

*аспирант Кузнецов Д.Ю.,  
аспирант Васильев Д.Б.,  
к.т.н., доц. Куберский С.В.  
(ДонГТУ, г. Алчевск, Украина)*

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ  
НАСЫЩЕНИЯ КРЕМНИЕМ АВТОЛИСТОВЫХ СТАЛЕЙ ПРИ  
ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКЕ ИХ НА УСТАНОВКЕ КОВШ-ПЕЧЬ**

*Наведено аналіз термодинамічних та фізичних процесів, що протікають на установці ковш-піч і супроводжують перехід кремнію з шлаку до металу, а також умов їх виникнення та протікання; досліджено вплив застосування оксиду магнію у вигляді магнезитового порошку на вміст кремнію в маловуглецевій сталі при її ковшовій обробці в умовах ВАТ «Алчевський металургійний комбінат».*

В последнее десятилетие все большую долю в сортаменте производства современных металлургических предприятий занимают стали, изделия из которых получают путем глубокой вытяжки при холодной обработке давлением. Это, большей частью, низкоуглеродистые стали, обладающие высокой пластичностью и хорошей свариваемостью. Поскольку основным потребителем таких сталей является автомобилестроение, то они получили также название автолистовые стали.

Обеспечение высокой пластичности, позволяющей добиться глубокой вытяжки при холодной прокатке без образования дефектов (разрывов, трещин), является главной проблемой для технологов сталеплавильных цехов и, в то же время, главным требованием к качеству такого металла. В свою очередь, пластичность стали зависит от содержания таких примесей, как углерод, сера, цветные металлы, азот и кремний.

Как уже было установлено, причиной насыщения металла кремнием является его восстановление из кремнезема рафинировочного шлака во время внепечной обработки стали [1]. Целью данной работы является более полное рассмотрение термодинамических условий протекания физико-химических процессов с участием кремния, а также элементов и соединений присутствующих в сопровождающих сталеплавильный процесс фазах.

## *1 Источники кремния*

Для определения основных источников способствующих насыщению стали кремнием, необходимо проанализировать баланс поступления его в сталеразливочный ковш с материалами, содержащими кремний или его оксид, начиная с этапа, следующего за выпуском низкокремнистого полупродукта (около 0,001 % Si) из сталеплавильного агрегата (конвертера или двухванного агрегата).

Следует отметить, что на предприятиях целенаправленно исключают применение кремнийсодержащих материалов при производстве указанных марок стали, однако полностью избежать поступления в сталеразливочный ковш кремния и оксида кремния все же не удается.

В табл. 1 приведены данные о химическом составе и типовом расходе материалов во время предварительного раскисления на выпуске из агрегата и во время внепечной обработки стали. Напомним, что именно на установке ковш-печь (УКП) и происходит заметный прирост содержания кремния в стали – в среднем 0,015 % [2]. Показатели таблицы приведены на основе анализа данных паспортов внепечной обработки стали на УКП марок 1006 SAE 1008 SAE с содержанием кремния не более 0,025 и 0,030 % соответственно.

Таблица 1 – Поступление в стальковш материалов, содержащих кремний

Материал	Содер-жание Si, %	Содер-жание SiO <sub>2</sub> , %	Типовой расход, кг/пл	Время присадки или поступления в стальковш
1	2	3	4	5
Шлак из агрегата	–	15-17	–	На выпуске из агрегата
Твердая шлакообразующая смесь	–	до 10	2500-3000	На выпуске из агрегата
Алюминий чушковый	–	до 5	300-500	На выпуске из агрегата
			150-200 и более в зависимости от [O]	В начале ВОС
Марганец металлический	1,0	–	300	На выпуске из агрегата
			400	В середине и в конце ВОС

## Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
Алюмофлюс	–	до 10	500	В начале и в середине ВОС
Алюминиевые гранулы	–	до 5	100	В начале и в середине ВОС
Известь	–	около 2	2000-3000	В начале и в середине ВОС
Алюминиевая катанка	около 2	–	60	В начале ВОС
			80-120	В конце ВОС
Футеровка ковша (DALMOND)	–	1,5	500-600	Все время пребывания стали в ковше

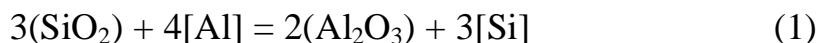
Путем несложного анализа данных, представленных в таблице 1 можно сделать вывод о том, что основным источником кремния является его оксид, имеющийся в футеровке ковша, поступающий с конвертерным или печным шлаком и материалами, расходуемыми на наведение рафинировочного шлака. Этот оксид переходит в шлаковую фазу с образование комплексных оксидных соединений с участием  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , термодинамическая характеристика которых приведена в работе [3]. Исключение составляют присадки марганца металлического и алюминиевой катанки в конце обработки на УКП для легирования стали. В этот период, когда металл и шлак уже полностью раскислены кремний переходит из указанных материалов непосредственно в металл, не имея возможности окислиться. Прирост содержания кремния только по этой причине составляет около 0,002 %.

Таким образом, можно утверждать, что основным источником кремния в металле во время внепечной обработки малоуглеродистых и бескремнистых сталей является  $\text{SiO}_2$  рафинировочного шлака. Поэтому, определенный интерес представляет исследование механизма восстановления кремния в рассматриваемых условиях внепечной обработки стали.

