

К. Е. Писмарев, Е. А. Чичкарев*, В. А. Алексеева*, К. Е. Чичкарев

ЧАО «Мариупольский металлургический комбинат имени Ильича», Мариуполь

*ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», Мариуполь

Совершенствование технологии раскисления и внепечной обработки низкокремнистых марок стали

Проанализированы условия раскисления и внепечной обработки низкокремнистой стали. Установлен рост размаха варьирования активности кислорода в конвертере перед выпуском по мере уменьшения массовой доли углерода в металле. Проанализировано влияние науглероживания плавки на затрату и меру усвоения алюминия. Показано, что при выплавке низкокремнистых марок стали с внепечной обработкой без использования установки ковш-печь рациональные пределы варьирования массовой доли оксида магния в ковшевом шлаке – 6-8 %мас.

Ключевые слова: низкокремнистая сталь, неметаллические включения, внепечная обработка, раскисление, активность кислорода, расход алюминия.

Постановка проблемы. В последнее десятилетие значительную долю в сортаменте производства современных металлургических предприятий занимают низкоуглеродистые стали, обладающие высокой пластичностью и хорошей свариваемостью.

При выплавке низкоуглеродистой стали, раскисленной алюминием (LCAK в английской транскрипции), характерным дефектом являются мелкие полосы и пленки на поверхности тонколистового проката (т. н. «slivers»). Одна из причин формирования этих дефектов – наличие неоднородностей, связанных с оксидными неметаллическими включениями (скопления частиц корунда или комплексных оксидов) [1, 2].

Анализ последних исследований и публикаций. По мнению авторов [2], к снижению вероятности формирования дефектов, связанных с неметаллическими включениями, ведет снижение активности растворенного кислорода до величин менее 750 ppm и, как следствие, снижение расхода алюминия на раскисление и количества образующихся кластеров корунда.

При выплавке стали в кислородном конвертере низкоуглеродистый полупродукт (менее 0,07% C) содержит значительное количество растворенного кислорода. При одинаковой массовой доле углерода активность растворенного кислорода существенно меняется, что ведет к существенным колебаниям степени усвоения легирующих присадок и раскислителей.

Цель статьи. Настоящая работа посвящена анализу и промышленной проверке технологических решений, направленных на сокращение потребления алюминия на раскисление стали и снижение уровня загрязненности металла оксидными неметаллическими включениями, а также направленных на предотвращение восстановления кремния из шлака при внепечной обработке.

Изложение основного материала. В данной работе при выплавке малоуглеродистых марок стали для снижения окисленности металла в ходе выпуска из 160-тонного конвертера использовались углеродсодержащие материалы – термоантрацит или карбид кальция, которые присаживались на струю металла в начале выпуска плавки. Окисленность металла опре-

деляли перед сливом металла из конвертера при помощи прибора Multi-Lab с использованием зонда Celox.

Экспериментальное исследование активности кислорода перед выпуском плавки из конвертера проводили в условиях конвертерного цеха ММК им. Ильича (160-тонный конвертер). Измерение активности проводили непосредственно после отбора проб при помощи датчиков Celox, результаты регистрировали при помощи микропроцессорного блока Celox.

При анализе влияния массовой доли углерода и температуры металла перед выпуском на активность кислорода установлено, что последняя заметно увеличивается как с ростом температуры, так и по мере уменьшения массовой доли углерода. Основные результаты представлены на рис. 1. Общий объем первичных данных для обработки свыше 500 плавков различных марок стали.

Как видно из рис. 1, активность растворенного в стали кислорода быстро растет по мере снижения массовой доли углерода. Помимо хорошо известного явления роста разности фактической и равновесной активности кислорода, растворенного в металле, по мере снижения массовой доли углерода перед выпуском, при обработке результатов проведения опытных плавков низкоуглеродистых марок стали отмечен и рост размаха варьирования фактических значений активности кислорода.

Этот эффект вызван резким ростом влияния массовой доли углерода на активность кислорода по мере уменьшения массовой доли углерода (особенно при $[C] < 0,07\%$).

Фактически наблюдаемый интервал варьирования $a_{[O]}$ в зависимости от массовой доли углерода на повалке конвертера представлен на рис. 2.

