ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2016. Том 59. № 9. С. 656 – 662. © 2016. Румянцев Б.А., Комолова О.А., Григорович К.В., Гарбер А.К., Табаков Я.И.

УДК 669.18

# ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДА В ХРОМСОДЕРЖАЩИХ РАСПЛАВАХ АРГОНО-КИСЛОРОДНОЙ ПЛАЗМОЙ\*

**Румянцев Б.А.<sup>1</sup>**, аспирант кафедры «Металлургия стали и ферросплавов» (rumin\_123@mail.ru) **Комолова О.А.<sup>1</sup>**, к.т.н., доцент кафедры «Металлургия стали

*и ферросплавов»* (о.а.komolova@gmail.com)

Григорович К.В.<sup>1, 2</sup>, член-корр. РАН, д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Металлургия стали

и ферросплавов», зав. лабораторией

Гарбер А.К.<sup>1</sup>, к.т.н., доцент кафедры «Металлургия стали и ферросплавов»

Табаков Я.И.<sup>2</sup>, инженер-исследователь

 <sup>1</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)
 <sup>2</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 49)

Аннотация. Проведены исследования процессов обработки кислородосодержащей плазмой сплавов типа Fe-Cr и Fe-Cr-Ni на лабораторной установке, которая представляет собой плазменную печь с вольфрамовым катодом и медным водоохлаждаемым анодом и дает возможность моделировать процессы, происходящие в пятне контакта плазменной дуги и поверхности расплава. Разработана математическая модель, позволяющая описывать процессы, происходящие при взаимодействии расплава и плазменного факела. По результатам экспериментов определены кинетические парметры процесса обезуглероживания выскохромистых расплавов аргон-кислородной плазмой. Полученные результаты показывают, что обработка высокохромистых расплавов плазмой, содержащей не более 15 – 17 % кислорода, позволяет получать высокую степень обезуглероживания расплава при низком угаре хрома. Сопоставление расчетов по модели и экспериментальных данных показало хорошую сходимость результатов.

Ключевые слова: коррозионностойкая сталь, обезуглероживание, плазма, кинетика, математическое моделирование.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-9-656-662

Коррозионностойкие стали предназначены для работы в средах с повышенной агрессивностью. Подверженность металлов коррозии определяется их термодинамической устойчивостью, а также возможностью пассивации – перехода в состояние относительно высокой коррозионной стойкости [1]. Для достижения высокой коррозионной стойкости материала в рабочей среде и обеспечения комплекса физико-химических характеристик применяют легирование сталей и сплавов.

Основными легирующими элементами коррозионностойких сталей, повышающими коррозионную стойкость, а также стабилизирующими аустенитную структуру металла, являются хром и никель [2]. Содержание хрома в коррозионностойких сталях в зависимости от марки варьируется в диапазоне от 11 до 30 %, содержание никеля – от 8 до 21 %. В коррозионностойких сталях присутствуют и вредные примеси, такие как углерод, сера, фосфор, кислород и т.д., снижающие коррозионную стойкость, жаропрочность, свариваемость и деформируемость в горячем и холодном состоянии.

Наиболее трудной задачей при выплавке коррозионностойких сталей является процесс обезуглероживания расплава. Углерод является причиной возникновения межкристалитной коррозии (МКК) вследствие образования карбидов хрома по границам зерен [3]. Современные методы выплавки коррозионностойких сталей, использующие агрегаты аргоно-кислородного рафинирования (АКР) и вакуум-кислородного рафинирования (ВКР), позволяют провести достаточно глубокое обезуглероживание расплава, сохраняя ценные легирующие элементы. Однако для машиностроительных заводов, выплавляющих подобные стали малыми партиями, установка агрегата типа АКР зачастую экономически не выгодна. В данном случае коррозионностойкая сталь выплавляется с проведением окислительного рафинирования в дуговой печи, что ведет к значительным потерям хрома и повышению себестоимости продукции [4].

Как известно из литературных данных [5], благоприятными условиями для удаления углерода из хромис-

<sup>\*</sup> Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 гг.». Соглашение о предоставлении субсидии № 14.578.21.0023 от 5 июня 2014 г. по теме «Разработка и внедрение ресурсосберегающих технологий производства сложнолегированных марок сталей и сплавов с заданными свойствами для деталей и узлов авиакосмической техники». Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57814X0023.

