



УДК 669.053:66.069.82

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДЕГАЗАЦИИ РАСПЛАВА СТАЛИ ОТ ВОДОРОДА ПРИ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКЕ В ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Н. И. Захаров, А. А. Троянский, Д. А. Дюдкин

Донецкий национальный технический университет.
83000, г. Донецк, ул. Артема, 58. E-mail: info@dgtu.donetsk.ua

Обнаружен эффект интенсификации кинетической стадии процесса массопереноса при дегазации жидкой стали от водорода путем комплексного воздействия вакуумом, продувкой аргоном и электростатическим полем ($0 \ll E < 3 \dots 18$ кВ/см). Это поле формирует область повышенной концентрации ионов водорода на поверхности вакуум-металл, локализованную в окрестности проекции границы электрода на эту поверхность. Эффект теоретически обоснован с помощью классической электродинамики и проверен в лабораторных условиях. Обобщено соотношение закона Сиверта путем введения в него напряженности электростатического поля и степени ионизации атомов водорода. Соотношение качественно согласуется с результатами лабораторных исследований. Оно может быть использовано при компьютерном моделировании конвективного массопереноса водорода в жидкой стали для нового вида внешнего воздействия на металл. Библиогр. 8, ил. 6.

Ключевые слова: сталь; водород; дегазация; вакуум; продувка аргоном; электростатическое поле; компьютерное моделирование

Научно-исследовательские работы по использованию электростатического поля в технологии внепечного рафинирования стали от водорода начались еще в прошлом столетии [1–4]. Вместе с тем вопрос о степени ионизации атомов водорода в расплавах металлов остается открытым. Можно предположить, что при повышении температуры жидкого металла параметры этой характеристики возрастают. Современные представления о форме нахождения водорода в расплаве металлов должны включать исторически сложившуюся концепцию электрически нейтральных атомов этого газа как частный вариант, относящийся к жидкому (легкоплавкому) металлу с недостаточно высокой температурой.

При компьютерном моделировании массопереноса водорода в жидкой ванне в условиях комплексного воздействия на расплав вакуума, сосредоточенной продувки инертным газом (например, через пористую пробку, установленную в днище ковша) и электростатического поля докритических напряженностей возникает проблема постановки граничного условия для уравнения конвективной диффузии на межфазной поверхности вакуум-металл. Классическая форма записи закона квадратного корня Сиверта не учитывает воздействия электростатического поля на зеркало расплава.

Одна из возможных форм записи этого закона в условиях рассматриваемого вида комплексного воздействия на жидкий металл может быть выражена соотношением

$$C_n = K_H \sqrt{P_{H_2}} [(1 - i) + iK_E], \quad (1)$$

где C_n — концентрация атомов и ионов водорода на зеркале расплава; P_{H_2} — парциальное давление водорода в вакуум-камере; K_H — постоянная Сиверта; i — безразмерная степень ионизации атомов водорода на межфазной поверхности; K_E — безразмерная функция координат, характеризующая отношение концентрации полностью ионизированных атомов водорода на границе вакуум-металл ($i = 1$) к аналогичной характеристике при $i = 0$ (рис. 1).

Теоретический анализ распределения атомов водорода по межфазной поверхности вакуум-металл проводили в предположении их полной ионизации. Соотношение (1) обобщает полученные результаты возможности их частичной ионизации. Кроме того, требуется достижение электродинамического равновесия системы, в рамках которого распределение плотности заряда ионов водорода на этой поверхности в каждый момент времени для движущего рас-

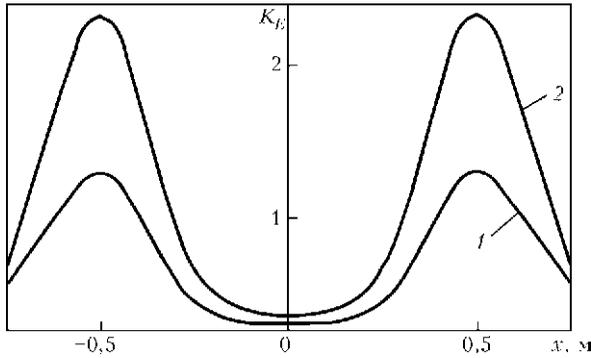


Рис. 1. Распределение концентрации ионов водорода по межфазной границе при напряженности электрического поля 1 (1) и 2 кВ/см (2)

плава идентично случаю его неподвижного состояния. Искомое распределение плотности заряда ионов водорода на этой поверхности определяем из уравнения Максвелла [5]

$$\operatorname{div} \vec{E}' = 4\pi\rho, \quad (2)$$

где \vec{E}' — напряженность собственного поля рассматриваемых ионов с плотностью ρ .

