



*«...Основная и решающая часть научного знания — факты и их крупные и мелкие эмпирические обобщения. Научные теории и гипотезы не входят, несмотря на их значение в текущей работе, в основную и решающую часть научного знания. Основное значение гипотез и теории — кажущееся».*

*Академик В.И. Вернадский*

УДК 669.187.28

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ ЭЛЕКТРОСТАЛИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЕГМАТИТА КАК ЗАМЕНИТЕЛЯ ПЛАВИКОВОГО ШПАТА \*

**В.Н. Корниевский<sup>1</sup>, А.И. Панченко<sup>1</sup>, И.Н. Логозинский<sup>1</sup>, А.С. Сальников<sup>1</sup>,  
С.Л. Касьян<sup>1</sup>, П.А. Шибeko<sup>1</sup>, С.Л. Мазурук<sup>1</sup>,  
А.В. Яковицкий<sup>1</sup>, М.И. Гасик<sup>2</sup>, А.П. Горобец<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ПАО «Электрометаллургический завод «Днепроспецсталь».

69008, г. Запорожье, шоссе Южное, 81. E-mail: info@dss.com.ua

<sup>2</sup>Национальная металлургическая академия Украины.

49600, г. Днепропетровск, пр-т Гагарина, 4. E-mail: tehnosplavy@ua.fm

Теоретически обоснована инновационная технология внепечной обработки стали с использованием в составе шлакообразующих смесей щелочного алюмосиликата пегматита. Обобщены и проанализированы результаты промышленного освоения на ПАО «Днепроспецсталь» технологии с заменой 50... 80 % плавикового шпата пегматитом. Показаны результаты оценки качества металла по неметаллическим включениям в соответствии со шкалами ГОСТ 1778–70 и ASTM E-45 (метод А), которые подтверждают эффективность разработанной технологии с частичной или полной заменой плавикового шпата пегматитом. Библиогр. 14, табл. 8, ил. 2.

**Ключевые слова:** электросталь; внепечная обработка; электропечь-ковш; твердые шлакообразующие материалы; известь; плавиковый шпат; пегматит; неметаллические включения; экономика; экология

**Актуальность работы.** Действующая на ПАТ «Днепроспецсталь» сквозная технологическая схема производства электростали широкого марочного сортамента включает базовые металлургические стадии: выплавку металла-полупродукта в ДСП-60 с выпуском его в сталеразливочный ковш с присадкой науглероживателя, комплексных раскислителей, смеси твердых шлакообразующих материалов ТШМ-1 (известь + плавиковый шпат); практически полное скачивание сформированного в ковше шлака; последующую обработку металла на УПК-60 с присадкой в ковш раскислителей, ТШМ-2 (известь + плавиковый шпат), легирующих при соблюдении разработан-

ных параметров рафинирования стали. Металл, прошедший обработку на установке печь–ковш (УПК), подвергается вакуумированию в ковше в камерном вакууматоре с последующей разливкой по изложницам с получением слитков развесом 4,6 и 6,0 т [1].

Особенностью и одним из основных недостатков действующей технологии производства электростали является применение при обработке металла-полупродукта в составе ТШМ-1 и ТШМ-2 импортного и дорогого плавикового шпата.

Известно, что плавиковый шпат (руда, концентраты) широко применяется в металлургическом производстве и других отраслях промышленно-

\*Работа выполнена под научным руководством академика НАН Украины М.И. Гасика.



сти. Фторид кальция (CaF<sub>2</sub>) является незаменимым компонентом сварочных флюсов, некоторых флюсов ЭШП, керамики, при производстве плавиковой кислоты и др. Потребность в плавиковом шпате системно повышается и соответственно увеличивается добыча плавикошпатовых руд в странах, располагающих крупными месторождениями этой руды.

В сталеплавильном производстве плавиковый шпат является практически обязательным компонентом в составе твердых шлакообразующих материалов, применяемых при внепечной обработке стали на установках электропечь–ковш.

Причем роль CaF<sub>2</sub> в составе формирующихся рафинирующих шлаковых расплавов связывают не только как понижающего при прочих равных условиях вязкость шлаков, но и не совсем обоснованно как повышающего степень десульфурации стали, особенно при внепечных способах ее обработки. Неоднозначное отношение исследователей к роли фторида кальция в составе шлаковых расплавов при раскислении стали и фторсодержащих компонентов, образующихся в условиях высокотемпературных процессов десульфурации. К числу дискуссионных относится также влияние CaF<sub>2</sub> на электрическую проводимость и выбор электрических режимов работы дуговых электросталеплавильных печей и установок электропечь–ковш для рафинирования.

Обобщение и анализ ретроспективных литературных данных по оценке влияния фтористого кальция на процессы раскисления, десульфурации стали широкого марочного сортамента, пылегазообразование, наряду с результатами теоретических и экспериментальных исследований, позволили бы разработать новые концептуальные подходы к электросталеплавильным процессам с заменой плавикового шпата при производстве стали минеральным сырьем — пегматитом (щелочным алюмосиликатом), запасы которого в недрах Украины оцениваются десятком миллионов тонн.

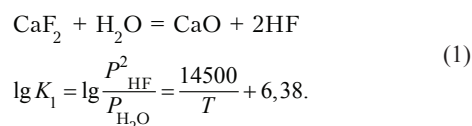
**Термодинамическое исследование массообменных реакций в бесфторидкальциевых и фторидкальциевосодержащих высокоосновных шлаковых системах.** Объектом компьютерного моделирования фазовых равновесий в системах шлаковый расплав–газовая фаза были приняты две модельные системы [1]: бесфторидкальциевая оксидная система А (55 % CaO–35 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–10 % SiO<sub>2</sub>) и фторидкальциевая система Б (50 % CaO–20 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–10 % SiO<sub>2</sub>–20 % CaF<sub>2</sub>).