Погрешность определения и представления величины массовой доли углерода при выплавке низкоуглеродистых марок стали составляла 0,005-0,010%, что соответствует вариации активности кислорода:

$$\Delta a_{[O]} = \frac{K_C}{[C]^2} \cdot \Delta [C] \cdot 10000, \quad ppm \quad (1)$$

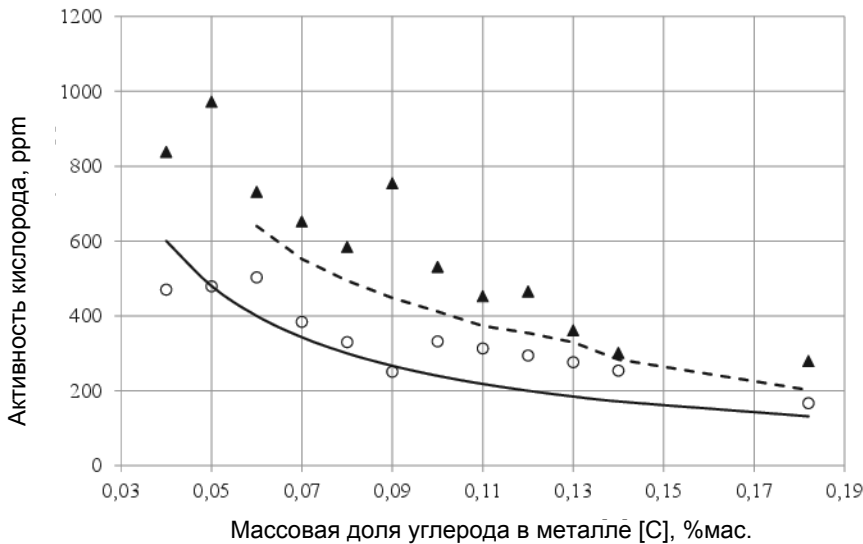


Рис. 1. Пределы варьирования активности кислорода на выпуске плавки из 160-т конвертера : - - - - среднее значение; ○ – минимальное; ▲ – максимальное; — – равновесное

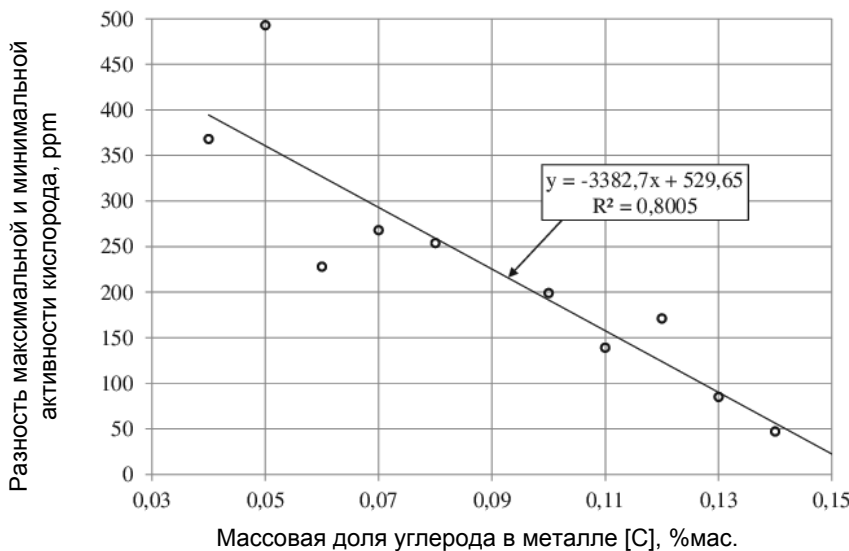


Рис. 2. Размах вариации активности кислорода в стали по завершении продувки

В соответствии с уравнением (1) интервал варьирования активности кислорода составляет 50-100 ppm/0,01% [C] (для массовой доли углерода 0,05-0,07% [C]), однако фактический интервал варьирования в 2-3 раза шире (150-300 ppm, рис. 2).

На основании анализа изменения окисленности металла в зависимости от технологических параметров выплавки (160-тонный конвертер, наблюдение в течение четырех месяцев работы цеха) установлено, что по мере роста массовой доли углерода перед выпуском разность между максимальным и минимальным значениями активности кислорода уменьшается от примерно 900 ppm (470-1370 ppm) при массовой доле углерода 0,03-0,04% до 100 ppm при массовой доле углерода свыше 0,1%. Однако около 70% плавков даже при выплавке среднеуглеродистых марок стали выпускаются с массовой долей углерода менее 0,09%. Поэтому расчет величины присадки

алюминия по величине активности растворенного кислорода при выплавке низкоуглеродистых марок стали является предпочтительным.

