ на интервале $x_{Ni} \in [0; 1 - x_O - x_{Cr}]$ не имеет экстремума.

Найдены критические значения мольной доли хрома, при которых функция $x_O = f(x_{Ni})$ перестает иметь экстремум на интервале $x_{Ni} \in [0; 1 - x_O - x_{Cr}]$:

$$x_{Cr}^{kp} = 0,00382 \text{ при } T=1873 \text{ К; } x_{Cr}^{kp} = 0,00822 \text{ при } T=2073 \text{ К.}$$

Таким образом, в расплавах Fe-Cr-Ni-O существует такая критическая концентрация хрома, ниже которой растворимость кислорода имеет минимум, а выше которой растворимость кислорода монотонно убывает с увеличением концентрации никеля.

На рисунке 2 представлена концентрационная зависимость равновесного содержания кислорода в расплавах Fe-Cr-Ni-O при $x_{Cr} = 0,08$ (рис. 2а) и при $x_{Cr} = 0,15$ (рис. 2б). На графиках показаны фактические значения растворимости кислорода, рассчитанные по результатам электрохимических измерений при разных температурах и данные других исследователей. Расчетные значения имеют хорошую сходимость с фактическими.

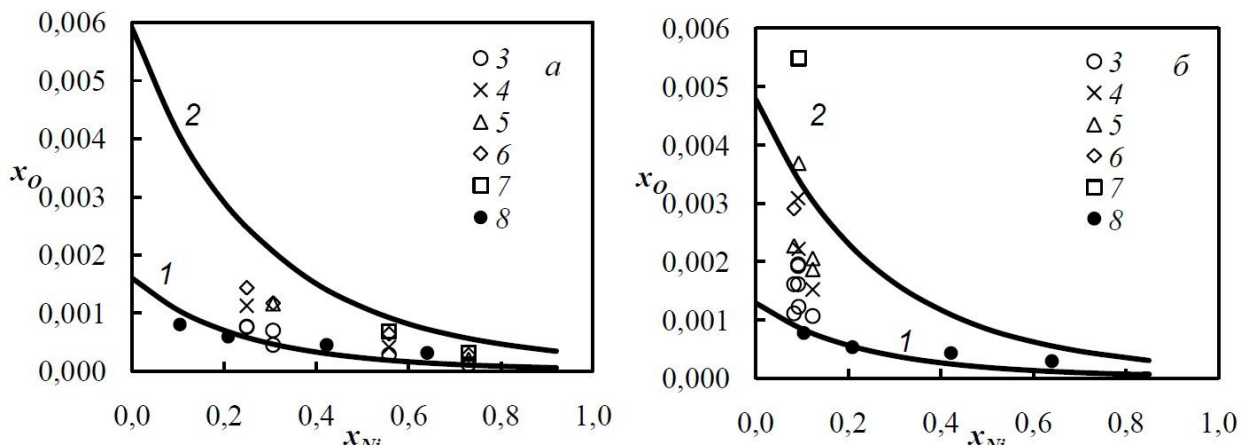
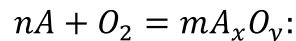


Рис. 2 – Растворимость кислорода в расплавах Fe-Cr-Ni-O при $x_{Cr}=0,08$ (а) и при $x_{Cr}=0,15$ (б). Расчет: 1 – при 1600°C, 2 – при 1800°C; эксперимент: 3 – 1620°C, 4 – 1670°C, 5 – 1720°C, 6 – 1770°C, 7 – 1820°C; 8 – данные работы ученых ИМЕТa⁵ при 1600°C.

В четвертой главе описана разработанная модель окислительного периода при производстве коррозионно-стойкой стали.

