

УДК 669.17.046.51713:621.771.25:669.132.4

**Е. В. Парусов, к. т. н., с. н. с.; О. Б. Сичков, д. т. н., проф.; Л. В. Сагура, к. т. н.;
І. М. Чуйко, к. т. н.**

ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ НАДНИЗЬКОГО ВМІСТУ СІРКИ В ПРОЦЕСІ ПОЗАПІЧНОЇ ОБРОБКИ СТАЛІ

Розроблено ефективний спосіб десульфурації сталі, що дозволяє забезпечити зниження вмісту сірки в готовому прокаті до 0,002...0,003 %. Часткове видалення сірки відбувається в сталеплавильному агрегаті, а наднизський вміст досягається за рахунок створення високоосновного рафінувального шлаку в процесі позапічної обробки сталі на установці ківш-піч. Запропонований технологічний спосіб підвищує якісні показники металу за рахунок регламентованого введення відповідних реагентів (вапно, плавиковий шпат). Установлено, що додаткове введення в сталь сілікокальцієвого дроту в кінці позапічної обробки дозволяє знизити вміст сірки до 0,002 %.

Ключові слова: бунтовий прокат, неметалеві включення, десульфурація, плавиковий шпат, вапно, аргон.

Вступ. Одним із головних завдань металургійної промисловості є постійне дослідження можливостей підвищення якості сталі, яку виготовляють, із мінімальними витратами. Якісні показники металу залежать від ступеня забрудненості сталі неметалевими включеннями (НВ) і вмісту шкідливих домішок, зокрема сірки [1 – 3]. Підвищена кількість сірки зумовлює розвиток червоноламкості під час гарячої деформації литої сталі і є непрямим підтвердженням незадовільного розкислення металу [4, 5]. НВ погіршують якість сталі, з огляду на те, що під час гарячої та холодної пластичної деформації, а також експлуатації готових виробів можуть виступати концентраторами напружень, які зумовлюють передчасне руйнування металу. Забрудненість сталі НВ регламентують нормативною документацією [6]. Більшість НВ є продуктами розкислення. Включення формуються у вигляді відокремлених або комплексних сполук у процесі кристалізації сталі: оксидів (FeO , CaO , MnO , Al_2O_3 , SiO_2), сульфідів (FeS ; MnS), силікатів ($\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$), нітридів (AlN , VN , TiN), карбідів (VC , Fe_3C) та інших типів включень [6]. Сульфіди розташовуються переважно по границях зерен, а їхня морфологія залежить від швидкості кристалізації сталі, підвищення якої зменшує їх розміри й об'ємну частку, що можна пояснити уповільненням дифузії поблизу границь зерен під час швидкого охолодження металу. Для вуглецевих сталей характерними типами НВ є оксиди, силікати й сульфіди [6]. Забезпечення чистоти сталі по НВ є актуальною проблемою, яка сьогодні стоїть перед металургами й металознавцями, які займаються отриманням якісного сортаменту сталей, оскільки підвищена забрудненість металу може нівелювати всі зусилля, спрямовані на вибір раціональних композицій хімічного складу й режимів деформаційно-термічної обробки металу, зокрема бунтового прокату. Низька концентрація сірки в сталі свідчить про високий ступінь дезоксидації металу, що в кінці призводить до загального зниження забрудненості сталі НВ [4 – 6]. Технологічні схеми виробництва, які використовують на сучасних сталеплавильних агрегатах масового виробництва, не дозволяють домогтися безпосередньо на випуску сталі низького ($S < 0,01\%$) і наднизького ($S < 0,005\%$) вмісту сірки в металі [7].

Різним способам десульфурації сталі присвячені дослідження [1, 3, 5]. Однак лише в деяких роботах [6, 8, 9] розглядають реакцію сірки щодо технологічних етапів: сталеплавильний агрегат \rightarrow позапічна обробка \rightarrow виробництво прокату. Це й зумовило актуальність виконання представлених у роботі досліджень.

Мета роботи – удосконалення технології виробництва й позапічної обробки сталі з метою досягнення наднизького вмісту сірки в бунтовому прокаті.

Матеріал і методика досліджень. Високовуглецева сталь марки С80D, хімічний склад

відповідно до вимог EN 16120-2:2011. Використані прилади: спектрометри «ARL-3460», «Spectrolab-M», установка «Ströhlein Mat-6250» із аналізатором сірки (AS). Загальна кількість виробленого бунтового прокату під час проведення досліджень – 2 640 т.

