

**В. С. Бойко, М. Н. Якин, С. А. Коваль, А. В. Стефанец, И. Н. Фентисов,
А. А. Годынский, Е. А. Чичкарев***

ПАО «Мариупольский металлургический комбинат им. Ильича», Группа Метинвест

*Приазовский государственный технический университет, Мариуполь

Оптимизация раскисления стали с использованием данных об активности растворенного кислорода

Проведены исследования изменения окисленности металла мартеновской печи на плавках различных марок стали. Проанализированы факторы, влияющие на величину активности кислорода в сталеплавильном агрегате перед выпуском и в ковше. Показана целесообразность регулирования окисленности металла на выпуске добавками углерода с целью снижения доли плавков, требующих комплексного раскисления и, в перспективе, уменьшения расхода ферромарганца на ковшовое раскисление.

Ключевые слова: активность кислорода, раскисление стали, производство полуспокойной стали, сталеплавильный агрегат, рациональное использование алюминия

Металлургическая промышленность является одной из базовых отраслей экономики. В последние годы в ходе обострившейся конкуренции стремление снизить себестоимость металлопродукции путем экономии энергоресурсов, материалов, уменьшения продолжительности простоев, снижения отходов и повышения качества выходит на первый план в работе производственных предприятий и научно-исследовательских организаций.

Полуспокойная сталь характеризуется высоким выходом годного, относительно низкой степенью ликвации, как правило, простой технологией разлива и низкой стоимостью по сравнению со спокойной сталью.

При производстве полуспокойной стали, раскисляемой перед разливкой, необходимого снижения содержания кислорода достигают введением ферромарганца или силикомарганца в печь или ковш. Требуемая структура слитка создается только при условии, что содержание кислорода в металле близко к оптимальному. Особенно сложным является обеспечение высокого качества слитков при содержании углерода в металле менее 0,12 %.

Как известно, кислород, растворенный в стали, оказывает большое влияние на ход сталеплавильных процессов, качество готового металла, процессы раскисления и десульфурации, качество слитков [1-5]. Поэтому контроль за окисленностью стали и ее химическим составом в процессе ее производства крайне важен. В данной работе измерение активности кислорода в жидкой стали производили посредством электрохимического датчика Celox. Действие датчика основано на работе высокотемпературной электрохимической гальванической ячейки с твердым электролитом из диоксида циркония. В качестве вторичного прибора использовали промышленный, программируемый, основанный на микрокомпьютере прибор Celox Multi-Lab.

На опытных плавках полуспокойной стали в боль-

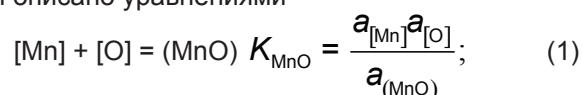
шегрузных (650 и 900 т) мартеновских печах установлено, что окисленность металла после раскисления близка к равновесным значениям для условий комплексного раскисления кремнием и марганцем (либо марганцем для раскисления в ходе разливки). Результаты измерений: для стали 3пс – в пределах 44,15-52,41 ppm при температуре 1565-1568 °С; для стали 1пс – 62,9 ppm (раскисление в ковше силикомарганцем и ферросилицием); для стали 2пс, раскисляемой алюминием во время разливки, – 116 ppm. При выплавке кипящей стали активность растворенного кислорода существенно выше и варьируется в пределах 200-400 ppm (по результатам измерений в ковше после раскисления ферромарганцем).

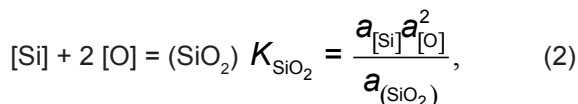
Качество листового проката зависит от целого ряда факторов: технологии нагрева слитков; химического состава и температуры металла перед разливкой; температуры; расхода алюминия для плавки 2пс, раскисляемых алюминием и др. Например, для стали 2пс, выплавляемой по классической технологии, установлено, что отсортировка листового проката растет по мере увеличения отношений $[Mn] / [Si]$ и $[Mn] / [C]$, связанных с величиной окисленности металла перед выпуском.

Однако в настоящее время для производства листового проката широко используют низкокремнистые марки стали (с массовой долей кремния до 0,03 %), что обуславливает актуальность совершенствования технологии разлива полуспокойных низкокремнистых марок стали, раскисленных алюминием.