В реальных металлургических агрегатах сродство элементов к кислороду зависит от активности компонента в металлическом растворе. В каждом исходном состоянии (температура и составы металла и шлака) сродство компонента А к кислороду определяется из уравнения изотермы реакции:



$$\Delta G_{A_xO_y} = \Delta G_{A_xO_y}^0 + RT \ln \frac{a_{A_xO_y(исх)}^m}{a_{A(исх)}^n P_{O_2(исх)}} = -RT \ln \frac{K_{A_xO_y}}{D_{A_xO_y}},$$

где

$\Delta G_{A_xO_y}$ – энергия Гиббса реакции,

$\Delta G_{A_xO_y}^0 = -RT \ln K_{A_xO_y}$ – стандартная энергия Гиббса реакции,

$K_{A_xO_y}$ – константа равновесия реакции,

$D_{A_xO_y}$ – функция исходного состояния,

$a_{A(исх)}$, $a_{A_xO_y(исх)}$ – активности компонентов в металлическом и шлаковом расплавах в рассматриваемом исходном состоянии,

$P_{O_2(исх)}$ – парциальное давление кислорода в газовой фазе, приняли, что $P_{O_2} = 1$ при продувке кислородом в открытом сталеплавильном агрегате, $P_{O_2} = 0,1$ при продувке под вакуумом.

⁵ Дашевский В.Я., Макарова Н.Н., Григорович К.В. и др. Растворимость кислорода в расплавах железо-никель-хром // Сталь. 1998. № 10. С. 23-25.

В любом исходном состоянии отклонение каждой окислительной реакции от равновесия оценим величиной ΔG_i или безразмерной величиной K_i/D_i . Распределение кислорода на окисление компонентов металла определяется приведенной к единице сравнительной величиной:

$$\eta_i = \frac{K_i/D_i}{\sum (K_i/D_i)}; \sum \eta_i = 1. \quad (9)$$

Полученные величины η_i принимаются за коэффициенты использования кислорода на окислительные реакции в предположении равновесного распределения кислорода на окисление компонентов металлического раствора. Предложенный подход к распределению кислорода и составляет основу термодинамической модели окислительного процесса и позволяет разработать математическую модель окислительных процессов при производстве высоколегированной коррозионно-стойкой стали.

В таблице 3 приведены данные плавов, проведенных на заводе «Серп и молот» по двум технологиям: с продувкой металла в электропечи и с проведением вакуум-кислородного рафинирования (ВКР) в ковше.

Проба 1 взята непосредственно перед началом кислородной продувки, проба 2 взята по окончании продувки металла кислородом.

Для расчета изменений параметров плавки в течение всей продувки металла была разработана математическая модель окислительного периода.

Исходные данные для моделирования:

- состав металла и шлака [%i],
- масса металла m_{Me} , кг
- масса шлака $m_{шл}$, кг
- начальная температура металла T , К
- стандартные энергии Гиббса реакций окисления ΔG_i^0 , Дж/моль
- энергии смешения компонентов металла и шлака Q_i , Дж/моль
- количество вдуваемого кислорода n_{O_2} , моль
- теплоемкости компонентов металла и шлака c_i , Дж/(К·моль)
- коэффициент α , учитывающий тепловые потери системы

Таблица 3 – Составы металла до и после продувки кислородом под вакуумом и в открытом агрегате

ВКР						Продувка кислородом в ДСП					
№ плавки	Состав металла до/после продувки кислородом, %					№ плавки	Состав металла до/после продувки кислородом, %				
	C	Si	Mn	Cr	Ni		C	Si	Mn	Cr	Ni
1	0,49/ 0,03	0,17/ 0,02	2,08/ 1,44	19,39/ 18,24	9,5/ 10,04	1 а	0,39/ 0,01	0,24/ 0,01	0,32/ 0,12	9,32/ 4,68	11,87/ 13,26
2	0,47/ 0,03	0,38/ 0,02	1,66/ 1,33	20,96/ 19,6	10,53/ 11,00	2 а	0,29/ 0,01	0,19/ 0,01	0,08/ 0,01	6,34/ 2,17	11,76/ 13,01
3	0,59/ 0,03	0,08/ 0,04	1,84/ 1,31	19,91/ 19,17	10,05/ 10,30	3 а	0,28/ 0,01	0,20/ 0,01	0,33/ 0,03	8,81/ 2,75	11,73/ 12,9
4	0,42/ 0,03	1,89/ 1,54	0,15/ 0,02	19,24/ 17,99	9,82/ 10,50	4 а	0,69/ 0,02	0,19/ 0,01	0,47/ 0,19	8,79/ 3,39	12,34/ 13,61
5	0,48/ 0,04	0,08/ 0,02	2,00/ 1,48	19,16/ 17,48	10,00/ 10,45	5 а	0,37/ 0,01	0,31/ 0,01	0,54/ 0,18	11,16/ 6,47	6,49/ 12,64

