

ВНЕПЕЧНАЯ ОБРАБОТКА СТАЛИ ПОРОШКОВЫМИ ПРОВОЛОКАМИ

ДЮДКИН Д.А., ОНИЩУК В.П. (ОАО ЗАВОД «УНИВЕРСАЛЬНОЕ
ОБОРУДОВАНИЕ»), КОВАЛЕВ А.Г. (ДонГТУ)

В результате исследований установлены необходимые соотношения содержания в стали Ca, Al, O и S при которых достигается модифицирование неметаллических включений и микролегирование стали, обеспечивающее существенное повышение качества металла массового производства.

Создание порошковой проволоки (ПП) для металлургии открыло новые возможности внепечной обработки металла. Основными достоинствами новой технологии является высокое усвоение вводимых в расплав материалов, заглупление зоны реакции наполнителя ПП с компонентами жидкого металла, управляемость процессами их взаимодействия, возможность корректировки химического состава в узких заданных пределах, снижение вредных выделений в окружающую среду.

В настоящее время для различных целей используются ПП, содержащие магний, алюминий, кремний, титан, ванадий, углерод, серу и др. Доминирующим направлением является применение кальцийсодержащей ПП для многофакторного воздействия на свойства жидкой и твердой стали. За короткое время технология обработки расплава кальцием получила широкое распространение в развитых странах. Многие зарубежные стандарты предусматривают обязательную обработку стали кальцием, что гарантирует повышенный уровень качества металлопродукции.

На Украине и СНГ работы по использованию ПП в производственных условиях начались 4–5 лет назад после организации промышленного производства ПП и оборудования для их ввода в расплав на Донецкой производственно-внедренческой фирме «Металл» (ныне ОАО завод «Универсальное оборудование»). Наиболее активно новая технология внедрялась на металлургическом комбинате «Азовсталь». Здесь на этапе 1993—1994 гг. действовало две технологии: с использованием ПП и установки для вдувания порошкообразных материалов. С 1995 г. в производстве задействована только технология с вводом в расплав ПП. Обработывается вся сертифицированная конвертерная сталь для конструкций общего назначения, судостроения, сварных конструкций, сосудов под давлением, трубная сталь по требованиям стандартов США — ASTM, Японии — JISG, Канады — CSA, Европы — DINEN и др. в объеме до 2 млн. т в год. На металлургическом комбинате им. Ильича используется технология десульфурации чугуна ПП с магнием с последующей обработкой стали кальцийсодержащей проволокой при производстве штрипса для труб большого диаметра. Используют новую технологию ОЭМК, НТМК. Молдавский металлургический завод обрабатывает ПП всю сталь в объеме до 1 млн. т в год. Расширяет масштабы обработки Белорусский металлургический завод.

Интенсивное внедрение новой технологии обусловлено, прежде всего, металлургическими и экономическими причинами. В условиях стагнации экономики существенное значение имеет экспортный потенциал предприятий. В настоящее время низкокачественная сталь пользуется все меньшим спросом. Такой металл реализуется по низким ценам, зачастую ниже себестоимости.

Внепечная обработка стали кальцийсодержащей ПП дает возможность повысить качество металла массового производства и обеспечить получение высококачественной стали специального назначения практически без капитальных затрат.

Многочисленными ранее проведенными исследованиями было установлено, что при раскислении алюминием лучшим способом избежать образования скопленных глинозема и неблагоприятных типов сульфидов является дополнительный ввод сильного окислителя и сульфидообразователя с достаточной концентрацией, который вместе с алюминием может участвовать в формировании включений. Таким элементом, бесспорно, является кальций. При этом отсутствие технологического способа ввода кальцийсодержащих материалов, обеспечивающего стабильное усвоение кальция, приводило к неоднозначным результатам и нестабильной эффективности модифицирования. Поэтому это направление имело весьма ограниченное применение. Определенный сдвиг произошел при появлении способа инжентирования порошкообразных материалов в расплав. Однако и этот способ не лишен известных недостатков. Не случайно, что предприятия имеющие установку для вдувания в конечном итоге отдают предпочтение порошковой проволоке.