Термодинамический расчет равновесия реакций в системах А и Б производили с использованием баз данных «Fast Sage» версия 5.2. Определение равновесного состава жидких и твердых фаз в тернарной системе Б рассчитывали с учетом всех возможных компонентов и растворов. Расчеты фазовых равновесий для шлаковых систем А и Б выполнены методом минимизации свободной энергии в температурном интервале 1300...1700 °С при давлении 1 атм. Установлено, что шлаковая система А кристаллизуется с образованием алюминатов кальция, а Б находится в равновесии с первичной фазой CaF<sub>2</sub> и до 1700 °С имеет двухфазную структуру.

В газовой фазе были учтены компоненты (элементы, оксиды, фториды и оксифториды), для которых парциальное давление превышало 10<sup>-25</sup> атм. Из всего множества компонентов в равновесной газовой фазе системы А отобраны 10 химических соединений, а системы Б — двадцать. В бесфторидной системе А наиболее высокое парциальное давление установлено для компонента SiO<sub>газ</sub> (3,52·10<sup>-9</sup> и 1,2·10<sup>-7</sup> при 1600 и 1800 °С соответственно).

Для системы Б парциальное давление газообразных компонентов оказалось на несколько порядков выше (табл. 1).

Из данных табл. 1 следует, что парциальное давление газообразных компонентов CaF<sub>2</sub>, OAlF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub>, AlF существенно выше SiF<sub>4</sub> как при 1600, так и 1800 °С. Следует отметить, что CaF<sub>2</sub> активно взаимодействует с влагой атмосферы по реакции [2]



Газообразный фторид SiF<sub>4</sub> взаимодействует с H<sub>2</sub>O также с образованием HF.

Фтористый водород HF как и CaF<sub>2</sub>, SiF<sub>4</sub> и др. фториды являются весьма вредными соединениями, поэтому в зарубежной сталеплавильной практике активно ведутся лабораторные и опытно-промышленные поисковые работы по выплавке и

**Таблица 1.** Парциальное давление компонентов в газовой фазе шлаковой системы Б при 1600 и 1800 °С

| Компонеты         | Парциальное давление (P <sub>i</sub> ), атм. |                       |
|-------------------|--|-----------------------|
|                   | 1600 °С                                      | 1800 °С               |
| CaF <sub>2</sub>  | 1,05·10 <sup>-3</sup>                        | 1,06·10 <sup>-2</sup> |
| OAlF <sub>2</sub> | 3,60·10 <sup>-4</sup>                        | 5,61·10 <sup>-3</sup> |
| AlF <sub>3</sub>  | 3,74·10 <sup>-5</sup>                        | 5,65·10 <sup>-4</sup> |
| AlF               | 1,4·10 <sup>-5</sup>                         | 2,14·10 <sup>-4</sup> |
| SiF <sub>4</sub>  | 5,01·10 <sup>-8</sup>                        | 9,38·10 <sup>-7</sup> |
| OSiF <sub>2</sub> | 6,22·10 <sup>-9</sup>                        | 1,8·10 <sup>-7</sup>  |
| SiO               | 3,52·10 <sup>-9</sup>                        | 1,2·10 <sup>-7</sup>  |

**Таблица 2.** Влияние содержания  $\text{CaF}_2$  в шлаке на концентрацию кислорода (мас. %) растворенного в стали ШХ15

| Количество плавков | $\text{CaF}_2$              | [O]    |
|--------------------|-----------------------------|--------|
| 46                 | $\frac{0,5 \dots 2,0}{1,2}$ | 0,0023 |
| 27                 | $\frac{2,0 \dots 4,0}{3,0}$ | 0,0027 |
| 14                 | более 5                     | 0,0031 |

*Примечание.* В числителе приведены минимальные и максимальные значения соответственно, в знаменателе — средние.

рафинированию стали без использования в шлаковых системах плавикового шпата или с ограниченным его содержанием.

Результаты термодинамического моделирования использованы при уточнении механизма изменения химического состава шлаковых фторидкальциевых оксидных шлаковых систем при выборе составов смесей твердых шлакообразующих материалов с заменой плавикового шпата другими не содержащими  $\text{CaF}_2$  или с существенно ограниченным его количеством.

**Влияние  $\text{CaF}_2$  на активность закиси железа в шлаке и содержание кислорода в металле.** На основании результатов теоретических разработок и данных статистической обработки опытно-промышленных плавков углеродистой хромистой электростали Н.М. Чуйко установил, что с увеличением содержания  $\text{CaF}_2$  в шлаках от 0,5 до 5 % повышается концентрация кислорода в стали (табл. 2) [2, 3].

Выявленную взаимосвязь Н.М. Чуйко объяснил тем, что «... фторид кальция резко снижает растворимость окислов железа в шлаке». Установлена химическая зависимость коэффициента активности закиси железа в шлаке  $f_{(\text{FeO})}$  от содержания  $\text{CaF}_2$ :

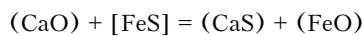
$$f_{\text{FeO}} = 1 + 5,18 \cdot 10^{-2} (\text{CaF}_2) + 6,32 \cdot 10^{-3} (\text{CaF}_2)^2.$$

Величина  $a_{(\text{FeO})}$  в шлаках с менее 2,5 %  $\text{CaF}_2$  в 1,5...2,0 раза ниже, чем в шлаках с 5...10 %  $\text{CaF}_2$ . По результатам анализа данных статистической обработки опытных плавков стали Н.М. Чуйко сделаны следующие выводы: «... не следует злоупотреблять плавиковым шпатом для разжижения шлака и особенно перед выпуском стали. Шлаки, содержащие  $\text{CaF}_2$ , должны тщательно раскисляться, чтобы  $\text{FeO}$  в шлаке было менее 0,2 %».

**Анализ влияния  $\text{CaF}_2$  на процесс десульфурации стали.** Следует отметить, что вопросы влияния  $\text{CaF}_2$  на процессы десульфурации стали остаются дискуссионными. В ряде исследований содержатся выводы, что  $\text{CaF}_2$  в печных и ковшовых шлаках, повышая их основность, увеличивает, при прочих равных температурных условиях и кинетических характеристиках шлаковых расплавов, степень десульфурации стали. Впервые в отечественной литературе по физикохимии электросталеплавильных процессов теоретически и экспериментально показано, что коэффициент десульфурации стали высокоосновными шлаками с повышенным содержанием  $\text{CaF}_2$  не растет, а снижается. Этот вывод подтвержден данными статистической обработки опытных плавков стали, проведенных в печи ДСП-60 завода «Днепроспецсталь» [3].

