

В. А. Ботштейн, А. С. Рудюк, Е. А. Чичкарев*, Е. С. Попов**, И. М. Кошулэ**, И. Н. Костыря**

Государственное предприятие «Украинский научно-технический центр металлургической промышленности «Энергосталь», Харьков

*Государственное высшее учебное заведение «Приазовский государственный технический университет», Мариуполь

**Публичное акционерное общество «Металлургический комбинат «АЗОВСТАЛЬ», Мариуполь

Освоение производства конвертерной рельсовой стали в ПАО «МК «АЗОВСТАЛЬ»

Представлены основные элементы технологии выплавки рельсовой стали в конвертерном цехе. Проанализировано изменение равновесной с неметаллической фазой активности кислорода при внепечной обработке рельсовой стали. Показано заметное влияние массовой доли кальция в стали на активность кислорода по завершении внепечной обработки, установлены рациональные пределы ее варьирования и целесообразность двустадийной обработки кальцием. Проанализировано снижение уровня загрязненности неметаллическими включениями рельсов из конвертерной стали по сравнению с мартеновскими.

Ключевые слова: рельсовая сталь, неметаллические включения, внепечная обработка, установка ковш-печь, активность кислорода

Сталь для производства железнодорожных рельсов традиционно относят к классу так называемых «чистых» сталей, изготовление которых требует применения самых современных технологических приемов.

Наличие в рельсовой стали недеформируемых неметаллических включений (НВ) глинозема и отчасти твердых алюминатов оказывает вредное влияние на эксплуатационные характеристики углеродистых сталей, особенно на склонность к образованию контактно-усталостных дефектов [1, 2]. Для уменьшения вредного влияния оксидных включений на металлургическое качество рельсов необходимо предотвращать попадание алюминия в сталь и использовать различные методы модифицирования НВ [3, 4].

Как показал опыт разработки технологии выплавки и внепечной обработки рельсовой стали в условиях конвертерного цеха МК «АЗОВСТАЛЬ», для управления процессом раскисления и контроля загрязненности рельсовой стали оксидными НВ можно использовать измерение активности растворенного в стали кислорода на различных стадиях внепечной обработки.

Рельсовую сталь выплавляли в 350-тонном кислородном конвертере и подвергали внепечной обработке. На выпуске из конвертера присаживали науглероживатель (жидкий чугун и твердый углерод), сплавы марганца и кремния, твердую шлакообразующую смесь или известь.

Одной из важных проблем при выплавке рельсовой стали в конвертере и науглероживании жидким чугуном является значительный прирост массовой доли фосфора, который может составить 0,01-0,02 % (в зависимости от массовой доли фосфора в чугуне).

Поскольку возможна дефосфорация только полупродукта конвертерной плавки, решили, что целесообразно отработать технологию комплексного науглероживания рельсовой стали с использованием

уменьшенного расхода чугуна с компенсацией недостающего углерода присадкой углеродсодержащего материала (угля АС, науглероживателя УСМА и т. п.).

Анализ серии плавов текущего производства подтвердил, что степень усвоения углерода близка к 100 % (учитывали углерод чугуна и науглероживателя).

Зная технические возможности конвертерного цеха, целесообразно обеспечивать введение 0,20-0,25 % С за счет присадки твердых углеродсодержащих материалов и 0,50-0,55 % С за счет жидкого чугуна.

Технология науглероживания оказывает заметное влияние и на время нагрева стали на установке ковш-печь (УКП). Температура перед началом нагрева растет по мере роста температуры на повалке конвертера в зависимости от варианта науглероживания. При замене части чугуна твердым углеродом температура перед началом нагрева на УКП заметно увеличивается (рис. 1).

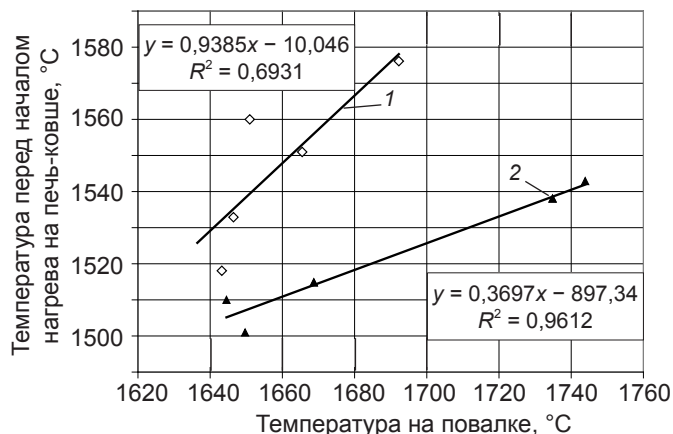


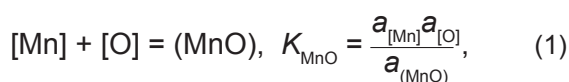
Рис. 1. Влияние способа науглероживания на температуру металла перед началом внепечной обработки: 1 – науглероживание чугуна + уголь; 2 – науглероживание только чугуном

