

К вопросу о формировании неметаллических включений в сталях, раскисленных алюминием и кальцием

Требования потребителей стального проката к его качественным показателям возрастают с каждым годом, поэтому в настоящее время большое внимание уделяется проблеме производства «чистой» стали с пониженным содержанием неметаллических включений (НВ).

На уровень загрязненности металла оксидными НВ влияет целый ряд факторов [1-6]:

- окисленность металла на выпуске из сталеплавильного агрегата (этот фактор сильнее влияет на степень усвоения алюминия и других раскислителей, чем непосредственно на общее содержание кислорода в металле, но с ростом окисленности металла растет содержание FeO и MnO в конвертерном шлаке);

- содержание FeO и MnO в ковшовом шлаке, причем рост окисленности шлака ведет как к росту потерь алюминия на участке «стальковш-промковш» («стальковш-кристаллизатор», в зависимости от места отбора проб), так и к росту общего содержания кислорода и индекса загрязненности стали НВ;

- интенсивность перемешивания металла в стальковше;

- модифицирование НВ за счет обработки кальцийсодержащими реагентами;

- прочие факторы, позволяющие снизить загрязненность металла за счет диссоциации или удаления оксидных НВ (использование вакуумирования, применение промежуточных ковшей достаточного объема, укомплектованных внутренними устройствами управления потоками, использование шлаковых смесей оптимального состава и т. п.).

По мнению авторов [1], за время внепечной обработки уровень загрязненности НВ снижается на 65-75 %, в промежуточном ковше – еще на 20-25 %, и в кристаллизаторе удаляется оставшиеся 5-10 %.

К значительному ускорению рафинирования жидкой стали от неметаллических включений приводит ее перемешивание [1-2]. Например, в результате продувки стали в ковше аргоном [3] содержание включений снизилось в среднем с 0,024 до 0,011 %, причем удалялись преимущественно включения, богатые глиноземом. При вакуумировании стали с невысоким содержанием углерода основным механизмом удаления неметаллических включений является агрегация и всплывание частиц при перемешивании стали пузырьками выделяющейся СО [4]. По данным [5], основным механизмом удаления НВ является их укрупнение за счет ортокINETической

Представлены результаты исследований загрязненности проката из низколегированных марок стали, выплавляемых в кислородных конвертерах, оксидными неметаллическими включениями. Проведена статистическая обработка экспериментальных данных по влиянию различных технологических факторов на загрязненность листового проката неметаллическими включениями

коагуляции в турбулентных потоках и всплывание образовавшихся крупных частиц в ковшовой шлак, но количественные оценки касаются лишь влияния средней диссипации энергии в расплаве на характерное время коагуляции. Изменение распределения НВ по размерам в перемешиваемом металле (в частности, по ходу продувки) анализируется лишь в единичных работах. Например, по данным [6], после продувки аргоном заметно увеличивается загрязненность стали НВ размером свыше 10-11 мкм и уменьшается загрязненность НВ размером до 5 мкм.

Однако процесс внепечной обработки и непрерывной разливки обычно сопровождается и вторичным окислением металла, препятствующим достижению высокой степени рафинирования. Кроме того, оценки, приводимые различными авторами относительно степени влияния различных факторов процессы рафинирования металла, неоднозначны.

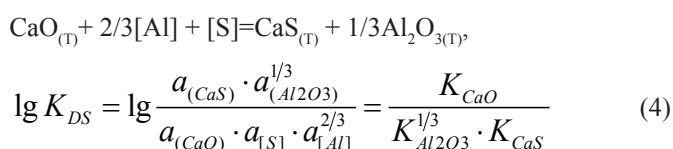
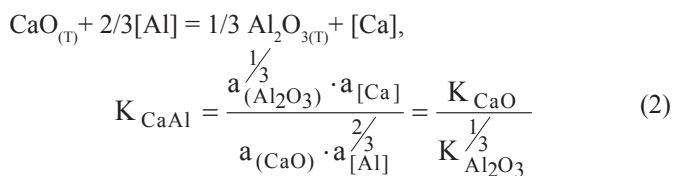
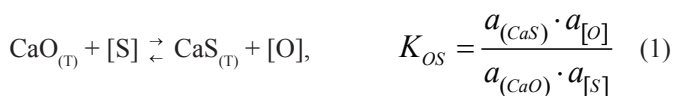
Данная работа посвящена анализу теоретических и практических аспектов проблемы рафинирования высококачественных марок стали, выплавляемых в кислородных конвертерах, от оксидных и, отчасти, окисульфидных НВ в ходе внепечной обработки.