тых сплавов являются высокая температура и низкое парциальное давление оксида углерода над расплавом.

Для таких условий оптимальным может являться технология плазменной выплавки стали, поскольку обработка в ней относительно небольших масс металла наиболее эффективна вследствие малой площади взаимодействия в активном пятне дуги [6, 7]. Также плазма обеспечивает возможность перегрева поверхности металла в активной зоне дуги, что создает благоприятные условия для окисления поверхностно активных элементов, таких как углерод, а непрерывный отвод газообразных продуктов реакции позволяет снизить парциальное давление оксида углерода над расплавом [7, 8].

Целью данной работы было исследование процессов взаимодействия углерода и хрома с аргоно-кислородной плазмой в зоне взаимодействия металла и плазменного факела.

Исследование процессов, происходящих при взаимодействии компонентов расплава с аргоно-кислородной плазмой, проводилось на лабораторной установке, которая включала плазменную печь постоянного тока с напряжением холостого хода до 140 В и рабочим током до 300 А, систему подготовки газа и аналитический блок. В данной установке моделировали процессы, протекающие в печи в зоне плазменного факела, так как размер поверхности капли исследуемого металла был соизмерим с активным пятном плазменной дуги.

Плавление пробы металла известного состава и массы осуществляли при помощи аргоно-кислородсодержащей плазмы. Проба металла находилась на медном водоохлаждаемом кристаллизаторе. Масса пробы исследуемого металла составляла 10 – 12 г. После помещения пробы в кристаллизатор и продувки печи газом заданного состава в течение 10 – 15 мин включали плазмотрон. Эксперименты проводили при мощности дуги от 1,6 до 2,4 кВт, расход плазмообразующего газа (аргона) составлял 450 мл·мин<sup>-1</sup> при общем давлении газа в печи 0,1 МПа. Содержание кислорода в плазмообразующем газе варьировалось в диапазоне от 7 до 30 %.

Для описания процессов, происходящих при обработке металла окислительной плазмой, была разработана динамическая математическая модель, которая позволяла рассчитывать скорости взаимодействия компонентов ванны и окислительного потока, учитывала все реакции, протекающие при взаимодействии низкотемпературной плазмы с расплавом в реакционной зоне. За основу была взята математическая модель, предложенная в работе [9].

При создании математического описания процесса взаимодействия плазмообразующего газа с расплавом были сделаны следующие допущения [10, 11]:

– степень ионизации газа не превышает 1,5 %;

в качестве окислителя принимается кислород в плазмообразующем газе;

 кислород полностью расходуется на окисление компонентов реакционной зоны.

Для расчета состава газовой фазы над расплавом использовали универсальную программу определения равновесных параметров многокомпонентных гетерогенных систем «Терра», разработанную в МГТУ им. Н.В. Баумана. Данная программа была разработана в том числе для моделирования процессов, происходящих в плазме [12].

Расчет состава газового факела проводился для области реальных температур в плазменной печи в диапазоне от 1800 К на внутренней границе диффузионного слоя у поверхности расплава до 5000 К на внешней его границе, имеющей температуру плазмы.

Как показывают расчеты, при температурах свыше 3200 К происходит диссоциация молекулярного кислорода до атомарного (15 % от кислорода дутья). Поскольку содержание атомарного кислорода в факеле не велико, влиянием его на процессы было решено пренебречь.

При взаимодействии окислительного потока с металлической ванной были рассмотрены реакции окисления компонентов, представленные в табл. 1, в которой показаны значения изменения энергий Гиббса соответствующих реакций [5, 13].

На основании постулатов Л. Онзагера, процесс окисления-восстановления компонента расплава описывали уравнением (перекрестным влиянием пренебрегаем, рассматриваем только сопряженный поток)

$$V_K(t) = -SL_K \operatorname{grad} \mu_K, \tag{1}$$

где  $V_K(t)$  – скорость образования продукта реакции окисления *K*-го вещества, кмоль/с; *S* – поверхность взаимодействия, м<sup>2</sup>;  $L_K$  – коэффициент Л. Онзагера, кмоль<sup>2</sup>/(кДж·м·с);  $\mu_K$  – химический потенциал *K*-го компонента, кДж/кмоль.

