

УДК 669.17.046.51713:621.771.25:669.132.4

Э. В. Парусов, к. т. н., с. н. с.; А. Б. Сычков, д. т. н., проф.; Л. В. Сагура, к. т. н.;
И. Н. Чуйко, к. т. н.

ОБЕСПЕЧЕНИЕ СВЕРХНИЗКОГО СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ ПРИ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКЕ СТАЛИ

Разработан эффективный способ десульфурации стали, позволяющий обеспечить снижение содержания серы в готовом прокате до 0,002...0,003 %. Частичное удаление серы происходит в сталеплавильном агрегате, а сверхнизкое содержание достигается за счет создания высокоосновного рафинирующего шлака в процессе внепечной обработки стали на установке ковше-печь. Предложенный технологический способ повышает качественные показатели металла за счет регламентированного ввода соответствующих реагентов (известь, плавиковый шпат). Установлено, что дополнительный ввод в сталь силикокальциевой проволоки в конце внепечной обработки позволяет снизить содержание серы до 0,002 %.

Ключевые слова: бунтовой прокат; неметаллические включения; десульфурация; плавиковый шпат, известь, аргон.

Введение. Одной из главных задач металлургической промышленности является постоянное изыскание возможностей повышения качества изготавливаемой стали с минимальными затратами. Качественные показатели металла зависят от степени загрязненности стали неметаллическими включениями и содержания вредных примесей, в частности серы [1 – 3]. Повышенное количество серы обуславливает развитие красноломкости при горячей деформации литой стали и является косвенным подтверждением неудовлетворительного раскисления металла [4, 5]. Неметаллические включения ухудшают качество стали, ввиду того, что при горячей и холодной пластической деформации, а также эксплуатации готовых изделий могут выступать концентраторами напряжений, вызывающих преждевременное разрушение металла. Загрязненность стали неметаллическими включениями и максимально допустимый их размер регламентирует нормативная документация [6]. Подавляющая часть неметаллических включений является продуктами раскисления, которые образуются при взаимодействии стали с кислородом, азотом, серой и материалами футеровок сталеплавильного агрегата и сталеразливочных ковшей. Включения формируются в виде отдельных обособленных или комплексных соединений при кристаллизации стали: оксидов (FeO, CaO, MnO, Al₂O₃, SiO₂), сульфидов (FeS; MnS), силикатов (FeO·SiO₂), нитридов (AlN, VN, TiN), карбидов (VC, Fe₃C) и других типов включений [6]. Сульфиды располагаются преимущественно по границам зерен, а их морфология зависит от скорости кристаллизации стали, повышение которой уменьшает их размеры и объемную долю, что объясняется замедлением диффузии вблизи границ зерен при быстром охлаждении металла. Для углеродистых сталей характерными типами неметаллических включений являются оксиды, силикаты и сульфиды [6]. Обеспечение чистоты стали по неметаллическим включениям является актуальной проблемой, которая сегодня стоит перед металлургами и металловедомы, занимающимися получением качественного сортамента сталей, поскольку повышенная загрязненность металла может нивелировать все усилия, направленные на выбор рациональных композиций химического состава и режимов деформационно-термической обработки металла, в частности бунтового проката. Низкая концентрация серы в стали свидетельствует о высокой степени деоксидации металла, что в итоге обуславливает общее снижение загрязненности стали неметаллическими включениями [4 – 6]. Технологические схемы производства, используемые на современных сталеплавильных агрегатах массового производства, не позволяют добиться непосредственно на выпуске стали низкого (S < 0,01 %) и сверхнизкого

($S < 0,005 \%$) содержания серы в металле [7].

Всевозможным способам десульфурации стали посвящены исследования [1, 3, 5]. Однако лишь в некоторых работах [6, 8, 9] рассматривают реакцию серы относительно технологических этапов: сталеплавильный агрегат \rightarrow внепечная обработка \rightarrow производство проката, что и предопределило актуальность выполнения представленных в работе исследований.

Цель работы – совершенствование технологии производства и внепечной обработки стали с целью достижения сверхнизкого содержания серы в бунтовом прокате.

