



УДК 660.187.58

ОСВОЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА И ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА ОСОБОНИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ КАТАНКИ

А. Н. Савьюк, И. В. Деревянченко, О. Л. Кучеренко,
А. П. Стовпченко, Ю. С. Пройдак,
Л. В. Камкина, Ю. Н. Грищенко

Освоена технология производства особонизкоуглеродистой стали в ДСП. Экспериментально обоснованы параметры электропечного полупродукта, вакуумирование которого позволяет получать особонизкоуглеродистую сталь. Определяющим является получение оптимальной окисленности металла на выпуске для удаления углерода. Комплексом исследований макро- и микроструктуры, степени неоднородности и загрязненности неметаллическими включениями, а также механическими испытаниями катанки показано, что структура и уровень свойств создают возможность ее волочения без промежуточных отжигов.

Technology of production of ultra-low carbon steel in EAF has been mastered. Parameters of electric furnace semi-product, whose degassing allows producing the ultra-low carbon steel are grounded. Determining factor is the obtaining of optimal metal oxidation at the metal tapping for carbon removal. It is shown by a complex of investigations of macro- and microstructure, degree of non-homogeneity and contamination with non-metallic inclusions, as well as mechanical tests of rolled wire, that structure and level of properties create feasibility of its drawing without intermediate annealings.

Ключевые слова: особонизкоуглеродистая сталь; вакуумирование; внепечная обработка; неметаллические включения; механические свойства

Введение. Молдавский металлургический завод (далее СЗАО «ММЗ») — одно из наиболее передовых предприятий СНГ — постоянно расширяет сортамент выпускаемого проката. Благодаря значительным технологическим возможностям производства, высокой квалификации специалистов предприятия, а также привлечению научных разработок в последнее время решена задача получения из электропечного полупродукта особонизкоуглеродистой стали для изготовления высокопластичной катанки.

Технологию производства особонизкоуглеродистой стали разрабатывали с привлечением термодинамических расчетов на основе активного эксперимента, включавшего получение низкоуглеродистого полупродукта в дуговой сталеплавильной печи (ДСП), его внепечную обработку на установке ковш-печь (УКП) и вакууматоре камерного типа (VD), а также комплекса исследований качества металла (механические свойства, количество и морфология неметаллических включений).

Основными технологическими сложностями производства такого металла являются получение малой массовой доли (менее 0,03 %) углерода на выпуске стали из ДСП и при внепечной обработке в ковше с периклазоуглеродистой футеровкой, а также получение плотной структуры заготовки из металла с небольшими количествами кремния и марганца (соответственно менее 0,02 и 0,12 %) и ограниченным расходом алюминия.

Разработанный технологический процесс производства особонизкоуглеродистой стали включал выплавку полупродукта в ДСП из металлолома с добавлением части передельного чугуна (либо другого первородного сырья) для обеспечения минимального содержания цветных металлов (хрома, никеля, меди); выпуск в ковш полупродукта и его частичное раскисление; обезуглероживание металла на установке вакуумирования камерного типа; доводку металла до заданного химического состава на установке ковш-печь; разливку стали на МНЛЗ с полной защитой струи от вторичного окисления и использованием системы электромагнитного перемешивания металла в кристаллизаторе.

© А. Н. САВЬЮК, И. В. ДЕРЕВЯНЧЕНКО, О. Л. КУЧЕРЕНКО, А. П. СТОВПЧЕНКО, Ю. С. ПРОЙДАК,
Л. В. КАМКИНА, Ю. Н. ГРИЩЕНКО, 2007