Окислительный период условно разбит на небольшие промежутки времени продолжительностью Δt . Количество кислорода n_{O_2} , вдуваемого в расплав в каждый промежуток времени Δt постоянно и полностью расходуется на окисление компонентов металла с образованием оксидов в шлаке или газовой фазе. Для определения состава и масс металла и шлака, а также температуры металла по истечению времени Δt выполнены следующие расчеты:

1. Активности компонентов металла и шлака рассчитаны для реальных растворов: $a_i = x_i \gamma_i$. Коэффициенты активности γ_i компонентов металла и шлака рассчитаны по модели регулярных растворов с помощью энергий смешения компонентов.

2. Определено количество кислорода, пошедшего на окисление каждого компонента металла за время Δt : $n_{O_2}^{(i)} = n_{O_2} \eta_i$, где η_i – коэффициент использования кислорода по уравнению (9). Тогда по стехиометрическим коэффициентам окислительных реакций ν_i можно определить количества окислившихся компонентов металлического расплава и образовавшихся компонентов шлака: $n_i = n_{O_2}^{(i)} \nu_i$.

3. Таким образом, масса компонента i изменилась за время Δt на $\Delta m_i = n_i A_i$.

4. Содержание компонента i в конце промежутка времени $\Delta\tau$ рассчитано по уравнению: $[\%i]^{\Delta\tau} = \frac{m_i^{(\Delta\tau)}}{m_{\Sigma}^{(\Delta\tau)}} 100\%$, где $m_i^{(\Delta\tau)}$ – масса компонента i в конце промежутка времени $\Delta\tau$, $m_{\Sigma}^{(\Delta\tau)}$ – общая масса металла (шлака) в конце промежутка времени $\Delta\tau$.

5. За время $\Delta\tau$ температура металла изменилась на $\Delta T = \frac{Q_{x.p.} - Q_{т.п.}}{c_{p,Me} \cdot m_{\Sigma Me}^{(\Delta\tau)} + c_{p,Шл} \cdot m_{\Sigma Шл}^{(\Delta\tau)}}$, где количество тепла, выделившегося при протекании экзотермических реакций окисления компонентов равно: $Q_{x.p.} = \sum \Delta H_i n_{O_2}^{(i)}$.

По полученным температуре, составам и массам металла и шлака в конце промежутка времени $\Delta\tau$ пошагово произведены дальнейшие расчеты до окончания подачи кислорода. Продолжительность кислородной продувки определяется конечной концентрацией кислорода, заданной при выплавке конкретной марки стали.

Подробные результаты моделирования приведены для плавов 1 и 1а (табл. 3).

Были построены графики изменения основных переменных в ходе окислительного рафинирования стали по результатам расчетов, проведенных по описанной выше методике. На рисунке 3 показаны распределения кислорода на окисление компонентов металла. На рисунке 4 представлены изменения температуры и массы металла и шлака на двух рассматриваемых плавках. На рисунке 5 представлены изменения составов металла и шлака в течение кислородной продувки.

