

А. А. Ларионов, Э. Н. Шебаниц, В. В. Климанчук, М. Н. Якин, А. В. Цюцюра, Е. А. Чичкарев *

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

*Приазовский государственный технический университет, Мариуполь

Совершенствование технологии комплексного раскисления конвертерной стали кремнием, марганцем и алюминием

Установлено, что при выплавке углеродистых и низколегированных сталей целесообразно использование данных об активности кислорода для нормирования расхода алюминия и его сплавов. Предложены и опробованы рекомендации по нормированию расхода алюминийсодержащих материалов с учетом присадок углерод-, кремний- и марганецсодержащих ферросплавов.

Ключевые слова: окисленность, неметаллические включения, раскисление, активность, малоуглеродистая сталь

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).

В данной работе проанализировано влияние присадок углерода, кремния и марганца на активность растворенного кислорода, а также на усвоение алюминия при раскислении углеродистых и низколегированных марок стали, выплавляемых в 160-тонных конвертерах.

В процессе выплавки стали в кислородном конвертере низкоуглеродистый полупродукт 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. С целью снижения расхода и угара раскислителей и ферросплавов, а также снижения и стабилизации окисленности, улучшения качества стали и уменьшения ее себестоимости используют предварительное раскисление расплава в конвертере или сталеразливочном ковше. Один из способов снижения активности растворенного кислорода – предварительное раскисление стали углеродсодержащими материалами [1, 2].

Активность растворенного в металле кислорода определяли перед выпуском из сталеплавильного агрегата при помощи прибора Multi-Lab с использованием зонда Celox. Раскисление конвертерной стали осуществлялось на выпуске плавки, присаживались углеродсодержащие материалы (при необходимости), кремний- и марганецсодержащие ферросплавы, алюминийсодержащие раскислители.

В результате статистического анализа большого массива опытных плавок установлено существенное влияние глубины раскисления металла в ходе выпуска из сталеплавильного агрегата на общий уровень загрязненности проката оксидными неметаллическими включениями. Наименьшую величину массовой доли оксидного алюминия в готовом металле достигают, если массовая доля кислоторастворимого алюминия в металле перед началом внепечной обработки варьируется в пределах 0,03-0,04 %мас. Эта оценка подтверждается и результатами анализа 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 [3, 4]. При снижении разброса массовой доли алюминия в металле перед началом доводки нужен учет многих факторов для оценки необходимого расхода

Таблица 1

Сравнение вариантов технологии выплавки трубных марок стали

Параметр	Вариант технологии*	
	1	2
Удельный расход первичного чушкового алюминия на выпуске, кг/т	1,50	1,58
Удельный расход алюминиевой катанки, кг/т	1,10	0,59
Суммарный удельный расход алюминия, кг/т	2,60	2,17
Средняя массовая доля алюминия перед началом доводки, %мас.	0,030	0,034
Среднеквадратичное отклонение массовой доли алюминия перед доводкой, %мас.	0,013	0,008
Средняя массовая доля алюминия по завершении внепечной обработки, %мас.	0,044	0,039
Среднеквадратичное отклонение массовой доли алюминия по завершении внепечной обработки, %мас.	0,006	0,003

*1 – без использования данных об окисленности; 2 – с присадкой алюминия на выпуске в зависимости от окисленности

алюминийсодержащих раскислителей.

Существенную экономию раскислителей достигают за счет уточнения оценки присадок алюминия. Некоторые технологические параметры двух вариантов выплавки трубных марок стали приведены в табл. 1, из которой следует, что за счет совершенствования технологии раскисления заметно сокращается разброс содержания алюминия в металле (почти вдвое уменьшилось среднеквадратичное отклонение, что хорошо видно и на частотном распределении), а также снижен суммарный расход алюминия на плавку. Это понижение (0,64 кг/т) происходит не за счет убавления массовой доли алюминия по завершении внепечной обработки на 0,005 % (соответствующее уменьшение расхода алюминия с учетом степени усвоения катанки не превышает 0,1 кг/т).

Снижение доли плавков с массовой долей алюминия перед началом доводки менее 0,02 % в группе с присадкой раскислителей в зависимости от активности кислорода заметно уменьшило уровень загрязненности металла оксидными неметаллическими включениями.