Статистическая обработка выполнена для данных промышленных плавков двух групп стали с различным содержанием  $\text{CaF}_2$  менее и более 4 % и  $\Sigma(\text{CaO} + \text{MgO})$  менее и более 65 %. Результаты статистического анализа приведены в табл. 3.

Снижение десульфурующей способности печных (ковшовых) шлаков с повышением содержания  $\text{CaF}_2$  объясняется влиянием его на повышение активности  $\text{FeO}$  в соответствии с реакцией десульфурации



$$K_s = \frac{(\text{CaS}) \cdot (\text{FeO})}{(\text{CaO}) \cdot [\text{FeS}]}$$

Тогда

$$L_s = \frac{(\text{S})}{[\text{S}]} = (K_s a_{(\text{CaO})}) / a(\text{FeO}).$$

**Таблица 3.** Влияние содержания  $\text{CaF}_2$  и суммы оксидов шлака ( $\text{CaO} + \text{MgO}$ ) (мас. %) на коэффициент десульфурации электростали  $L_s$ , [4]

| Содержание $\text{CaF}_2$ в шлаке | Значение коэффициента $L_s = \frac{(\text{S})}{[\text{S}]}$ |                    |  |                    |
|-----------------------------------|---|--------------------|--|--------------------|
|                                   | $\Sigma(\text{CaO} + \text{MgO}) < 65$                      | Количество плавков | $\Sigma(\text{CaO} + \text{MgO}) > 65$ | Количество плавков |
| < 4 %                             | 96  | 17                 | 67                                     | 19                 |
| > 4 %                             | 81  | 6                  | 53                                     | 8                  |



Проведенные А.Ю. Павловым тщательные экспериментальные исследования в ИМет им. А.А. Байкова АН СССР позволили авторам заключить, что «... фторид кальция не является десульфуратором стали» [4].

В работе [5] показано, что серопоглотительная способность шлака АНФ-6 и шлаков близких к насыщению оксидом кальция ( $\text{CaO} = 45...50\%$ ) в системе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и содержащих до 10%  $\text{CaF}_2$  и 5%  $\text{MgO}$  выше сульфидной емкости флюса оксидно-фторидкальциевых шлаков. Отмечено, что сульфидная емкость шлаков АНФ-29, АНФ-32, АНФ-34 несмотря на содержание в них 10...15%  $\text{SiO}_2$  выше, чем у широко распространенного шлака АНФ-6. Для этих четырех шлаков при 1600 °С величина  $C_s$  в среднем равна 1,10; 1,25; 1,30 и  $0,7 \cdot 10^{-3}$  соответственно.

Функции  $\text{CaF}_2$  заключаются в ускорении ассимиляции кусковой извести формирующимся шлаком и снижении его вязкости. Поэтому применение плавикового шпата обеспечивает экономию во времени при обработке стали и обусловлено не столько термодинамическими факторами, а в основном термокинетикой процесса. Влияние содержания  $\text{CaF}_2$  на температуру ликвидус системы  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$  иллюстрируется данными, приведенными на рис. 1. Повышение количества  $\text{CaF}_2$  в шлаке от 5 до 20% снижает температуру ликвидус шлаков примерно от 1750 до 1550 °С.

Анализ зарубежных исследований в области выбора шлаковых систем для производства стали в кислородных конвертерах, дуговых электропечах и при внепечной обработке металла твердыми шлакообразующими материалами свидетельствует, что одним из перспективных направлений являются смеси, не содержащие плавиковый шпат или с ограниченным его количеством [7, 8].

В работах [3], [9] отмечается термодинамическая возможность, экологическая и экономическая целесообразность в составе смесей для десульфурации металла применения разжижающих натрийсодержащих материалов: карбоната  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , силикатов натрия при рациональном отношении  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ ; природных минералов — нефелина  $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$ , сильвина  $\text{KCl}$  и др.

Ниже приведены термодинамические данные о взаимодействии паров кальция и натрия с серой, растворенных в железе:



$$\Delta G_T^0 = -570200 + 171,0T,$$

$$\lg K_{\text{CaS}} = \lg \left[ \frac{a_{\text{CaS}}}{P_{\text{Ca}} [\text{S}] f_S} \right] = \frac{29806}{T} - 8,92;$$



$$\Delta G_T^0 = -288670 + 78,30T,$$

$$\lg K_{\text{Na}_2\text{S}} = \lg \left[ \frac{a_{\text{Na}_2\text{S}}}{P_{\text{Na}}^2 [\text{S}] f_S} \right] = \frac{15190}{T} - 41,2.$$

При средней температуре сталеплавильных процессов (1873 К)  $\Delta G_{1873}^0(\text{CaS}) = -249060$  и  $\Delta G_{1873}^0(\text{Na}_2\text{S}) = -141610$  Дж/моль. Таким образом, натрий, хотя и с меньшей термодинамической вероятностью, как и кальций, может характеризоваться как элемент, который при определенных термодинамических условиях может проявлять десульфураторную способность.