Ввод кальцийсодержащих материалов порошковой проволокой отличается простотой, гибкостью, прецизионностью. При соблюдении технологии обеспечивается стабильно высокое усвоение кальция в соответствии с заданным регламентом. Новый способ потребовал дополнительных исследований по кинетике процесса внепечной обработки, поведению проволоки с наполнителем в расплаве, скорости ввода реагента, использованию комплексного действия кальция на этапах металлургического передела.

С учетом возможности прецизионного ввода активных элементов особое внимание было уделено вопросам:

- трансформации глинозема в раскисленных алюминием сталях в глобулярные алломинаты кальция, которые не деформируются при прокатке;
- снижению общего количества неметаллических включений;
- определению и обеспечению требуемого уровня остаточного содержания кальция.

В ходе опытно-промышленных исследований и промышленного освоения установлено, что важную роль в управлении природой неметаллических включений при обработке расплава кальцием играет контроль содержания общего алюминия, а также концентрация кислорода и серы. Для получения жидких алюминатов кальция необходимо обеспечить низкое содержание серы в расплаве. В сталях с повышенным содержанием серы образуются включения, обогащенные глиноземом. Количество вводимого кальция, с учетом его усвоения, определяется содержанием алюминия и кислорода до обработки. Избыточное, по отношению к кислороду, содержание кальция создает предпосылки для образования нежелательного в расплаве сульфида кальция, недостаточное, по отношению к алюминию — ведет к неполной трансформации глиноземных включений. Диапазон оптимального содержания кальция ограничивается содержанием серы. Образующийся в процессе ввода кальцийсодержащей ПП сульфид кальция обволакивает частично модифицированные глиноземные включения и, тем самым, тормозит развитие реакции трансформации глинозема и, кроме того, отлагаясь на стенках канала разливочного стакана, способствует его полному зарастанию.

Проведенные исследования позволили дать количественную оценку поведению и взаимодействию Ca, Al, O, S в жидком расплаве и во время затвердевания и разработать технологию с учетом соотношений содержания основных элементов для получения стабильно высоких результатов внепечной обработки, которые могут быть достигнуты только при использовании порошковой проволоки. В соответствии с диаграммой состояния системы CaO-Al₂O₃ алюминаты становятся жидкими, когда доля CaO в соединениях составляет 40–60%. Это соответствует участкам квазидвойных систем 3CaO·Al₂O₃–12CaO·7Al₂O₃, 12CaO·7Al₂O₃–CaO·Al₂O₃, примыкающим к

соединению $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. В последнем случае температура плавления соединения близка к 1400°C . Получение включений такого состава определяется соотношением общих концентраций алюминия и кальция в расплаве. Представление о количественных соотношениях компонентов дает диаграмма равновесия системы Fe–Al–Ca–O–S [1], которые можно выразить выражениями [2]. Нижний предел процентного содержания кальция в расплаве определяется:

$$[\text{Ca}] \geq 0,01[\text{Al}] + 0,016. \quad (1)$$

Верхний предел содержания кальция (при $S \leq 0,014\%$):

$$[\text{Ca}] \leq 0,036[\text{Al}] + 0,0026. \quad (2)$$

Содержание кальция при $S > 0,014\%$:

$$[\text{Ca}] \leq 0,0037 - 0,042[\text{S}]. \quad (3)$$

Таким образом, чем выше содержание алюминия и серы, тем более ограничены условия осуществления эффективной обработки жидкой стали кальцием.

Проведенные исследования и практические данные показали существенную роль соотношения содержания кальция и серы в управлении формой и размерами сульфидных включений. При соотношении равном 0,25–0,4 включения CaS обволакивают частично модифицированные включения глинозема, как было отмечено выше, со всеми вытекающими последствиями. При низком содержании серы, позволяющем достигнуть соотношения 0,7–1,2, образуются мелкие включения, которые рассеяны по всему объему. Такое соотношение характерно для повышения пластических свойств и благоприятного изменения литой структуры, снижения ликвации и дефектов [3].