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

$$g_{Al} = G_{Al, \text{ раскисление}} + G_{Al, \text{ растворение}} + G_{Al, \text{ прочее}} \quad (1)$$

Для расчета использовали следующую формулу [3, 4]:

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

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

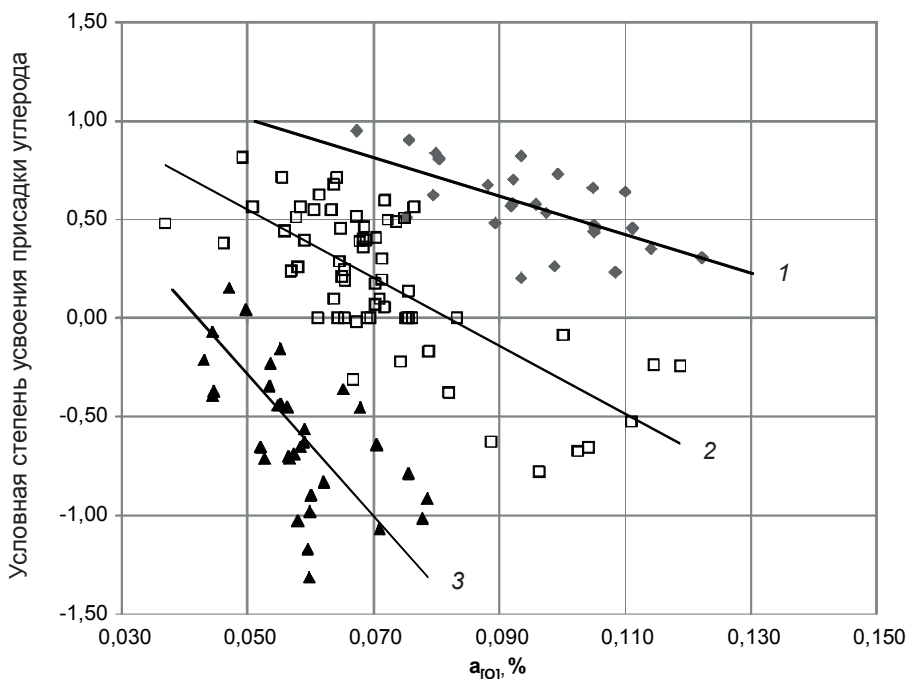


Рис. 1. Влияние активности растворенного кислорода и массовой доли углерода в металле перед раскислением на степень усвоения углеродсодержащих присадок: 1 – $[C]_0 = 0,04$ % ($y = -9,7853x + 1,4997$; $R^2 = 0,4155$); 2 – $[C]_0 = 0,06$ % ($y = -17,219x + 1,4101$; $R^2 = 0,5142$); 3 – $[C]_0 = 0,08$ % ($y = -35,917x + 1,51$; $R^2 = 0,241$)

Как показали предварительные исследования, величина η_1 варьирует 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 % (в зависимости от расхода науглероживающих присадок, кремний- и марганецсодержащих ферросплавов).

В последнее десятилетие значительную долю в сортаменте производства современных металлургических предприятий занимают низкоуглеродистые стали, обладающие высокой пластичностью и хорошей свариваемостью. Использование углеродсодержащих материалов для регулирования окисленности металла такого сортамента ограничено возможностью его науглероживания.

Влияние активности растворенного кислорода и массовой доли углерода в металле перед раскислением на степень усвоения углеродсодержащих присадок исследовали на серии плавков низкоуглеродистой бескремнистой стали, раскисненной алюминием и разливаемой на МНЛЗ (общий объем выборки – 350 плавков). Для раскисления использовали углеродистый ферромарганец и чушковый вторичный алюминий, на отдельных плавках присаживали термоантрацит.

Условная степень усвоения углерода присадок рассчитывали по формуле

$$\eta_C = \frac{[C]_{\text{АДС}} - [C]_0}{\Delta[C]_{\text{присадки}}}, \quad (3)$$

где $[C]_{\text{АДС}}$, $[C]_0$ – массовая доля углерода в начале доводки и перед выпуском соответственно, %; $\Delta[C]_{\text{присадки}}$ – величина присадки углерода, пересчитанная в %мас. Как видно из рис. 1, при достаточно высокой окисленности металла условная степень