Для расчета указанного уравнения рассмотрим плоский жидкометаллический проводник, плоскость которого параллельна плоскости отрицательно заряженной пластины — источника электростатического поля (рис. 2).

Будем считать, что при движении металла вдоль оси Ox $\partial E'_x / \partial x \gg \partial E'_y / \partial y$.

Кроме того, поскольку вертикальная составляющая \vec{E}' , т. е. E'_z , не оказывает влияния на движение ионизированной части атомов удаляемого газа в плоскости (xOy), то из уравнения (2) имеем

$$\rho(x) = \frac{1}{4\pi} \frac{dE_x}{dx}.$$

При этом в динамически равновесном состоянии

$$E_{x'} = -E_x.$$

Найдем значение E_x .

Пусть Q — модуль заряда источника. Значение заряда в элементе $d\xi d\eta$ при его равномерном распределении по поверхности источника равно $(Q/4ab)d\xi d\eta$, где a, b — соответственно полудлина и полуширина пластины.

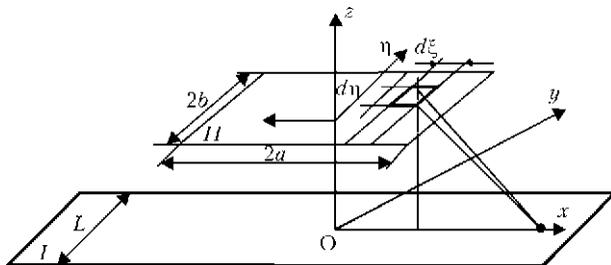


Рис. 2. Схема плоского жидкометаллического проводника и источника кулоновского поля в виде заряженной пластины: I — плоский жидкометаллический проводник и источник; II — источник внешнего поля; $xOy, \xi O\eta$ — системы координат, жестко связанные с проводником и источником

Напряженность внешнего поля в точке зеркала металла с координатой x следующая:

$$d^2E_x = \frac{kQ}{4ab} \frac{d\xi d\eta}{[H^2 + (x + \xi)^2 + \eta^2]},$$

где H — расстояние между плоскостями; $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon}$ — постоянная Кулона.

Путем интегрирования находим

$$\begin{aligned} dE_x &= \frac{kQd\xi}{4ab} \int_{-b}^{+b} \frac{d\eta}{[H^2 + (x + \xi)^2 + \eta^2]} = \\ &= -\left(\frac{kQ}{2ab}\right) \frac{\operatorname{arctg}\left(\frac{b/\sqrt{H^2 + (x + \xi)^2}}{\sqrt{H^2 + (x + \xi)^2}}\right)}{\sqrt{H^2 + (x + \xi)^2}} d\xi. \end{aligned}$$

После вторичного интегрирования получим

$$\begin{aligned} \rho(x) &= \frac{1}{4\pi} \frac{dE_x}{dx} = -\frac{1}{4\pi} \left(\frac{kQ}{2ab}\right) \frac{d}{dx} \int \times \\ &\times \frac{\operatorname{arctg}\left(\frac{b/\sqrt{H^2 + (x + \xi)^2}}{\sqrt{H^2 + (x + \xi)^2}}\right)}{\sqrt{H^2 + (x + \xi)^2}} d\xi = -\frac{kQ}{8\pi ab} \int_{-a}^{+a} F(x, \xi) d\xi, \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} F(x, \xi) &= \frac{d}{dx} \left[\frac{\operatorname{arctg}\left(\frac{b/\sqrt{H^2 + (x + \xi)^2}}{\sqrt{H^2 + (x + \xi)^2}}\right)}{\sqrt{H^2 + (x + \xi)^2}} \right] = \\ &= \frac{(x + \xi)}{[H^2 + (x + \xi)^2]^2} \times \\ &\times \left[b + \sqrt{H^2 + (x + \xi)^2} \operatorname{arctg} \frac{b}{\sqrt{H^2 + (x + \xi)^2}} \right]. \end{aligned}$$