С целью снижения расхода и угара раскислителей и ферросплавов, а также снижения и стабилизации окисленности, улучшения качества стали и уменьшения ее себестоимости используется предварительное раскисление расплава в конвертере или сталеразливочном ковше. Одним из таких способов снятия переокисленности является предварительное раскисление стали углеродсодержащими материалами [3, 4].

При расчете необходимого расхода алюминия для раскисления стали на выпуске из конвертера, предполагалось, что последний расходуется на, собственно, раскисление металла (то есть связывание растворенного кислорода), растворение в металле и прочие статьи расхода (восстановление шлака, окисление кислородом воздуха и т. п.), то есть:

$$g_{Al} = G_{Al, \text{раскисление}} + G_{Al, \text{растворение}} + G_{Al, \text{проч. статьи}} \quad (2)$$

Для расчета использовалась следующая формула [3]:

$$g_{Al} = \left[\frac{A + B \cdot T}{100} + \frac{(a_{[O]} - a_{[O]}^{цель}) \cdot 100}{10000 \cdot 100 \cdot \eta_1} \right] \times \left[\frac{2 \cdot 27}{3 \cdot 16} + \frac{([Al]_{цель} - [Al]_{нач})}{\eta_2} \right] \times G_{металла} \cdot 1000, \quad (3)$$

где η_1, η_2 – степень усвоения алюминия на этапах раскисления и растворения в металле соответственно; $a_{[O]}, a_{[O]}^{цель}$ – активность кислорода в металле по результатам измерения и заданная соответственно (для спокойных марок стали $a_{[O]}^{цель} = 0,0$); $[Al]_{цель}, [Al]_{нач}$ – заданная концентрация алюминия в металле и концентрация после раскисления (на данной стадии исследования можно принять $[Al]_{нач} = 0$); $g_{Al}, G_{металла}$ – необходимая масса алюминия и масса металла в ковше соответственно; A, B – эмпирические параметры.

Как показали предварительные исследования, величина η_1 варьируется в пределах 85-95%, величина η_2 , в зависимости от вида применяемого алюминиевого раскислителя и расхода других раскислителей и легирующих присадок, меняется в пределах 40-60%.

Однако использование углеродсодержащих материалов для регулирования окисленности металла ограничено возможностью его науглероживания. При достаточно высокой окисленности металла условная степень углерода отрицательна, то есть за счет растворенного в металле кислорода окисляется не только углерод присадки, но и часть растворенного углерода.

Влияние присадок углерода на степень усвоения алюминия при раскислении конвертерной стали на выпуске иллюстрирует рис. 3 (требования по химическому составу сопоставляемых марок стали приведены в таблице). Остаточный алюминий $[Al]_{ост}$ рассчитывался как разность присадки алюминия, пересчитанной в %мас., и расхода алюминия на связывание растворенного кислорода (с учетом степени усвоения $\eta_l = 90\%$), $[Al]_1$ – массовая доля алюминия в металле перед началом доводки. Как видно из рисунка, при фактически одинаковом удельном расходе ферромарганца и сопоставимых пределах изменения окисленности металла перед выпуском (400-1100 ppm) присадка науглероживателя приводит к снижению расхода алюминия около 0,15 кг/т (в пересчете на чистый алюминий).

Сопоставление фактического расхода алюминия на раскисления для двух выборок стали (S235 – с присадкой углерода на выпуске и SAE 1006 – без присадки) приведено на рис. 3. Масса присаживаемого чушкового алюминия определялась по уравнению (3) из расчета получения массовой доли алюминия в пробе перед началом доводки, равной 0,03 – 0,04%мас.

Как видно из рис. 3, при додувке плавки при одном и том же количестве остаточного алюминия заметно уменьшается его массовая доля в пробе, отобранной на агрегате доводки стали (что соответствует увеличению параметра А в уравнении (3)). Присадка небольшого количества углеродсодержащего материала в зависимости от окисленности металла при выплавке малоуглеродистой стали, с расходом, зависящим от окисленности, также позволяет заметно снизить окисленность металла на выпуске из конвертера, и для сталей SAE 1006 или 08пс получить практически такую же зависимость удельного расхода алюминия от окисленности металла, как и для стали S235.