Таблица 1. Расход кислорода и топлива в ДСП и некоторые параметры плавки опытной серии на выпуске

| Расход кислорода и топлива | | | | | | Параметры на выпуске | | |
|----------------------------|---------------|----------------------------------|------------------|------------------------------------|-----------------------------|----------------------|---------|------|
| Общий O_2 , M^3/t | Кокса, kg/t | O_2 на сжигание кокса, M^3/t | CH_4 , M^3/t | O_2 на сжигание CH_4 , M^3/t | O_2 на окисление, M^3/t | C, % | aO, ppm | T °C |
| 51,0 | 8,21 | 7,66 | 7,3 | 15,64 | 27,69 | 0,029/0,025 | 1799 | 1741 |
| 50,6 | 8,70 | 8,15 | 7,3 | 15,64 | 26,81 | 0,043/0,029 | 1470 | 1694 |
| 53,6 | 13,57 | 12,67 | 7,3 | 15,64 | 24,39 | 0,051/0,025 | 1741 | 1707 |
| 36,0 | 10,22 | 9,54 | 7,6 | 16,29 | 10,18 | 0,055/0,035 | 1145 | 1653 |
| 43,7 | 6,50 | 6,07 | 7,8 | 16,71 | 20,92 | 0,096/0,032 | 1299 | 1701 |
| 44,1 | 5,79 | 5,40 | 8,0 | 17,14 | 21,55 | 0,076/0,038 | 1118 | 1719 |
| 56,9 | 24,51 | 22,88 | 7,2 | 15,43 | 18,60 | 0,074/0,033 | 1213 | 1644 |
| 52,9 | 29,76 | 27,78 | 6,3 | 13,50 | 11,62 | 0,054/0,026 | 1445 | 1703 |
| 54,9 | 17,42 | 16,26 | 6,2 | 13,29 | 25,36 | 0,038/0,030 | 1316 | 1660 |

Примечание. В числителе приведены данные по химическому анализу, в знаменателе — датчику окисленности CELOX.

Выплавка полупродукта в дуговой сталеплавильной печи. Дуговая сталеплавильная печь СЗАО «ММЗ» является современным высокопроизводительным агрегатом, работающий с интенсификацией процесса плавки путем вдувания кислорода и подачи в печь углеродсодержащих материалов (кокса, природного газа) при помощи нескольких видов горелок и фурм. Кислород, вдуваемый в ДСП, позволяет производить контролируемое обезуглероживание расплава, дожигать CO до CO₂ в рабочем пространстве печи, производить нагрев и разрезание металлошихты за счет различных топливных горелок, а также улучшать вспенивание шлака в результате генерирования пузырьков CO. После расплавления металлошихты, когда содержание углерода в расплаве велико, практически весь кислород идет на обезуглероживание ванны, а на последних стадиях окислительного рафинирования (<0,1 % C) происходит преимущественное окисление железа. При получении особо низкого содержания углерода (0,02... 0,03 %) до 90 % кислорода расходуется на образование оксида железа, высокое содержание которого в шлаке приводит к снижению стойкости футеровки.

При получении в ДСП полупродукта, пригодного для производства особонизкоуглеродистой стали, необходимо исследовать возможность получения минимально возможного количества и обосновать максимально допустимое содержание углерода в металле на выпуске. С этой целью проведена серия плавки низкоуглеродистых сталей (табл. 1)

aO, ppm

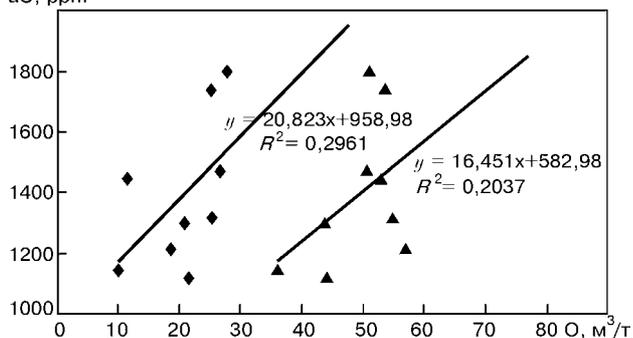


Рис. 1. Зависимость окисленности aO металла на выпуске от общего (◆) расхода кислорода и от его расчетного (▲) количества, идущего на окисление примесей

На всех плавках несмотря на большое количество углеродсодержащих материалов, вдуваемых в печь для нагрева металла, получено довольно низкое конечное содержание углерода (0,03... 0,096 % по химическому анализу и 0,025... 0,038 % по датчику измерения окисленности жидкой стали «CELOX»), высокие значения окисленности и температуры (соответственно 1118... 1799 ppm и 1653... 1741 °C).