При компьютерном моделировании процесса в качестве исходных данных в системе СИ выбирали следующие значения параметров:

$$H = 0,1 \text{ м}; \quad \rho_{\text{ме}} = 7,0 \cdot 10^{+3} \text{ кг/м}^3;$$

$$A_{\text{ме}} = 56 \text{ кг/кмоль}; \quad \epsilon = 1;$$

$$N_e = 2; \quad a = 0,5 \text{ м}; \quad b = 0,25 \text{ м}.$$

Кроме того, в компьютерный модуль закладывались следующие значения констант:

$$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Кл}^2/\text{В} \cdot \text{м}^2;$$

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{+26} \frac{1}{\text{м}^3}; \quad e_H = +1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл},$$

где N_A — число Авогадро; e_H — заряд протона (иона водорода); $\rho_{\text{ме}}, A_{\text{ме}}$ — соответственно плотность и масса 1 киломоля железа; N_e — количество электронов на внешней орбите этого элемента; ϵ_0 — диэлектрическая постоянная; ϵ — проницаемость среды в вакуум-камере.

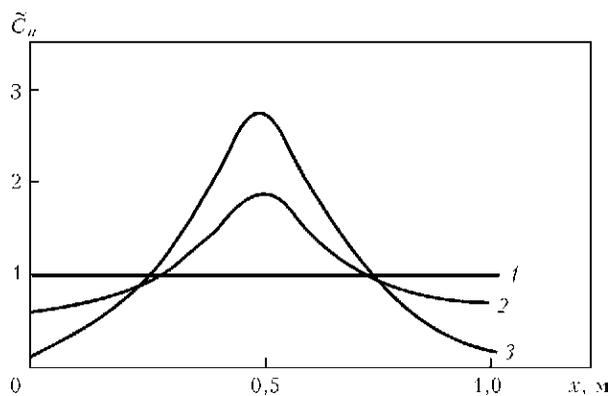


Рис. 3. Распределение безразмерной концентрации \tilde{C}_n атомов и ионов водорода на межфазной поверхности металл–вакуум при степени ионизации атомов 0 (1); 0,5 (2); 1,0 (3); $E = 2,0$ кВ/см

При этом безразмерная функция K_E (рис. 1) определяется соотношением

$$K_E = (M_H/e_H)(\rho K_H \sqrt{P_{H_2}}),$$

где M_H — масса иона водорода.

Как следует из распределения концентрации C_n по межфазной поверхности вакуум–металл (рис. 3), в области проекции на эту поверхность границы электрода (источника внешнего поля) обнаружен максимум концентрации (сгусток) ионов водорода, размер которого возрастает с увеличением напряженности этого поля (рис. 1) и степени ионизации атомов водорода (рис. 4).

Непосредственная экспериментальная проверка соотношения (1) затруднительна из-за сложности экспериментального определения i .

При косвенном подтверждении правильности этой аналитической формулы заметим, что при $E = 0$; $K_E = 1$ соотношение (1) принимает классическую форму закона Сиверта. Аналогичную форму оно принимает и при $i = 0$. Третьим критерием правильности формулы (1) является качественное экспериментальное подтверждение наличия максимума в распределении концентрации C_n по зеркалу металла, найденное расчетно-теоретическим путем. Результаты экспериментальных исследований подтвердили наличие сгустка свободных зарядов на поверхности металла при его движении в электростатическом поле докритических напряженностей.

В экспериментальном исследовании использовали установку для генерации электрического тока при вращении токопроводящей сферы в электростатическом поле докритических напряженностей. Воспользуемся известным фактом классической электростатики. При внесении неподвижной токопроводящей сферы в электростатическое (кулоновское) поле ее электроны проводимости вследствие электростатической индукции перераспределяются таким образом, что вблизи положительно заряженного электрода на части указанной сферической поверхности будет зафиксирован сгусток электронов. Согласно разработанной теоретической модели, если сфере придать вращение, то наличие и локализация такого сгустка не изменится, но это возможно лишь при его перемещении относительно