Проведение теоретических и научно обоснованных исследований составов смесей твердых шлакообразующих материалов для внепечной обработки стали, сводящих к минимально возможным проявлениям отрицательных явлений и процессов присущих использованию плавикового шпата, является актуальной задачей. Основной идеей изложенного далее материала является промышленное освоение технологии внепечной обработки стали с использованием отечественного сырьевого ресурса. Разработана концепция применения в составе смеси шлакообразующих

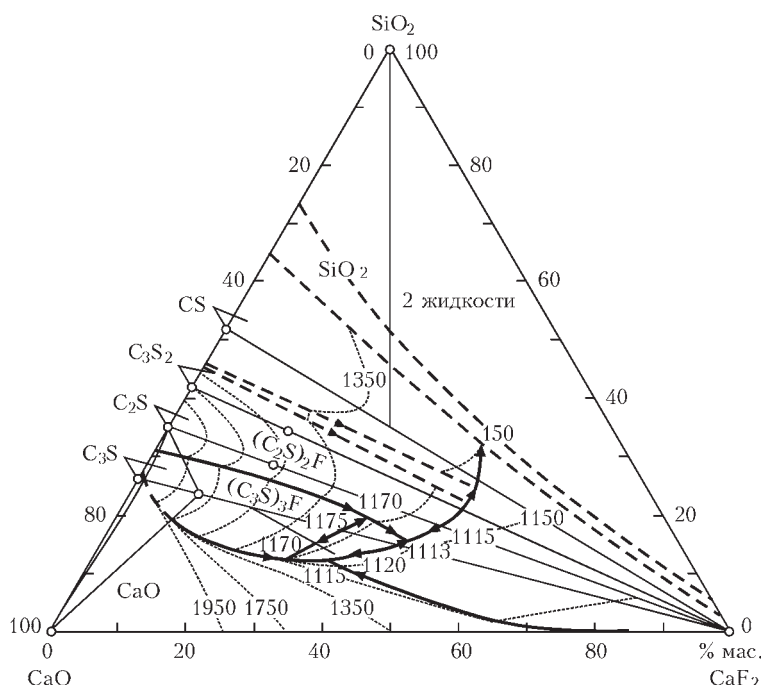


Рис. 1. Поверхность ликвидус тернарной системы  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$  [6]

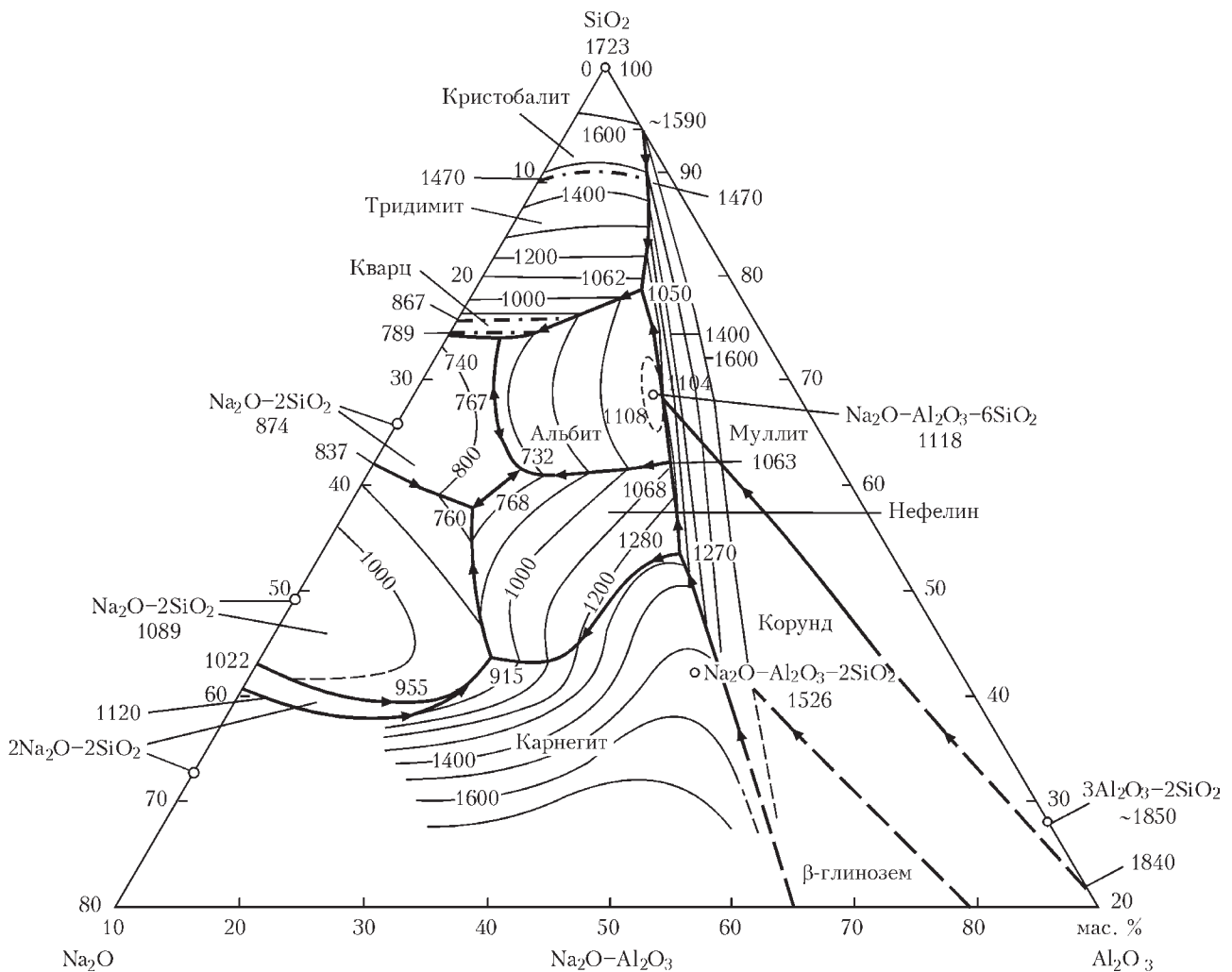


Рис. 2. Тройная система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  [6]

материалов природного щелочного алюмосиликата — пегматита.

По определению А.Е. Ферсмана [10] «... пегматит не может рассматриваться как структуры или морфологическая разновидность гранитовой породы, — он является генетическим типом, образованным в ходе определенных этапов постоянного охлаждения гранитового расплава».

Выделяют определенные температурные интервалы кристаллизации магматического расплава. Застывание нормального гранита происходит при  $800 \dots 1000$  °С, а конечной гранитной эвтектики —  $650 \dots 700$  °С.

На рис. 2 представлена топология полей кристаллизации системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  [11]. Обращает внимание положение изотерм пониженных температур слева от секущей диаграмму линии  $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  и существенное увеличение температур ликвидус от  $1300$  до  $1600$  °С справа от этой линии.

