

УДК 669.18

©Якин М.Н.¹, Коваль С.А.², Стефанец А.В.³, Годынский А.А.⁴,
Чичкарев Е.А.⁵, Алексеева В.А.⁶**ОПТИМИЗАЦИЯ РАСКИСЛЕНИЯ СТАЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ДАНЫХ ОБ АКТИВНОСТИ РАСТВОРЁННОГО 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.

Ключевые слова: окисленность, сталь, активность, кислород, раскисление, алюминий, качество, поверхностные дефекты.

Якін М.М., Коваль С.О., Стефанец А.В., Годинський О.А., Чичкарьов Є.А., Алексеева В.А. Оптимізація розкислювання сталі з використанням даних про активність розчиненого кисню. Проведені дослідження зміни окисненості металу мартенівської печі на плавках різних марок сталі, проаналізовані чинники, що впливають на величину активності кисню в сталеплавильному агрегаті перед випуском і в ковші.

Ключові слова: окисненість, сталь, активність, кисень, розкислювання, алюміній, якість, поверхневі дефекти.

M.M. Yakin, S.O. Koval', A.V. Stefanec, O.A. Godynskiy, E.A. Chichkaryov, V.A. Alekseeva. Optimization of steel deoxidation with application of the data regarding the activity of dissolved oxygen. Investigated were changes in metal oxidation in an open hearth furnace for various steel grades melting analyzed were the factors, influencing the value of oxygen activity inside the steel smelting unit, prior to metal transfer into a ladle.

Keywords: oxidizing, steel, activity, oxygen, deoxidation, aluminium, quality, surface defects.

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 разливки 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 в ковш. Требуемая структура слитка создается только при условии, что содержание кислорода в металле близко к оптимальному. Особенно сложным является обеспечить высокое качество слитков при содержании углерода в металле менее 0,12% С.

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 производилось посредством электрохимического датчика Celox. Действие датчика

¹ зам. начальника ЦЛМК по сталеплавильному производству, ПАО «ММК им. Ильича», г. Мариуполь

² начальник лаборатории мартеновского производства ЦЛМК, ПАО «ММК им. Ильича», г. Мариуполь

³ начальник группы лаборатории мартеновского производства ЦЛМК, ПАО «ММК им. Ильича», г. Мариуполь

⁴ зам. начальника по технологии мартеновского цеха, ПАО «ММК им. Ильича», г. Мариуполь

⁵ канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

⁶ ассистент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

основано на работе высокотемпературной электрохимической гальванической ячейки с твердым электролитом из диоксида циркония. В качестве вторичного прибора использовался промышленный, программируемый, основанный на микрокомпьютере прибор Celox Multi-Lab.

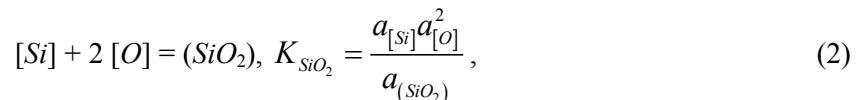
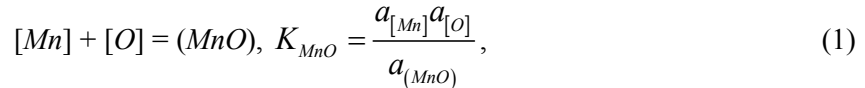
На опытных плавках полуспокойной стали в большегрузных мартеновских печах (650 и 900 т) установлено, что окисленность металла после раскисления близка к равновесным значениям для условий комплексного раскисления кремнием и марганцем (либо марганцем для раскисления в ходе разливки). Результаты измерений для стали 3пс лежат в пределах 44,15...52,41 ppm при температуре 1565...1568°C, для стали 1пс – 62,9 ppm (раскисление в ковше силико-марганцем 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 плавов 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 используются низкокремнистые марки стали (с массовой долей кремния до 0,03 %), что обуславливает актуальность совершенствования технологии разливки полуспокойных низкокремнистых марок стали, раскисленных алюминием.

При комплексном раскислении стали кремнием и марганцем образуются силикаты марганца. В соответствии с диаграммой состояния шлаков MnO-SiO₂ [6] при температуре 1550...1600°C жидкие неметаллические включения содержат примерно от 25% масс. до 50 % масс. SiO₂.

