* 1. **ЛЕКЦІЯ №5**
	2. **Фізико-хімічні процеси вакуумування та дегазації металу**

 **5.1 Фізико-хімічні процеси вакуумування**

Пониження тиску істотно впливає на розвиток процесів, що протікають з утворенням газової фази, зокрема процесу окислення вуглецю. Окислення вуглецю в вакуумі відбувається в результаті його взаємодії з розчиненим в сталі киснем по реакції:

[C] + [O] = {CO}, (5.1)

константа рівноваги якої визначається рівняннями

*K* ;

*p*CO

101[%C][%O] *f*C *f*O

lg *K*

1068

*T*

7,07 , (5.2)

де *K* – константа рівноваги;

*p* CO – парціальний тиск монооксиду вуглецю, кПа;

[%C], [%O] – вміст відповідно вуглецю і кисню в металі, мас. %;

*f* C, *f* O – коефіцієнти активності відповідно вуглецю і кисню в металі;

*T* – температура, К.

Як видно з рівняння ([5.2](#_bookmark34)), в умовах рівноваги при окисленні вуглецю вміст кисню в металі пропорційний парціальному тиску СО. Утворення бульбашок монооксиду вуглецю в процесі окислення вуглецю можливо лише тоді, коли тиск його утворення (*p*CO в рівнянні ([5.2](#_bookmark34))) досягає зовнішнього тиску на бульбашку, що складається з атмосферного і феростатичного тисків, а також тиску поверхневого натягу, рівного 2 /*r* :

*p*CO

*P*буль

*P*ат

*P*ф 2

/ *r* , (5.3)

де *p*CO – тиск утворення бульбашок монооксиду вуглецю, Па;

*P*буль – зовнішній тиск на бульбашку, Па;

*P*ат – атмосферний тиск, Па;

*P*ф – феростатичний тиск, Па;

– поверхневий натяг, Н/м;

*r* – радіус бульбашки, м.

З рівняння ([5.3](#_bookmark35)) випливає, що зі зменшенням атмосферного тиску, тобто створенням вакууму, зменшується тиск на бульбашку і відповідно зменшується парціальний тиск СО, необхідний для утворення цієї бульбашки і видалення її з металу. Пропорційно цьому, згідно з рівнянням ([5.2](#_bookmark34)), знижується і рівноважний з вуглецем вміст кисню. Таким чином, при зниженні тиску в системі зростає хімічна спорідненість вуглецю до кисню. Тому у вакуумі отримує більш повний розвиток реакція окислення вуглецю ([5.1](#_bookmark33)) – відбувається вуглецеве розкислення сталі. При низькому тиску вуглець стає сильним розкислювачем. Наприклад, в умовах рівноваги вже при тиску в системі 10 кПа вуглець стає більш сильним розкислювачем, ніж кремній, а при звичайному для позаагрегатної обробки у вакуумі тиску 0,1 кПа – і більш сильним, ніж алюміній (рис. [5.1](#_bookmark36)).



Цифри у прямих – парціальний тиск СО, кПа; *А* – область активностей кисню, що досягаються при вакуумуванні сталі

Рисунок 5.1 – Залежність активності кисню в сталі від активності розкислювача a[R] в сталі при 1873 К

Однак у реальних умовах позаагрегатної обробки сталі таке закономірне пропорційне зниження вмісту кисню в металі і, відповідно, величини добутку

[C][O] спостерігається лише при зниженні тиску до 10 кПа в умовах вакуумування рідкої вуглецевої сталі (рис. [5.1](#_bookmark36), область *А*), і до 1 кПа при обробці вакуумом рідкої нержавіючої сталі. Подальше зниження тиску не викликає відповідного зменшення величини добутку [C][O] і розкислююча здатність вуглецю практично не зростає. Підвищення розкислюючої здатності вуглецю при вакуумуванні рідкої сталі з пониженням тиску лише до певних значень пояснюється особливостями процесу розкислення вуглецем.