Материал и методика исследований. Высокоуглеродистая сталь марки С80D, химический состав в соответствии с требованиями EN 16120-2:2011. Используемые приборы: спектрометры «ARL-3460», «Spectrolab-M», установка «Ströhlein Mat-6250» с анализатором серы (AS). Общее количество произведенного бунтового проката при проведении исследований – 2 640 т.

Результаты исследований и их обсуждение. Эксперименты выполнены для стали, выплавленной в дуговой сталеплавильной печи (ДСП), входящей в состав технологического оборудования ОАО «Молдавский металлургический завод» (ОАО «ММЗ»). В соответствии с планом проведения исследований, с использованием различных технологических схем выплавлена непрерывнолитая заготовка квадратного сечения размером 125×125 мм из стали С80D и прокатана в бунтовой прокат диаметром 5,5 мм. Назначение металла – производство высокопрочной кордовой проволоки диаметром 0,35 мм. В соответствии с требованиями нормативной документации и технических соглашений различных заводов-производителей с потребителями, содержание серы в прокате, предназначенного для переработки в высокопрочную холоднодеформированную проволоку ответственного назначения, не должно превышать 0,003 %.

В зависимости от качества шихтовых материалов содержание серы в стали, выплаваемой в ДСП, перед выпуском составляет в среднем 0,04...0,05 %. Предварительные расчеты показали, что для достижения сверхнизкого содержания серы в готовом прокате суммарная степень десульфурации стали ($\Delta[S]$, %) должна составлять не менее 92,5...94,0 %.

При расплавлении шихты и последующем нагреве металла в ДСП температура относительно невысокая, а главная задача заключается в окислении железа, марганца, кремния и фосфора. Наиболее важной технологической операцией на данном этапе является снижение содержания фосфора и частичная десульфурация стали. Это обеспечивают присадка извести и перевод соединений P_2O_5 и CaS в шлак. В соответствии с законами термодинамики, получить сверхнизкое содержание серы в металле в сталеплавильной печи невозможно из-за повышенной активности кислорода в металле и шлаке. Поэтому окончательную десульфурацию стали производят в процессе её внепечной обработки на установке ковш-печь (УКП) при раскислении. Снижение содержания серы в стали происходит за счет ввода в расплав сульфидообразующих элементов (кальций, марганец) и последующего перевода неметаллических включений в шлак. Степень удаляемости включений в этом случае определяют составом и основностью наведенного шлака. Максимальный эффект достигают при создании высокоосновного рафинирующего шлака («белый шлак»), основным компонентом которого является известь. Удаление неметаллических включений происходит за счет восходящих потоков стали и их ассимиляции на границе раздела металл-шлак, а также за счет флотации включений пузырьками CO в восстановительном периоде плавки. Необходимым условием в данном случае является барботаж металлической ванны и интенсивность продувки стали аргоном. В табл. 1 приведены данные о содержании серы в стали по годам на различных технологических этапах производства металла на ОАО «ММЗ». Представленные данные свидетельствуют о том, что по мере совершенствования технологии десульфурации стали

эффективность используемых мероприятий повышалась. Так если в 1999 г. суммарная степень десульфурации стали составляла 72,1 %, а содержание серы в пробах металла из промежуточного ковша – 0,019 %, то в 2008 г. достигнуты показатели 92,5 % и 0,003 % соответственно. Изначально удаление серы осуществляли преимущественно при внепечной обработке, однако перемешивание металла и шлака на У КП при продувке стали аргоном через донные отверстия ковша было недостаточным, а для достижения заданного содержания серы приходилось увеличивать технологическое время обработки.

Присадка извести в ДСП без ввода плавикового шпата снижает степень десульфурации стали до 10 %. При вводе CaF_2 в количестве 0,33 кг/т степень десульфурации повышается до 45 %, а при расходе CaF_2 в количестве 1,42 кг/т – до 65 %. Следовательно, для повышения эффективного снижения содержания серы в стали необходимо достичь нужной жидкотекучести наведенного шлака не только в сталеплавильном агрегате, но и в процессе внепечной обработки стали на У КП, что обеспечивает регламентированный ввод плавикового шпата.