Результати досліджень і їх обговорення. Експерименти виконували із сталі, виплавленої в дуговій сталеплавильній печі (ДСП), що входить до складу технологічного обладнання ВАТ «Молдавський металургійний завод» (ВАТ «ММЗ»). Відповідно до плану проведення досліджень, із використанням різних технологічних схем була виплавлена безперервнолита заготовка квадратного перетину розміром 125×125 мм зі сталі С80D і прокатана в бунтовий прокат діаметром 5,5 мм. Призначення металу – виробництво високоміцного кордового дроту діаметром 0,35 мм. Відповідно до вимог нормативної документації й технічних угод різних заводів-виробників зі споживачами, вміст сірки в прокаті, призначеного для переробки в міцний холоднодеформований дріт відповідального призначення, не повинен перевищувати 0,003 %.

Залежно від якості шихтових матеріалів вміст сірки в сталі, виплавленій у ДСП, перед випуском становить у середньому 0,04...0,05 %. Попередні розрахунки показали, що для досягнення наднизького вмісту сірки в готовому прокаті сумарний ступінь десульфурації сталі ($\Delta[S]$, %) повинен становити не менше, ніж 92,5...94,0 %.

Під час розплавлення шихти й подальшого нагрівання металу в ДСП температура відносно невисока, а головне завдання полягає в окисленні заліза, марганцю, кремнію та фосфору. Найважливішою технологічною операцією на цьому етапі є зниження вмісту фосфору й часткова десульфурація сталі. Це забезпечують присадка вапна й виведення сполук P_2O_5 і CaS у шлак. Відповідно до законів термодинаміки, отримати наднизький вміст сірки в металі в сталеплавильній печі неможливо через підвищену активність кисню в металі й шлаку. Тому остаточну десульфурацію сталі проводять у процесі її позапічної обробки на установці ківш-піч (УКП) під час розкислення. Зниження вмісту сірки в сталі відбувається за рахунок уведення в розплав сульфідотворювальних елементів (кальцій, марганець) і подальшого виведення НВ у шлак. Ступінь виведення включень у цьому випадку визначають склад і основність наведеного шлаку. Максимального ефекту досягають під час створення високоосновного рафінувального шлаку («білий шлак»), основним компонентом якого є вапно. Видалення НВ відбувається за рахунок висхідних потоків сталі та їх асиміляції на границі розділу метал-шлак, а також за рахунок флотації включень бульбашками CO у відновлювальному періоді плавки. Необхідною умовою в цьому випадку є барботаж металеві ванни й інтенсивність продувки сталі аргоном. У табл. 1 наведені дані про вміст сірки в сталі по роках на різних технологічних етапах виробництва металу на ВАТ «ММЗ». Представлені дані свідчать про те, що з удосконаленням технології десульфурації сталі ефективність використовуваних заходів підвищувалася. Так, якщо в 1999 р. сумарна ступінь десульфурації сталі становила 72,1 %, а вміст сірки в пробах металу з проміжного ковша – 0,019 %, то в 2008 р. досягнуто показників 92,5 % і 0,003 % відповідно. Спочатку видалення сірки здійснювали переважно під час позапічної обробки, проте перемішування металу і шлаку на УКП у процесі продувки сталі аргоном через донні отвори ковша було недостатнім, а для досягнення заданого вмісту сірки доводилося збільшувати технологічний час обробки.

Присадка вапна в ДСП без введення плавикового шпату знижує ступінь десульфурації сталі до 10 %. Під час введення CaF_2 кількістю 0,33 кг/т ступінь десульфурації підвищується до 45 %, а за умов витрати CaF_2 кількістю 1,42 кг/т – до 65 %. Отже, для підвищення ефективного зниження вмісту сірки в сталі потрібно досягти необхідної рідкотекучості наведеного шлаку не тільки в сталеплавильному агрегаті, але й у процесі позапічної обробки сталі на УКП, що забезпечує регламентоване введення плавикового шпату.

Таблиця 1

Зміна вмісту сірки в сталі в процесі вдосконалення технології позапічної обробки

Період часу	Середній вміст сірки, % мас.			Ступінь десульфурації на етапах виробництва сталі, %		
	Місце відбору 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

Примітка: 1 – проміжний ковш.

Ступінь десульфурації сталі на випуску з ДСП ($\Delta[S_{ДСП}]$, %) і абсолютне зниження вмісту сірки на ділянці ДСП→ПК ($\Delta[S_{ДСП-ПК}]$, %) залежно від витрати CaF_2 описують емпіричні залежності:

$$\Delta[S_{ДСП}] = -107,8 \cdot G_{1CaF_2}^2 + 197,4 \cdot G_{1CaF_2} - 8,4 \quad (1)$$

$$\Delta[S_{ДСП-ПК}] = -1,47 \cdot G_{2CaF_2}^2 + 14,6 \cdot G_{2CaF_2} - 56,1, \quad (2)$$

де G_{1CaF_2} і G_{2CaF_2} – витрата плавикового шпату на випуску з ДСП і сумарна його витрата відповідно, кг/т.