Для исследованных плавки рассчитали долю кислорода, идущего на окисление примесей (разница между общим количеством вдуваемого в печь кислорода и затрачиваемого на горение кокса (C = 95 %) и метана — по стехиометрии). Показано, что между расходом кислорода сверх стехиометрии реакций горения топлива и получаемой на выпуске окисленностью металла (рис. 1) зафиксирована довольно тесная связь.

Полученные данные показывают возможность управления окисленностью (содержанием углерода) металла на выпуске из ДСП. Достижение значительной степени окисленности нежелательно с точки зрения уменьшения выхода годного (угар железа), а также ввиду снижения стойкости футеровки. Однако следует учитывать как исходное содержание углерода в полупродукте, так и дальнейшее его поступление в металл после выпуска из печи. Следовательно, для получения особонизкоуглеродистой стали окисленность полупродукта должна обеспечивать удаление углерода металла при вакуумной обработке до такого уровня, при котором дальнейшее поступление его (из ферросплавов при раскислении стали, из электродов при нагреве стали в ковше-печи, а также из периклазоуглеродистой футеровки стальной ванны) не приведет к превышению целевых значений содержания углерода в металле.

Выполнили расчет минимально необходимого содержания в металле активного кислорода для получения 0,005 % углерода в стали при различных его исходных массовых долях в полупродукте (рис. 2).

Сравнение значений необходимой окисленности по расчету (80... 1000 ppm) с ее фактическим диапазоном в полупродукте при выпуске из ДСП (458... 1997, средняя 1015 ppm, согласно данным статистического анализа 200 плавки текущего производства, а также результатам опытного опробования

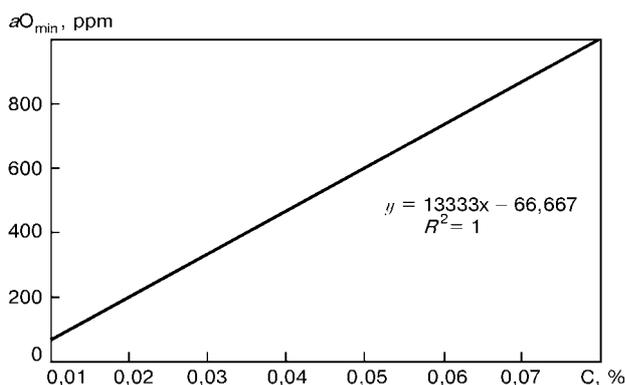


Рис. 2. Необходимый уровень окисленности для обезуглероживания стали до 0,005 % С при различном содержании углерода в полупродукте

вания) показывает, что реальная окисленность металла на выпуске является достаточной, иногда — даже избыточной с точки зрения удаления углерода исходного полупродукта при дальнейшей вакуумной обработке металла. Произвели расчет содержания кислорода в стали, необходимого для удаления углерода, поступающего с ферросплавами (ферромарганцем — 7, силикомарганцем — 2%), для обеспечения требуемых концентраций марганца и кремния в стали с учетом степени усвоения ведущих элементов. Установлено, что при использовании как силико-, так и ферромарганца содержащийся в металле на выпуске из ДСП активный кислород способен окислить углерод, вносимый в металл с ферросплавами и футеровкой сталковша.

При внепечной обработке полученного полупродукта (вакуумирование и доводка на УСП) достигается конечное содержание углерода в металле менее 0,01 % даже при его исходной массовой доле (по данным химического анализа) до 0,06 % и окисленности металла на выпуске из печи выше 1100 ppm. Особенности процессов внепечной обработки (вакуумирования, десульфурации и раскисления) для получения особонизкоуглеродистой стали исследовали на плавках № 1–3. Внепечную обработку полупродукта производили по обратной схеме — ДСП–VD–УСП–МНЛЗ.