Таблица 1

Изменение содержания серы в стали при совершенствовании технологии внепечной обработки

Период времени	Среднее содержание серы, % масс.			Степень десульфурации на этапах производства стали, %		
	Место отбора проб			ДСП→УПК	УПК→ПК	ДСП→ПК
	ДСП	УКП	ПК ¹			
1999	0,068	0,061	0,019	10,3	68,9	72,1
2002	0,073	0,059	0,015	19,2	74,6	79,5
2006	0,069	0,044	0,010	36,2	77,3	85,5
2008	0,058	0,036	0,008	37,9	77,8	86,2
2011	0,040	0,014	0,003	65,0	78,6	92,5

Примечание: 1 – промежуточный ковш.

Степень десульфурации стали на выпуске из ДСП ($\Delta[S_{ДСП}]$, %) и абсолютное снижение содержания серы на участке ДСП→ПК ($\Delta[S_{ДСП-ПК}]$, %) в зависимости от расхода CaF_2 описывают эмпирические зависимости:

$$\Delta[S_{ДСП}] = -107,8 \cdot G_{1\text{CaF}_2}^2 + 197,4 \cdot G_{1\text{CaF}_2} - 8,4 \quad (1)$$

$$\Delta[S_{ДСП-ПК}] = -1,47 \cdot G_{2\text{CaF}_2}^2 + 14,6 \cdot G_{2\text{CaF}_2} - 56,1, \quad (2)$$

где $G_{1\text{CaF}_2}$ и $G_{2\text{CaF}_2}$ – расход плавикового шпата на выпуске из ДСП и суммарный его расход соответственно, кг/т.

В соответствии с выражениями (3) – (6), повышение содержания CaF_2 приводит к снижению вязкости и поверхностного натяжения шлака при внепечной обработке стали на У КП:

$$\eta_{(1)1500} = 0,4 - 0,018 \cdot [\text{CaF}_2] \quad (3)$$

$$\eta_{(2)1500} = 0,16 - 0,02 \cdot [\text{CaF}_2] \quad (4)$$

$$\sigma_{(1)1500} = 458 - 0,5 \cdot [\text{CaF}_2] \quad (5)$$

$$\sigma_{(2)1500} = 470 - 1,25 \cdot [\text{CaF}_2], \quad (6)$$

где $\eta_{(1)1500}$, $\eta_{(2)1500}$ – вязкость в первой и последней пробах шлака на У КП соответственно, Нс/м²; $\sigma_{(1)1500}$, $\sigma_{(2)1500}$ – поверхностное натяжение в первой и последней пробах шлака на У КП соответственно, МН/м.

Исследования показали, что требуемой степени десульфурации металла достигают при комплексном воздействии в сталеплавильном агрегате и в процессе внепечной обработки стали. Последовательность технологических операций: после выпуска стали из ДСП в сталеразливочный ковш при полной отсечке печного шлака производят присадку раскислителей, регламентированного количества извести и плавикового шпата; обработка металла на У КП происходит при продувке стали аргоном через донные отверстия сталеразливочного ковша.

Суммарный расход плавикового шпата (G_{CaF_2} , кг/т) при десульфурации стали определяют, исходя из эмпирической зависимости:

$$G_{CaF_2} = 0,292 \cdot \Delta S - 22,35 \pm 0,1. \quad (7)$$

При этом отношение расхода CaF_2 на У КП ($G_{CaF_2}^k$, кг/т) к расходу его на выпуске из ДСП ($G_{CaF_2}^h$, кг/т) должно соответствовать 3:1.

При отношении $G_{CaF_2}^k : G_{CaF_2}^h = 3:1$ обеспечивается требуемое содержание серы в металле, а время и расход электроэнергии на проведение внепечной обработки стали уменьшаются (табл. 2).