Відповідно до виразів (3) – (6), підвищення вмісту CaF_2 призводить до зниження в'язкості й поверхневого натягу шлаку в процесі позапічної обробки сталі на УКП:

$$\eta_{(1)1500} = 0,4 - 0,018 \cdot [CaF_2] \quad (3)$$

$$\eta_{(2)1500} = 0,16 - 0,02 \cdot [CaF_2] \quad (4)$$

$$\sigma_{(1)1500} = 458 - 0,5 \cdot [CaF_2] \quad (5)$$

$$\sigma_{(2)1500} = 470 - 1,25 \cdot [CaF_2], \quad (6)$$

де $\eta_{(1)1500}$, $\eta_{(2)1500}$ – в'язкість у першій і останній пробах шлаку на УКП відповідно, Нс/м²; $\sigma_{(1)1500}$, $\sigma_{(2)1500}$ – поверхневий натяг у першій і останній пробах шлаку на УКП відповідно, МН/м.

Дослідження показали, що необхідного ступеню десульфурації металу досягають за комплексного впливу в сталеплавильному агрегаті й у процесі позапічної обробки сталі. Послідовність технологічних операцій: після випуску сталі з ДСП у сталерозливний ківш за повного видалення пічного шлаку проводять присадку розкисників, регламентованої кількості вапна і плавикового шпату; обробка металу на УКП відбувається під час продувки сталі аргоном через донні отвори сталерозливного ковша.

Сумарну витрату плавикового шпату (G_{CaF_2} , кг/т) під час десульфурації сталі визначають, виходячи з емпіричної залежності:

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

При цьому відношення витрати CaF_2 на УКП ($G_{CaF_2}^K$, кг/т) до витрати його на випуску з ДСП ($G_{CaF_2}^H$, кг/т) повинно відповідати 3:1.

При відношенні $G_{CaF_2}^K : G_{CaF_2}^H = 3:1$ забезпечується необхідний вміст сірки в металі, а час і витрата електроенергії на проведення позапічної обробки сталі зменшуються (табл. 2).

Таблиця 2

Порівняльний аналіз техніко-економічних показників за регламентованої витрати плавикового шпату

Марка сталі	$G_{CaF_2}^k : G_{CaF_2}^n$	Час позапічної обробки, хв	Витрати електроенергії, кВт·ч/т
С80D	2:1	55	48,5
	3:1	50	44,1
	4:1	50	44,3

За умови підвищення відношення $G_{CaF_2}^k : G_{CaF_2}^n = 4:1$ час позапічної обробки й витрата електроенергії практично не змінюються, однак процес десульфурації характеризує необґрунтована перевитрата плавикового шпату.

Для першої серії плавок сталі С80D (880,0 т) була прийнята така витрата реагентів: плавиковий шпат – 4,7 кг/т, вапно – 10,1 кг/т, силікокальцієвий дріт (містить 40 % Са) – 0,9 кг/т, аргон – 4,2 л/т·хв. Ступінь десульфурації сталі склала 93,8 %, а вміст сірки в готовому прокаті – 0,0025 %. У другій серії плавок сумарну витрату CaF_2 зменшили на 0,2 кг/т, при цьому сумарна ступінь десульфурації сталі досягла 92,2 % за умови вмісту сірки в готовому прокаті – 0,0034 %. Незважаючи на те, що вміст сірки в металі перевищував нормоване значення (не більше 0,003 %), таке відхилення відповідно до похибки вимірювання є допустимим.

У третій серії плавок сумарну витрату плавикового шпату зменшили до 3,0 кг/т. Ступінь десульфурації склав 86,8 % за середнього вмісту сірки в готовому прокаті – 0,0052 %. Вміст сірки в останній серії плавок був неприпустимим з огляду на те, що не відповідав вимогам, які висувають до високоякісного бунтового прокату з високовуглецевих сталей (специфікація «Pirelli» – «02.В.001.2», специфікація «Beckaert» – «GS-02-002»).

Однак в цьому випадку необхідно розуміти, що регламентоване введення CaF_2 зумовлене не стільки впливом на ступінь десульфурації сталі, скільки необхідністю підвищення рідкотекучості високоосновного рафінувального шлаку, який переважно складається з CaO здатного асимілювати неметалеві включення на границі метал-шлак, завдяки чому досягають глибокого ступеню десульфурації сталі. На особливу увагу заслуговує вплив присадок силікокальцієвого дроту, введення якого здійснюється в кінці позапічної обробки сталі на УКП, коли переважну більшість сірки вже видалено. Проте від УКП до ПК вміст сірки знижується ще ~ до 0,002 %, що зумовлено додатковим впливом кальцію. Для гарантованого забезпечення наднизького вмісту сірки в готовому прокаті на ВАТ «ММЗ» були затверджені норми витрат реагентів (табл. 3).