При зародженні в гомогенній рідині газова бульбашка внаслідок малого радіуса відчуває величезний капілярний тиск 2 /*r* у відповідності з рівнянням ([5.3](#_bookmark35)). Це призводить до того, що реакція окислення вуглецю в гомогенному середовищі не отримує розвитку. Вона протікає на наявних міжфазних поверхнях. Тут бульбашка може досягти критичного розміру, коли зовнішній тиск, що складається з атмосферного, феростатичного і капілярного, не перевищує тиску виділення СО внаслідок хімічної реакції. Але й на міжфазній поверхні при зародженні бульбашки СО на нього діє значний капілярний тиск, що призводить до певного перенасичення металу вуглецем і киснем в порівнянні з рівноважними концентраціями. З пониженням атмосферного і феростатичного тисків на бульбашку зростає роль капілярного тиску і при деякому досить низькому значенні двох перших доданків загального тиску на бульбашку вирішальне значення у розвитку реакції окислення вуглецю має капілярний тиск. Тому подальше зниження атмосферного тиску не робить істотного впливу на концентрації вуглецю і кисню в металі.

Про роль капілярного тиску свідчить наведений раніше приклад:

граничний тиск, до якого спостерігається його вплив на розкислюючу здатність вуглецю, для вуглецевої сталі дорівнює приблизно 10 кПа, а для нержавіючої сталі, що володіє помітно більш низьким поверхневим натягом, ця залежність зберігається до 1 кПа.

Як буде показано при розгляді процесів дегазації, в певних умовах вирішальне значення може мати феростатичний тиск.

Таким чином, якщо обробка розплаву вакуумом переслідує мету використовувати головним чином переваги вуглецевого розкислення, то немає необхідності створювати в агрегаті глибокий вакуум. Достатнім буде зниження тиску від 100 до 0,1–0,2 кПа, яке зазвичай легко досягається за допомогою найпростіших насосів. Зменшення ж тиску нижче 0,1 кПа вимагає значних витрат, а його вплив на умови розкислення вуглецем наближається до нуля.

Однак і при досягаємому в промислових умовах ступені розкислення вуглецем в вакуумі (рис. [5.1](#_bookmark36)) він все ж при вмісті більше приблизно 0,1 % виявляється сильнішим розкислювачем, ніж кремній, і схожий з розкислюючою дією алюмінію при звичайному вмісті цього елемента в сталі до 0,01 %.

Підвищити розкислюючу здатність вуглецю у вакуумі можна, полегшуючи умови виділення вуглецю введенням в метал готових газових бульбашок, наприклад, продувкою нейтральним газом. Продувка металу аргоном дозволяє помітно знизити тиск, при якому спостерігається його вплив на ступінь розкислення, тобто збільшити розкислюючу здатність вуглецю. Так, при однакових умовах вміст кисню в металі після вакуумування в спокійному стані відповідав рівноважному тиску СО 16 кПа, після вакуумування з перемішуванням – 4,5 кПа, а при вакуумуванні з продувкою аргоном – 3 кПа.

Внаслідок труднощів зародження бульбашок СО окислення вуглецю відбувається на міжфазних поверхнях. Тому швидкість зневуглецювання при вакуумуванні лімітується масопереносом у цій поверхні. При низькому вмісті вуглецю (менше 0,1 %) швидкість його окислення лімітує масоперенос вуглецю, а при більш високому – масоперенос кисню. Отже, згідно з першим законом Фіка, швидкість процесу при вмісті вуглецю менше і більше 0,1 % визначається, відповідно, рівняннями

*d*[%C]

*k F*

*d*

C *V* [%C]

[%C]*р*

; (5.4)

*d*[%O]

*k F*

*d*

O *V* [%O]

[%O]*р*

, (5.5)

де [%C], [%C]*р* – поточний і рівноважний вміст вуглецю, мас.%; [%O], [%O]*р* – поточний і рівноважний вміст кисню, мас.%;

– час, с;

*k* C, *k* O – коефіцієнти масопереносу вуглецю і кисню;

*F* – площа міжфазної поверхні метал-газ, м2;

*V* – об'єм металу, м3.

Як видно з рівнянь ([5.4](#_bookmark37)) і ([5.5](#_bookmark38)), швидкість вуглецевого розкислення збільшується зі збільшенням відносної поверхні контакту металу і газової фази і коефіцієнта масопереносу, котрий зростає з підвищенням інтенсивності перемішування.