Таблица 2

Сравнительный анализ технико-экономических показателей при регламентированном расходе плавикового шпата

Марка стали	$G_{CaF_2}^k : G_{CaF_2}^h$	Время внепечной обработки, мин	Расход электроэнергии, кВт·ч/т
С80D	2:1	55	48,5
	3:1	50	44,1
	4:1	50	44,3

При повышении отношения $G_{CaF_2}^k : G_{CaF_2}^h = 4:1$ время внепечной обработки и расход электроэнергии практически не изменяются, однако процесс десульфурации характеризует необоснованный перерасход плавикового шпата.

Для первой серии плавов стали С80D (880,0 т) был принят следующий расход реагентов: плавиковый шпат – 4,7 кг/т, известь – 10,1 кг/т, силикокальциевая проволока (содержащая 40 % Са) – 0,9 кг/т, аргон – 4,2 л/т мин. Степень десульфурации стали составила 93,8 %, а содержание серы в готовом прокате – 0,0025 %. Во второй серии плавов суммарный расход CaF_2 уменьшили на 0,2 кг/т, при этом суммарная степень десульфурации стали достигла 92,2 % при содержании серы в готовом прокате – 0,0034 %. Несмотря на то, что содержание серы в металле превышало нормируемое значение (не более 0,003 %), такое отклонение в соответствии с погрешностью измерения является допустимым. В третьей серии плавов суммарный расход плавикового шпата уменьшили до 3,0 кг/т. Степень десульфурации составила 86,8 %, при среднем содержании серы в готовом прокате – 0,0052 %. Содержание серы в последней серии плавов является недопустимым ввиду того, что не соответствовало требованиям, предъявляемым к высококачественному бунтовому прокату из высокоуглеродистых сталей (спецификация «Pirelli» – «02.В.001.2», спецификация «Beckaert» – «GS-02-002»).

Однако в данном случае необходимо понимать, что регламентируемый ввод CaF_2 обусловлен не столько влиянием на степень десульфурации стали, сколько необходимостью повышения жидкотекучести высокоосновного рафинирующего шлака (преимущественно

состоящего из CaO) способного ассимилировать образующиеся сернистые включения, благодаря чему достигают глубокой степени десульфурации стали. Особого внимания заслуживает влияние присадок силикокальциевой проволоки, ввод которой осуществляется в конце внепечной обработки стали на УПК, когда основное количество серы уже удалено. Тем не менее, от УПК до ПК содержание серы снижается еще ~ до 0,002 %, что обусловлено дополнительным воздействием кальция. Для гарантированного обеспечения сверхнизкого содержания серы в готовом прокате на ОАО «ММЗ» были утверждены нормы расхода используемых реагентов (табл. 3).

Таблица 3

Нормы расхода извести и плавикового шпата при десульфурации высокоуглеродистой стали

Наименование материала	Технологический этап		Итого
	на выпуске из ДСП	на УПК	
CaF ₂ , (кг/т ±0,1)	1,18	3,55	4,73
CaO, (кг/т ± 0,1)	3,47	6,64	10,11
Отношение CaF ₂ :CaO, %	0,34	0,53	0,47

Разработанный способ определяет последовательность технологических операций, тип и расход используемых реагентов, что позволяет создать на поверхности металла высокоосновный рафинирующий шлак, имеющий химический состав и свойства, наиболее благоприятные для достижения заданной степени десульфурации стали. Обработка стали рафинирующими шлаками позволяет не только снизить содержание серы в металле, но и уменьшить загрязненность стали неметаллическими включениями (оксиды, сульфиды, силикаты), что повышает технологическую пластичность проката на метизном переделе [9]. В виду того, что способ глубокой десульфурации стали освоен на ОАО «ММЗ» в составе стандартного сталеплавильного оборудования, результаты работы могут быть использованы при производстве сталей со сверхнизким содержанием серы на металлургических предприятиях Украины: ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», ПАО «ДМКД» им. Ф. Э. Дзержинского и ПАО «Енакиевский филиал МакМЗ».

Выводы

1. Разработана эффективная технология десульфурации стали, позволяющая гарантировано обеспечивать содержание серы в бунтовом прокате не более 0,003 %. Частично серу удаляют во время выпуска металла из сталеплавильного агрегата, а достижение заданной степени десульфурации стали обеспечивает регламентированный ввод извести и плавикового шпата, преимущественно в процессе внепечной обработки.