Раскисление спокойных марок стали с использованием данных об

окисленности металла и ее регулирования перед и в ходе выпуска плавки позволяет достичь заметной экономии алюминиевой катанки, расходуемой на доводку плавов, а также снизить уровень загрязненности проката из конвертерной стали оксидными неметаллическими включениями.

Условия раскисления на выпуске из сталеплавильного агрегата при выплавке низкокремнистой стали влияют также и на изменение массовой доли кремния в металле. В частности, при выплавке стали 08пс и SAE1006 установлено, что прирост массовой доли кремния коррелирует с массовой долей алюминия перед началом внепечной обработки (рис. 4).

Различие массовых долей кремния в сталях 08пс и SAE1006 объясняется присадками различных марганцевых ферросплавов (08пс – ферромарганца, SAE1006 – металлического марганца).

Для предварительного раскисления низкоуглеродистой стали, раскисленной алюминием, используют также сплавы кремния, которые присаживаются из расчета достижения массовой доли кремния до 0,01%, и окончательное раскисление алюминием в ходе внепечной обработки [5]. Но при введении больших масс алюминия, особенно локально, возникают условия для восстановления кремния из сформировавшихся на предыдущей стадии обработки стали включений кремнезема и покровного шлака, что подтверждается как снижением количества включений SiO_2 , так и ростом содержания кремния в стали.

По данным [5], возможными причинами отсортировки по дефектам, относимым к неметаллическим включениям (НВ), являются пониженное отношение

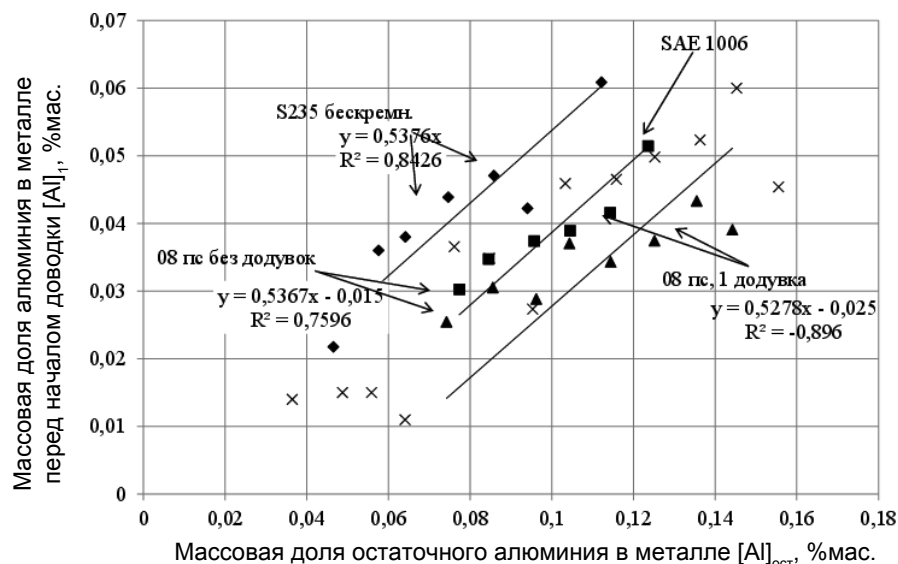


Рис. 3. Оценка влияния науглероживания и додувки на усвоение алюминия при раскислении на выпуске (бескремнистые марки стали)

Таблица

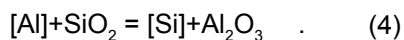
Основные требования к химическому составу исследованных марок стали

Марка стали	Массовая доля элементов, %мас.		
	C	Mn	Si
08пс (ГОСТ 4041)	0,06 – 0,09	0,25 – 0,40	до 0,04
S235	0,12 – 0,16	0,30 – 0,60	до 0,03
SAE 1006	до 0,08	0,25 – 0,40	до 0,03

[Mn]:[S] и/или повышенное содержание в металле НВ из-за высокой окисленности полупродукта при выпуске из конвертера. Рост уровня отсортировки листового проката по дефектам «рваная кромка» (мартеповская сталь) или «надрыв» (конвертерная сталь) по мере снижения отношения [Mn]:[S] отмечен и в условиях ММК им. Ильича.