В результате статистического анализа большого массива опытных плавок выяснено, что существенное влияние на общий уровень загрязненности проката оксидными неметаллическими включениями оказывает глубина раскисления металла в ходе выпуска из сталеплавильного агрегата. Существует вполне определенное содержание кислоторастворимого алюминия (0,03-0,04 % масс.) в металле перед началом внепечной обработки, соответствующее минимальной массовой доле оксидного алюминия в готовом металле. Данный вывод хорошо сочетается и с оценкой влияния расхода алюминиевой катанки в ходе доводки по химическому составу на содержание оксидного алюминия в готовом прокате: загрязненность листового проката оксидными неметаллическими включениями возрастает по мере увеличения расхода алюминиевой катанки.

Существенное влияние на остаточное содержание растворенного в стали кислорода и агрегатное состояние неметаллических включений оказывает модифицирова-

ние кальцием. Глубина модифицирования ограничивается возможностью образования сульфидной оболочки на поверхности включений алюминатов кальция [7, 8].

Условия начала образования оболочки из CaS (или (Ca, Mn)S) на поверхности оксидных включений $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ следующими равновесиями:



Оценка констант равновесия реакций (1)-(4) по термодинамическим данным хорошо согласуется с лабораторными и промышленными экспериментальными данными различных исследователей.

Теоретический состав включений определяется соотношением

$$\frac{a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}^{1/3}}{a_{(\text{CaO})}} = K_{DS} \cdot \frac{a_{[\text{Al}]}^{2/3} a_{[\text{S}]}}{a_{(\text{CaS})}} \quad (5)$$

Наиболее широкий температурный интервал существования жидких алюминатных включений обеспечивается при их составе, близком к $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (48,5 % CaO). Согласно диаграмме состояния $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, это соединение имеет минимальную температуру плавления ($t_{\text{пл}} = 1455^\circ\text{C}$, соотношение, в %: $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,94$). При обработке данных по диаграмме равновесия установлено соотношение, позволяющее определить состав НВ, равновесный с алюминием и серой, растворенными в металле (отношение активностей находим по уравнению (5))

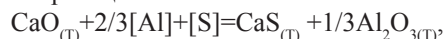
$$(\% \text{CaO}) = 49,85 \cdot \left(\frac{a_{(\text{CaO})}}{a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}^{0,3333}} \right)^{0,142} \quad (6)$$

Это содержание CaO в оксидных НВ максимально достижимо в металле заданного состава и отвечает предельному уровню модифицирования кальцием. Так как в металле, глубоко раскисленном алюминием, равновесный состав НВ соответствует системе $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, соотношение (6) позволяет найти и предельно достижимое соотношение оксидов кальция и алюминия.

Сравнение результатов термодинамического расчета и экспериментальных данных представлено на рис. 1 и 2. Линии на рисунках соответствуют равновесному уровню окисленности, достигаемому при раскислении стали алюминием (кривая А) и при последующем модифицировании (кривые СА2, СА, С12А7, СА3 отвечают разному соотношению оксидов кальция и алюминия во включениях – $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и т. д. соответственно). Точки на рисунках – экспериментальные данные для плавков с измерением окисленности по ходу доводки (трубные марки стали, обозначения «о» и «*») соответствуют результатам измерений после модифицирования. Осредненная кривая, характеризующая реально достигаемую концентрацию растворенного кислорода перед модифицированием кальцием, также приведена на рисунке.

Обработка кальцием стали, глубоко раскисленной алюминием, приводит к дальнейшему снижению остаточной концентрации растворенного кислорода (см. данные по трем плавкам на рисунке). Величина этого снижения находится в пределах 0,5-1,5 ppm. Более точная оценка глубины модифицирования при помощи измерений окисленности затруднительна, так как величина ее на уровне 1 ppm на пределе точности применяемых датчиков и приборов.

На результаты модифицирования существенное влияние оказывает химический состав металла по завершении обработки. Возможность формирования НВ того или иного состава определяется условиями протекания реакции



$$\lg K_{DS} = \lg \frac{a_{(\text{CaS})} \cdot a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}^{1/3}}{a_{(\text{CaO})} \cdot a_{[\text{S}]} \cdot a_{[\text{Al}]}^{2/3}} = \lg \frac{K_{\text{CaO}}}{K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{1/3} \cdot K_{\text{CaS}}}$$

При концентрации серы выше равновесной по данной реакции вместо модифицирования протекает десульфурация металла с формированием слоя CaS на