Комплексное раскисление стали кремнием и марганцем описывалось равновесиями:



откуда

$$\frac{a_{[Mn]}}{\sqrt{a_{[Si]}}} \approx \frac{[Mn]}{\sqrt{[Si]}} = \frac{K_{MnO}}{\sqrt{K_{SiO_2}}} \frac{a_{(MnO)}}{\sqrt{a_{(SiO_2)}}}. \quad (3)$$

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

$$a_{(MnO)} = 0,434 \cdot \left(\frac{a_{(MnO)}}{\sqrt{a_{(SiO_2)}}} \right)^{0,560} = 0,434 \cdot \left(\frac{\sqrt{K_{SiO_2}} [Mn]}{K_{MnO} \sqrt{[Si]}} \right)^{0,560}. \quad (4)$$

По найденной величине активности MnO рассчитывалась и активность кислорода в металле:

$$a_{[O]} = \frac{K_{MnO} \cdot a_{(MnO)}}{a_{[Mn]}} \approx \frac{K_{MnO} \cdot a_{(MnO)}}{[Mn]} \approx \frac{K_{MnO} \cdot 0,434 \cdot \left(\frac{\sqrt{K_{SiO_2}}}{K_{MnO}} \right)^{0,56}}{[Mn]^{0,44} \left(\sqrt{[Si]} \right)^{0,56}} = \frac{0,434 \cdot K_{MnO}^{0,44} \cdot K_{SiO_2}^{0,23}}{[Mn]^{0,44} [Si]^{0,23}}.$$

Сравнение результатов расчета активности кислорода, растворённого в металле, в зависимости от концентраций элементов-раскислителей, с экспериментальными данными представлено на рис. 1. Для полуспокойных сталей, раскисляемых ферросилико-марганцем в ковше, фактически измеренная окисленность вполне согласуется с результатами теоретического расчета.

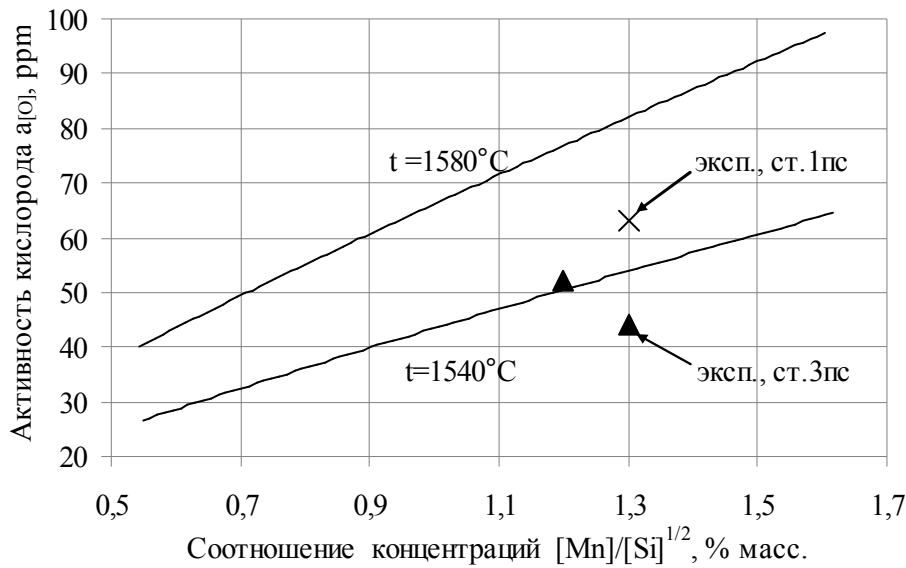
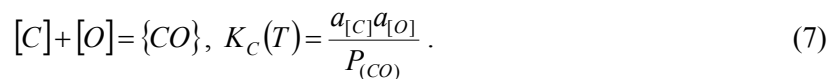
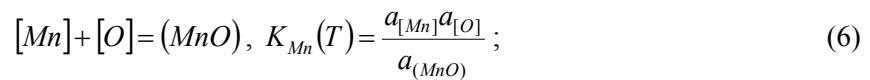


Рис. 1 – Сопоставление теоретических кривых изменения величины активности кислорода и фактических данных

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 $K_{Mn}/K_C = 4..8$, близкое к равновесному соотношению концентрация марганца и углерода в металле после раскисления. В соответствии с равновесиями (6)-(7) отношение концентраций марганца и углерода постоянно и зависит преимущественно от температуры

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

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

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

При выплавке полуспокойной низкокремнистой ($[Si] < 0,03\%$) среднеуглеродистой стали (0,12-0,17% масс. углерода и свыше 0,4% масс. марганца) в большегрузных мартеновских печах (900 т) раскисление стали производилось в ковше ферромарганцем и в ковше или изложницах гранулированным алюминием. Разливка производилась сверху в крупные слябинговые слитки (18,6 т). Перед выпуском производилось 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 потен-

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

Как видно из рис. 2, минимальная отсортровка проката из полуспокойной стали, раскисленной алюминием, по поверхностным дефектам достигается при $[C][O]_{ост}$ не более 0,0005, что соответствует активности кислорода при температуре ликвидуса данной марки стали на уровне 20-30 ppm.