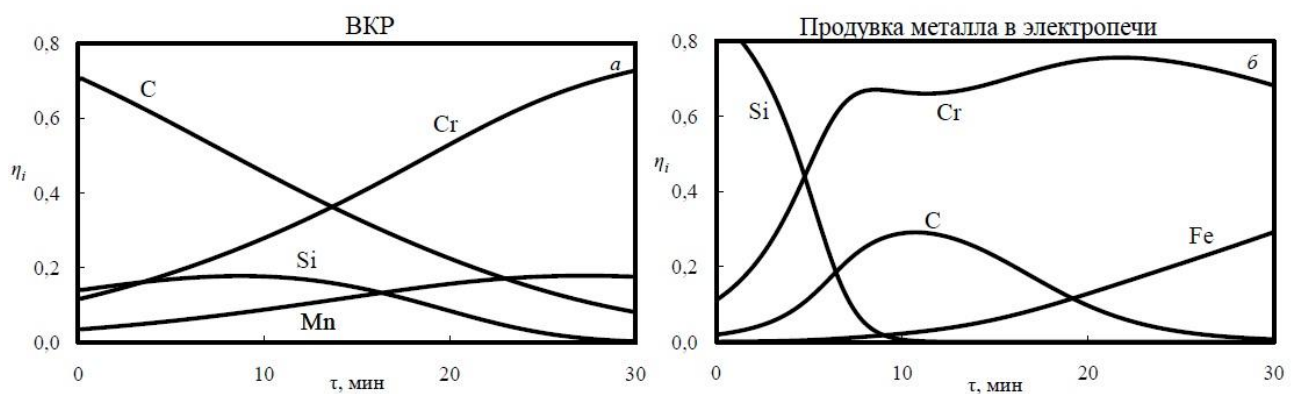


Рис. 3 – Распределение кислорода на окисление компонентов металла во время кислородной продувки

В ковше при продувке кислородом температура металла практически не изменяется (рис. 4.1а), по сравнению со значительным ростом температуры в ДСП (рис. 4.1б). При продувке кислородом в ДСП окисляется большое количество хрома, чем при обработке металла под вакуумом. Так как реакция окисления хрома

сопровождается выделением большого количества тепла, повышение температуры металла в печи значительно превосходит повышение температуры во время ВКР.