При комплексном раскислении стали кремнием и марганцем образуются силикаты марганца. В соответствии с диаграммой состояния шлаков $MnO-SiO_2$ [6] при температуре 1550-1600 °С жидкие неметаллические включения содержат примерно от 25 до 50 %мас. SiO_2 .

Комплексное раскисление стали кремнием и марганцем описано уравнениями





откуда

$$\frac{a_{[\text{Mn}]}}{\sqrt{a_{[\text{Si}]}}} \approx \frac{[\text{Mn}]}{\sqrt{[\text{Si}]}} = \frac{K_{\text{MnO}}}{\sqrt{K_{\text{SiO}_2}}} \frac{a_{(\text{MnO})}}{\sqrt{a_{(\text{SiO}_2)}}}, \quad (3)$$

где $a_{[\text{Mn}]}$, $a_{[\text{Si}]}$ – активности марганца и кремния в жидкой стали $a_{(\text{MnO})}$, $a_{(\text{SiO}_2)}$ – активности оксидов марганца и кремния в неметаллических включениях.

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

$$a_{(\text{MnO})} = 0,434 \left(\frac{a_{(\text{MnO})}}{\sqrt{a_{(\text{SiO}_2)}}} \right)^{0,560} = 0,434 \left(\frac{\sqrt{K_{\text{SiO}_2}} [\text{Mn}]}{K_{\text{MnO}} \sqrt{[\text{Si}]}} \right)^{0,560}. \quad (4)$$

По найденной величине активности MnO рассчитывали и активность кислорода в металле

$$a_{[\text{O}]} = \frac{K_{\text{MnO}} a_{(\text{MnO})}}{a_{[\text{Mn}]}} \approx \frac{K_{\text{MnO}} a_{(\text{MnO})}}{[\text{Mn}]} \approx \frac{K_{\text{MnO}} \cdot 0,434 \left(\sqrt{K_{\text{SiO}_2}} / K_{\text{MnO}} \right)^{0,56}}{[\text{Mn}]^{0,44} \left(\sqrt{[\text{Si}]} \right)^{0,56}} = \frac{0,434 K_{\text{MnO}}^{0,44} K_{\text{SiO}_2}^{0,23}}{[\text{Mn}]^{0,44} [\text{Si}]^{0,23}}. \quad (5)$$

Сравнение экспериментальных данных с результатами расчета активности кислорода, растворенного в металле, в зависимости от концентраций элементов-раскислителей представлено на рис. 1. Для полуспокойных сталей, раскисляемых ферросиликомарганцем в ковше, фактически измеренная окисленность вполне согласуется с результатами теоретического расчета.

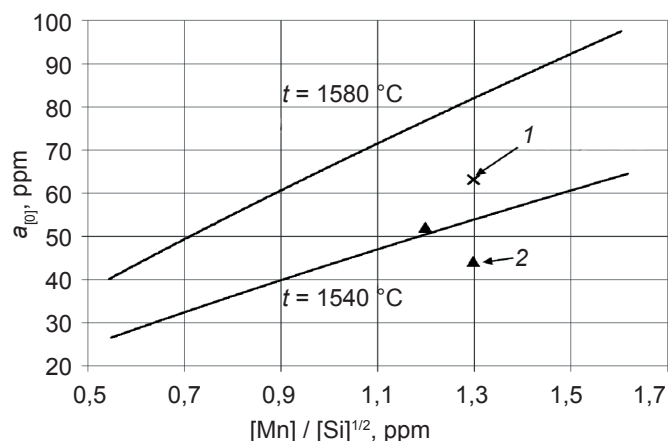
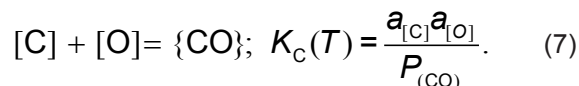
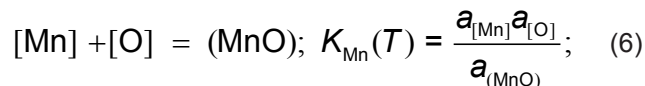


Рис. 1. Сопоставление теоретических кривых изменения величины активности кислорода и фактических данных: 1 – эксп., ст1пс; 2 – эксп., ст3пс;

Однако при выплавке и разливке низкокремнистой полуспокойной стали существенное влияние на формирование корковой зоны слитка и усадочных полостей оказывает и раскисление марганцем и углеродом.