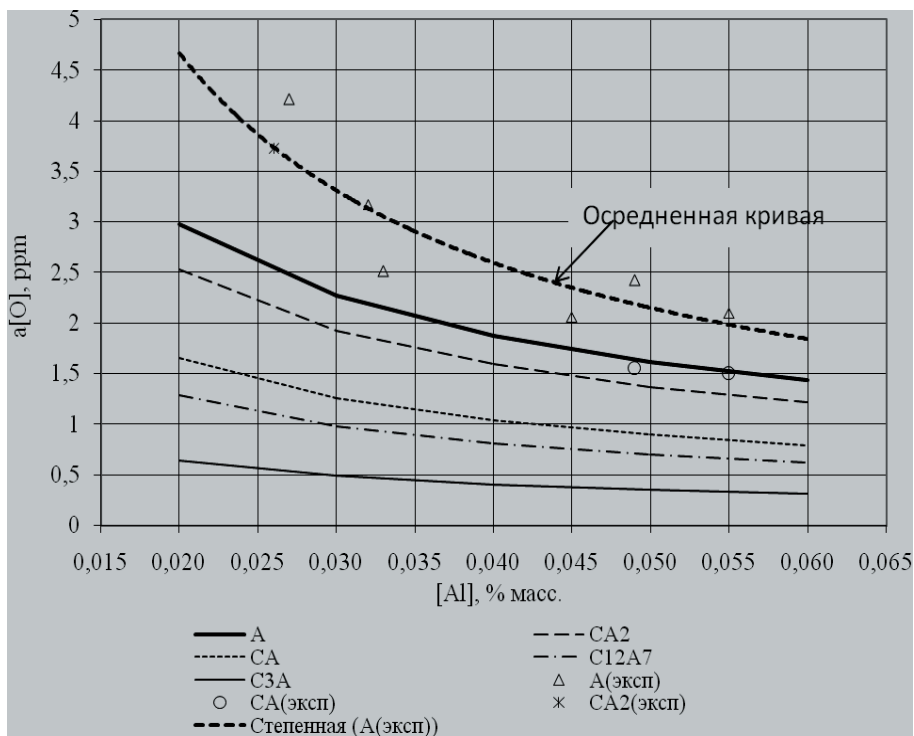


Рис. 1. Изменение окисленности металла в ходе раскисления и модифицирования

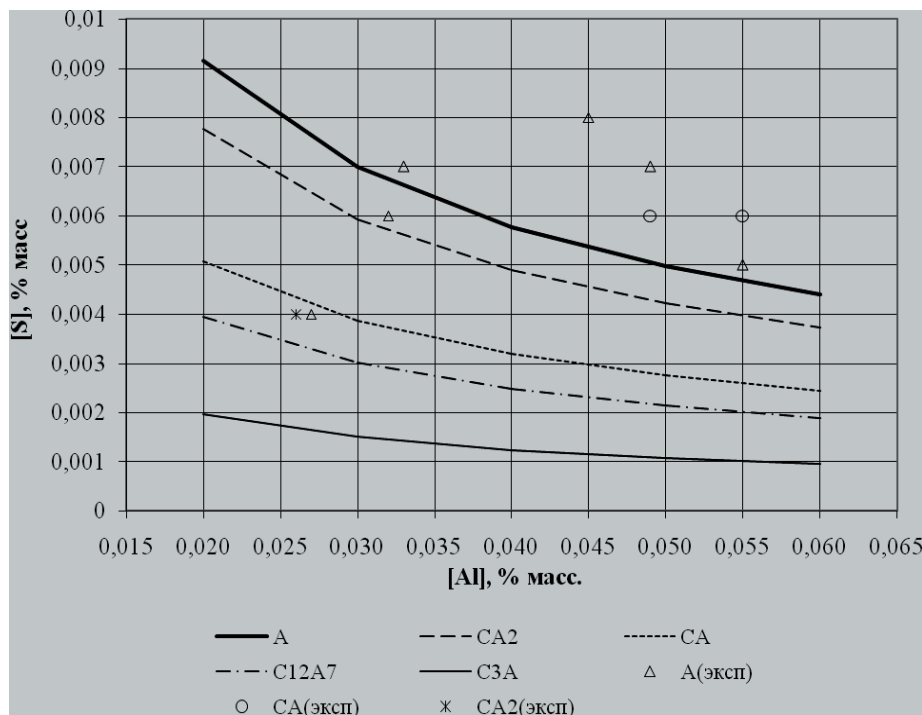


Рис. 2. Сопоставление равновесных кривых для пределов модифицирования и экспериментальных данных