Отмеченные особенности действия кальция подтверждают вывод о том, что обработка этим реагентом жидкой стали должна осуществляться после предварительной десульфурации передельного чугуна или (и) стали. Выполняя свою основную функцию — модифицирования неметаллических включений, кальций способствует десульфурации более глубоко раскисляя металл. При повышенном содержании серы ($\geq 0,015\%$) с учетом выпадения сульфидов и окисульфидов удаленных из расплава, степень попутной десульфурации может составлять, исходя из промышленных данных, 15–24%. При необходимости специальными технологическими приемами можно достигнуть большей степени десульфурации — 40–50% за короткое время.

Третьим параметром, требующим пристального внимания при определении величины присадки кальция, является концентрация общего кислорода, а также кинетика изменения активности кислорода и оксидов. Эти соотношения рассчитываются исходя из содержания серы и заданных составов включений жидких алюминатов.

Кальций оказывает существенное последовательное влияние на кинетику раскисления, рафинирование, модифицирование и микролегирование металла.

Влияние на кинетику раскисления проявляется в возможности более глубокого удаления кислорода. При вводе кальция в раскисленную алюминием или кремнием сталь достигается содержание кислорода на уровне равновесного с алюминием или кремнием. В случае раскисления алюминием можно получить содержание кислорода на уровне 0,0001% [4]. В технической литературе отсутствуют сведения о других способах, позволяющих получить в производственных условиях столь низкое содержание кислорода.

Рафинирующее действие кальция, кроме отмеченного по десульфурации, проявляется в возможности эффективного удаления газов и неметаллических включений.

ний. Удаление водорода и азота подтверждается ранее проведенными исследованиями [5] — при обработке силикокальцием стали 35Л содержание водорода снизилось на 25–30%, азота на 10–15%. Удаление неметаллических включений в значительной степени связано с модифицированием глинозема в жидкие алюминаты кальция. После ввода алюминия за короткое время из расплава удаляются крупные включения глинозема. Оставшиеся мелкие включения взаимодействуют с введенным кальцием с образованием легкоплавких алюминатов кальция, которые не создают проблем с затягиванием стаканов при непрерывной разливке, эффективно всплывают и ассимилируются ковшевым шлаком. От ввода кальция на УДМ до промежуточного ковша удаляется 40–60% включений. Оставшиеся мелкодисперсные, равномерно распределенные включения играют ключевую роль в подавлении выделения MnS в процессе охлаждения и затвердевания металла. Образующиеся при этом комплексные сульфиды Ca(Mn)S обволакивают глобулярные алюминатные включения и не деформируются при прокатке. Такие преобразования неметаллических включений присущи только ЦЗМ, и, прежде всего кальцию.

Микролегирующее действие кальция проявляется в снижении загрязненности границ зерен по охрупчивающим примесным элементам и пленочным гетерофазным элементам. Кальций, как более активный, адсорбируется границами зерен, блокируя хрупкие нитриды и карбонитриды (ванадия, ниобия и др.) в объеме зерна. Это способствует существенному повышению пластических и одновременно прочностных свойств стали. Для этого необходимо обеспечивать заданное остаточное содержание кальция в металле, что определяется в каждом конкретном случае химическим составом обрабатываемой стали.

На предприятиях в настоящее время обработкой расплава кальцием, прежде всего, решается локальная проблема — разливаемости на МНЛЗ стали, раскисленной алюминием. При этом устраняется вредное влияние включений глинозема в расплаве и готовой продукции, снижается содержание вредных примесей, оксидов и сульфидов, изменяется состав и форма неметаллических включений, что приводит к повышению уровня качества металла массового производства. Вместе с тем оптимальная технология должна предусматривать наличие определенного уровня остаточного содержания кальция в затвердевшем металле. В этом случае наблюдается более существенное повышение качества металла. Возрастает относительное удлинение на 10–15% и ударная вязкость толстолистового проката (в 1,5–1,8 раза) при одновременном повышении прочности (на 5–10%), снижении порога хладостойкости (на 15–20°C) и увеличении трещиностойкости сварных соединений газо- и нефтепроводных труб большого диаметра; для плит толщиной более 50 мм ударная вязкость и относительное сужение в поперечном направлении возрастают в 2–3 раза. Повышается качество поверхности и внутренняя структура литого металла и проката.