2. Получены эмпирические зависимости определения степени десульфурации стали на выпуске из сталеплавильного агрегата и абсолютного снижения содержания серы на технологическом участке «сталеплавильный агрегат → промежуточный ковш → готовый прокат» в зависимости от суммарного расхода плавикового шпата. Установлено, что для достижения сверхнизкого содержания серы в бунтовом прокате при условии использования высокоосновного рафинирующего шлака отношение количества CaF₂ при внепечной обработке стали к расходуемому его количеству на выпуске металла из сталеплавильного агрегата должно составлять 3:1.

3. Предложенный способ глубокой десульфурации стали позволяет повысить качественные показатели бунтового проката. Сверхнизкое содержание серы исключает развитие трещин в процессе горячей деформации литой заготовки (явление красноломкости), снижает общее содержание в стали неметаллических включений оксидного типа и, как

следствие, повышает технологическую пластичность бунтового проката при последующей холодной пластической деформации волочением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иодковский С. А. Состояние и перспективы развития внепечной обработки стали / С. А. Иодковский // Труды Четвертого конгресса сталеплавателей, 1997. – С. 237 – 243.
2. Определение параметров процесса рафинирования стали с ультранизким содержанием серы в ковше-печи / Jiang Zhouhua, Zhang Heyan, Zhan Dong-ping [and etc.] // J. Northeast Univ. Natur. Sci. – 2002. – № 10. – P. 952 – 955.
3. Поволоцкий Д. Я. Внепечная обработка стали / Д. Я. Поволоцкий, В. А. Кудрин, А. Ф. Вишкарев. – М. : «МИСИС», 1995. – 256 с.
4. Меджибожский М. Я. Основы термодинамики и кинетики сталеплавильных процессов / М. Я. Меджибожский. – Киев-Донецк: «Вища школа», 1986. – 280 с.
5. Явойский В. И. Теория процессов производства стали / В. И. Явойский. – М. : Metallurgizdat, 1963. – 820 с.
6. Губенко С. И. Неметаллические включения в стали / С. И. Губенко, В. В. Парусов, И. В. Деревянченко. – Дн-ск. : АРТ-ПРЕСС, 2005. – 356 с.
7. Журавлева С. В. Оценка процесса десульфурации металла на АКП по бивариативному механизму / С. В. Журавлева, Ю. С. Паниотов, В. С. Мамешин // Металл и Литье Украины. – 2015. – № 2 (261). – С. 8 – 11.
8. Сычков А. Б. Неметаллические включения при производстве высокоуглеродистой стали / А. Б. Сычков // Вестник МГТУ им. Г. И. Носова. – 2007. – № 4. – С. 40 – 49.
9. Парусов В. В. Теоретические и технологические основы производства высокоэффективных видов катанки // В. В. Парусов, А. Б. Сычков, Э. В. Парусов. – Днепропетровск : Арт-пресс, 2012. – 376 с.

Парусов Эдуард Владимирович – к. т. н., с. н. с., и. о. заведующего отделом термической обработки металла для машиностроения, tometal@ukr.net.

Институт чёрной металлургии им. З. И. Некрасова Национальной академии наук Украины (ИЧМ НАНУ).

Сичков Александр Борисович – д. т. н., проф., профессор кафедры литейного производства и материаловедения, absyckov@mail.ru.

Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова (МГТУ).

Сагура Людмила Владимировна – к. т. н., старший научный сотрудник отдела термической обработки металла для машиностроения, slv_metal@mail.ru.

Институт чёрной металлургии им. З. И. Некрасова Национальной академии наук Украины (ИЧМ НАНУ).

Чуйко Игорь Николаевич – к. т. н., старший научный сотрудник отдела термической обработки металла для машиностроения, ichuyko@mail.ru.

Институт чёрной металлургии им. З. И. Некрасова Национальной академии наук Украины (ИЧМ НАНУ).