Замещение структур с преимущественным содержанием  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  и  $[\text{AlO}_4]^{4-}$  ионами натрия при-

водит к снижению температуры кристаллизации щелочных алюмосиликатов.

**Промышленное освоение технологии.** Промышленное освоение технологии внепечной обработки электростали на УПК проводили с использованием пегматита Елисеевского месторождения (Приазовье, Запорожская обл.) [10]. Пегматит фракции  $20 \dots 90$  мм, поставляемый на ПАО «Днепроспецсталь», имеет следующий химический состав, мас. % (ТУ У 14.5-22141296-001-2002):  $\text{SiO}_2$  — 75,9; свободный кварц — 34,71;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 13,7;  $\text{CaO}$  — 0,73;  $\text{MgO}$  — 0,8;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,7;  $\text{K}_2\text{O}$  — 3,5;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 4,4; ППП — 0,34.

Опытные плавки стали проводили по сквозной технологической схеме: выплавка металла-полупродукта в ДСП-60; первая стадия обработки металла на выпуске из печи в ковш с применением ТШМ-1 (известь + плавиковый шпат) со скачиванием первичного ковшового шлака; вторая стадия обработки стали на установке УПК с использованием ТШМ-2 (известь + пегматит + плавиковый



**Т а б л и ц а 4.** Динамика содержаний серы (мкм) и степень десульфурации металла ( $\eta_s$ , %) на стадиях действующей и опытной технологий внепечной обработки стали

| Марка стали  | Обработка металла ТШМ в ковше     |                    |          | Обработка стали ТШМ на УПК                   |                    |          | Итоговая $\eta_s$ , % |
|--|-----------------------------------|--------------------|----------|--|--------------------|----------|-----------------------|
|  | [S] <sub>нач</sub>                | [S] <sub>кон</sub> | $\eta_s$ | [S] <sub>нач</sub>                           | [S] <sub>кон</sub> | $\eta_s$ |                       |
| Действующая технология (известь + плавиковый шпат) |                                   |                    |          |  |                    |          |                       |
|  | ТШМ-1                             |                    |          | ТШМ-2  |                    |          |                       |
| 42ХМ9  | 340                               | 200                | 41,1     | 200  | 50                 | 75,0     | 85,3                  |
| 52ХНС  | 220                               | 110                | 50,9     | 110  | 60                 | 45,5     | 72,7                  |
| 42ХМ   | 340                               | 140                | 58,8     | 140  | 40                 | 71,4     | 88,2                  |
| 45УС1  | 540                               | 160                | 70,4     | 160  | 100                | 62,5     | 81,5                  |
| Средние показатели                                 | 360                               | 153                | 55,1     | 153  | 63                 | 65,85    | 81,9                  |
| Опытная технология                                 |                                   |                    |          |  |                    |          |                       |
|  | ТШМ-1 (известь + плавиковый шпат) |                    |          | ТШМ-2 (известь + пегматит + плавиковый шпат) |                    |          |                       |
| 40Х  | 520                               | 210                | 59,6     | 130  | 100                | 23,1     | 80,7                  |
| 9Г2Ф   | 530                               | 280                | 47,1     | 230  | 80                 | 71,4     | 84,9                  |
| 45Х2Н4М  | 330                               | 100                | 69,6     | 100  | 70                 | 30,0     | 78,8                  |
| 50ХГФ  | 440                               | 120                | 72,7     | 120  | 70                 | 41,6     | 84,1                  |
| 45У  | 350                               | 120                | 65,7     | 120  | 60                 | 50,0     | 82,8                  |
|  | ТШМ-1 (известь + плавиковый шпат) |                    |          | ТШМ-2 (известь + пегматит)                   |                    |          |                       |
| 45У  | 560                               | 200                | 64,3     | 200  | 90                 | 55,0     | 83,9                  |
| 30ХНЗМ   | 400                               | 200                | 50,0     | 200  | –                  | 70,0     | 85,0                  |
| 6ХГС-У2  | 430                               | 120                | 72,1     | 120  | 70                 | 41,6     | 83,7                  |
| 14ХЕЗ  | 380                               | 160                | 57,9     | 160  | 100                | 37,5     | 73,6                  |

шпат); последующее вакуумирование стали; разливка ее по изложницам.

Разжижающие свойства пегматита в шлаковых системах обстоятельно исследованы при разработке промышленных технологий производства марганцевых ферросплавов [12, 13].

Опытные плавки конструкционных и инструментальных сталей различных марок проводили по разработанной технологической инструкции ТИ-143-НА-29-14. Пробы шлаков отбирали при выпуске металла-полупродукта из печи в ковше при обработке металла ТШМ-1 (известь + плавиковый шлак) и после окончания обработки стали на УПК ТШМ-2 по двум вариантам состава смесей: известь + пегматит + плавиковый шпат и известь + пегматит.

Данные об изменении содержания серы в пробах шлаков, отобранных при выпуске из печи ДСП-60 по ходу технологии внепечной обработки металла приведены в табл. 4.

Практически на всех опытных плавках стали различного марочного состава использовали смеси ТШМ-2 (известь + пегматит + плавиковый шпат), при обработке стали на УПК (4 плавки) применяли смесь ТШМ-2 (известь + пегматит). Как следует из данных табл. 4 итоговая степень десульфурации стали опытных плавков, в том числе при обработке только известью и пегматитом, практически не отличалась от показателя десульфурации стали действующей технологии.

Представляет теоретический и технологический интерес анализ динамики изменения химического состава шлаков на первой и второй стадиях внепечной обработки металла (табл. 5).