Градиент химического потенциала *К*-го компонента рассчитывали по уравнению

Таблица 1

### Реакции окисления компонентов ванны в реакционной зоне за счет кислорода

Table 1. Oxidizing reactions of bath compo	nents
in the reaction zone by oxygen	

Реакция окисления	Изменение энергии Гиббса, Дж/моль
$[Fe] + 1/2 \{O_2\} = (FeO)$	$\Delta G_{\rm Fe_{02}}^{\circ} = -237\ 950 + 50T$
$[Mn] + 1/2 \{O_2\} = (MnO)$	$\Delta G_{\rm Mn_{-}O_{2}}^{\circ} = -361\ 560 + 107T$
$[C] + 1/2\{O_2\} = (CO)$	$\Delta G^{\circ}_{\rm C_O_2} = -431\ 260 + 51T$
$[Si] + {O_2} = (SiO_2)$	$\Delta G_{\rm Si_O_2}^{\circ} = -82\ 773 + 228T$
$[Cr] + 3/4 \{O_2\} = 1/2 (Cr_2O_3)$	$\Delta G_{\rm Cr_2O_3}^{\circ} = -1\ 864\ 050 + 742,2T$

$$\operatorname{grad} \mu = \frac{1}{\delta} RT \ln \frac{K_{\phi}}{K_{p}}, \qquad (2)$$

где  $\delta$  – толщина пограничного слоя, м; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 кДж/(кмоль·К); T – температура, К;  $K_{\phi}$  – фактическая константа реакции окисления  $k_1[A] + k_2\{B\} = k_3(A_xB_y)$ ;  $K_p$  – константа равновесия реакции, определяется как функция от температуры.

Фактическую константу реакции окисления  $k_1[A] + k_2\{B\} = k_3(A_xB_y)$  рассчитывали по формуле

$$K_{\phi} = \frac{\eta_{(A_x B_y)}^{\kappa_3}}{\eta_{[A_1}^{\kappa_1} P_{\Omega_2}^{\kappa_2}},$$
(3)

где  $\eta_{(A_x B_y)}$  – мольная доля продукта реакции окисления компонента металла в шлаке;  $\eta_{[AI]}$  – мольная доля окисляемого компонента;  $P_{O_2}$  – парциальное давление кислорода;  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  – соответствующие стехиометрические коэффициенты реакции.

Скорость окисления элементов описывали следующим выражением, кмоль/с

$$V(t) = -SL\frac{1}{\delta}RT\ln\frac{K_{\phi}}{K_{p}}.$$
(4)

Зная скорости образования продуктов реакции и соответствующие стехиометрические коэффициенты, можно определить скорость окисления компонентов расплава.

Для расчета скоростей окисления компонентов реакционной зоны необходимо оценить произведение  $SL\frac{1}{8}$ .

С учетом того, что было принято полное усвоение кислорода, достигшего реакционной зоны, то справедливо следующее выражение для описания баланса кислорода

$$J_{O_{2}}^{p_{3}} = k_{O_{2}}^{Fe_{-}O} V_{O_{2}}^{Fe} + k_{O_{2}}^{Mn_{-}O} V_{O_{2}}^{Mn} + k_{O_{2}}^{C_{-}O} V_{O}^{C} + k_{O_{2}}^{Si_{-}O2} V_{O_{2}}^{Si} + k_{O_{2}}^{Cr_{2}-O_{3}} V_{O_{2}}^{Cr},$$
(5)

где  $J_{O_2}^{p_3}$  – количество кислорода в плазменном факеле при встрече с реакционной зоной, кмоль/с;  $k_{O_2}^{Fe_-O}$ ,  $k_{O_2}^{Mn_-O}$ ,  $k_{O_2}^{C_-O}$ ,  $k_{O_2}^{Si_-O_2}$ ,  $k_{O_2}^{Cr_2-O_3}$  – стехиометрические коэффициенты реакций; V – скорость окисления компонента расплава, кмоль/с.

Из уравнений (4) и (5) получаем выражение для определения произведения  $SL\frac{1}{\delta}$ 

$$SL\frac{1}{\delta} = \frac{-J_{O_2}^{p_3}}{RT^{p_3}\sum_{i=1}^n k_i \ln \frac{K_{\phi_i}}{K_{p_i}}},$$
(6)

где  $k_i$  – соответствующие стехиометрические коэффициенты реакций; *n* – число химических реакций.