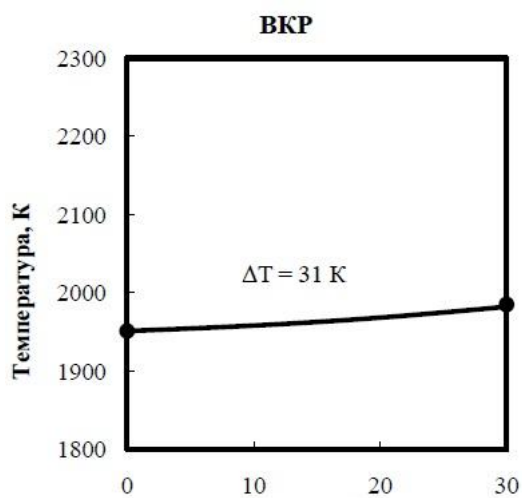


Рис. 4.1а

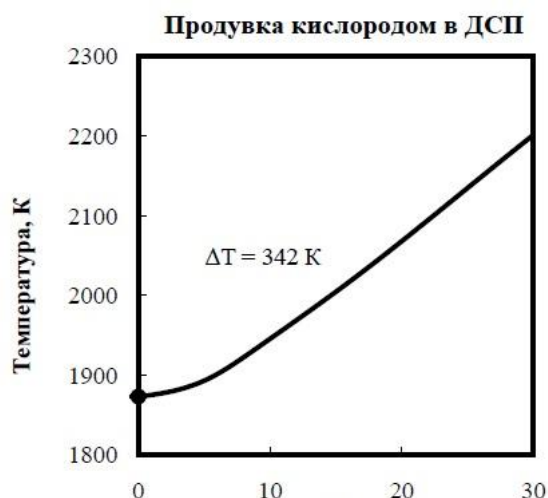


Рис. 4.1б

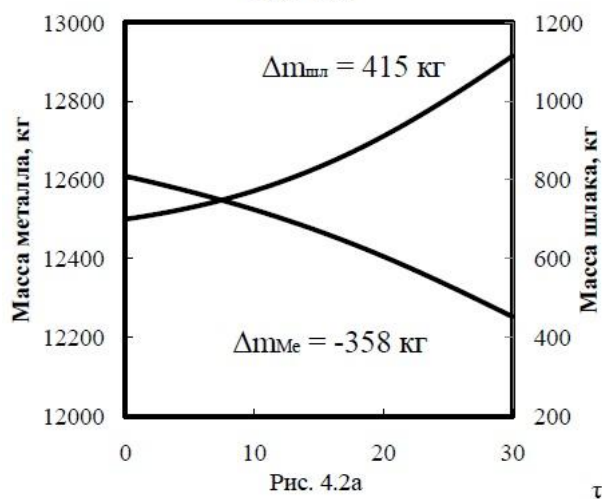


Рис. 4.2а

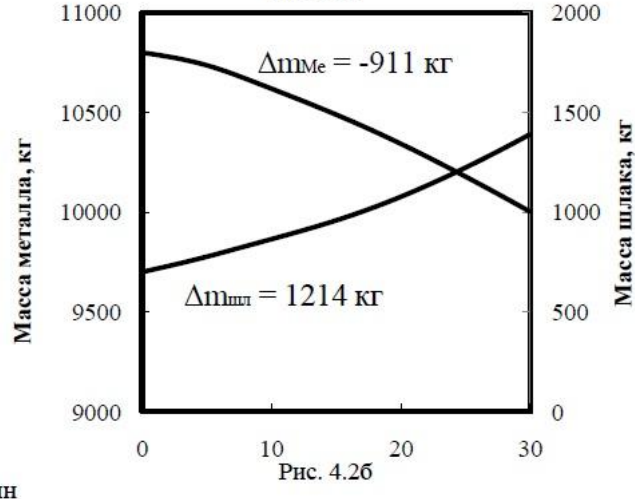


Рис. 4.2б

Рис. 4 – Изменения температуры и массы металла и шлака во время кислородной продувки

Во время кислородной продувки углерод, кремний, марганец и хром окисляются одновременно. При продувке кислородом в ДСП в начальный период углерод и хром незначительно окисляются (рис. 5.1б). Это происходит вследствие того, что в начале окислительного процесса значительная часть кислорода расходуется на окисление кремния (рис. 3б), так как кремний при пониженных температурах имеет большее сродство к кислороду, чем другие компоненты расплава. По мере понижения концентрации кремния, количество кислорода, расходуемое на окисление углерода и хрома, возрастает. При окислении практически всего кремния расход кислорода на окисление хрома достигает максимума.

После окисления кремния при повышенной температуре углерод имеет наибольшее сродство к кислороду, поэтому расход кислорода на окисление углерода возрастает, а на окисление хрома, соответственно, снижается. Расход кислорода на

окисление углерода достигает максимума на десятой минуте продувки при содержании углерода в расплаве 0,25 %, а хрома – 8,3%.

При низких концентрациях углерода хром и железо окисляются активнее. Поэтому начиная с 11-ой минуты, расход кислорода на окисление углерода снижается, а на окисление железа и хрома – возрастает. Расход кислорода на окисление хрома достигает второго максимума на 22-ой минуте продувки при содержании углерода 0,03 %, а хрома – 6,4 %.