Вакуумирование полупродукта для производства особонизкоуглеродистой стали. Выполнили расчетное обоснование снижения содержания углерода при вакуумировании. Проведены эксперименты по получению особонизкоуглеродистой стали вакуум-

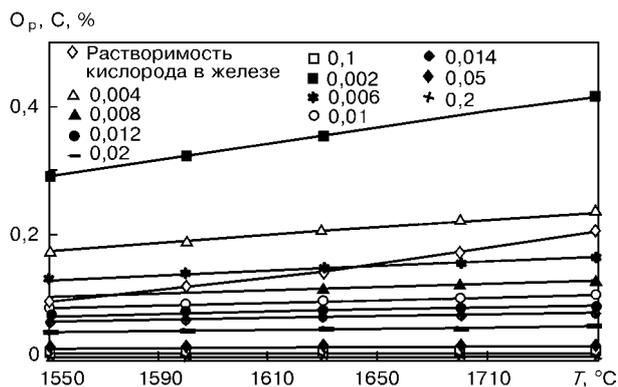


Рис. 3. Равновесное содержание кислорода O_p при различных значениях температуры и массовой доле углерода в металле

но-кислородным обезуглероживанием исходного полупродукта (без вдувания кислорода). Учитывали, что температура металла на выпуске из ДСП существенно выше 1600 °С, для которой рассчитаны основные термодинамические параметры реакции обезуглероживания стали, приводимые в большинстве литературных источников. Установлены равновесные значения содержания кислорода в металле при 0,002... 0,0016 % углерода для интервала температур 1550... 1750 °С. Графическое представление полученных результатов приведено на рис. 3.

В условиях нормального давления раскислительная способность углерода при концентрации выше 0,08 % превышает таковую марганца, но ниже, чем кремния (в тех же концентрациях). Понижение давления усиливает раскислительную способность углерода, причем существенное влияние оказывает температура, повышение которой сдвигает равновесие реакции вакуумно-кислородного обезуглероживания. В результате при одинаковых концентрациях раскислительная способность углерода становится выше таковой марганца и кремния уже при температурах более 1600 °С и давлении ниже 100 мбар.

Для стали целевого химического состава 0,01 % С, 0,12 % Mn, 0,02 % Si на основе расчета равновесных концентраций кислорода в диапазоне температур технологического процесса СЗАО «ММЗ» установлено, что понижения давления в вакуумной камере до 100 мбар достаточно для превалирующего окисления углерода, в сравнении с марганцем и кремнием во всем рассмотренном диапазоне температур технологического процесса.

Таблица 2. Основные параметры внепечной обработки на установке вакуумирования (VD)

| № плавки | Параметры металла | | | | | | Длительность стадий вакуумирования, мин | | | Расход аргона на стадиях, м ³ /ч | | Скорость снижения температуры при вакуумировании, °С/мин |
|----------|---------------------------|--------------|---------|-----------------------|-------|-------|---|----|----|---|-------|--|
| | Массовая доля углерода, % | | aO, ppm | | T, °C | | | | | | | |
| | До | После, менее | До | После (факт./расчет.) | До | После | Всего | 1 | 2 | 1 | 2 | |
| 1 | 0,0293 | 0,010 | 884 | 573/627 | 1721 | 1648 | 23 | 12 | 11 | 4...6 | 4...6 | 2,4 |
| 2 | 0,0327 | 0,010 | 644 | 472/341 | 1645 | 1576 | 25 | 10 | 15 | 2...3 | 4...6 | 2,3 |
| 3 | 0,0564 | 0,010 | 784 | 186/165 | 1676 | 1592 | 22 | 8 | 14 | Не определяли | 5...6 | 2,1 |
| Среднее | 0,0395 | 0,010 | 771 | 410/378 | 1681 | 1605 | 23 | 10 | 13 | 3...4 | 4...6 | 2,3 |

Примечание. На стадии вакуумной обработки 1 происходит набор вакуума, на стадии 2 — глубокий вакуум.