Исходя из уравнений (4) и (6) получаем следующее выражение для нахождения скорости окисления компонентов в реакционной зоне

$$V_{i} = \frac{J_{O_{2}}^{p_{3}}}{\sum_{i=1}^{n} k_{i} \ln \frac{K_{\phi_{i}}}{K_{p_{i}}}} \ln \frac{K_{\phi_{i}}}{K_{p_{i}}}.$$
(7)

Зная скорости окисления каждого из компонентов, можно рассчитать изменение состава металла по ходу плавки в зависимости от температуры и интенсивности продувки. Адекватность разработанной математической модели проверялась по результатам плавок сплавов систем Fe-Cr и Fe-Cr-Ni. Исходный состав анализируемых сплавов приведен в табл. 2.

Для контроля правильности результатов по окончании эксперимента пробу металла анализировали на содержание углерода методом экстракции в несущем газе на анализаторе CS-600 LECO. Максимальная ошибка анализа не превышала  $\pm 1$  % (отн.). Концентрацию легирующих элементов определяли методом оптического эмиссионного спектрального анализа на спектрометре SA-2000 LECO с погрешностью не более  $\pm 1$  % (отн.).

Температуру металла оценивали косвенным методом по интенсивности испарения при заданных мощности печи и весе капли в чистом аргоне. Вычисленные значения интенсивности испарения *J* были сопоставлены с зависимостями плотности потока испаряющегося вещества от температуры, рассчитанными в работе [14]. Сравнение показало, что в исследованиях, выполненных авторами настоящей работы, среднемассовая температура поверхности расплава составляла от 2050 до 2100 К.

Для сплава Fe-Cr и Fe-Cr-Ni было проведено несколько серий экспериментов. Содержание кислорода в плазмообразующем газе было 7, 14 % и 7, 14 и 30 % соответственно. Результаты представлены на рис. 1, 2.

В результате обработки окислительной плазмой хромосодержащих сплавов железа с парциальным давлением кислорода от 7 до 30 % в течение 6 – 8 мин концентрация углерода в расплаве снизилась до 0,005 – 0,001 % (по массе), т. е. удалось обезуглеродить металл не менее, чем на 96 %. При этом наблюдалось, что при парциальном давлении кислорода в плазмообразующем

Таблица 2

#### Исходный состав исследованных образцов

Table 2. Initial composition of the investigated samples

Сплав	Исходное содержание компонентов, % (по массе)					
	С	Cr	Ni			
Fe – Cr	0,131	17,8	_			
Fe-Cr-Ni	0,100	18,0	10,34			



Рис. 1. Кинетика окислительного обезуглероживания сплава Fe – Cr при различных парциальных давлениях кислорода в газовой фазе; линии – расчетное по программе изменение соцержания углерода в метадле.

$$1 - P_{O_2} = 7 \%, 2 - P_{O_2} = 14 \%;$$

точки – экспериментальные значения содержания углерода в расплаве:

$$O - P_{O_2} = 7\%; \bullet - P_{O_2} = 14\%$$

Fig. 1. Kinetics of Fe – Cr alloy oxidative decarburization at various oxygen partial pressures in the gas phase; lines – decrease of the carbon content in the metal calculated with the program:

 $1 - P_{O_2} = 7\%, 2 - P_{O_2} = 14\%;$ dots - experimental values of the carbon content in the metal:  $\mathbf{O} - P_{O_2} = 7\%; \mathbf{O} - P_{O_2} = 14\%$ 

газе не более 14 % потери хрома за плавку продолжительностью около 8 мин не превысили 1 % (абс). При парциальном давлении кислорода в газе 30 % отмечалось равномерное выгорание хрома в течение плавки: через 12 мин потери хрома в сплаве Fe-Cr составили около 3 %, а в сплаве Fe-Cr-Ni – около 5 %.

Для анализа кинетики обезуглероживания сплавов Fe-Cr и Fe-Cr-Ni был разработан алгоритм расчета. Кинетические кривые изменения содержания оксидов углерода в отходящих газах, полученные с газоанализатора в графическом виде и в виде массива данных, были проинтегрированы. По результатам интегрирования определено количество удаленного из расплава углерода. При заданном начальном содержании углерода получена временная зависимость остаточного содержания углерода в расплаве. Затем проведено численное дифференцирование полученной кинетической кривой и построена зависимость логарифма скорости окисления углерода  $V = d[C]/d\tau$  от логарифма концентрации углерода. В качестве примера приведена зависимость скорости обезуглероживания от концентрации углерода в расплаве (рис. 3).