Таблиця 3

Норми витрати вапна і плавикового шпату під час десульфурації високовуглецевої сталі

Найменування матеріалу	Технологічний етап		Усього
	на випуску з ДСП	на УПК	
CaF_2 , (кг/т $\pm 0,1$)	1,18	3,55	4,73
CaO , (кг/т $\pm 0,1$)	3,47	6,64	10,11
Відношення $CaF_2 : CaO$, %	0,34	0,53	0,47

Розроблений спосіб визначає послідовність технологічних операцій, тип і витрату реагентів, що дозволяє створити на поверхні металу високоосновний рафінувальний шлак,

що має хімічний склад і властивості, найсприятливіші для досягнення заданого ступеня десульфурзації сталі. Обробка сталі рафінувальними шлаками дозволяє не тільки знизити вміст сірки в металі, а й зменшити забрудненість сталі НВ (оксиди, сульфіди, силікати), що підвищує технологічну пластичність прокату на кордовому переділі [9]. Спосіб глибокої десульфурзації сталі впроваджений на ВАТ «ММЗ» у складі стандартного сталеплавильного обладнання, однак результати роботи можуть бути використані на металургійних підприємствах України: ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг», ПАТ «ДМКД» ім. Ф. Е. Дзержинського і ПАТ «Єнакіївська філія МакМЗ».

Висновки

1. Розроблено ефективну технологію десульфурзації сталі, що дозволяє гарантовано забезпечувати вміст сірки в бунтовому прокаті не більше 0,003 %. Частково сірку видаляють під час випуску металу зі сталеплавильного агрегату, а досягнення заданого ступеня десульфурзації сталі забезпечує регламентоване введення вапна і плавикового шпату, переважно в процесі позапічної обробки.

2. Отримано емпіричні залежності визначення ступеня десульфурзації сталі на випуску зі сталеплавильного агрегату й абсолютного зниження вмісту сірки на технологічній ділянці «сталеплавильний агрегат → проміжний ківш → готовий прокат» залежно від сумарної витрати плавикового шпату. Установлено, що для досягнення наднизького вмісту сірки в бунтовому прокаті за умови використання високоосновного рафінувального шлаку відношення кількості CaF_2 під час позапічної обробки сталі до його кількості, що витрачається на випуск металу з сталеплавильного агрегату, має становити 3:1.

3. Запропонований спосіб глибокої десульфурзації сталі дозволяє підвищити якісні показники бунтового прокату. Наднизький вміст сірки виключає розвиток тріщин у процесі гарячої деформації литої заготовки (явище червоноламкості), знижує загальний вміст у сталі НВ оксидного типу і, як наслідок, підвищує технологічну пластичність бунтового прокату під час подальшої холодної пластичної деформації волочінням.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Иодковский С. А. Состояние и перспективы развития внепечной обработки стали / С. А. Иодковский // Труды Четвертого конгресса сталеплавыльщиков, 1997. – С. 237 – 243.
2. Определение параметров процесса рафинирования стали с ультразвуком содержанием серы в ковше-печи / Jiang Zhouhua, Zhang Heyan, Zhan Dong-ping [and etc.] // J. Northeast Univ. Natur. Sci. – 2002. – № 10. – Р. 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 стелеплавильных процессов / М. Я. Меджибожский. – Киев-Донецк: «Вища школа», 1986. – 280 с.
5. Явойский В. И. Теория процессов производства стали / В. И. Явойский. – М. : Металлургиздат, 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 Едуард Володимирович – к. т. н., с. н. с., в. о. завідувача відділу термічної обробки металу для машинобудування, tometal@ukr.net.

Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова Національної академії наук України (ІЧМ НАНУ).

Сичков Олександр Борисович – д. т. н., проф., професор кафедри ливарного виробництва і матеріалознавства, absychkov@mail.ru.

Магнітогорський державний технічний університет ім. Г. І. Носова (МДТУ).

Сагура Людмила Володимирівна – к. т. н., старший науковий співробітник відділу термічної обробки металу для машинобудування, slv_metal@mail.ru.

Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова Національної академії наук України (ІЧМ НАНУ).

Чуйко Ігор Миколайович – к. т. н., старший науковий співробітник відділу термічної обробки металу для машинобудування, ichuuko@mail.ru.

Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова Національної академії наук України (ІЧМ НАНУ).