Измерения показали, что активность кислорода в металле перед началом внепечной обработки находится в пределах 20-30 ppm, что вполне соответствует термодинамическому расчету для полупродукта.

Впоследствии отработали технологию комплексного науглероживания рельсовой стали чугуном (из расчета присадки 0,50-0,55 % C) и твердыми углеродсодержащими материалами (из расчета присадки 0,20-0,25 % углерода), при этом массовая доля фосфора в готовой стали не превышала 0,015 %.

В раскисленной кремнием и марганцем рельсовой стали (около 0,8 % C) равновесная активность кислорода составляла менее 25-30 ppm, что соответствует результатам прямых измерений датчиками Celox. Расход кремний- и марганецсодержащих сплавов (ферросиликомарганца, при необходимости – ферросилиция) выбирали таким, чтобы достигалась массовая доля марганца, близкая к среднечугунной, и формировались жидкие включения силикатов марганца. При комплексном раскислении стали кремнием и марганцем образуются силикаты марганца. В соответствии с диаграммой состояния шлаков MnO-SiO₂ при температуре 1550-1600 °C жидкие неметаллические включения содержат от 25 до 50 % SiO₂ [5].

Комплексное раскисление стали кремнием и марганцем можно описать равновесиями



откуда

$$\frac{a_{[Mn]}}{\sqrt{a_{[Si]}}} \approx \frac{[Mn]}{\sqrt{[Si]}} = \frac{K_{MnO} a_{(MnO)}}{\sqrt{K_{SiO_2}} a_{(SiO_2)}}. \quad (3)$$

В результате обработки диаграммы изоактивности системы MnO-SiO₂ установлена следующая зависимость активности оксида марганца от соотношения массовых долей марганца и кремния в металле:

$$a_{(MnO)} = 0,434 \left(\frac{a_{(MnO)}}{\sqrt{a_{(SiO_2)}}} \right)^{0,36} = 0,434 \left(\frac{\sqrt{K_{SiO_2}} [Mn]}{K_{MnO} \sqrt{[Si]}} \right)^{0,56}. \quad (4)$$

По найденной величине активности MnO рассчитывали и активность кислорода в металле:

$$a_{[O]} = \frac{K_{MnO} a_{(MnO)}}{a_{[Mn]}} \approx \frac{K_{MnO} a_{(MnO)}}{[Mn]} \quad (5)$$

$$\approx \frac{K_{MnO} \cdot 0,434 (\sqrt{K_{SiO_2}} / K_{MnO})^{0,56}}{[Mn]^{0,44} (\sqrt{[Si]})^{0,56}} \approx \frac{0,434 K_{MnO}^{0,44} K_{SiO_2}^{0,23}}{[Mn]^{0,44} [Si]^{0,28}}.$$

Окончательное раскисление стали осуществляли на УКП присадками силикокальция, а также путем раскисления ковшового шлака твердым углеродсодержащим материалом и гранулированным алюминием или карбидом кальция. Контроль окончательного раскисления проводили по величине активности кислорода и массовой доле кальция.

Анализ усвоения кремния и марганца по серии плавов текущего производства показал, что степень усвоения кремния чугуна и ферросиликомарганца изменяется в пределах 40-75 % и зависит от массовой доли углерода на выпуске из конвертера. Как видно на рис. 2, при выпуске сильно окисленного полупродукта из конвертера значительное количество кисло-