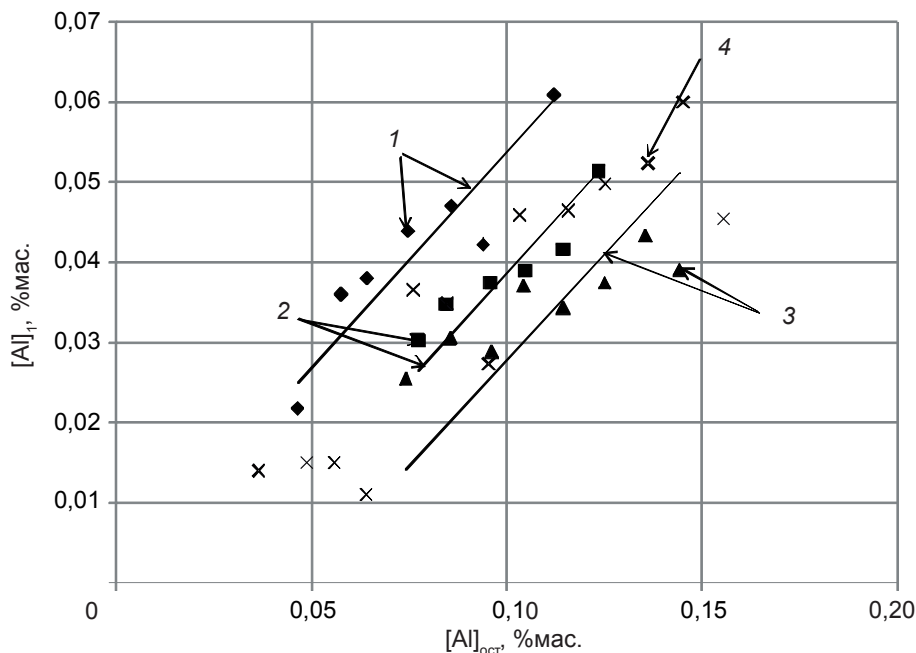


Рис. 2. Оценка влияния науглероживания и додувки на усвоение алюминия при раскислении на выпуске (бескремнистые марки стали): 1 – S235 бескремн. ($y = -0,5376x$; $R^2 = 0,8426$); 2 – 08 пс без додувок ($y = 0,5367x - 0,015$; $R^2 = 0,7596$); 3 – 08 пс, 1 додувка ($y = 0,5278x - 0,025$; $R^2 = 0,896$); 4 – SAE 1006

углерода отрицательная, 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 на выпуске иллюстрирует рис. 2. Требования по химическому составу сопоставляемых марок стали приведены в табл. 2. Остаточный алюминий $[Al]_{ост}$ рассчитывали как разность присадки алюминия, пересчитанной в %мас., и расхода алюминия на связывание растворенного кислорода (с учетом степени усвоения $\eta_1 = 90\%$), $[Al]_1$ – массовая доля алюминия в металле перед началом доводки. Как видно из рис. 2, 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 марок (S235 – с присадкой углерода на выпуске и SAE 1006 – без присадки) приведено на рис. 3. Массу присаживаемого чушкового алюминия определяли по уравнению (2) из расчета получения массовой доли алюминия в пробе перед началом доводки, равной 0,03-0,04 %мас.

Как видно из рис. 2, при додувке плавки с одним и тем же количеством остаточного алюминия заметно

Таблица 2

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

уменьшается его массовая доля в пробе, отобранной на агрегате доводки стали. Присадка небольшого количества углеродсодержащего материала (в зависимости от окисленности металла при выплавке малоуглеродистой стали) с расходом, зависящим от окисленности, позволяет для стали марок SAE 1006 или 08пс получить практически такую же зависимость удельного расхода алюминия от окисленности металла, как и для стали марки S235 (снижение удельного расхода алюминия до 0,1-0,2 кг/т).

Для определения содержания неравновесного углерода в стали низкоуглеродистых марок по результатам измерений окисленности использовали специфическое для условий конкретного цеха уравнение (коэффициент корреляции $R^2 = 0,72$, активность кислорода перед выпуском из 160-тонного конвертера):

$$\ln[C] = -0,5456 - 0,0440 \cdot \ln\left(\frac{a_{[O]}}{10000}\right) - \frac{6709,61}{T} + 0,1353 \left(\ln\left(\frac{a_{[O]}}{10000}\right)\right)^2 \quad (4)$$

В процессе выплавки низколегированных марок стали существенное влияние на степень усвоения алюминия оказывает раскисление стали кремнием и марганцем. При выпуске из конвертера кремний- и марганецсодержащие ферросплавы присаживали раньше, чем чушковый алюминий, однако сопоставление расчетной остаточной концентрации кислорода после раскисления кремнием и марганцем с фактическим расходом алюминия показало, что большая