При выпуске в ковш и раскислении стали одним ферромарганцем (преимущественно кипящие марки стали) как углерод, так и марганец способны связывать растворенный в металле кислород по реакциям



При температурах сталеплавильного производства в ковше обычно достигается соотношение констант равновесия $K_{\text{Mn}}/K_{\text{C}} = 4 \dots 8$, близкое к равновесному соотношению концентрации марганца и углерода в металле после раскисления. В соответствии с (6)-(7) отношение концентраций марганца и углерода постоянно и зависит преимущественно от температуры

$$\frac{a_{[\text{Mn}]}}{a_{[\text{C}]}} \approx \frac{[\text{Mn}]}{[\text{C}]} = \frac{K_{\text{Mn}}(T) a_{(\text{MnO})}}{K_{\text{C}}(T) P_{\text{CO}}}. \quad (8)$$

Так как $a_{(\text{MnO})} \approx 1$ и $P_{\text{CO}} \approx 1$ атм, приблизительно $[\text{Mn}] / [\text{C}] = K_{\text{Mn}}(T) / K_{\text{C}}(T)$.

По мере снижения температуры существенно уменьшается константа равновесия окисления марганца, что ведет к снижению массовой доли кислорода, растворенного в металле в равновесии с марганцем.

При выплавке полуспокойной низкокремнистой ($[\text{Si}] < 0,03$ %) среднеуглеродистой стали (0,12-0,17 %мас. С и свыше 0,4 %мас. Mn) в большегрузных (900 т) мартеновских печах раскисление стали производили: в ковше – ферромарганцем, в изложницах – гранулированным алюминием. Разливку осуществляли сверху в крупные слябинговые слитки (18,6 т). Перед выпуском производили измерение активности кислорода в печи, а на отдельных плавках – и в ковше после раскисления. Установлено, что активность кислорода в печи близка к равновесной с углеродом и при раскислении ферромарганцем в ковше снижается на 20-50 ppm.

Отсортировка готового проката по поверхностным дефектам сильно зависит от потенциала газообразования $[\text{C}][\text{O}]_{\text{ост}}$, зависящего, в свою очередь, от массовой доли кислорода в металле после раскисления $[\text{O}]_{\text{ост}}$ и массовой доли углерода. Результаты статистического анализа влияния потенциала газообразования после раскисления в изложнице на уровень отсортировки тонколистового проката из кипящей и полуспокойной стали по поверхностным дефектам (преимущественно рваной кромке) представлены на рис. 2-4.

Как видно из рис. 2, минимальная отсортировка проката из полуспокойной стали, раскисленной алюминием, по поверхностным дефектам достигается при $[\text{C}][\text{O}]_{\text{ост}}$ не более 0,0005, что соответствует

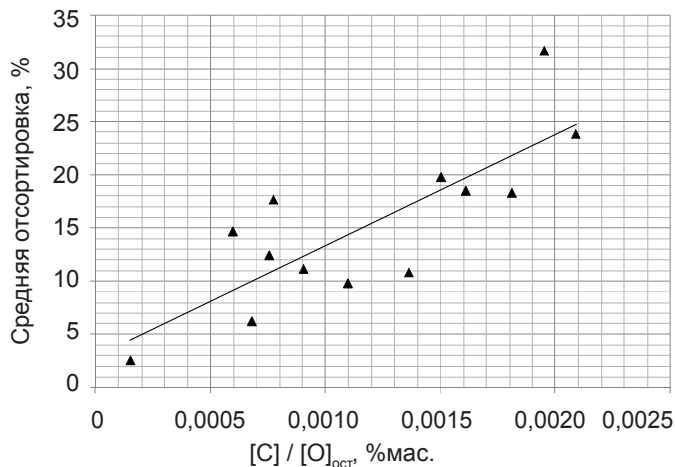


Рис. 2. Средняя отсортировка по группам плавков с различным потенциалом газообразования $[C]/[O]_{отр}$

активности кислорода при температуре ликвидуса данной марки стали на уровне 20-30 ppm.

Сопоставление потенциала газообразования для групп плавков кипящей стали с нормальной и пониженной окисленностью представлено на рис. 3. Первая группа характеризуется уровнем отсортировки листового проката по поверхностным дефектам в пределах 4-5 %, вторая – свыше 15.