Таким образом, принимая во внимание уже полученные многочисленные промышленные данные, при обработке стали кальцийсодержащей ПП, подтверждающие высокую эффективность этой технологии, представляется, что в ближайшей перспективе этот способ станет обязательным элементом технологии производства качественной стали.

Список литературы

1. Опыт обработки металлургических расплавов порошковой проволокой на металлургических предприятиях СНГ / Бать Ю.И., Дюдкин Д.А., Титиевский В.М. и др. // Труды IV межд. конгр. сталеплав. М.: АО Черметинформация, 1997. — С. 281–284.
2. Способ раскисления стали / Дюдкин Д.А., Бать Ю.И., Титиевский В.М. // Патент РФ № 2102500, 1998. — бюл. № 2.

3. Дюдкин Д.А. Качество непрерывнолитой стальной заготовки. — К.: Тэхника, 1988. — 253 с.
4. Мяшита И. и др. Содержание кальция и кислорода в железе в процессе раскисления кальцием // В сб. «Взаимодействие газов с металлами (Тр. III советско-японского симпозиума)» — М.: Наука, 1973. — С. 50–59.
5. Шульте Ю.А. Хладостойкие стали. — М.: Металлургия, 1970. — 224 с.

© Дюдкин Д.А., Онищук В.П., Ковалев Г.М., 1999.

ВЛИЯНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И РАЗВИТИЕ ЛИКВАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В НЕПРЕРЫВНОЛИТЫХ ЗАГОТОВКАХ

СМИРНОВ А.Н. (ДонГТУ)

Рассмотрены особенности управления качеством непрерывнолитой заготовки при использовании динамических воздействий. Показана целесообразность наложения динамических воздействий на различных этапах затвердевания.

Последние три десятилетия в сталелитейном производстве характеризуются бурным увеличением доли стали, которую разливают на машинах непрерывной разливки (МНЛЗ). В ведущих странах практически вся сталь, идущая на металлургический передел разливается на МНЛЗ. Вместе с тем дальнейшее развитие технологических аспектов непрерывной разливки стали должно обязательно учитывать тенденцию значительного повышения требований к качеству заготовки и конечной продукции, а также увеличению удельной производительности МНЛЗ. Для подавления и предотвращения дефектов кристаллизационного, усадочного и ликвационного характера на практике все большее распространение получают специальные технологические приемы, которые позволяют управлять качеством металла за счет регламентированного принудительного перемешивания жидкой фазы непрерывнолитой заготовки. К числу таких приемов, которые получили заметное распространение в практике непрерывной разливки стали, следует отнести электромагнитное перемешивание жидкой фазы, вдувание нейтрального газа в струю металла, при ее движении в кристаллизатор, а также «мягкое обжатие» заготовки в конце ее затвердевания [1–3].

Учитывая тот факт, что формирование той или иной группы дефектов кристаллизационного, усадочного или ликвационного характера происходит на определенных стадиях затвердевания, применительно к непрерывнолитой заготовке представляется целесообразным осуществлять дополнительное воздействие на различных участках вдоль технологической линии заготовки в зависимости от спектра решаемых задач. По совокупности получаемых эффектов и специфике используемых приемов воздействия можно условно выделить следующие наиболее характерные зоны для наложения внешнего воздействия:

- зона кристаллизатора или непосредственно расположенная под кристаллизатором;
- зона вторичного охлаждения, удаленная от нижнего торца кристаллизатора на расстоянии нескольких метров (то есть зона формирования столбчатых кристаллов);
- зона объемной кристаллизации (зумпфовая зона).

Нахождение металла в кристаллизаторе сопровождается наиболее динамично развивающимися процессами, которые во многом определяют эффективную работу