При анализе данных табл. 5 следует учитывать, что в ходе выпуска металла-полупродукта из печи ДСП-60 различное количество печного шлака от плавки к плавке попадает в ковш из-за отсутствия устройства, исключающего выход шлака с выпускаемым металлом. Вместе с этим при скачивании шлака, сформировавшегося в ковше при обработке стали смесью ТШМ-1 (известь + плавиковый шпат + часть печного шлака), не всегда гарантируется полное его удаление, что также оказывает влияние (хотя и не определяющее) на химический состав шлака, сформированного из смеси ТШМ-2. Высокое содержание MgO (19,5 %) в шлаке 1 опытной плавки стали 5ХН2МФ, из-за частично поступившего при выпуске стали из печи печного шлака, оказало влияние на количество MgO, в начале обработки металла на УПК (17,1 %, шлак 2) и по окончании обработки стали (12,1 %, шлак 3).

Влияние CaF<sub>2</sub> и основности на содержание серы в шлаках действующей и опытной технологий представлено в табл. 6.

Как следует из данных табл. 5 и 6 взаимосвязь между содержанием серы и фторидом кальция в шлаках как по действующей, так и опытной технологий внепечной обработки стали отсутствует. Основность шлаков при обработке стали на УПК по действующей технологии чрезвычайно



Таблица 5. Химический состав шлаков при обработке стали на УПК по действующей и опытной технологиям, мас. %

| Марка стали                                    | Шлак | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | CaF <sub>2</sub> | S    | FeO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | Основность, %<br>$B = \frac{CaO + MgO}{SiO_2}$ |
|--|------|------------------|--------------------------------|------|------|------------------|------|------|------------------|-------------------|--|
| Действующая технология (конструкционные стали) |      |                  |                                |      |      |                  |      |      |                  |                   |  |
| 42ХКМ  | 1    | 10,40            | 13,57                          | 60,2 | 5,44 | 8,3              | 0,63 | 0,84 | 0,036            | 0,16              | 6,3  |
|  | 2    | 9,80             | 9,93                           | 61,2 | 3,96 | 12,6             | 0,43 | 1,61 | 0,007            | 0,11              | 6,6  |
|  | 3    | 10,20            | 14,5                           | 49,0 | 6,0  | 19,1             | 0,39 | 0,40 | 0,036            | 0,07              | 5,4  |
| 13ХНМ  | 1    | 8,80             | 12,0                           | 58,5 | 5,70 | 12,9             | 0,98 | 0,65 | 0,032            | 0,14              | 7,3  |
|  | 2    | 9,20             | 7,80                           | 59,0 | 3,47 | 18,4             | 0,58 | 1,20 | 0,015            | 0,12              | 6,8  |
|  | 3    | 10,80            | 9,20                           | 57,7 | 5,32 | 15,6             | 0,58 | 0,76 | 0,009            | 0,005             | 5,8  |
| Опытная технология (конструкционные стали)     |      |                  |                                |      |      |                  |      |      |                  |                   |  |
| 45ХН   | 1    | 23,3             | 19,4                           | 40,7 | 7,5  | 6,58             | 0,77 | 0,82 | 0,04             | 0,11              | 2,1  |
|  | 2    | 21,8             | 13,6                           | 46,5 | 5,0  | 10,2             | 0,63 | 1,70 | 0,04             | 0,08              | 2,4  |
|  | 3    | 19,8             | 19,1                           | 46,2 | 7,9  | 5,4              | 0,38 | 0,59 | 0,05             | 0,12              | 2,7  |
| 18ХГТ  | 1    | 13,0             | 13,6                           | 59,0 | 7,7  | 4,8              | 0,75 | 0,57 | 0,018            | 0,05              | 5,1  |
|  | 2    | 17,3             | 12,5                           | 58,0 | 5,6  | 4,4              | 0,42 | 0,71 | 0,006            | 0,16              | 3,7  |
|  | 3    | 16,6             | 12,0                           | 58,3 | 5,4  | 6,1              | 0,33 | 0,68 | 0,018            | 0,12              | 3,8  |
| Опытная технология (инструментальные стали)    |      |                  |                                |      |      |                  |      |      |                  |                   |  |
| 5ХН2МФ   | 1    | 19,7             | 6,04                           | 18,0 | 19,5 | 5,2              | 0,07 | 6,9  | 0,01             | 0,17              | 3,4  |
|  | 2    | 20,9             | 9,7                            | 35,7 | 17,1 | 5,7              | 0,12 | 4,7  | 0,11             | 0,24              | 2,5  |
|  | 3    | 16,0             | 14,0                           | 46,7 | 12,1 | 9,0              | 0,38 | 0,60 | 0,02             | 0,18              | 3,7  |
| 45Х2Н4М  | 1    | 9,1              | 18,0                           | 57,3 | 6,3  | 8,0              | 0,64 | 0,40 | 0,03             | 0,13              | 7,0  |
|  | 2    | 21,9             | 10,5                           | 57,2 | 5,0  | 3,66             | 0,48 | 0,92 | 0,04             | 0,11              | 2,8  |
|  | 3    | 18,7             | 18,5                           | 45,2 | 8,6  | 7,32             | 0,36 | 1,0  | 0,01             | 0,11              | 2,9  |

Примечание. 1 — шлак на выпуске металла из печи; 2 — в начале обработки на УПК; 3 — после обработки металла на УПК.

высока (5,4...5,8) и существенно превышает основность шлаков опытных плавов (2,7...3,8 %). При этом содержание серы в шлаках находится в пределах 0,39...0,58 (действующая технология) и 0,33...0,38 % (опытная технология).

Обращают внимание и более высокие значения оксидов Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O, характеризующиеся как активные дисульфураторы чугуна, ферроникеля и других сплавов. Из зарубежных литературных источников известно, что содержащие Na<sub>2</sub>O материалы рассматривают как возможные компоненты для десульфурации стали внепечными методами с целью замены плавикового шпата. Механизм

влияния соединений щелочных металлов на процессы десульфурации стали подлежит доработке и экспериментальным исследованиям.

**Оценка качества стали опытных плавов различного марочного сортамента.** Оценивали металл опытных плавов по результатам контроля его химического состава и качественных характеристик заготовок и сортового проката.

На образцах металла опытных плавов в объеме сдаточного и исследовательского контроля выполнен анализ загрязненности неметаллическими включениями по нормам ГОСТ 1778-70 и стандартам ASTM-E45 (метод А).