Однако десульфурация низкокремнистой стали на выпуске или во время внепечной обработки может быть сопряжена с серьезными трудностями, связанными с проблемой восстановления кремния из шлака при недостаточной основности или глубоком раскислении последнего.

Возможность восстановления кремния из шлака (применительно к конвертерной стали) проанализирована путем анализа равновесия:



Для расчета активности кремнезема и оксида алюминия в шлаке использована модель [6, 7] с учетом более новых данных [8].

Результаты расчета показали, что увеличение массовой доли MgO в ковшевом шлаке ведет к заметному снижению активности кремнезема, что подтверждается и результатами промышленного эксперимента (рис. 5).

Контроль активности кислорода в стали по ходу внепечной обработки показал, что равновесная активность оксида алюминия в неметаллических включениях близка к 1. Однако при этом массовая доля кремния в металле несколько ниже равновесной со шлаком, но меняется в соответствии с массовыми долями кремнезема в шлаке и кислоторастворимого алюминия в металле.

Эксперименты по совершенствованию шлакового режима внепечной обработки показали, что при выплавке низкокремнистых марок стали с внепечной обработкой без использования установки ковш-печь рациональные пределы варьирования массовой доли оксида магния в ковшевом шлаке – 6-8%мас.

Выводы

Проведены исследования изменения окисленности металла в кислородном конвертере при выплавке различных марок стали, а также в ковше на плавках малоуглеродистой стали, раскисленной алюминием; проанализированы факторы, влияющие на величину

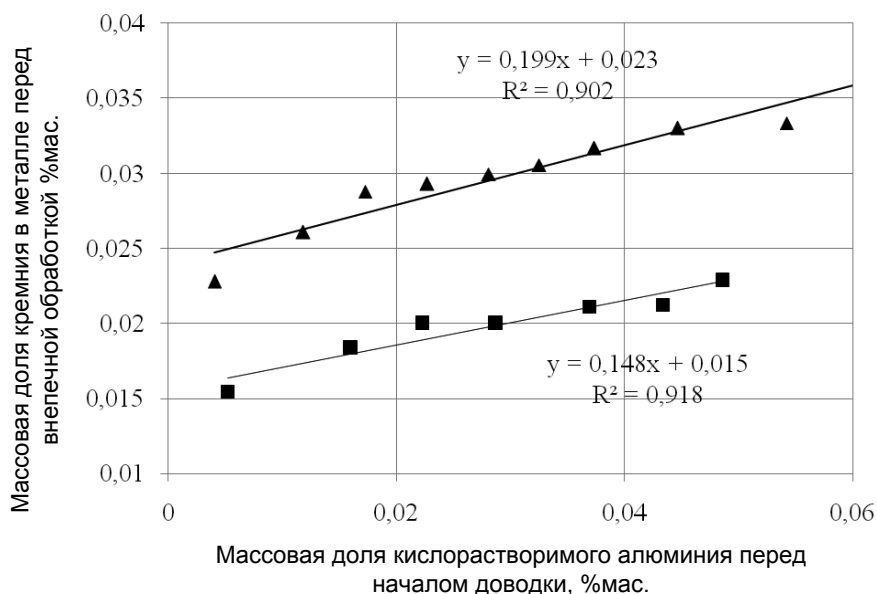


Рис. 4. Изменение массовой доли кремния в готовом металле в зависимости от условий раскисления: ▲ – 08пс; ■ – SAE1006