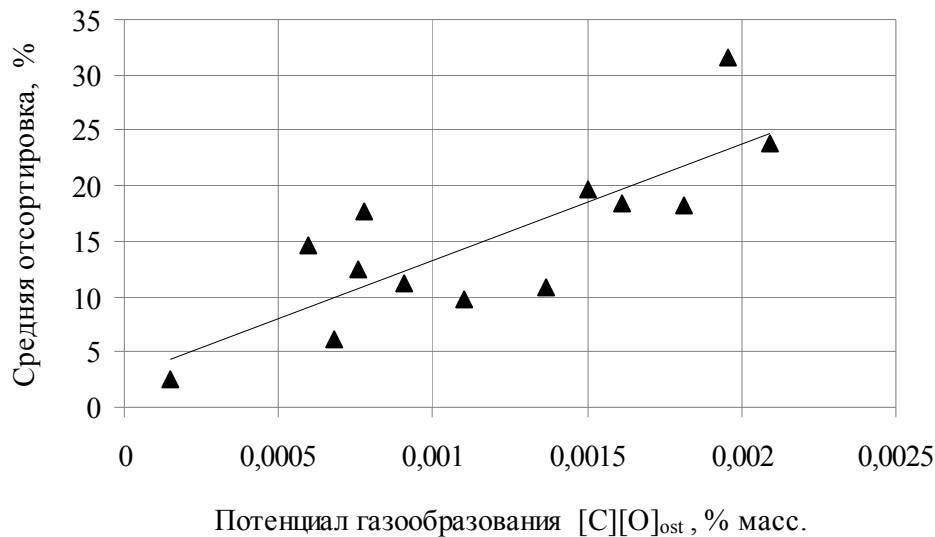


Рис. 2 – Средняя отсортровка по группам плавков с различным потенциалом газообразования $[C][O]_{ост}$

Сопоставление потенциала газообразования для групп плавков кипящей стали (с нормальной и пониженной окисленностью – рис. 3) показало, что первая группа характеризуется уровнем отсортровки листового проката по поверхностным дефектам в пределах 4-5%, вторая – свыше 15%.

Как видно из рис. 3, на плавках с низкой отсортровкой 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 меняются с температурой, чем для углерода). Для группы плавков с повышенной отсортровкой и пониженной окисленностью активность 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 определяется массовой долей углерода в металле и активности растворенного кислорода.

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

Четко выраженная зависимость отсортровки 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 на рис. 4, при выплавке низкоуглеродистой полуспокойной стали массовая доля марганца должна быть не менее

0,35% масс., что позволяет существенно снизить отсортировку тонколистового проката по поверхностным дефектам.