Для идентификации порядка реакции обезуглероживания зависимость  $\ln V - \ln[C]$  в выбранных диапазонах концентраций аппроксимировалась линейными функциями, параметры которых внутри заданных концентрационных интервалов рассчитывают методом наи-



Рис. 2. Кинетика окислительного обезуглероживания сплава Fe – Cr – Ni при различных парциальных давлениях кислорода в газовой фазе; линии – расчетное по программе изменение содержания углерода и хрома в металле:

 $I - P_{O_2} = 7 \%, 2 - P_{O_2} = 14 \%, 3 - P_{O_2} = 30 \%;$ точки – экспериментальные значения содержания углерода в расплаве:  $\diamondsuit - P_{O_2} = 7 \%, \bullet - P_{O_2} = 14 \%, \times - P_{O_2} = 30 \%;$ 

экспериментальные значения хрома в расплаве 
$$4 - P_{O_2} = 7 \%, 5 - P_{O_2} = 14 \%, 6 - P_{O_2} = 30 \%$$

Fig. 2. Kinetics of Fe – Cr – Ni alloy oxidative decarburization at various oxygen partial pressures in the gas phase; lines – decrease of the carbon and chromium content in the metal calculated with the program:

 $I - P_{O_2} = 7 \%, 2 - P_{O_2} = 14 \%, 3 - P_{O_2} = 30 \%;$ dots - experimental values of the carbon content in the metal:  $\diamondsuit - P_{O_2} = 7 \%, \textcircled{\bullet} - P_{O_2} = 14 \%, \And - P_{O_2} = 30 \%;$ experimental values of the chromium content in the metal:

 $4 - P_{O_2} = 7\%, 5 - P_{O_2} = 14\%, 6 - P_{O_2} = 30\%$ 



Рис. 3. Зависимость скорости обезуглероживания сплава Fe – Cr от концентрации углерода в расплаве:  $I - 1.4 \cdot 10^{-3}$  МПа;  $2 - 0.7 \cdot 10^{-3}$  МПа

Fig. 3. Dependence of decarburization rate of Fe – Cr alloy on concentration of carbon in the melt:  $l - 1.4 \cdot 10^{-3}$  M $\Pi$ a;  $2 - 0.7 \cdot 10^{-3}$  M $\Pi$ a меньших квадратов. Угловые коэффициенты линейных зависимостей определяют порядок реакции по углероду на различных стадиях удаления углерода согласно уравнению скорости реакции *n*-го порядка

$$V = k[\mathbf{C}]^n,\tag{8}$$

в логарифмичекой форме имеющему вид линейной функции:

$$\ln V = \ln k + n \ln[C]. \tag{8a}$$

При известном *n* константу скорости *k* вычисляют из уравнения (8*a*).

Начальный период плавки металла (образование капли) в окислительной плазме характеризуется быстротечностью, неизотермичностью и нестационарностью процессов, обусловленных формированием плазменно-дугового разряда, а также физико-химических, отмеченных пиком выделения монооксида углерода из расплава. Этот начальный этап был исключен из расчета кинетических кривых, поскольку здесь практически невозможно выделить лимитирующие звенья.

Наличие горизонтального участка на кривых говорит о независимости скорости обезуглероживания от концентрации углерода в расплаве, т. е. о нулевом порядке реакции по углероду в концентрационных интервалах от 0,10 – 0,12 до 0,03 – 0,05 % (по массе). В этом случае скорость реакции определяется подводом кислорода к межфазной поверхности согласно уравнению

$$-\frac{d[C]}{d\tau} = \alpha P_{O_2}, \qquad (9)$$

где  $\alpha$  – константа скорости диффузии в газовой фазе;  $P_{\Omega_2}$  – парциальное давление кислорода в плазме.

Следовательно лимитирующим является массоперенос в газовой фазе. На линейных участках кривых в диапазоне концентраций углерода от 0,05 - 0,10 до 0,01 % (по массе) показатель степени *n* в уравнении (8) оказался близким к единице (табл. 3), т. е. здесь реакция подчиняется первому порядку. Это позволяет предположить, что на данном этапе скорость удаления углерода определяется скоростью его доставки в диффузионном пограничном слое из объема расплава к реакционной поверхности. Тогда кинетическое уравнение (8) преобразуется к виду:

$$\frac{d[\mathbf{C}]}{d\tau} = k[\mathbf{C}] = \beta \frac{F}{V}[\mathbf{C}], \qquad (10)$$

где β – коэффициент массоперноса углерода в объеме металла *V*; *F* – поверхность взаимодействия.