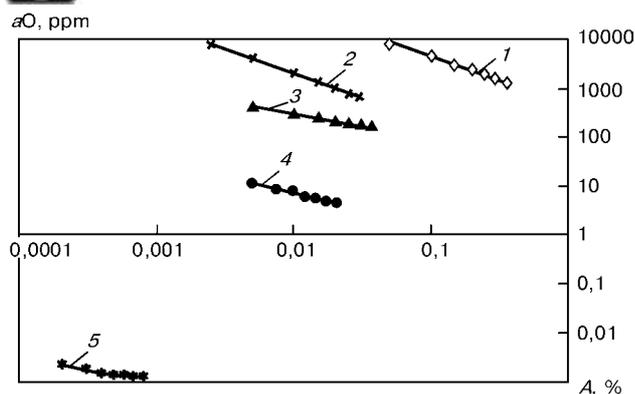


Рис. 4. Результаты расчета равновесных концентраций кислорода при характерной для особонизкоуглеродистой стали концентрации раскислителей А: 1 — марганец; 2 — углерод; 3 — кремний; 4 — алюминий; 5 — кальций

Вакуумированию подвергали металл, частично раскисленный алюминием на выпуске из ДСП. После установки ковша в вакуум-камеру осуществляли усреднительную продувку металла аргоном. Одновременно отбирали пробы, измеряли температуру и окисленность металла (табл. 2).

В ходе вакуумирования плавки каких-либо присадок в ковш не вводили. В процессе набора вакуума и в течение всего периода обработки зафиксировано интенсивное «кипение» расплава, объясняемое протеканием реакции вакуумно-кислородного обезуглероживания металла. Разрежение в режиме глубокого вакуума составляло 2,0... 2,5 мбар. При длительнейшей выдержке металла под вакуумом процесс обезуглероживания постепенно замедлялся или прекращался вообще, что свидетельствует об отсутствии одного из элементов, участвующих в реакции $C + 1/2 O_2 = CO$. Поскольку лимитирующим звеном данной реакции в наших условиях является содержание углерода, а точное определение его при низких концентрациях (менее 0,01 %) затруднено, оценивали изменение массовой доли активного кислорода. Получено довольно точное соответствие фактического и расчетного изменения окисленности (табл. 2) и содержания углерода в металле в результате вакуумирования на всех плавках. Расчетное количество CO, выделившегося при вакуумной обработке, составило на опытных плавках от 36 до 86 м³, что существенно превышает объем аргона, вдуваемого для перемешивания металла. Таким образом, поверхность взаимодействия газ-металл значительно более развита при вакуумировании частично раскисленного металла, что является предпосылкой удаления из него примесных газов (азота и водорода).

Технологические особенности ковшевой обработки особонизкоуглеродистой стали. При получении особонизкоуглеродистых сталей основной задачей обработки в ковше-печи наряду с удалением углерода является уменьшение содержания серы в металле до необходимого уровня. Успешное протекание процесса десульфурации обеспечивается в результате быстрого формирования рафинирующего шлака оптимального химического состава. Для повышения коэффициента распределения серы между шлаком и металлом (серопоглотительной способ-