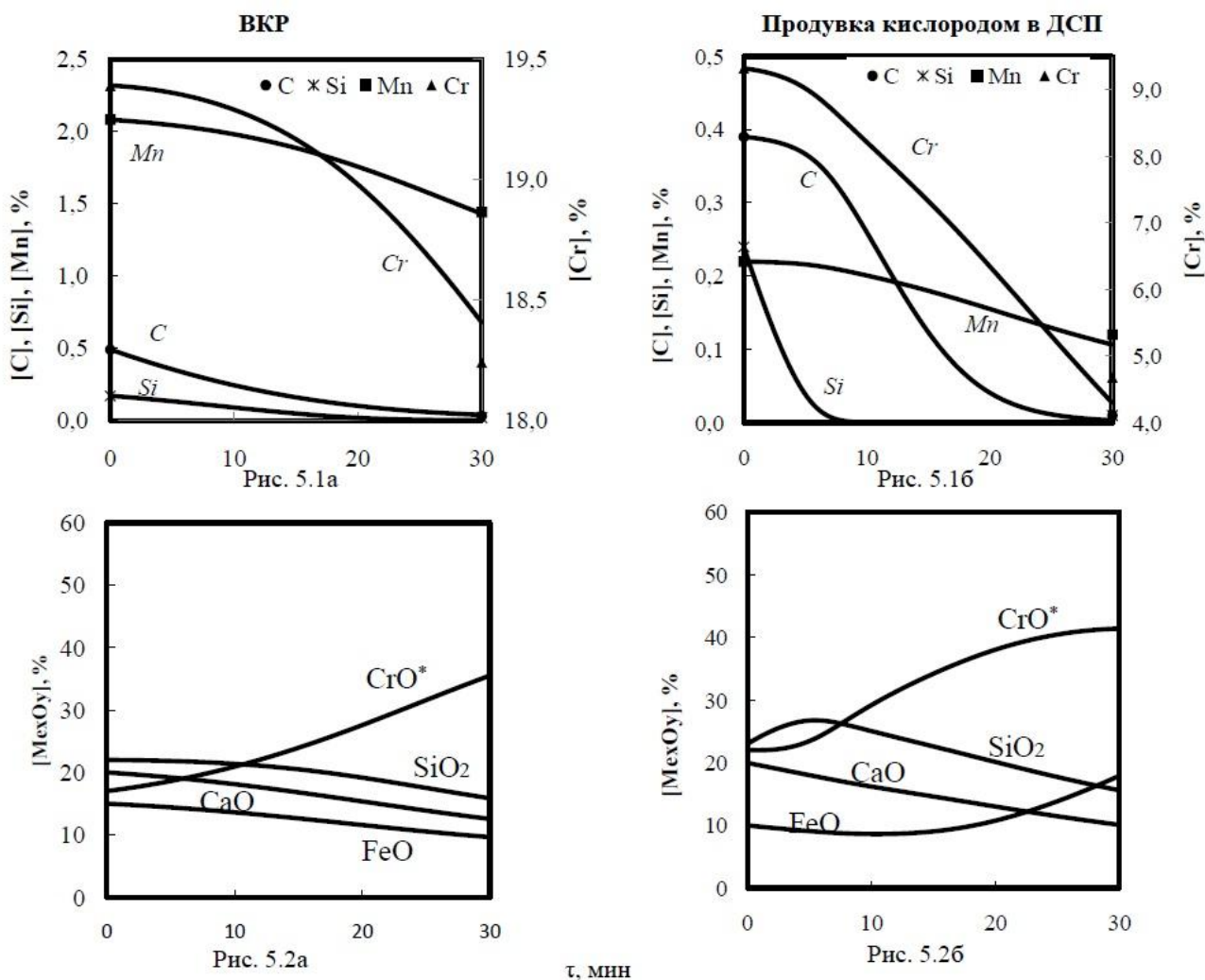


Рис. 5 – Изменения составов металла и шлака во время кислородной продувки

В конце обезуглероживания расход кислорода на окисление углерода снижается до нуля на последней минуте продувки. Расход кислорода на окисление железа продолжает возрастать, а на окисление хрома – незначительно падает до 0,6. Доля кислорода, израсходованного на окисление марганца на протяжении всей продувки составляет 1-2 %.

При продувке под вакуумом из-за понижения давления равновесие реакции окисления углерода смещается вправо и в начале процесса значительная часть

кислорода расходуется на обезуглероживание металла (рис. 3а). В течение всей окислительной продувки по мере снижения концентрации углерода в расплаве расход кислорода на его окисление снижается, а на окисление хрома – возрастает.