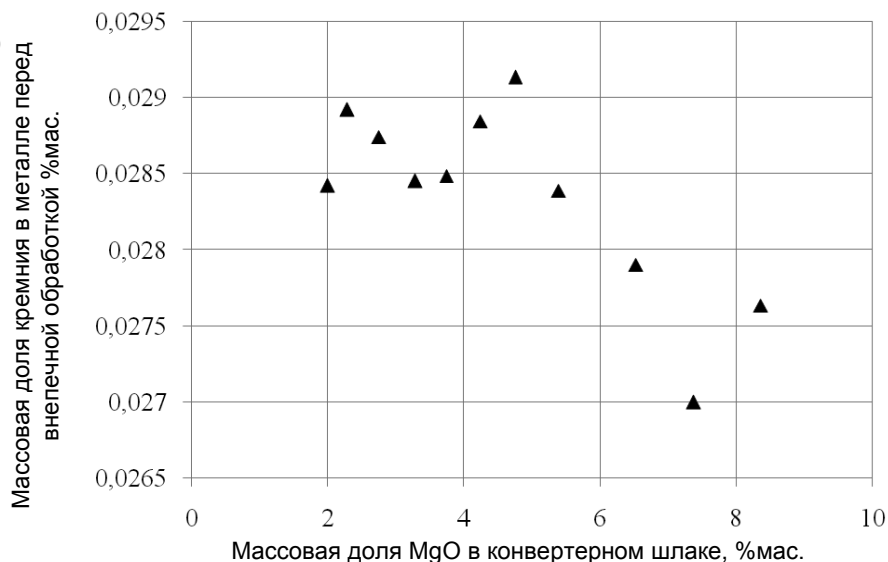


Рис. 5. Влияние массовой доли оксида магния в конвертерном шлаке на величину массовой доли кремния в металле перед началом доводки (усредненные данные)

активности кислорода в сталеплавильном агрегате перед выпуском и в ковше.

Выполнена настройка Celox для определения содержания углерода в металле применительно к условиям выпуска низкоуглеродистых марок стали из сталеплавильного агрегата. Показано, что использование Celox для контроля содержания углерода целесообразно для условий, когда величину окисленности определяет содержание углерода.

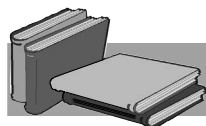
Подготовлены и опробованы рекомендации по нормированию расхода алюминийсодержащих материалов для раскисления малоуглеродистых марок стали. Показано влияние предварительного раскисления стали на выпуске углеродсодержащими материалами на степень усвоения алюминия и его удельный расход.

По мере снижения отношения [Mn]:[S] отмечен рост уровня отсортировки листового проката по дефектам «рваная кромка» (мартеновская сталь) или «надрыв» (конвертерная сталь).

Контроль активности кислорода в стали по ходу внепечной обработки показал, что равновесная активность оксида алюминия в неметаллических включениях близка к 1. Однако при этом массовая доля кремния в металле несколько ниже равновесной со

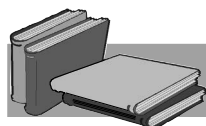
шлаком, но меняется в соответствии с массовыми долями кремнезема в шлаке и кислоторастворимого алюминия в металле.

При выплавке низкокремнистых марок стали с внепечной обработкой без использования установки ковш-печь рациональные пределы варьирования массовой доли оксида магния в ковшевом шлаке – 6-8%мас.



ЛИТЕРАТУРА

1. Lifeng Zhang. State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness / Lifeng Zhang, Brian G. Thoma // ISIJ International – 2003. – V. 43. – № 3. – P. 271-291.
2. Reduction of Slivers due to Non-Metallic Inclusion in Continuous Casting / V. Sanam, P. K. Patra, S. Siddabathula, R. Das, V. Usharani // Materials Science & Technology 2009. October 25-29, 2009: Pittsburgh, PA. – AIST Steel Properties Applications Conference Proceedings. – 2009. – P. 235-246.
3. Раскисление малоуглеродистой конвертерной стали / В. А. Шеремет [и др.] // Сталь. – 2006. – № 4. – С. 23-25.
4. Башлий Ф. И. Межфазное распределение углерода присадки для предварительного раскисления плавки / Ф. И. Башлий, А. В. Сыстеров // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 2007. – № 11. – С. 29-31.
5. Оптимизация технологии производства автолистовой стали 08Ю на базе физико-химических принципов ковшовой обработки металла / А. И. Зайцев [и др.] // Металлургия. – 2007. – № 8. – С. 58-65.
6. Andersson M. A. Thermodynamic and Kinetic Model of Reoxidation and Desulphurisation in the Ladle Furnace / M. Andersson, L. Jonsson, Pär G. Jönsson // ISIJ International. – 2000. – v.40. – № 11. – P. 1080-1088.
7. Ohta H. Activities of SiO₂ and Al₂O₃ and activity coefficients of FeO and MnO in CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO slags / H. Ohta, H. Suito // Metallurgical and Materials Transactions B. – 1998. – № 29B. – P. 119-129.
8. Kang Y. Activities of SiO₂ in Some CaO-Al₂O₃-SiO₂ (-10%MgO) Melts with Low SiO₂ Contents at 1873 K / Y. Kang, Du Sichen, K. Morita // ISIJ International. – 2007. – v.47. – № 6. – P. 805-810.