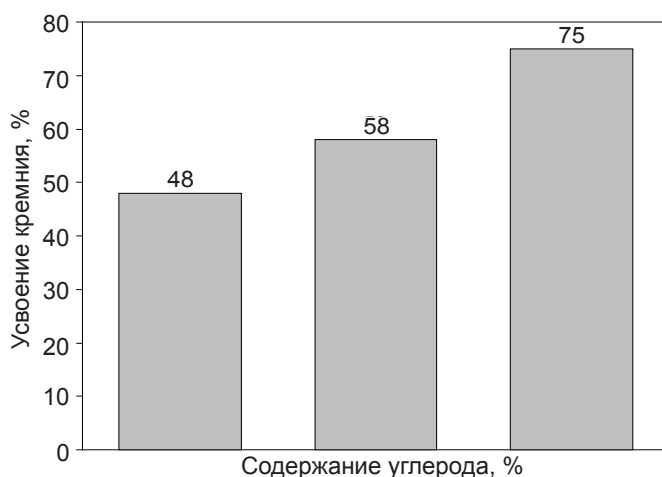


Рис. 2. Степень усвоения кремния в зависимости от содержания углерода в металле перед выпуском

рода, растворенного в металле, связывается кремнием ферросплавов и чугуна. Удаление кислорода за счет выделения газообразного оксида углерода – более медленный процесс вследствие затруднения зарождения и формирования пузырей оксида углерода, поэтому избыточный кислород взаимодействует в первую очередь с присаживаемым кремнием.

После изучения диаграммы изоактивности бинарной системы CaO-SiO₂ [5] можно сделать вывод о том, что даже для насыщенной двухкальциевым силикатом шлаковой фазы (активность SiO₂ около 0,04) расчетная активность растворенного кислорода превышает 20 ppm (1600 °C).

Учитывая высокую вязкость чисто силикатных шлаков, для внепечной обработки рельсовой стали предпочтительными являются шлаки CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO с низкой активностью Al₂O₃. На рис. 3 представлены результаты расчета активности растворенного в стали кислорода, равновесной с кремнием и включениями с различной массовой долей оксида кальция

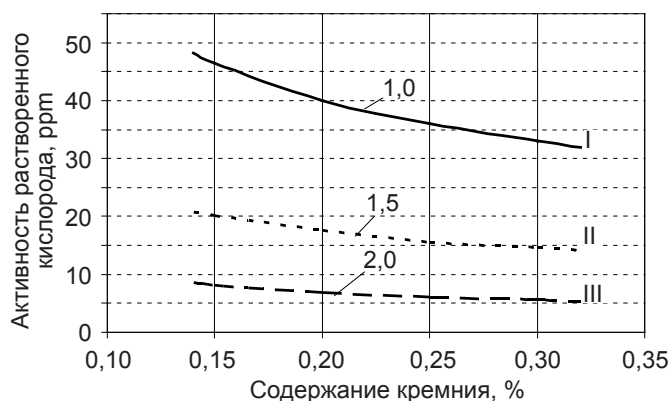


Рис. 3. Расчетная активность растворенного кислорода в рельсовой стали. Раскисление кремнием [Si] = 0,3 %мас.; равновесие с неметаллической фазой CaO - SiO₂ - Al₂O₃ - MgO. Основность неметаллической фазы, B = (CaO/SiO₂), %: I – 2,0; II – 1,5; III – 1,0

(то есть с различной основностью). Активность SiO_2 и Al_2O_3 в составе включений рассчитывали по модели [6]. Как видно на рис. 3, равновесная активность кислорода на уровне 10 ppm (1600 °C) достигается лишь при низкой основности шлаковой фазы (около 30 % SiO_2). По мере увеличения основности $a_{[\text{O}]}$ снижается. Однако снижение активности кислорода до уровня менее 3,5 ppm (1550 °C) нежелательно вследствие возможного восстановления алюминия и формирования хрупких алюминатов кальция.

Наилучшие результаты по величине активности растворенного кислорода на всех плавках рельсовой стали обеспечила технология диффузионного раскисления, при которой раскисление стали в процессе доводки производится гранулированным алюминием, присаживаемым на шлак. Алюминий присаживали 2-4 порциями по 50-70 кг в процессе нагрева и десульфурации стали.

Массовая доля алюминия в верхних слоях металла не превышала 0,010 % с последующим снижением до 0,005 % по мере перемешивания содержимого ковша и вакуумирования. Результаты промышленного эксперимента, показывающего изменение активности растворенного кислорода по мере роста массовой доли кальция в металле, представлены на рис. 4.