Окисление хрома, растворённого в стали, сопровождается значительным возрастанием массовой доли оксидов хрома в шлаковой фазе, и, соответственно, уменьшением массы металла и увеличением массы шлака. Понижаются концентрации SiO_2 , CaO и FeO за счет разбавления шлака оксидами хрома (рис. 5.2а, 5.2б). При практически одинаковой доле окисленного углерода на плавке под вакуумом массовая доля хрома уменьшилась на 1 %, а при продувке в ДСП – на 4,5 % (рис. 5.1а, 5.1б). Содержание CrO в шлаке при ВКР повысилось с 17 до 35 %, при продувке в ДСП – с 22 до 52 % (рис. 5.2а, 5.2б), масса металла уменьшилась при ВКР с 12600 до 12250 кг., при продувке в ДСП – с 10800 до 9890 кг., масса шлака увеличилась при ВКР с 700 до 1110 кг., при продувке в ДСП – с 700 до 1910 кг. (рис. 4.2а, 4.2б). Это говорит о том, что при проведении окислительного периода в электропечи огромная часть хрома окисляется и переходит в шлак, что приводит к резкому уменьшению массы металла и увеличению массы шлака, который впоследствии необходимо восстанавливать, скачивать и наводить новый шлак. Многолетний опыт использования этой технологии показывает, что, используя всевозможные восстановители, удаётся восстановить из шлака лишь небольшую часть окисленного хрома.

Таким образом, разработанная математическая модель окислительного процесса позволяет рассчитывать температуру, состав и массы металла и шлака в любой момент кислородной продувки как в открытом агрегате, так и в вакуумной камере.

Результаты моделирования концентраций углерода, марганца и хрома в конце кислородной продувки были соотнесены с фактическими концентрациями этих компонентов, полученных в результате химического анализа проб 2 металла (табл. 3). На рисунке 6 показано сравнение фактических и рассчитанных по разработанной модели концентраций компонентов металла.

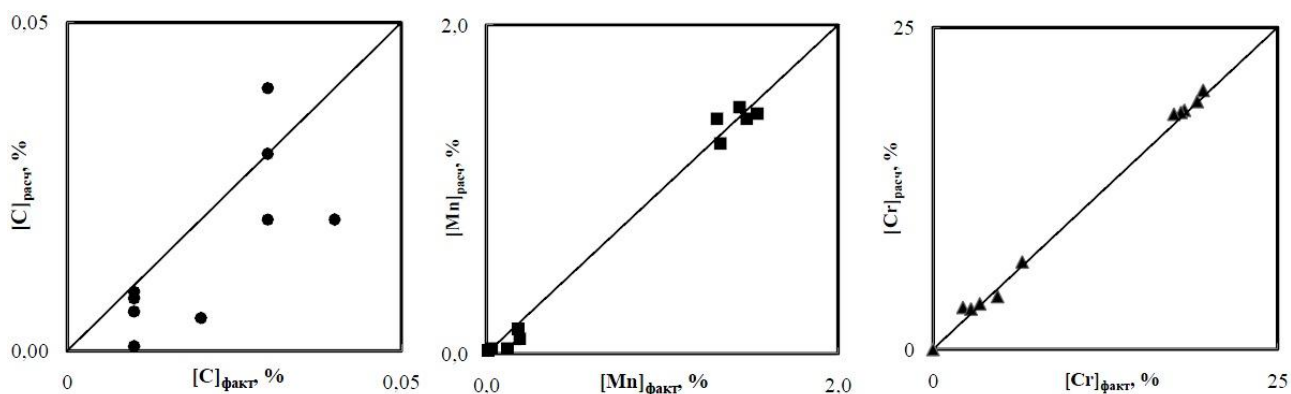


Рис. 6 – Фактические и расчетные концентрации элементов в конце кислородной продувки

Средние квадратичные отклонения расчетных значений концентраций углерода – 74 %, марганца – 99 %, хрома – 99 %. Это подтверждает способность разработанной модели с достаточной точностью прогнозировать состав металла в ходе кислородной продувки.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Экспериментально изучена активность кислорода в системе Fe-Cr-Ni-O в широкой области составов в окислительных условиях и показано, что химические реакции взаимодействия кислорода с компонентами расплава близки к равновесию. Отклонение от равновесия определено разностью фактического и равновесного хим. потенциалов, которая имеет порядок 1-5 кДж/моль.

2. Результаты расчетов концентрации кислорода по электрохимическим измерениям соотнесены с фактическими содержаниями кислорода по газовому анализу проб металла. Показано, что фактические значения выше в среднем на 20 %, так как при газовом анализе определено общее содержание кислорода в металле (растворенного и содержащегося в неметаллических включениях), а при измерении ЭДС кислородным датчиком в жидком металле определяется активность только растворенного в металле кислорода.