REFERENCES

1. Lifeng Zhang, Brian G. Thoma (2003). State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness. ISIJ International. Vol. 43, no 3, pp. 271-291. [in English].
2. Sanam V., Patra P. K., Siddabathula S., Das R., Usharani V. (2009). Reduction of Slivers due to Non-Metallic Inclusion in Continuous Casting. Materials Science & Technology 2009. October 25-29, 2009: Pittsburgh, PA. – AIST Steel Properties / Applications Conference Proceedings, pp. 235-246. [in English].
3. Sheremet V. A. et al. (2006). Raskislenie malouglerodistoi konvertvernoi stali. [Desoxygenating of low-carbon converter steel]. Steel, no 4, pp. 23-25. [in Russian].
4. Bashlii F. I., Systerov A. V. (2007). Mezhfaznoe raspredelenie ugleroda prisadki dlia predvaritel'nogo raskisleniia pлавки. [Interphase distributing of the carbon additive for the predesoxygenating of melting]. Izvestia Vuzov. Ferrous Metallurgy, no 11, pp. 29-31. [in Russian].
5. Zaitsev A. I. et al. (2007). Optimizaciia tekhnologii proizvodstva avtolistovoi stali 08YU na baze fiziko-khimicheskikh principov kovshovoi obrabotki metalla. [Optimization of the technology production of autosheet steel 08Ю on the base of physical and chemical principles of ladle treatment of metal]. Metallurgii, no 8, pp. 58-65. [in Russian].
6. Andersson M. A., Jonsson L., Pär G. Jönsson (2000). Thermodynamic and Kinetic Model of Reoxidation and Desulphurisation in the Ladle Furnace ISIJ International, Vol. 40, no 11, pp.1080-1088. [in English].
7. Ohta H., Suito H. (1998). Activities of SiO₂ and Al₂O₃ and activity coefficients of FeO and MnO in CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO slags. Metallurgical and Materials Transactions B, no 29B, pp. 119-129. [in English].
8. Kang Y., Du Sichen, Morita K. (2007). Activities of SiO₂ in Some CaO-Al₂O₃-SiO₂ (-10%MgO) Melts with Low SiO₂ Contents at 1873 K. ISIJ International, Vol. 47, no 6, pp. 805-810. [in English].

Анотація

Пісмарьов К. Є., Чичкарьов Є. А., Алексєєва В. А., Чичкарьов К. Є.
Вдосконалення технології розкислення та позапічної обробки
низькокрем'янистих марок сталі

Проаналізовано умови розкислення та позапічної обробки низькокрем'янистої сталі. Встановлено зростання розмаху варіювання активності кисню в конвертері перед випуском по мірі зменшення масової долі вуглецю в металі. Проаналізовано вплив науглецьовування плавки на витрату та міру засвоєння алюмінію. Показано, що при виплавці низькокрем'янистих марок сталі з позапічною обробкою без використання установки ківш-під раціональні межі варіювання масової долі оксиду магнію в ківшовому шлаку – 6-8 %мас.

Ключові слова

Низькокрем'яниста сталь, неметалеві включення, позапічна обробка, розкислення, активність кисню, витрата алюмінію.

Summary

Pismarev K., Chichkarev E., Alekseeva V., Chichkarev C.
Improvement of deoxidation and secondary treatment technology of low-
silicon steel grade

Conditions of a deacidification and extra oven handling of low-siliceous steel are analysed. Growth of scope of a variation of activity of oxygen in the converter before release in process of reduction of a mass fraction of carbon in metal is established. Influence of a carburizing of melting on costs and a measure of digestion of aluminum is analysed. It is shown that when smelting low-siliceous brands of steel with extra oven handling without installation use a ladle furnace rational limits of a variation of mass destiny of oxide of magnesium in ladle slag – 6-8% by weight.

Keywords

Low-silicon steel, non-metallic inclusions, ladle treatment, deoxidation, oxygen activity, consumption of aluminium.

Поступила 25.11.16