Таблица 6. Влияние CaF<sub>2</sub> и основности B на содержание серы в шлаках действующей и опытной технологий, мас. %

| Технология                            | Действующая (ТШМ-2 (известь + CaF <sub>2</sub> )) |       | Опытная (ТШМ-2 (известь + пегматит + CaF <sub>2</sub> )) |       |        |         |
|---------------------------------------|---|-------|--|-------|--------|---------|
| Марка стали                           | 42ХКМ   | 13ХНМ | 45ХН   | 18ХГТ | 5ХН2МФ | 45Х2НЧМ |
| Содержание CaF <sub>2</sub>           | 19,1  | 15,6  | 5,4  | 6,1   | 9,0    | 7,32    |
| Содержание S                          | 0,39  | 0,58  | 0,38   | 0,33  | 0,38   | 0,36    |
| Основность шлака                      |   |       |  |       |        |         |
| $B = \frac{CaO + MgO}{SiO_2}$         | 5,4   | 5,8   | 2,7  | 3,8   | 3,7    | 2,9     |
| (K <sub>2</sub> O) · 10 <sup>3</sup>  | 36  | 9     | 50   | 18    | 20     | 10      |
| (Na <sub>2</sub> O) · 10 <sup>3</sup> | 70  | 5     | 120  | 120   | 180    | 110     |



Контроль металла по указанному стандарту предусматривает определение качества металла по наиболее загрязненному полю зрения (метод А) с оценкой степени деформируемости включений введением параметра отношения  $d/l$  (мкм). При соотношении  $d/l < 2$  включение относится к тонкому типу, при  $d/l > 2$  классифицируется как толстое. Минимальная длина включений различных типов соотносится с величиной балльной оценки следующим образом (табл. 7).

Приведенные данные подтверждают жесткие требования к количеству и размерам глобулярных включений  $D$ , как наиболее отрицательно влияющих на физико-механические характеристики металла.

Результаты контроля стали, произведенной по действующей и опытной технологиям, обобщены в табл. 8.

Как следует из табл. 8 металл, полученный по опытной технологии обработки стали на УПК с использованием в составе смесей ТШМ-2 пегматита, характеризуется практически полным отсутствием силикатов (несмотря на более низкую основность шлаков), низкими баллами загрязненности сульфидами, оксидами, глобулями и по результатам сдаточного контроля полностью соответствует требованиям нормативно-технологической документации.

**Таблица 7. Типы и длина включений по шкалам ASTM-E45 (метод А), мкм**

| Балл | А (сульфиды) | В (оксиды) | С (силикаты) | Д (глобули) |
|------|--------------|------------|--------------|-------------|
| 0,5  | 12,7         | 7,7        | 7,6          | 4           |
| 1,0  | 43,6         | 34,3       | 32,0         | 16          |
| 2,0  | 89,8         | 82,9       | 74,6         | 36          |

По результатам опытных плавов с заменой полностью или на 50...80 % импортруемого плавикового шпата отечественным минеральным сырьем (пегматитом) определена технико-экономическая эффективность разработанной технологии, обеспечивающей снижение себестоимости стали.

По итогам проведения серии опытных плавов с использованием пегматита в составе шлакообразующих смесей принято решение продолжить промышленное освоение разработанной технологии внепечной обработки стали.

### Выводы

1. Обобщены и проанализированы данные об особенностях процесса внепечной обработки электростали смесями твердых шлакообразующих материалов на основе извести и плавикового шпата. Подтверждено, что  $CaF_2$  в шлаках повышает активность закиси железа и кислорода в стали, требуя дополнительного расхода активных раскисли-

**Таблица 8. Результаты исследовательского и сдаточного контроля неметаллических включений, идентифицированных по стандарту ASTM-E45 (метод А), в металле действующей и опытной технологий, балл**

| № плавки               | Марка стали                                     | Профиль     | А (сульфиды)           |         | В (оксиды) |         | С (силикаты) |         | D (глобули) |         |
|------------------------|---|-------------|------------------------|---------|------------|---------|--------------|---------|-------------|---------|
|                        |   |             | тонкие                 | толстые | тонкие     | толстые | тонкие       | толстые | тонкие      | толстые |
| Действующая технология |   |             |                        |         |            |         |              |         |             |         |
| V35958                 | 42ХМ-У<br>Требования ТП 534-09                  | 250         | 2,5                    | 2,0     | 1,5        | 1,0     | 0,0          | 0,0     | 1,0         | 1,0     |
|                        |   |             | не контроли-<br>ровали |         | ≤ 2,5      | ≤ 1,5   | ≤ 2,5        | ≤ 1,5   | ≤ 2,0       | ≤ 1,5   |
| V36054                 | 52ХНС<br>Требования ТП 534-09                   | 170         | 1,7                    | 1,4     | 1,5        | 1,0     | 0,0          | 0,0     | 1,0         | 1,0     |
|                        |   |             | ≤ 2,5                  | ≤ 2,0   | ≤ 2,5      | ≤ 2,0   | ≤ 2,5        | ≤ 2,0   | ≤ 2,5       | ≤ 2,0   |
| V35933                 | 42ХМ<br>Требования ТП 534-09)                   | 265         | 2,0                    | 1,0     | 2,0        | 1,0     | 0,0          | 0,0     | 1,0         | 1,0     |
|                        |   |             | ≤ 2,5                  | ≤ 2,0   | ≤ 2,5      | ≤ 2,0   | ≤ 2,5        | ≤ 2,0   | ≤ 2,5       | ≤ 2,0   |
| Опытная технология     |   |             |                        |         |            |         |              |         |             |         |
| V47958                 | 50  | 107         | 2,3                    | 1,5     | 2,0        | 1,4     | 0,3          | 0,3     | 1,0         | 1,0     |
| V36180                 | 50ХГФ<br>(легированная серой)                   | 240/220/180 | 1,5                    | 1,5     | 1,5        | 1,0     | 0            | 0       | 1,0         | 1,0     |
|                        |   | 225/210/110 | 1,6                    | 1,3     | 1,6        | 1,3     | 0            | 0       | 1,0         | 1,0     |
| V36185                 | 45Х2Н4М<br>Требования<br>ТУ ДСС 003–2013        | 160/110     | 1,4                    | 1,3     | 1,8        | 1,1     | 0            | 0       | 1,5         | 1,0     |
|                        |   |             | ≤ 2,5                  | ≤ 1,5   | ≤ 2,5      | ≤ 1,5   | ≤ 2,5        | ≤ 1,5   | ≤ 2,0       | ≤ 1,5   |
| V36253                 | 45 (легированная серой)<br>Требования ТП 329-11 | 260/240/100 | 1,8                    | 1,3     | 1,3        | 1,0     | 0            | 0       | 1,5         | 1,0     |
|                        |   |             | ≤ 4,0                  | ≤ 3,0   | ≤ 2,5      | ≤ 2,0   | ≤ 2,5        | ≤ 2,0   | ≤ 2,5       | ≤ 2,0   |
| V36266                 | 45ХН  | 105         | 2,0                    | 1,4     | 1,6        | 1,7     | 0            | 0       | 1,0         | 1,0     |
| V36288                 | 40Х   | 60          | 1,5                    | 1,0     | 1,0        | 1,0     | 0            | 0       | 1,0         | 0,5     |