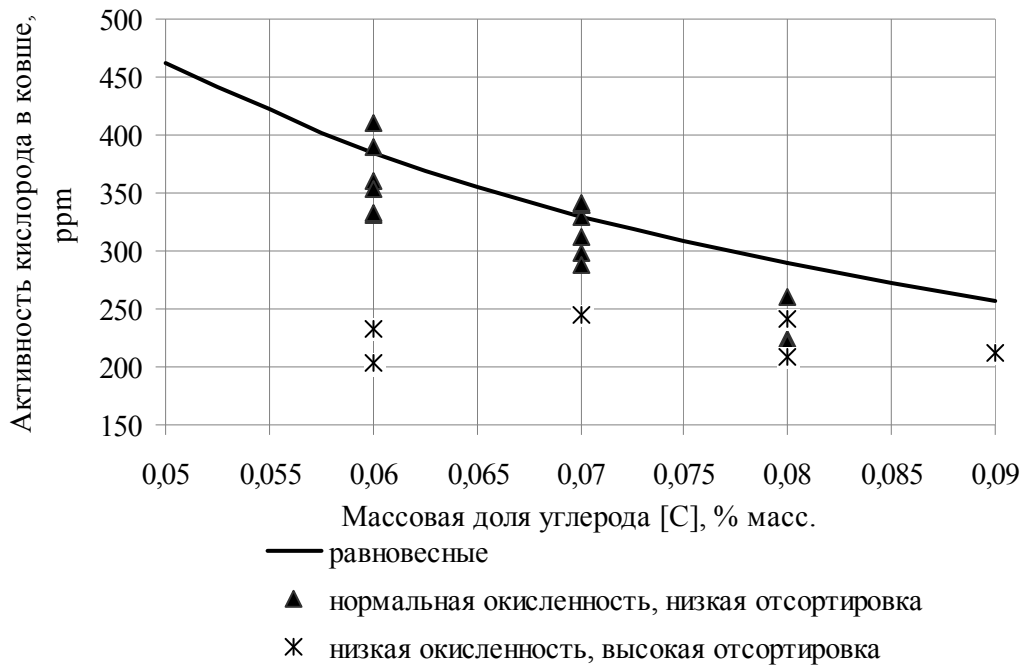


Рис. 3 – Зависимость окисленности от массовой доли углерода для различных групп плавков

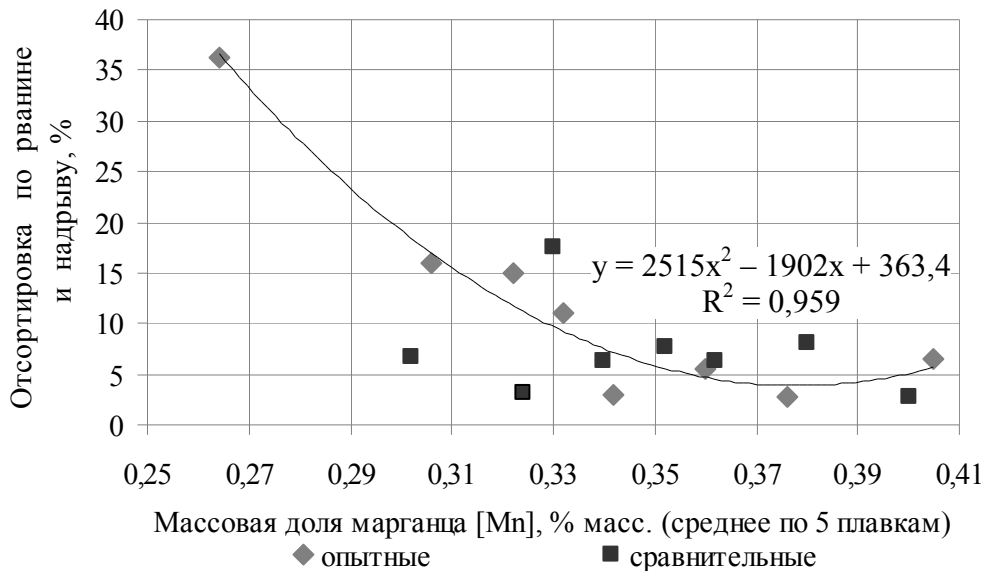


Рис. 4 – Влияние массовой доли марганца в металле на отсортировку по поверхностным дефектам низкоуглеродистой кипящей (сравнительные, светлые квадраты) и полуспокойной стали (опытные, темные квадраты), раскисленной алюминием в изложнице

Важным фактором является и содержание вредных примесей в металле. На уровень отсортировки по поверхностным дефектам листового проката существенное влияние оказывает и отношение Mn/S (в готовом металле). Уровень отсортировки существенно снижается по мере увеличения указанного отношения до величины не менее 12 (см. рис. 5).