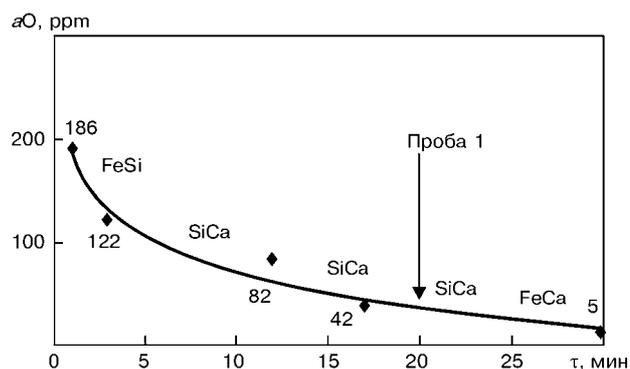


Рис. 5. Изменение окисленности металла по ходу обработки плавки № 3 на УКП

ности шлака) необходимо прежде всего обеспечить высокую основность шлака и низкое содержание оксида железа (низкую окисленность металла). Эффективная десульфурация металла при обработке под основными шлаками достигается при содержании кислорода в металле не более 100 ppm и оксида железа в шлаке менее 0,5 %. Поэтому с целью определения условий, обеспечивающих интенсивную десульфурацию металла, на опытных плавках определяли содержание в нем активного кислорода по ходу внепечной обработки.

Отличительной особенностью выплавляемой особонизкоуглеродистой пластичной стали является ограничение в металле не только содержания углерода (менее 0,01 %), но и кремния (менее 0,02 %). Низкая концентрация основных раскислителей требует повышенного внимания к окисленности металла. Для окончательного раскисления металла на опытных плавках использовали ферросплавы кальция (силикокальций и феррокальций), отличающегося высоким сродством как к кислороду, так и к сере. Следовательно, минимизация его расхода возможна только при низких содержаниях активного кислорода и серы в стали.

При разработке схемы раскисления особонизкоуглеродистой стали учитывали, что раскисляющая способность кремния при его массовой доле в металле менее 0,01 % реализуется только при окисленности металла более 295 ppm (рис. 4).

При начальной концентрации менее 295 ppm кислород практически не реагирует с кремнием, поэтому необходимы более сильные раскислители (алюминий, кальций). Использование 0,005 % алюминия обеспечивает в растворенном виде окисленность на уровне 11 ppm. Кроме того, следует учитывать, что значительные остаточные массовые доли алюминия в стали могут быть причиной затягивания стакана при разливке стали на МНЛЗ. Наименьшее равновесное содержание кислорода (менее 1 ppm) может быть обеспечено в случае применения кальция при растворении его в металле в интервале 0,0002... 0,0010 %.

Пример баланса по кислороду с учетом хронологии присадки материалов в ковш, приведен на рис. 5.

Показано, что все предпосылки для успешного протекания десульфурации металла появляются уже к 10-й мин обработки. Наведенный шлак отличался высокой рафинирующей способностью, обес-



Таблица 3. Неметаллические включения в металле плавки особонизкоуглеродистой стали по ASTM E45

| Тип включений | Неметаллические включения по ASTM E45 на плавках (№), баллы | | |
|-----------------------------|---|------------------|--------------------|
| | 1 | 2 | 3 |
| Тип А узкий (2... 4 мкм) | 0,5... 1,0 | 0... 0,5 | 0... 0,5 |
| | 0,625 | 0,42 | 0,17 |
| широкий (> 4... 12 мкм) | 0 | 0 | 0 |
| Тип В узкий (2... 9 мкм) | 0,5... 1,0 | 1,0... 1,0 | 1,0... 1,0 |
| | 0,375 | 1,0 | 1,0 |
| широкий (> 9... 15 мкм) | 0 | 0... 2,5 0,83 | 0,5... 5,0 1,75 |
| Тип С узкий (2... 5 мкм) | 1,0... 2,0 | 1,0... 2,0 | 0... 1,5 |
| | 1,375 | 1,25 | 0,92 |
| широкий (> 5... 12 мкм) | 0... 3,0 1,75 | 0... 2,0 0,33 | 0 |
| Тип D узкий (2... 8 мкм) | 0,5... 0,5 | 0,5... 1,0 | 0,5... 1,0 |
| | 0,5 | 0,75 | 0,83 |
| широкий (> 8... 13 мкм) | 0 | 0... 0,5 0,33 | 0... 0,5 0,25 |

Примечание. В числителе указан разбег значений, в знаменателе — среднее.

печивающей степень десульфурации более 70 %. Массовая доля серы при этом составляет менее 0,010 %.