3. Термодинамически рассчитаны растворимости кислорода в расплавах Fe-Cr-O и Fe-Cr-Ni-O. Коэффициенты активности компонентов металла рассчитаны по моделям регулярных и псевдoreгулярных растворов. Показана хорошая сходимость расчетных кривых с экспериментальными данными и результатами, полученными предыдущими исследователями.

4. Установлено, что в расплавах Fe-Cr-Ni-O существует такая критическая концентрация хрома, ниже которой кривая зависимости растворимости кислорода от

концентрации никеля имеет минимум, а выше которой растворимость кислорода монотонно убывает с увеличением концентрации никеля. При температуре 1873 К эта концентрация равна $x_{Cr}^{кр} = 0,00382$, при 2073 К равна $x_{Cr}^{кр} = 0,00822$.

5. Расчеты и экспериментальные исследования окисленности легированных расплавов показали, что термодинамические расчеты позволяют удовлетворительно описывать окислительные процессы в системе Fe-Cr-Ni-O и количественно оценивать их отклонения от равновесия. Таким образом, на основе термодинамических закономерностей возможно моделирование реальных окислительных процессов.

6. Показано, что при продувке легированного расплава кислородом все растворенные в стали компоненты окисляются одновременно, но каждый компонент имеет свою скорость окисления, и она меняется в течение окислительного процесса. Отклонение от равновесия каждой окислительной реакции определено из уравнения

изотермы реакции: $\Delta G_{AxOy} = \Delta G_{AxOy}^0 + RT \ln \frac{a_{AxOy}^m(исх)}{a_A^n(исх) P_{O_2}(исх)} = -RT \ln \frac{K_{AxOy}}{D_{AxOy}}$. Функция D_i

учитывает исходное (неравновесное) состояние системы. Распределение кислорода на окисление компонентов металла определено приведенной к единице сравнительной

величиной: $\eta_i = \frac{K_i/D_i}{\sum(K_i/D_i)}$.

7. Разработана математическая модель окислительного процесса применительно к производству коррозионно-стойкой стали по результатам распределения кислорода на окисление компонентов в течение небольших промежутков времени. Было принято, что в каждый короткий промежуток времени кислород распределяется на окисление компонентов металла в соответствии с уравнениями изотерм химических реакций с образованием оксида в шлаке или газовой фазе. По распределению кислорода рассчитываются температура, состав и массы металла и шлака в конце каждого промежутка времени. Расчет ведется пошагово до окончания окислительного периода. Высокая точность расчетов требует большого числа шагов, для обработки такого количества переменных величин требуется использование вычислительной техники.

8. Проанализированы результаты десяти плавов, проведенных на заводе «Серп и молот» по двум технологиям: с продувкой кислородом в открытой дуговой печи и с проведением вакуум-кислородного обезуглероживания в ковше. Показано, что разработанная модель позволяет прогнозировать температуру, состав и массы металла и шлака в течение всего окислительного периода, и дает возможность прогнозирования продолжительности окислительной продувки при заданных параметрах.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Городецкий В. И., Падерин С. Н., Ключев М. П. Активность и концентрация кислорода в легированных расплавах Fe-Cr-Ni-C-O // Известия ВУЗов. Черная металлургия, № 1, 2011, с.8-12.
2. Городецкий В. И., Падерин С. Н. Термодинамическое моделирование окислительных процессов производства коррозионно-стойкой стали // Электromеталлургия, № 10, 2009, с. 23-29.
3. Городецкий В.И. Термодинамическое моделирование окислительного рафинирования коррозионно-стойких сталей (тезисы докладов). 64-е Дни науки студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции. – М.: МИСиС. 2009. с. 64-65.
4. Городецкий В.И. Растворимость кислорода в расплавах Fe-Cr-Ni-O (тезисы докладов). 66-е Дни науки студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции. – М.: МИСиС. 2011.