Эффективные значения коэффициентов массопереноса для исследованных сплавов оценили по вычисленным значениям констант скорости, предполагая условия диффузионного транспорта на всей поверхности одинаковыми и независимыми от протекания поверхностной химической реакции:

$$\beta = k \frac{V}{F}.$$
(11)

При отношении *V/F* ~ 0,45 см для капли массой 10 г значение коэффициентов массопереноса приведены в табл. 3. По порядку величины коэффициенты массопереноса соответствуют характерным для диффузионных процессов в жидком металле коэффициентам диффузии и размерам диффузионных слоев [15], что подтверждает справедливость предположения о лимитировании процесса обезуглероживания расплава скоростью массопереноса углерода в пограничном слое.

При выдержке расплава по достижении в нем концентрации углерода 0,01 – 0,02 % (по массе) скорость процесса падает значительно быстрее, чем при следовании уравнению первого порядка. Здесь проявляется вли-

Таблица З

# Кинетические параметры процесса окислительного обезуглероживания хромосодержащих расплавов железа

l'able 3. I	Kinetic pa	arameters o	of th	e oxidativ	e decar	burization	process	of hi	gh-c	hromium	mel	ts
-------------	------------	-------------	-------	------------	---------	------------	---------	-------	------	---------	-----	----

Сплав	Р <sub>02</sub> , 10 <sup>-3</sup> МПа	Диапазон концентраций, % (по массе)	n	k	Коэффициент массопереноса, β, см·с <sup>-1</sup>
Fe-Cr	0,7	$0,\!10-0,\!05$	0	$4 \cdot 10^{-4}$ моль см $^{-3} \cdot c^{-1}$	_
		0,05 - 0,01	1	$0,01 \ c^{-1}$	2,0.10-3
	1,4	$0,\!05-0,\!01$	1	$0,03 c^{-1}$	6,0.10-3
Fe-Cr-Ni	0,7	0,10-0,03	0	$3 \cdot 10^{-4}$ моль см $^{-3} \cdot c^{-1}$	—
	1,4	0,10-0,02	1	$0,04 c^{-1}$	8.10-3
	3,0	0,05 - 0,02	1	$0,05 c^{-1}$	1.10-2
		0,02 - 0,01	3	110 моль <sup>-2</sup> ·см <sup>-6</sup> ·с <sup>-1</sup>	_

яние сокращения реакционной поверхности вследствие блокирования ее оксидами, в основном оксидами хрома, так как в течение плавки происходило насыщение металла кислородом с образованием оксидной фазы. Следовательно по достижении концентрации углерода 0,01 – 0,02 % (по массе) характер лимитирования становится смешанным, сорбционно-кинетическим.

Для обобщения полученных результатов кинетические параметры экспериментов сведены в табл. 3.

**Выводы.** На лабораторной установке проведены исследования процессов при плазменной обработке сплавов типа Fe-Cr, Fe-Cr-Ni окислительной плазмой с целью изучения процессов, происходящих в пятне взаимодействия металла и плазменного факела.

Показано, что при обработке сплавов плазмой с содержанием кислорода не более 14 % происходит глубокое обезуглероживание металла без существенных потерь легирующих элементов, прежде всего хрома. При увеличении парциального давления кислорода выше указанной отметки наряду с обезуглероживанием начинается интенсивный угар хрома.

Разработана математическая модель, описывающая взаимодействие металла и низкотемпературной плазмы. Сопоставление расчетов и экспериментов показало хорошую сходимость результатов.

Получены кинетические параметры процесса обезуглероживания хромсодержащих расплавов кислородосодержащей плазмой. Вычислены порядки реакции обезуглероживания, коэффициенты массопереноса, установлены лимитирующие звенья процесса.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. Специальные стали. М.: МИСИС, 1999. 408 с.
- **2.** Туфанов Д.Г. Коррозионная стойкость нержавеющих сталей, сплавов и чистых металлов. М.: Металлургия, 1982. 641 с.