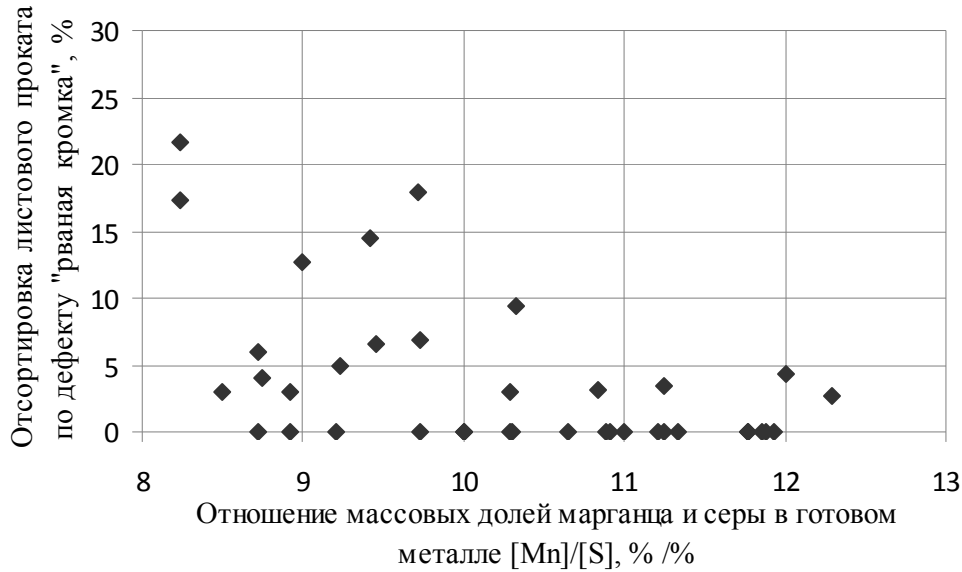


Рис. 5 – Влияние отношения Mn/S на отсортировку по поверхностным дефектам низкокремнистой низкоуглеродистой кипящей и полуспокойной стали

Учитывая марочные требования к химическому составу низкоуглеродистой кипящей и полуспокойной стали, увеличение отношения Mn/S достижимо преимущественно за счет снижения массовой доли серы (в частности, использования в качестве шихтового материала десульфурованного чугуна).

Существенное влияние на качество проката оказывает активность кислорода и массовая доля углерода в печи перед выпуском, а также массовая доля углерода 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 ковшевом 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, раскисненной кремнием и марганцем.
3. Установлено, что на качество листового проката из кипящей и полуспокойной бескремнистой стали сильно влияет потенциал газообразования $[C][O]_{ост}$.
4. Установлено, что при выплавке низкокремнистой полуспокойной стали рациональный расход алюминия на раскисление в изложницах, который определяется массовой долей углерода в металле и активности растворенного кислорода, должен обеспечивать величину $[C][O]_{ост} \leq 0,0005$, а массовая доля марганца должна быть не менее 0,35% масс. Выполнение этих условий позволяет существенно снизить отсортировку тонколистового проката по поверхностным дефектам.
5. Показано, что снижение отсортировки по поверхностным дефектам листового проката из кипящей и полуспокойной стали достигается при увеличении отношения Mn/S до величины 12 и выше.
6. 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 це-

лесообразно для условий, когда величину окисленности определяет содержание углерода, т.е. выпуска из сталеплавильного агрегата.

Список использованных источников:

1. Явойский В.И. Окисленность стали и методы ее контроля / В.И. Явойский, В.П. Лузгин, А.Ф. Вишкарев. – М. : Metallurgy, 1970. – 288 с.
2. Гордеев Ю. Новые технологии контроля параметров металлических расплавов / Ю. Гордеев, Г. Швецов, А. Репин // НВ-оборудование. – 2004. – №9. – С. 11-14.
3. Маес Р. Применение «Селох» для оперативного контроля процесса в современном производстве стали / Р. Маес – Heraeu Electro-Nite, 2004. – 36 с.
4. Ярославцев Ю.Г. Выбор расхода алюминия для раскисления стали с учетом окисленности исходного металла / Ю.Г. Ярославцев, А.И. Серов, В.В. Смоляков // Черная металлургия : бюл. НТИ. – 2007. – № 4. – С. 50-54.
5. Свяжин А.Г. Использование кислородных зондов для контроля окисленности и процесса раскисления малоуглеродистой стали / А.Г. Свяжин [и др.] // Сталь. – 1996. – № 2 – С. 26-28.

Bibliography:

1. Yavoyskiy V.I. Oxidability became methods of its control / V.I. Yavoyskiy, V.P. Luzgin, A.F. Vishkarev. – M. : Metallurgy, 1970. – 288 p.
2. Gordeev Yu. Novye technologies of control of parameters of metallic fusions / Yu. Gordeev, G. Shvecov, A. Repin // NB-equipment. – 2004. – № 9. – P. 11-14.
3. Maes R. Primenenie «Celox» for operative control of process in a modern production became / R. Maes. – Heraeu Electro-Nite, 2004. – 36 p.
4. Yaroslavcev Yu.G. Choice of expense of aluminium for deoxidation became taking into account oxidability of initial metal / Yu.G. Yaroslavcev, A.I. Serov, V.V. Smolyakov // Black metallurgy : bull. STI. – 2007. – № 4. – P. 50-54.
5. Svyazhin A.G. The Use of oxygen probes for control of oxidability and process of deoxidation of low-carbon steel / A.G. Svyazhin [and other] // Steel. – 1996. – № 2 – P. 26-28.

Рецензент: А.И. Троцан
д-р техн. наук, проф. ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 12.03.2012