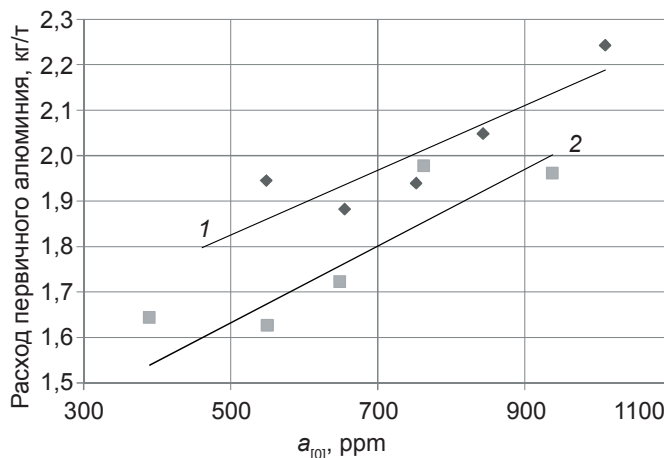


Рис. 3. Сравнение фактического расхода алюминия на раскисление стали марок S235 и SAE 1006 (1 плавка – среднее по 10-15 плавкам с близкими значениями активности растворенного кислорода): 1 – SAE 1006 ($y = 0,0007x + 1,4691$; $R^2 = 0,7805$); 2 – S235 ($y = 0,0008x + 1,2102$; $R^2 = 0,7755$)

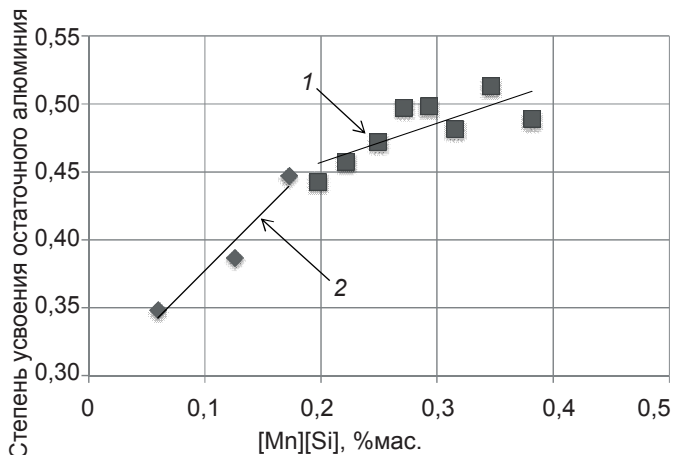
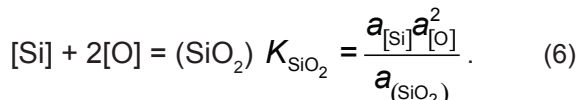
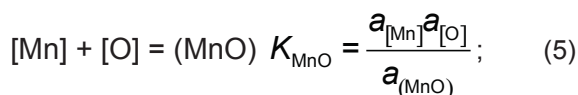


Рис. 4. Влияние произведения $[Mn][Si]$ на степень усвоения остаточного алюминия: 1 – низколегированные стали; 2 – углеродистые стали

часть кислорода, растворенного в металле перед выпуском из конвертера, связывается все же алюминием. Анализ неметаллических включений в пробах металла, отобранных из ковша по ходу выпуска плавки, показал, что первоначально образующиеся крупные включения сложных силикатов $FeO-MnO-SiO_2$ после присадки чушкового алюминия замещаются включениями, практически полностью состоящими из Al_2O_3 . При этом расход и произведение массовых долей марганца и кремния в металле оказывают определенное влияние на степень усвоения алюминия η_2 . Результаты статистического анализа большого массива промышленных плавков представлены на рис. 4.

Рассмотрим реакции раскисления стали кремнием и марганцем:



Сопоставляя реакции раскисления, находим

$$\frac{a_{[Mn]}}{\sqrt{a_{[Si]}}} \approx \frac{[Mn]}{\sqrt{[Si]}} = \frac{K_{MnO}}{\sqrt{K_{SiO_2}}} \frac{a_{(MnO)}}{\sqrt{a_{(SiO_2)}}}. \quad (7)$$

В результате обработки диаграммы изоактивности системы $MnO-SiO_2$ установлена следующая зависимость активности оксида марганца от соотношения массовых долей марганца и кремния в металле:

$$\begin{aligned} a_{(MnO)} &= 0,434(a_{(MnO)} / \sqrt{a_{(SiO_2)}})^{0,560} = \\ &= 0,434(\sqrt{K_{SiO_2}} [Mn] / K_{MnO} \sqrt{[Si]})^{0,560}. \end{aligned} \quad (8)$$

В соответствии с диаграммой состояния шлаков $MnO-SiO_2$ [5] при температуре 1550-1600 °С жидкие неметаллические включения содержат примерно от

25 до 50 %мас. SiO_2 . По найденной величине активности MnO можно рассчитать и активность кислорода в металле

$$\begin{aligned} a_{[O]} &= \frac{K_{MnO} a_{(MnO)}}{a_{[Mn]}} \approx \frac{K_{MnO} a_{(MnO)}}{[Mn]} \approx \\ &\approx \frac{K_{MnO} \cdot 0,434(\sqrt{K_{SiO_2}} / K_{MnO})^{0,56}}{[Mn]^{0,44} [Si]^{0,23}}. \end{aligned} \quad (9)$$

Таким образом, по мере роста произведения $[Mn][Si]$ остаточная активность кислорода в металле снижается, что вполне согласуется с результатами, представленными на рис. 4.