- **3.** Бабаков А. А., Приданцев М. В. Коррозионностойкие стали и сплавы. М.: Металлургия, 1971. 319 с.
- Римкевич В.С., Сисев А.А., Муруев С.В., Блохин М.В. Возможности совершенствования традиционной выплавки нержавеющих сталей // Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация». 2012. № 8. С. 23 28.
- 5. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1987. 272 с.
- Жовтянский В.А. Электрическая дуга основа теплотехнических применений плазмы. Ч. І. Общие свойства электродуговой плазмы и особенности процессов теплопереноса // Промышленная теплотехника. 2007. Т. 29. № 4. С. 13 – 22.
- 7. Чередниченко В.С., Кузьмин М.Г., Аньшаков А.С. Плазменные установки для плавки и восстановления металлов // Электрометаллургия. 2009. № 9. С. 20 – 27.
- 8. Лактионов А.Е., Стомахин А.Я., Григорян В.А. и др. Температура поверхности металла при плазменной плавке // Изв. вуз. Черная металлургия. 1979. № 7. С. 49 52.
- Комолова О.А. Моделирование взаимодействия компонентов шлаковой и металлической фаз при производстве стали, разработка алгоритмов и программного обеспечения для описания технологических процессов: Автореф. дис.... канд. техн. наук. – М.: МИСиС, 2014. – 24 с.
- Клюев М.М. Плазменно-дуговой переплав. М.: Металлургия, 1980. – 253 с.
- Фарнасов Г.А., Фридман А.Г., Каринский В.Н. Плазменная плавка. – М.: Металлургия, 1968. – 171 с.
- Трусов Б.Г. Программная система Терра для моделирования фазовых и химических равновесий в плазмохимических процессах. – В сб.: Матер. III Междунар. симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. – Иваново, 2002. С. 217 – 220.
- Явойский В. И. Теория процессов производства стали. М.: Металлургия, 1967. – 792 с.
- Fischer W.A., Janke D., Stahlschmidt K. Die Verdampfung von Eisen und seiner Begleitelemente Kupfer und Manganbeim Schwebeschmelzen unter vermindertem Druck // Archiv f.d. Eisenhüttenwesen. 1974. B. 45. No. 11. S. 757 – 764.
- 15. Карасев Р.А. Кинетика и механизм взаимодействия жидких железоуглеродистых расплавов с газовой фазой СО СО<sub>2</sub> // Сб. статей «Кинетика и термодинамика взаимодействия газов с жидкими металлами». М.: Наука, 1974. С. 82 87.

Поступила 8 июня 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2016. VOL. 59. NO. 9, pp. 656-662.

# STUDY OF THE KINETICS OF CARBON OXIDATION BY ARGON-OXYGEN PLASMA IN CHROMIUM-CONTAINING MELTS

B.A. Rumyantsev<sup>1</sup>, O.A. Komolova<sup>1</sup>, K.V. Grigorovich<sup>1</sup>, A.K. Garber<sup>1</sup>, Ya.I. Tabakov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS), Moscow, Russia

# <sup>2</sup> Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, Russia

Abstract. The article describes the investigation of treatment processes of such alloys as Fe – Cr and Fe – Cr – Ni by oxygen-containing plasma. The laboratory unit, which is a plasma furnace with a tungsten cathode and a water-cooled copper anode, can simulate processes that occur in the contact area of plasma arc and melt surface. It was also developed a mathematical model describing the processes occurring in the interaction between plasma torch and surface of the molten metal. According to the results of the experiments the authors have determined the kinetic parameters of decarburization process of high-chromium melts by

argon-oxygen plasma. The results allow to conclude that treatment of high-chromium melts by plasma which contents less than 15-17 % of oxygen provides a high degree of decarburization with low chromium haze. The comparison of model calculations and experimental data has shown good reproducibility.

*Keywords*: stainless steel, decarburization, plasma, kinetics, mathematical modeling.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-9-656-662

#### REFERENCES

- 1. Gol'dshtein M.I., Grachev S.V., Veksler Yu.G. *Spetsial'nye stali* [Special steel]. Moscow: MISIS, 1999, 408 p. (In Russ.).
- Tufanov D.G. Korrozionnaya stoikost' nerzhaveyushchikh stalei, splavov i chistykh metallov [Corrosion resistance of stainless steels, alloys and pure metals]. Moscow: Metallurgiya, 1982, 641 p. (In Russ.).