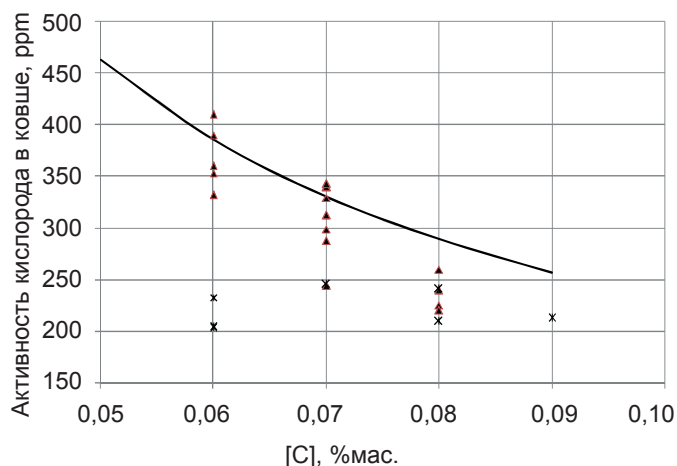


Рис. 3. Изменение окисленности от массовой доли углерода для различных групп плавков: — равновесные; ▲ – нормальная окисленность, низкая отсортировка; * – низкая окисленность, высокая отсортировка

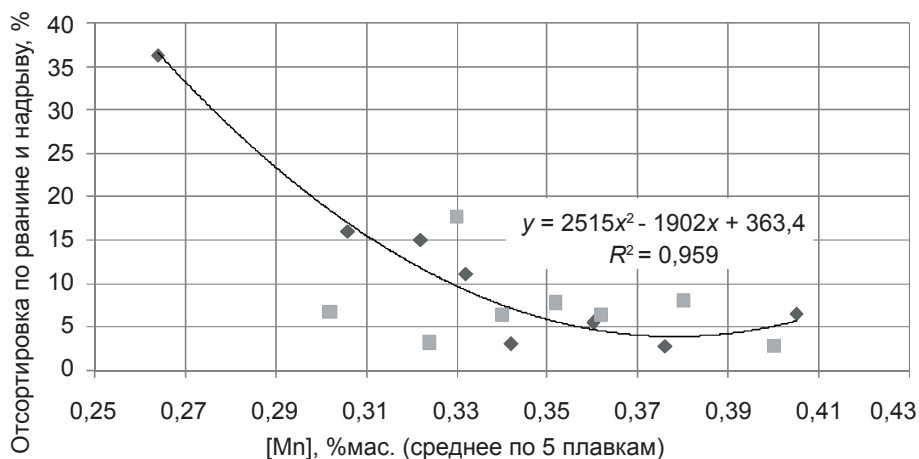


Рис. 4. Влияние массовой доли марганца в металле на отсортировку по поверхностным дефектам низкоуглеродистой кипящей (■ – сравнительные, светлые квадраты) и полуспокойной стали (◆ – опытные, темные квадраты), раскисленной алюминием в изложнице

Как видно из рис. 3, на плавках с низкой отсортировкой окисленность металла в ковше близка к равновесной с углеродом, а на значительной части плавков – и с марганцем, однако следует учитывать, что константа равновесия реакции раскисления марганцем заметно сильнее меняется с температурой, чем углеродом. Для группы плавков с повышенной отсортировкой и пониженной окисленностью активности кислорода ниже как равновесной с углеродом, так и с марганцем при температуре металла в ковше.

Оценка рациональной величины потенциала газообразования и результаты исследования структуры корковой зоны слитков и головной части слябовых заготовок позволила установить рациональный расход алюминия, который определяют массовой долей углерода в металле и активностью растворенного кислорода.

При разливке низкоуглеродистой низкокремнистой стали с раскислением в изложницах установлено, что существенное влияние на уровень отсортировки по поверхностным дефектам оказывает и массовая доля марганца в металле (рис. 4).

Четко выраженная зависимость отсортировки по поверхностным дефектам, характерная для полуспокойного варианта низкоуглеродистой бескремнистой стали, слабее проявляется для сравнительного варианта (кипящей стали 08кп) вследствие менее выраженной связи массовой доли марганца и алюминия в готовом металле для кипящей стали. Как видно из рис. 4, при выплавке низкоуглеродистой полуспокойной стали массовая доля марганца должна быть не менее 0,35 %мас., что позволяет существенно снизить отсортировку тонколистового проката по поверхностным дефектам.