Использование технологии раскисления спокойных марок стали с использованием данных об окисленности металла и ее регулирования перед и на входе выпуска плавки позволяет достичь существенной экономии алюминиевой катанки, расходуемой на доводку плавков, а также снизить уровень загрязненности металла окисными неметаллическими включениями.

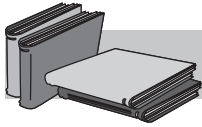
Выводы

1. Проведены исследования изменения окисленности металла в 160-тонном кислородном конвертере при выплавке различных марок стали. Показана возможность снижения расхода алюминия на раскисление и доводку плавков низколегированных марок стали за счет рационального нормирования присадок алюминия на выпуске из сталеплавильного агрегата.

2. Установлены пределы варьирования степени усвоения алюминия в условиях раскисления стали на выпуске из сталеплавильного агрегата. Величина степени усвоения алюминия, расходуемого непосредственно на связывание кислорода, варьирует в пределах 85-95 %; величина степени усвоения алюминия, расходуемого на растворение в металле, в зависимости от вида применяемого алюминиевого раскислителя и расхода других раскислителей и легирующих присадок варьирует в пределах 40-60 % (в зависимости от расхода науглероживающих присадок, кремний- и марганецсодержащих ферросплавов).

3. Предложены и опробованы рекомендации по нормированию расхода алюминийсодержащих материалов для раскисления углеродистых и низколегированных марок стали, учитывающие присадку углеродсодержащих материалов, кремний- и марганецсодержащих ферросплавов. Показано влияние предварительного раскисления стали на выпуске углеродсодержащими материалами на степень усвоения алюминия и его удельный расход.

4. Предложен способ расчета остаточной активности кислорода после раскисления стали кремнием и марганцем.



ЛИТЕРАТУРА

1. Раскисление малоуглеродистой конвертерной стали / В. А. Шеремет, А. В. Кекух, Ф. И. Башлий и др. // Сталь. – 2006. – № 4. – С. 23-25.
2. Башлий Ф. И., Систеров А. В. Межфазное распределение углерода присадки для предварительного раскисления плавки / Изв. вузов. Чер. металлургия. – 2007. – № 11. – С. 29-31.
3. Чичкарев Е. А. Совершенствование технологии раскисления стали с использованием данных об активности растворенного кислорода / Металлург. – 2009. – № 10. – С. 45-49.
4. К вопросу о формировании неметаллических включений в сталях, раскисленных алюминием и кальцием / А. А. Ларионов, Е. А. Чичкарев, О. А. Горпинич и др. // Металл и литье Украины. – 2009. – № 1-2. – С. 43-45.
5. Атлас шлаков: Справочник. – М.: Металлургия, 1985. – 208 с.

Анотація

Ларионов О. О., Шибаниць Е. М., Климанчук В. В., Якін М. Н., Цюцюра А. В., Чичкарьов Є. А.

Вдосконалення технології комплексного розкислення конвертерної сталі кремнієм, марганцем і алюмінієм

Встановлено, що при виплавці вуглецевих і низьколегованих сталей доцільно використання даних про активність кисню для нормування витрат алюмінію та його сплавів. Запропоновано і випробувано рекомендації по нормуванню витрат алюмінієвмісних матеріалів із врахуванням присадок вуглець-, кремній- і марганцевмісних феросплавів.

Ключові слова

окисненість, неметалічні включення, розкислення, активність, маловуглецева сталь

Summary

Larionov A., Shebanits E., Klimanchuk V., Yakin M., Tsyutsyura A., Chichkaryov E.
Improving of converter steel complex deoxidation with silicium, manganese and aluminum

It is established, that for normalization of aluminum and its alloys consumption, it is reasonable to use data about oxygen activity, when melting carbon and low-alloyed steels. Recommendations for aluminum-containing materials consumption normalization, considering such additives as carbon-, silicium- and manganese-containing ferroalloys have been suggested and tested.

Keywords

oxidation, non-metallic inclusions, deoxidation, activity, low-carbon steel