- Babakov A. A., Pridantsev M. V. Korrozionnostoikie stali i splavy [Corrosion-resistant steels and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1971, 319 p. (In Russ.).
- Rimkevich V.S., Sisev A.A., Muruev S.V., Blokhin M.V. Opportunities for improvement of the traditional smelting of stainless steels. *Chernaya metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 2012, no. 8, pp. 23–28. (In Russ.).
- Grigoryan V.A., Belyanchikov L.N., Stomakhin A.Ya. *Teoreticheskie osnovy elektrostaleplavil'nykh protsessov* [Theoretical foundations of EAF processes]. Moscow: Metallurgiya, 1987, 272 p. (In Russ.).
- Zhovtyanskii V.A. Electric arc the basis of thermal plasma applications. Part I. General properties of the plasma arc and heat transfer characteristics of the processes. *Promyshlennaya teplotekhnika*. 2007, vol. 29, no. 4, pp. 13–22. (In Russ.).
- Cherednichenko V.S., Kuz'min M.G., An'shakov A.S. Plasma systems for melting and recovery of metals. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 9, p. 20 27. (In Russ.).
- Laktionov A.E., Stomakhin A.Ya., Grigoryan V.A. etc. Temperature of the metal surface at plasma melting. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1979, no. 7, pp. 49–52. (In Russ.).
- 9. Komolova O.A. Modelirovanie vzaimodeistviya komponentov shlakovoi i metallicheskoi faz pri proizvodstve stali, razrabotka algoritmov i programmnogo obespecheniya dlya opisaniya tekhnologicheskikh protsessov: avtoref. dis.... kand. tekhn. nauk [Modeling of the components interaction of slag and metal phases in the production of steel, development of algorithms and software for the processes description: Extended Abstract of Cand. Sci. Diss.]. Moscow: MISiS, 2014, 24 p. (In Russ.).
- Klyuev M.M. *Plazmenno-dugovoi pereplav* [Plasma-arc remelting]. Moscow: Metallurgiya, 1980, 253 p. (In Russ.).
- Farnasov G.A., Fridman A.G., Karinskii V.N. *Plazmennaya plavka* [Plasma melting]. Moscow: Metallurgiya, 1968, 171 p. (In Russ.).
- **12.** Trusov B.G. TERRA software system for the simulation of chemical and phase equilibriums in plasma-chemical processes. In: *Materialy III mezhdunarodnogo simpoziuma po teoreticheskoi i prikladnoi*

plazmokhimii [III-th International Symposium on Theoretical and Applied Plasma Chemistry]. Ivanovo: 2002, pp. 217–220. (In Russ.).

- **13.** Yavoiskii V. I. *Teoriya protsessov proizvodstva stali* [Theory of steel production]. Moscow: Metallurgiya, 1967, 792 p. (In Russ.).
- Fischer W.A., Janke D., Stahlschmidt K. Die Verdampfung von Eisen und seiner Begleitelemente Kupfer und Mangan beim Schwebeschmelzen unter vermindertem Druck. Archiv f.d. Eisenhüttenwesen. 1974, b. 45, no. 11, S. 757–764.
- 15. Karasev R.A. Kinetics and mechanism of interaction of liquid ironcarbon melts with the gas phase CO – CO<sub>2</sub>. V. kn.: *Kinetika i termodinamika vzaimodeistviya gazov s zhidkimi metallami* [In: Kinetics and thermodynamics of the interaction of gases with liquid metals]. Moscow: Nauka, 1974, pp. 82–87.(In Russ.).
- Acknowledgements. The work was performed within the framework of the Federal Target Program "Research and development on priority directions of scientific and technological complex of Russia for 2014 – 2020 years". Agreement of granting subsidies no. 14.578.21.0023 on June 5, 2014 is entitled "Development and implementation of resource-saving technologies of production of complexly alloyed steels and alloys with specified properties for parts and assemblies of aerospace technique". Unique identifier of agreement is RFMEFI57814X0023.

#### Information about the authors:

**B.A. Rumyantsev**, Postgraduate of the Chair "Metallurgy of Steel and Ferroalloys" (rumin\_123@mail.ru)

**O.A. Komolova**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Metallurgy of Steel and Ferroalloys" (0.a.komolova@gmail.com) **K.V. Grigorovich**, Coresponding Member of Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the of the Chair "Metallurgy of Steel and Ferroalloys", Head of the Laboratory

**A.K. Garber**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Metallurgy of Steel and Ferroalloys"

Ya.I. Tabakov, Research Engineer

Received June 8, 2016