телей. Фторид кальция как в «чистом» виде, так и в составе шлаковых систем не проявляет десульфуризирующие свойства, т.е. не является десульфуратором стали.

2. Предпочтительность наличия  $\text{CaF}_2$  в шлаковых системах при обработке стали обусловлена термокинетическими факторами: интенсификацией ассимиляции кусковой извести формирующимся шлаком и ускорением массообменных процессов в системах металл–шлак за счет снижения вязкости высокоосновных шлаков. Предложено использовать в качестве разжижающего компонента взамен импортного плавикового шпата отечественный щелочной алюмосиликат — пегматит.

3. В рамках задач ресурсно-сырьевой концепции рафинирования стали разработана инновационная технология внепечной обработки стали различного марочного сортамента с использованием в составе ТШМ пегматита, содержащего до 10 % суммы оксидов  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ .

4. В условиях ПАО «Днепропетсталь» проведена промышленная серия плавок электростали конструкционного и инструментального сортамента с полной или частичной (60...80 %) заменой импортного плавикового шпата пегматитом в составе шлаков на УПК.

5. По результатам сдаточного и исследовательского контроля качества заготовок и сортопроката металл опытных плавок полностью отвечает нормам по содержанию неметаллических включений при исследовании по ГОСТ 1378–70, стандартам ASTM-E45. Технология внепечной обработки электростали на УПК с заменой импортного плавикового шпата пегматитом обеспечивает снижение себестоимости стали.

The innovation technology of a ladle treatment of steel with application of alkali aluminosilicate of pegmatite in the composition of slag-forming mixtures was theoretically grounded. Results of industrial implementation of technology at PJSC «Dnepropetsstal» with substitute of 50...80 % of fluorspar for pegmatite were generalized and analyzed. Results of evaluation of metal quality as to the non-metallic inclusions in accordance with scales of GOST 1778–79 and ASTM E-45 (method A) are shown, which confirm the efficiency of the developed technology with a partial or complete substitute of fluorspar for pegmatite. Ref. 14, Tables 8, Figures 2.

**Key words:** electric steel; ladle treatment; electric furnace-ladle; fluorspar; pegmatite; non-metallic inclusions' economy; ecology

Поступила 07.09.2015

1. Анализ устойчивости оксидно-фторидных расплавов при рафинирующих обработках стали электрометаллургическими процессами / М.И. Гасик, М.М. Гасик, А.П. Горобец и др. // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. — 2011. — № 5. — С. 20–29.
2. Новая технология выплавки шарикоподшипниковой стали ШХ15 под белым шлаком / Н.М. Чуйко, В.Б. Рутковский, М.П. Конищев и др. // *Изв. вузов. Черная металлургия*. — 1978. — № 1. — С. 38–43.
3. Чуйко Н.М., Чуйко А.Н. Теория и технология электроплавки стали. — Киев-Донецк: Вища шк., 1983. — 248 с.
4. Самарин А.М. Физико-химические основы раскисления стали. — М.: Наука, 1956. — 161 с.
5. Латаш Ю.В., Биктагиров Ф.К., Воронин А.Е. Сравнительная оценка сульфидной емкости оксидно-фторидных шлаков / Науч. сообщ. 10-й Всесоюз. конф. по физ.-хим. основам металлургических процессов, 11–13 июня 1991 г. — М.: ИМЕТ им. А.А. Байкова АН СССР. — 112 с.
6. *Slag Atlas*. M. Allibert. Verlag Stahleisen, 1995. — 616 с.
7. *Shagbazian F. Viscosities of complex slags and the itait of the Same on Foaming in EF: Licentiate Thesis*. — Stockholm, Swede, Royal Institute of Technology, 2001. — 81 p.
8. *Hof Metal Desulfurization by CaO–SiO<sub>2</sub>–CaF<sub>2</sub>–Na<sub>2</sub>O. Slag Saturated with MgO* / М.К. Cho, J. Cheng, J.H. Park, D.J. Min // *ISTy Internationale*. — 2010. — 50, № 4. — P. 215–221.
9. Явойский В.И. Теория сталеплавильных процессов. — М.: Металлургиздат, 1973. — 742 с.
10. Ферсман А.Е. Пегматиты. — 3-е изд. Т. 1. Гранитные пегматиты. — М.-Л.: 1940. — 712 с.
11. Эйтель В. Физическая химия алюмосиликатов. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. — 1055 с.
12. Гасик М.И., Кучер А.Г., Ткач Г.Д. Выплавка силикомарганца в промышленной печи РКЗ-16,5 с применением пегматита // *Сталь*. — 1977. — № 1. — С. 42–43.
13. Гасик М.И., Садовский Н.Г. Исследование влияния окислов щелочных металлов, магнезия и алюминия на равновесное распределение кремния между металлическим марганцем и отвальным шлаком // *Производство ферросплавов*. — 1976. — Вып. 3. — С. 37–40.