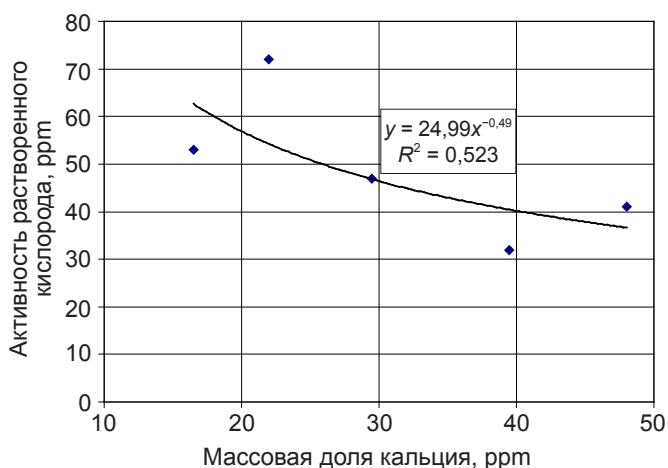


Рис. 4. Влияние массовой доли кальция по завершении внепечной обработки на активность кислорода в рельсовой стали

При внепечной обработке рельсовой стали без вакуумирования кальций присаживали одной (0,35-0,40 кг/т) или двумя порциями (при необходимости дополнительного раскисления плавки до $a_{[\text{O}]} < 10$ ppm или корректировки массовой доли кальция). Контроль активности кислорода в стали показал, что по мере раскисления шлака последняя снижается до 8-10 ppm, а после обработки кальцием – до 4-6 ppm и менее.

При внепечной обработке стали с вакуумированием массовая доля кальция по ходу внепечной обработки существенно изменялась. По завершении нагрева и обработки кальцием на УКП (суммарный расход кальция 0,27 кг/т) массовая доля кальция находилась в пределах 0,004-0,007 %; после вакуумирования – снижалась до величины менее 0,0015 %, а после присадки по завершении вакуумирования

дополнительно 0,13 кг/т кальция – увеличивалась до 0,0025-0,0030 %. При этом активность растворенного кислорода по сравнению с обработкой без вакуумирования на большинстве проконтролированных плавков заметно уменьшалась – менее 4 ppm.

Результаты статистического анализа взаимосвязи изменения температуры металла и времени нагрева на УКП показали, что в случае внепечной обработки без вакуумирования существенно уменьшается необходимое время нагрева (с 45-60 мин до 15-20) и время внепечной обработки в целом, однако среднее содержание водорода в невакуумированной рельсовой стали на 1,0-1,5 ppm выше, чем в вакуумированной. Необходимо отметить, что на некоторых плавках массовая доля водорода превышала 6-7 ppm, поэтому их вакуумирование в таких случаях обязательно.

После окончания внепечной обработки стали зеркало металла в сталеразливочном ковше утепляли теплоизолирующей смесью. Разливку рельсовой стали осуществляли сифонным способом в изложницы с прибыльными надставками.

Технология выплавки и внепечной обработки в кислородно-конвертерном цехе обеспечила получение рельсовой стали с химическим составом в более узких пределах по сравнению с требованиями ДСТУ 4344:2004, фактическое содержание в стали кислорода и водорода находилось в пределах 4,1-11,1 ppm и 2,3-4,1 соответственно. Охлаждение рельсов после прокатки в неотпливаемых колодцах предотвращает образование в них флокенов.

Исследование загрязненности рельсов из конвертерной стали марки К76Ф неметаллическими включениями показало, что по длине строчек нитридов рельсы удовлетворяют требованиям высшей категории ДСТУ 4344, при этом длина строчек не превышала 0,5 мм (допускается 1 мм). Длина строчек хрупкоразрушенных окислов (алюминатов, силикатов, шпинелей и других) в 60 % случаев соответствует требованиям высшей категории (≤ 1 мм), а в 40 % – первой категории ДСТУ 4344 (≤ 4 мм). Следует отметить, что длина строчек хрупкоразрушенных окислов в рельсах из конвертерной стали практически в 2 раза меньше, чем в рельсах из мартеновской стали (таблица).

Загрязненность рельсовой стали хрупкоразрушенными окислами

Марка стали	Средняя длина строчек хрупкоразрушенных окислов в рельсах, мм	
	головных	донных
К76Ф	0,59	0,55
М76Т	1,15	0,95

Механические свойства термоупрочненных рельсов полностью удовлетворяли требования категории 1 по ДСТУ 4344.