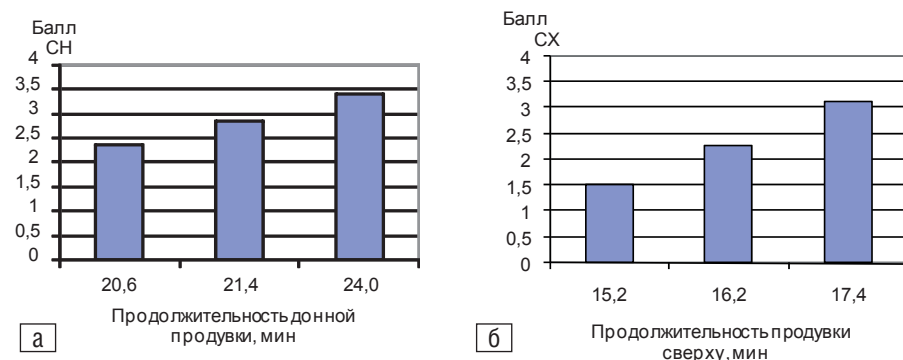


Рис. 3. Влияние продолжительности перемешивания на балл загрязненности проката оксидными НВ различного типа (а – недеформируемые силикаты, б – хрупкие силикаты)

поверхности оксидных НВ. Обозначения на рис. 2 те же, что и на рис. 1.

Таким образом, для формирования НВ оптимального состава желательно проводить глубокую десульфурацию металла либо перед, либо в ходе обработки кальцием.

В результате статистического анализа установлено, что верхняя граница суммарной характеристики загрязненности листового проката оксидными НВ

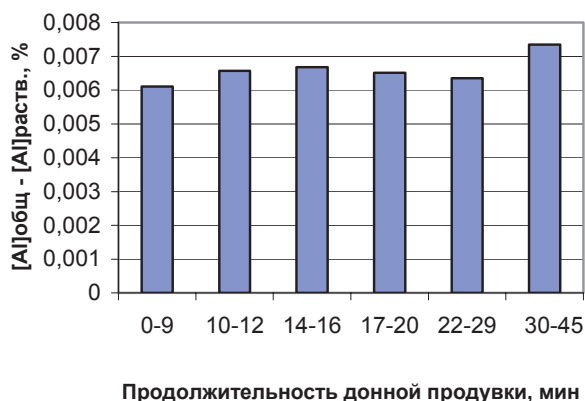


Рис. 4. Влияние продолжительности донной продувки на суммарную оценку загрязненности проката оксидными НВ различного типа (обработка плавок стали класса Х70 – 153 плавки)

(разность содержания общего и кислоторастворимого алюминия) тем выше, чем ниже содержание углерода в металле на повалке (и, соответственно, выше окисленность металла).

Экспериментальное исследование процессов рафинирования в ходе внепечной обработки показало наличие взаимосвязи продолжительности перемешивания (погружной фурмой или донного) и балла по хрупким и недеформируемым силикатам по ГОСТ 1778. Результаты статистической обработки отобранных для исследования плавок представлены на рис. 3.

По результатам расчета (см. выше) и проведенным ранее исследований перемешивание ванны аргоном приводит к снижению загрязненности проката НВ. Однако при наличии на поверхности окислительного шлака возможно как формирование мелких НВ за счет вторичного окисления, так и коагуляция образовавшихся НВ с участием уже сформированных в ходе раскисления крупных включений, при этом возможен результирующий рост балльной оценки загрязненности металла оксидными НВ. При этом рост продолжительности продувки не приводит к росту суммарной загрязненности оксидными НВ (рис. 4). Аналогичный результат (отсутствие какой-либо зависимости) получен и при сопоставлении суммарного уровня загрязненности проката и продолжительности продувки инертным газом через фурму.

Таким образом, рост балла загрязненности при увеличении продолжительности продувки можно отнести в первую очередь за счет коагуляции оксидных НВ и отчасти – за счет проникновения кислорода в металл при взаимодействии со шлаком.

В результате статистического анализа экспериментальных данных установлено, что закономерности изменения загрязненности стали оксидными НВ с ростом глубины модифицирования, в основном, соответствуют из термодинамической модели (1)-(4). Балл загрязненности проката хрупкими силикатами линейно связан с содержанием серы в металле, что объясняется формированием твердых алюминатов кальция, обогащенных Al_2O_3 [8]. Кроме того, установлено, что общее содержание кальция в прокате коррелирует с общим содержанием оксидов алюминия (по разности $[Al]_{общ} - [Al]_{кислотраств.}$).

Таким образом, за счет обработки кальцием не достигается снижение загрязненности проката оксидными НВ. Однако после обработки кальцием существенно снижается содержание растворенного кислорода (до уровня менее 1,5-2 ppm).