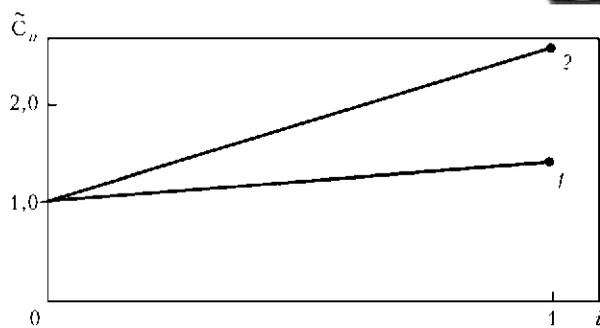


Рис. 4. Зависимость максимальной концентрации \tilde{C}_n атомов и ионов водорода на межфазной поверхности металл–вакуум от степени ионизации i атомов при напряженности электрического поля 1 (1); 2 кВ/см (2)

рассматриваемого проводника, что при замыкании электрической цепи позволит зафиксировать ток. При этом будет отмечена непрерывная последовательность перераспределений электронов проводимости, вызванная стремлением частиц к равновесию с внешним полем, приводящая к их перемещению относительно поверхности металлического проводника. В условиях электродинамического равновесия попадание в сгусток одних электронов сопровождается потерей других.

Очевидно, что максимум концентрации электронов проводимости в сгустке будет возрастать при увеличении напряженности кулоновского поля. Поскольку сгусток неподвижен относительно электрода, то по отношению к поверхности токопроводящей сферы он будет перемещаться со скоростью ее вращения в противоположном направлении.

Таким образом, значение генерируемого тока, если его природа определяется наличием, локализацией и перемещением сгустка свободных зарядов металлического проводника, должно быть прямо пропорционально скорости вращения сферы и возрастать при увеличении напряженности внешнего поля.

В эксперименте, показанном на рис. 5, использовали диэлектрическую сферу диаметром 0,25 м. Ее поверхность обклеена сегментами из алюминиевой фольги, которые играли роль проводников. В целях регистрации электрического тока сегменты (8 шт.) отделены друг от друга зазорами толщиной 0,003 м. В торцах сферы на изоляторах смонтированы две

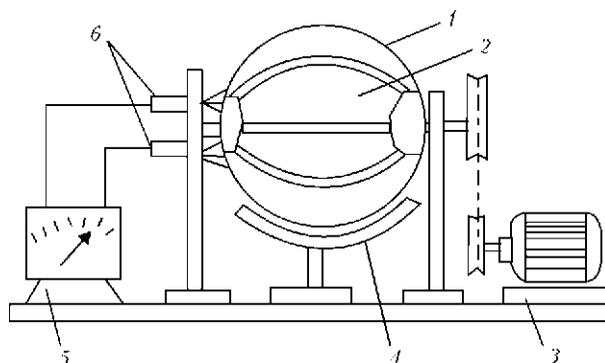


Рис. 5. Схема лабораторной установки по обнаружению сгустков свободных зарядов металлического проводника при его движении в электрическом поле: 1 — диэлектрическая сфера; 2 — сегменты из алюминиевой фольги; 3 — мотор; 4 — электрод с токопроводящим слоем; 5 — гальванометр; 6 — токосъемные щетки

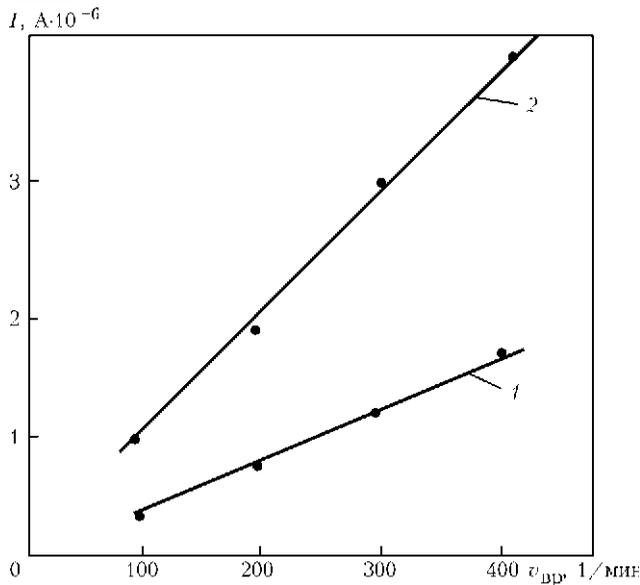


Рис. 6. Зависимость тока I от скорости вращения $v_{вp}$ и напряженности кулоновского поля 2 (1); 10 Вт/м (2)

токосъемные щетки, соединяющие соседние сегменты с гальванометром М1032.