Установочную партию рельсов из кислородно-конвертерной стали подвергли квалификационным испытаниям, включавшим лабораторные эксперименты в условиях ПАО «МК «АЗОВСТАЛЬ» и стендовые испытания на усталость в ОАО «ВНИИЖТ» (Москва).

Результаты квалификационных испытаний подтвердили, что разработанная технология обеспечивает свойства рельсов в соответствии с требованиями ДСТУ 4344, а относительно усталостной прочности, – с требованиями НБ ЖТ ТМ 01-98 «Элементы верхнего строения железнодорожного пути. Нормы безопасности».

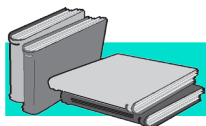
Выводы

В условиях конвертерного цеха ПАО «Металлургический комбинат «АЗОВСТАЛЬ» разработана технология выплавки и внепечной обработки конвертер-

ной рельсовой стали марки К76Ф и освоено промышленное производство термоупрочненных железнодорожных рельсов из этой стали.

Установлено, что снижение балла загрязненности готовых рельсов оксидными включениями достигается при формировании включений оптимального состава за счет обработки кальцием в две стадии с контролем дополнительной обработки по величине активности растворенного кислорода.

При внепечной обработке рельсовой стали корректирующая обработка кальцием необходима, если активность растворенного в стали кислорода превышает 10 ppm.



ЛИТЕРАТУРА

1. Дерябин А. А., Могильный В. В., Добужская А. Б. Улучшение качества рельсов из стали, раскисляемой алюминием // *Сталь*. – 1997. – № 7. – С. 50-55.
2. Рейхарт В. А. Контактно-усталостная стойкость опытных рельсов производства ОАО «КМК» // Сб. трудов юбилейной рельсовой комиссии ОАО «КМК». – Новокузнецк: ОАО «Новокузнецкий полиграфкомбинат», 2002. – С. 35-42.
3. Гарбер А. К. Анализ термодинамики процессов раскисления и оптимизация технологии внепечной обработки рельсовой стали // Автореф. дисс... канд. техн. наук: 05.16.02. – М.: Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, 2009.
4. Григорович К. В., Арсенкин А. М., Шibaев С. С. Применение фракционного газового анализа для оценки эксплуатационных свойств рельсовой стали // Сб. докладов по материалам Рельсовой комиссии. – Магнитогорск: ООО «Интекст», 2004. – С. 94-107.
5. Атлас шлаков: Справ. изд. – М.: Металлургия, 1985. – 208 с.
6. Ohta, H. Activities of SiO₂ and Al₂O₃ and activity coefficients of Fe₂O and MnO in CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO slags // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 1998. – Vol. 29 B. – P. 119-129.

Анотація

Ботштейн В. А., Рудюк О. С., Чичкарьов Є. А., Попов Є. С., Кошуле І. М., Костира І. М.

Освоєння виробництва конвертерної рейкової сталі в ПАТ «МК «АЗОВСТАЛЬ»

Представлено основні елементи технології виплавки рейкової сталі в конвертерному цеху. Проаналізовано зміну рівноважної з неметалевою фазою активності кисню при позапічній обробці рейкової сталі. Показано помітний вплив масової частки кальцію в сталі на активність кисню по завершенні позапічної обробки, встановлено раціональні межі її варіювання та доцільність двостадійної обробки кальцієм. Проаналізовано зниження рівня забрудненості неметалевими включеннями рейок із конвертерної сталі в порівнянні з мартенівськими.

Ключові слова

рейкова сталь, неметалеві включення, позапічна обробка, установка ківш-піч, активність кисню

Summary

Botshtein V. A., Rudyuk A. S., Chichkarev E. A., Popov E. S., Koshule I. M., Kostyrya I. N.
Mastering of converter rail steel production at «MC «AZOVSTAL» PJSC

There are presented the main elements of technology for steel melt in converter shop. There was analyzed oxygen activity equilibrium with nonmetal phase during out-of-furnace processing of rail steel. It is shown appreciable impact of calcium mass concentration in steel on oxygen activity after out-of-furnace processing, one be determined rational limits of its variation and expediency of two-stage processing by calcium. There is shown decreasing of contamination level of converter steel rail by nonmetal inclusions in comparison with open-hearth ones.

Keywords

rail steel, nonmetal insertions, out-of-furnace processing, ladle-furnace, oxygen activity

Поступила 18.06.13