Остаточное содержание растворения кислорода в металле заметно влияет на ударную вязкость и долю вязкой составляющей в изломе, так как на механические свойства металла при низких температурах влияют преимущественно третичные НВ. С увеличением содержания алюминия снижается количество растворенного в стали кислорода и, соответственно, содержание третичных НВ, что приводит к росту величины KCU_{-60} и KCV_{-20} . Влияние общего содержания кальция или соотношений $[Ca] / [S]$ и $[Ca] / [Al]$ на механические свойства оказалось более сложным (максимальные значения ударной вязкости достигались при $[Ca]_{общ} = 20 \text{ ppm}$).

Выводы

На основании статистического анализа экспериментальных данных установлены технологические параметры раскисления металла на выпуске из сталеплавильного агрегата и в ходе внепечной обработки, обеспечивающие минимальную суммарную загрязненность листового проката оксидными НВ.

Проанализировано изменение активности кислорода в металле, глубоко раскисленного алюминием, за счет модифицирования кальцием. Установлены пределы изменения окисленности металла по мере изменения химического состава неоксидных металлических включений.

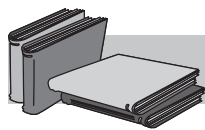
Установлено, что для формирования НВ оптимального состава и исключения при модифицировании

образования CaS на поверхности Al_2O_3 , необходимо снижение общего содержания кислорода в металле и глубокая десульфурация металла до уровня $[S] < 0,004 \%$.

Установлены оптимальные значения характеристик химического состава готового металла (соотношений $[Ca] / [S]$ и $[Ca] / [Al]_{раств.}$), обеспечивающих минимальные значения балла загрязненности проката хрупкими и недеформируемыми силикатами по терминологии ГОСТ 1778.

Установлено существенное влияние технологии модифицирования НВ как на балл загрязненности по ГОСТ 1778, так и на механические свойства проката (ударную вязкость). Выявлено, что средний показатель ударной вязкости листового проката стали X70 растет по мере снижения остаточного содержания растворенного кислорода. Однако влияние глубины модифицирования на балл загрязненности, значения KCU , KCV проявляется достаточно неоднозначно, что требует дополнительных исследований, касающихся рациональной технологии модифицирования.

При экспериментальном исследовании процессов рафинирования металла в ходе внепечной обработки доказано, что возможно как формирование мелких НВ за счет вторичного окисления, так и коагуляция образовавшихся НВ с участием уже сформированных в ходе раскисления крупных включений. При этом возможен результирующий рост балльной оценки загрязненности металла оксидными НВ.



ЛИТЕРАТУРА

1. State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness / Lifeng ZHANG, Brian G. Thomas // ISIJ International. – Vol. 43. – 2003, № 3. – P. 271-291.
2. Включения и газы в сталях / Явойский В. И., Ближнюков С. А., Вишкарев А. Ф. и др. – М.: Металлургия, 1979. – 220 с.
3. Обработка металла инертными газами / Ойкс Г. Н., Степанов А. В., Мелихов П. И. и др. – М.: Металлургия, 1970. – 112 с.
4. Дьяконов В. П. Пути удаления неметаллических включений при вакуумировании стали // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 1969. – № 6. – С. 5-9
5. Кнуппель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. – М.: Металлургия, 1984. – 414 с.
6. Лузгин В. П. Кислород и механизм его влияния на свойства стали // Сталь. – 1999. – № 10. – С. 22-26.
7. Thermodynamics and Kinetics of the Modification of Al_2O_3 Inclusions / Guozhu Ye, P. Jonsson, T. Lund // ISIJ International. – Vol. 36. – 1996, Supplement. – P. 105-108.
8. Improvement of Castability and Quality of Continuously Cast Steel / D. Janke, Z. Ma, P. Valentin e. a. // ISIJ International. – Vol. 40. – 2000, № 1. – P. 31-39.

УДК 669.18.012

А. Н. Смирнов, Е. Н. Лебедев (ДонНТУ), В. В. Хорошилов (ОАО ММЗ), К. Н. Шарандин (ДонНТУ)

Влияние серы на качество поверхности заготовки из низкокремнистой стали

Целесообразность выплавки той или иной марки стали определяется экономическими факторами. При наличии блюминга в составе металлургического предприятия на нем продолжается производство низкокремнистых кипящих и полуспокойных марок стали для производства сортового и листового проката.

Существует два наиболее распространенных варианта производства полуспокойной стали: раскисление марганцем и кремнием в ковше и раскисление стали только марганцем. В обоих случаях при разливке сталь окончательно раскисляется алюминием. Реализация раскисления стали марганцем и алюминием уменьшает вредное влияние серы на качество поверхности заготовки

Сегодня существует несколько схем производства полуспокойной стали. В общем случае прокат из этой