Розкислення вуглецем в вакуумі чинить вплив і на інші процеси рафінування сталі. Барботаж металу бульбашками СО сприяє дегазації сталі й флотації неметалічних включень, тобто рафінуванню від кисню, водню, азоту і неметалічних включень.

 **5.2 Процеси дегазації**

З елементів, що знаходяться в звичайних умовах при кімнатній температурі в газоподібному стані, в рідкій сталі розчинені кисень, водень і азот. Пряме видалення з металу кисню при обробці вакуумом практично неможливо, тому що парціальний тиск кисню, рівноважний з насиченим розчином кисню навіть в чистому залізі, при 1600 °С становить малу величину порядку 0,6 мПа, що, з урахуванням вмісту кисню в повітрі 21 %, відповідає загальному тиску 2,9 мПа. Видалення кисню з рідкої сталі, що містить елементи, які знижують коефіцієнт активності кисню, можливо при більш низькому тиску, але в практиці позаагрегатної обробки сталі вакуумом такий низький тиск не використовується.

Видалення розчинених в сталі газів при обробці вакуумом обумовлено зменшенням їх парціального тиску в атмосфері із зменшенням загального тиску над металом.

Розчинність водню та азоту в рідкому залізі визначається відповідно реакціями

[H]

1 {H

2

2};

[N]

1 {N }

2 2

(5.6)

і, згідно закону Сівертса, пропорційна квадратному кореню їх парціального тиску :

[%H]

*K*H

10 *f*

*p*

H2

H

; [%N]

, (5.7)

де [%H], [%N] – рівноважні концентрації водню і азоту, мас. %;

*K* N

10 *f*

*p*

N2

N

*K* H, *K* N – константи рівноваги реакцій ([5.6](#_bookmark40));

*f* H, *f* N – коефіцієнти активності водню і азоту;

*p* , *p* – парціальний тиск водню і азоту, кПа.

H N

2 2

Температурні залежності констант рівноваги цих реакцій визначаються рівняннями:

lg*K*

1400

H *T*

1,577 ;

lg*K*

547

N *T*

1,061, (5.8)

де *Т* – температура, К;

Проте необхідно враховувати, що співвідношення ([5.7](#_bookmark42)) виконуються лише в тому випадку, коли двохатомний газ знаходиться в розчині у вигляді простих частинок – атомів або іонів. При наявності хімічних зв'язків між частинками розчиненого газу і компонентами розплаву спостерігаються відхилення від закону Сівертса. Тому співвідношення ([5.7](#_bookmark42)), що описуються цим законом, у практиці сталеплавильного виробництва справедливі лише для водню, а для азоту, який може взаємодіяти з компонентами розплаву, часто спостерігаються помітні відхилення від закону Сівертса. До того ж ряд нітридоутворюючих елементів (V, Nb, Сr, Ta, Ti) знижують коефіцієнт активності азоту, зменшуючи можливість його видалення і збільшуючи розчинність в рідкому залізі (рис.

* 1. , а). Розчинність водню в рідкому залізі також істотно залежить від вмісту легуючих елементів в ньму (рис. [5.2](#_bookmark43), б).



а) б)

Рисунок 5.2 – Вплив вмісту легуючих елементів на розчинність азоту (а) і водню (б) в рідкому залізі при 1600 °С

Видалення розчинених у металі водню та азоту можливо за трьома механізмами: 1) гомогенне утворення газових бульбашок в металі та їх спливання; 2) видалення (десорбція) з поверхні розділу метал-атмосфера; 3) утворення бульбашок на міжфазній твердій поверхні та їх спливання.

Гомогенне зародження бульбашок CO малоймовірно внаслідок великого капілярного тиску. Ще менш імовірна можливість утворення в рідкому металі бульбашок водню або азоту, концентрація яких досить мала. Вона зазвичай недостатня для подолання навіть одного феростатичного тиску на глибині вже декількох сантиметрів. Тому перший з вказаних механізмів на практиці не реалізується.

Процес десорбції водню і азоту з рідкої сталі можна уявити як такий, що

складається з трьох стадій:

* + 1. Перенесення розчинених у металі водню та азоту з об'єму до поверхні розділу з газовою фазою.
		2. Адсорбція атомів водню і азоту в поверхневому шарі рідкого металу: [Н]

= Нпов; [N] = Nпов.