Опытным опробованием подтверждено отрицательное влияние большого содержания активного кислорода в металле на десульфурацию металла и нерациональность повышения основности шлака выше 3,5 ед. Поэтому в целях одновременного снижения этих параметров рекомендовано перед присадкой шлакообразующих компонентов производить предварительное раскисление металла нормируемыми присадками ферросилиция и алюминия и контролировать соблюдение баланса по кислороду и кремнию.

Разливку плавки осуществляли на МНЛЗ через промежуточный ковш с магниезальной футеровкой (диаметр каналов дозирующих узлов — 16,5 мм) с полной защитой струй металла от вторичного окисления с применением системы электромагнитного перемешивания в кристаллизаторах. Из всех заготовок получили катанку диаметром 5,5 мм.

Результаты исследования качества особонизкоуглеродистой катанки. Выполнены комплекс металлографических исследований заготовки и катанки, а также механические испытания металла катанки плавки опытно-промышленного опробования.

Микроструктура металла в поперечном сечении катанки из особонизкоуглеродистой стали состоит из феррита и третичного цементита, распределенного относительно равномерно в виде фрагментов сетки по границам зерен. Осевая ликвация во всех исследуемых сечениях катанки опытных плавки соответствовала первому классу эталонного ряда по EN 10016-1-1994. Размер действительного зерна (в катанке диаметром 5,5 мм по ГОСТ 5639-82 при

Таблица 4. Средние значения механических свойств металла катанки диаметром 5,5 мм из особонизкоуглеродистой стали

| № плавки | $\sigma_{\text{в}}$, МПа | $\sigma_{0,2}$, МПа | ψ , % | δ_5 , % | δ_{10} , % |
|----------|---------------------------|----------------------|------------|----------------|-------------------|
| 1 | 354 | 239 | 85 | 43 | 34 |
| 2 | 321 | 198 | 84 | 44 | 36 |
| 3 | 362 | 245 | 84 | 42 | 33 |

увеличении 400) в металле всех исследованных бунтов плавки № 1–3 соответствовал баллу 10–11. Средняя расчетная масса окалина на особонизкоуглеродистом металле опытных плавки составила 13,8 кг/т.

Определена степень загрязненности неметаллическими включениями по ГОСТ 1778–70 (метод Ш) и ASTM E45 (метод А). Результаты оценки по ASTM E45 приведены в табл. 3.

Показано, что особонизкоуглеродистая сталь по содержанию неметаллических включений удовлетворяет требованиям стандартов к стали типа С4Д.

Микротвердость (средняя HV_{500}) на опытных плавках № 1–3 составила соответственно 101,87; 93,22 и 108,89. Микротвердость хорошо коррелирует с результатами механических испытаний — временным сопротивлением и текучестью, средние значения которых приведены в табл. 4.

Полученная катанка имеет низкие значения временного сопротивления, соответствующие уровню, IF-сталей, и высокие значения пластических свойств, что дает возможность осуществлять волочение без промежуточных отжигов. Применение такой высокопластичной катанки на метизных предприятиях позволяет существенно снизить уровень обрывности и дает возможность значительно уменьшить затраты на промежуточные отжиги.

Выводы

1. Экспериментально обоснованы параметры электропечного полупродукта, пригодного для производства особонизкоуглеродистой стали при его последующем вакуумировании.

2. Установлено, что наиболее важным является получение оптимального диапазона активности кислорода в металле на выпуске, что обеспечивает удаление углерода до заданных пределов с учетом его дополнительных поступлений в технологическом цикле.

3. За счет использования реакции вакуумно-кислородного обезуглероживания (без дополнительного ввода кислорода в газообразном виде или в виде оксидов) достигнуто содержание углерода в готовом металле 0,01 %, что при массовой доле марганца до 0,12 и кремния до 0,02 % обеспечивает благоприятную микроструктуру и высокий уровень пластических свойств катанки.

СЗАО «Молдавский металлургический завод», Рыбница
 Нац. металлург. акад. Украины, Днепропетровск
 Поступила 26.12.2006