Существенное влияние на качество проката оказывает активность кислорода и массовая доля углерода в печи перед выпуском и в готовом металле. Установлено, что при выплавке низкоуглеродистой бескремнистой кипящей и полуспокойной стали использование регулирования окисленности металла на выпуске из сталеплавильного агрегата позволяет увеличить степень усвоения марганца при ковшовом раскислении и стабилизировать качество крупных слябинговых слитков.

Выводы

1. Проведены исследования изменения окисленности металла в мартеновской печи при выплавке различных марок стали, а также в ковше на плавках кипящей и полуспокойной стали; проанализированы факторы, влияющие на величину активности кислорода в сталеплавильном агрегате перед выпуском и в ковше.

2. Предложен способ расчета активности кислорода в стали, раскисленной кремнием и марганцем.

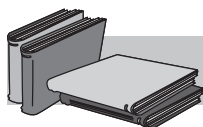
3. Установлено, что на качество листового проката из кипящей

и полуспокойной бескремнистой стали сильно влияет потенциал газообразования $[C][O]_{\text{ост}}$.

4. Показано, что при выплавке низкокремнистой полуспокойной стали рациональный расход алюминия на раскисление в изложницах, который определяют массовой долей углерода в металле и активностью растворенного кислорода, должен обеспечивать величину $[C][O]_{\text{ост}} \leq 0,0005$, а массовая доля марганца должна быть не менее 0,35 %мас. Выполнение этих условий позволяет существенно снизить

отсортировку тонколистового проката по поверхностным дефектам.

5. Выполнена настройка Celox для определения содержания углерода в металле применительно к условиям выпуска низкоуглеродистых марок стали из мартеновской печи и кислородного конвертера. Показано, что использование Celox для контроля содержания углерода целесообразно для условий, когда величину окисленности определяет содержание углерода, то есть в момент выпуска из сталеплавильного агрегата.



ЛИТЕРАТУРА

1. Явойский В. И., Лузгин В. П., Вишкарёв А. Ф. Окисленность стали и методы ее контроля. – М.: Metallurgy, 1970. – 288 с.
2. Гордеев Ю., Швецов Г., Релин А. Новые технологии контроля параметров металлических расплавов. – НВ-оборудование. – 2004. – № 9. – С. 11-14.
3. Маес Р. Применение Celox для оперативного контроля процесса в современном производстве стали. – Heraeus Electro-Nite, 2004. – 36 с.
4. Ярославцев Ю. Г., Серов А. И., Смоляков В. В. Выбор расхода алюминия для раскисления стали с учетом окисленности исходного металла // Чер. металлургия. – 2007. – № 4. – С. 50-54.
5. Использование кислородных зондов для контроля окисленности и процесса раскисления малоуглеродистой стали // А. Г. Свяжин, В. В. Рябов, А. Д. Романович и др. – Сталь. – 1996. – № 2. – С. 26-28.
6. Атлас шлаков: Справ. изд. – М.: Metallurgy, 1985. – 208 с.

Анотація

*Бойко В. С., Якін М. М., Коваль С. О., Стефанець А. В., Фентісов І. М.,
Годинський О. А., Чичкар'єв Є. А.*

**Оптимізація розкислення сталі з використанням даних
про активність розчиненого кисню**

Проведено дослідження зміни окисленості металу мартенівської печі на плавках різних марок сталі. Проаналізовано фактори, що впливають на величину активності кисню в сталеплавильному агрегаті перед випуском і в ковші. Показано доцільність регулювання окисленості металу на випуску добавками вуглецю з метою зниження частки плавок, що вимагають комплексного розкислення та, в перспективі, зниження витрат феромарганцю на ковшове розкислення.

Ключові слова

активність кисню, розкислення сталі, виробництво напівспокійної сталі, сталеплавильний агрегат, раціональне використання алюмінію

Summary

*Boyko V., Yakin M. N., Koval S. A., Stefanets A. V., Fentisov I. N., Godynsky A. A.,
Chichkarev E. A.*

**Optimization of steel deoxidation process using data on dissolved
oxygen activity**

Open hearth furnace metal oxidation changes study when melting different steel grades has been realized, factors having impact on oxygen activity in the steel-making unit before tapping and in the ladle have been analyzed. Rationality of metal oxidation regulation with carbon additives at the moment of tapping, thus allowing to decrease the quantity of heats, requiring complex deoxidation, and to decrease ferro-manganese consumption for ladle deoxidation in the future, is demonstrated.

Keywords

oxygen activity, steel deoxidation, semikilled steel production, steel-making unit, rational use of alumini