* + 1. Молізація адсорбованих атомів у молекули та перехід їх у газову фазу: 2Нпов = {H2}; 2Nпов = {N2}.

Швидкість першої та другої стадій описується рівнянням першого порядку:

(*C C*

*dC*

*d*

*k F V*

пов

) , (5.9)

де *C*, *C*пов – концентрації розчинених газів відповідно в об'ємі металлу і на його поверхні, мас. %;

– час, с;

*k* – константа швидкості;

*F* – площа міжфазної поверхні метал-газ, м2;

*V* – об'єм металу, м3.

Швидкість третьої стадії описується рівнянням другого порядку:

*dC F k d*

*C* 2

2

пов

1 *p *, (5.10)

де *k*1, *k*2 – константи швидкості прямої і зворотної реакції;

*k*

*p* – парціальний тиск газу над розплавом, Па.

Коли ця стадія є найповільнішою, то *С*пов = C, оскільки концентрації газу в об'ємі і на поверхні встигають вирівнятися. Проте експериментально встановлено, що швидкість видалення газів з металу описується рівнянням першого порядку. Тому приймають, що процес дегазації рідкого металу лімітує дифузійно-адсорбційна стадія, швидкість котрої описується кінетичним рівнянням ([4.9](#_bookmark45)). Його інтегрування призводить до наступного рівняння:

*C C*р

(*С*0

*С*р ) exp

, (5.11)

де *С* , *С* 0, *С* p – відповідно поточна, початкова (при = 0) і рівноважна концентрація розчиненого газу;

*kF*

*V*

– час, с;

*k* – константа швидкості;

*F* – площа міжфазної поверхні метал-газ, м2;

*V* – об'єм металу, м3.

Як видно з рівняння ([4.11](#_bookmark46)), час дегазації сталі до заданої концентрації домішки зменшується із збільшенням константи швидкості *k* і величини відносної поверхні *F*/*V*. Константу швидкості *k* можна збільшувати підвищенням інтенсивності перемішування, а відносну поверхню – зменшенням об'єму металу.

Утворення бульбашок на твердій міжфазній поверхні (третій механізм) відбувається при наявності на ній пір, розмір яких повинен бути достатньо великий для утворення бульбашки, яка має радіус не менше критичного, тобто здатного до самовільного зростання і, разом з тим, досить малий, щоб він не заповнювався рідким металом. Перша з цих умов була розглянута при вивченні реакції окислення вуглецю, друга визначається кутом змочування твердої поверхні рідким металом.

Умови утворення бульбашок газу на твердій поверхні показані графічно на рис. [4.3](#_bookmark48). Вони сприятливі в області лівіше суцільних ліній 1–4, що визначають умови зародження бульбашок, відповідно Н2 або СО, не менше критичного радіуса, і нижче штрих-пунктирних ліній 5, 6, що визначають можливість наявності пір, не заповнених рідким металом .

Як видно на рис. [5.3](#_bookmark48), утворення бульбашок водню (криві 1, 2 і 5, 6) на твердій поверхні унеможливлюється вже на глибині в декілька сантиметрів. Проте бульбашки СО можуть утворюватися на глибині в десятки сантиметрів (криві 3, 4 і 5, 6).

Підвищення інтенсивності перемішування металу сприяє доставці реагентів до пір і відриву бульбашок від твердої поверхні, що прискорює процес. Це ж відбувається при збільшенні відносної поверхні контакту рідкої і твердої фаз, а також шорохуватості останньої.

Окрім трьох зазначених механізмів дегазації можливий ще один – перехід газів із розчину (водень, азот) або внаслідок хімічної реакції (СО) у готові газові бульбашки. Цей механізм в значній мірі реалізується при продувці рідкої сталі аргоном.



Рівноважний вміст водню: 4·10-3 % (1), 5·10-4 % (2); рівноважний тиск СО *р*СО: 13 кПа (3), 26 кПа (4); кут змочування, град.: 10 (5), 60 (6)

Рисунок 5.3 – Залежність радіусу бульбашок, що утворюються в вогнетривкій кладці, від глибини ванни і рівноважного вмісту водню в металі або рівноважного тиску монооксиду вуглецю