В нижней части сферы на расстоянии 0,01 м на специальной подставке установлен электрод, внешняя сторона которого имеет токопроводящий слой, на который подавался положительный заряд от внешнего источника. Вращение сферы осуществлялось мотором. При ее вращении сгусток электронов проводимости рассеивался на границах сегментов в сторону торцов. Электроны сгустка проходили через гальванометр, который фиксировал постоянный ток [6].

На рис. 6 отражена зависимость значения генерируемого тока от скорости вращения сферы и напряженности внешнего поля. Таким образом, эксперимент полностью подтвердил прогноз.

Увеличение концентрации химически реагирующих частиц ведет к повышению скорости химической реакции [7]. Так, при $E = 1$ кВ/см увеличение скорости реакции молизации $2[H] = \{H_2\}$ составит 2,5 раза, а при $E = 2$ кВ/см — примерно 6 раз.

В результате фундаментальных (теоретического и лабораторного) исследований вскрыты научные предпосылки интенсификации рассматриваемой технологии, если молизационное звено участвует в лимитировании массообменного процесса [8].

Revealed was the effect of intensification of kinetic stage of the process of mass transfer at degassing of molten steel from hydrogen by a complex vacuum effect, blow by argon and electrostatic field ($0 \ll E \ll 3...18$ kV/cm). This field forms a region of increased concentration of hydrogen ions at the vacuum-metal surface, localized in the vicinity of projection of electrode boundary on this surface. The effect was theoretically grounded using conventional electric dynamics and tested under the laboratory conditions. Generalized was the correlation of Siverts law by introduction of intensity of electrostatic field and level of hydrogen atoms ionization into it. The correlation is qualitatively coordinated with the results of laboratory investigations. It can be used in computer modeling of convective mass transfer of hydrogen in molten steel for a new type of external effect on the metal. Ref. 8, Figures 6.

Key words: steel; hydrogen; degassing; vacuum; argon blow; electrostatic field; computer modeling

Поступила 22.08.2013

Выводы

1. Можно считать теоретически обоснованным и экспериментально подтвержденным эффект интенсификации кинетического (молизационного) звена массообменного процесса внепечной дегазации жидкой стали от водорода комплексным воздействием вакуума, сосредоточенной продувки инертным газом и электростатического поля умеренных (до критических) напряженностей (по данным Мюллера для стали $E_{кр} \sim 3...18$ кВ/см).

2. Механизм эффекта состоит в формировании этим полем области повышенной концентрации (сгустка) ионизированной части атомов водорода, находящихся в состоянии непрерывного перераспределения при перемешивании расплава. Сгусток локализован в области проекции границы электрода (источника кулоновского поля) на межфазную поверхность вакуум–металл.

3. Проведено обобщение закона квадратного корня Сиверта, что позволило расширить диапазон его действия. В силу трудностей непосредственного измерения степени ионизации атомов водорода в расплаве стали справедливость разработанного обобщающего соотношения проверялась косвенно по трем критериям.

1. Явойский В. И., Баталин Г. И. Удаление водорода из металлов в электрическом поле // Сталь. — 1954. — № 6. — С. 5–6.
2. Мюллер Э. В. Автоионизация и автономная микроскопия // Успехи физических наук. — 1962. — № 37. — С. 481–552.
3. Кайбичев А. В., Лепинский Б. М. Рафинирование жидких металлов и сплавов в электрическом поле. — М.: Наука. — 1983. — 120 с.
4. Романов А. Н. Электрофизические методы и технологии воздействия на структуру и свойства металлических материалов. — М.: Наука, 1990. — 142 с.
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Краткий курс теоретической физики. Электродинамика. — М.: Наука, 1969. — 272 с.
6. Дюдкин Д. А., Захаров Н. И. Электродинамическая индукция и проблема ее приложения к процессам с движением металла в электростатическом поле // Металлургия и металлургия 21 века: Междунар. науч.-техн. конф. (Москва, май 2001 г.). — М.: Институт стали и сплавов, 2001. — С. 500–505.
7. Харлашин П. С. Теоретические основы современных сталеплавильных процессов. — Киев: Виц. шк. — 2008. — 308 с.
8. Захаров Н. И., Троцан А. И., Овдиенко А. А. Об использовании электростатического поля в технологии внепечной дегазации стали // Процессы литья. — 2009. — № 1. — С. 8–11.