### 2 Насыщение металла кремнием

В основе процесса получения кремния из  $(\text{SiO}_2)$  лежат реакции восстановления с участием восстановителей более сильных, чем сам кремний. В ранее проведенных работах [1, 3] уже была установлена возможность протекания в зоне работы электрической дуги УКП реакций алюмо- и карботермии кремнезема.

В первом случае восстановителем служит алюминий, попадающий в ковш при раскислении металла и шлака. Во всем интервале температур, характерных для УКП, образование  $\text{Al}_2\text{O}_3$  термодинамически предпочтительнее, поэтому при поступлении твердого алюминия в шлак или  $[\text{Al}]$  на границу раздела шлак-металл будет протекать реакция:



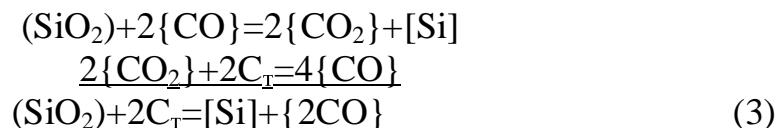
В целом, раскисление алюминием является одним из самых сложных вопросов производства стали для холоднокатаного листа. Это связано с тем, что, как уже было отмечено, один из самых применяемых раскислителей спокойной стали кремний ухудшает пластические свойства металла, вызывая образование дефектов при холодной обработке давлением. Поэтому предназначенную для производства тонкого листа сталь ряда марок раскисляют только алюминием, доводя его содержание в металле до 0,02-0,07 % [4]. При наличии в стали такого большого количества алюминия наблюдается ряд негативных явлений: кроме восстановления кремния из  $(\text{SiO}_2)$  образуется большое количество неметаллических включений ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), которые также могут быть причиной дефектов в листе (расслоение и т. п.). Поэтому рациональное применение алюминия в качестве раскислителя для указанных марок стали также требует всестороннего изучения.

Возвращаясь к процессам восстановления кремния, следует отметить, что по иному рассматривать их термодинамику позволяют данные работы [5]. На графике температурных функций энергии Гиббса образования окислов при температуре около 2000  $^{\circ}\text{C}$  сближаются кривые  $\Delta G^0 = f(T)$  для окислов  $\text{MnO}$  и  $\text{SiO}_2$  и, соответственно свойства этих окислов. Как результат, становится возможным восстановление кремния марганцем в зоне работы дуги по реакции:



что при обычных условиях на УКП, разумеется, невозможно. Соответственно, возможность протекания такого процесса также вызовет значительный прирост содержания  $[\text{Si}]$ .

И, наконец, третьим источником восстановления кремния из  $(\text{SiO}_2)$  служит реакция карботермии. При высокотемпературном восстановлении, характерном для дуги УКП, также вероятно протекание процесса в две стадии:



Источником углерода здесь служат графитовые электроды, которые также могут быть причиной нежелательного прироста содержания углерода в металле.

Таким образом, во время ВОС существует достаточно факторов, способствующих восстановлению кремния и переходу его в сталь. Удалить излишний кремний путем его окисления в конце внепечного рафинирования на УКП не представляется возможным из-за отсутствия свободного кислорода в металле и низкой окисленности шлака. Одним из основных путей решения данной проблемы может быть предотвращение восстановления кремния в металле в условиях внепечной обработки на УКП.

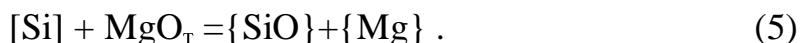
### *3 Предотвращение восстановления кремния*

Как средство борьбы с нежелательным приростом  $[\text{Si}]$  в результате восстановления его из кремнезема авторами был предложен и реализован способ, предусматривающий инициацию процесса силикотермии магния из магнезита путем ввода  $\text{MgO}$  в зону высоких температур работы дуги УКП. Возможность протекания такой реакции:



обосновывалась в предыдущих работах [1,3].

Однако, по данным работы [5] при температурах свыше  $2200^{\circ}\text{C}$  (когда  $\text{SiO}_2$  обладает большей прочностью, чем  $\text{MgO}$ ) восстановление магния из магнезита идет с получением газообразногоmonoоксида кремния  $\{\text{SiO}\}$ , образование которого термодинамически более предпочтительно, чем образование  $(\text{SiO}_2)$ :



Получение газообразных веществ является в нашем случае положительным явлением, поскольку обеспечивает удаление продуктов из зоны реакции. После выхода из зоны реакции при температурах ниже  $1500^{\circ}\text{C}$  monoоксид кремния самопроизвольно распадается на кремний и кремнезем:



Наличие в системе газообразного монооксида кремния может привести также к обратной реакции окисления алюминия в жидким виде и других металлов при их охлаждении окружающим железоуглеродистым расплавом и переходу кремния в металл, так как разделить продукты реакций восстановления в газообразном состоянии не представляется возможным. Однако при проведении опытных плавок подобного вторичного перехода кремния в сталь не наблюдалось, в то же время достигалось не только прекращение прироста содержания [Si], но и его снижение. Предположительно, это связано с тем, что  $\{SiO\}$  выносится из высокотемпературной зоны, и вновь образующийся кремний попадает в шлак, но не в металл.

Газообразный магний также будет стремиться к окислению, восстанавливая менее прочные окислы –  $MnO$ ,  $FeO$ , а также  $Al_2O_3$  при температурах до  $1600^{\circ}C$ . Возможен также вынос магния из зоны реакции в атмосферу УКП с последующим его окислением, о чем может свидетельствовать наличие характерных вспышек и белого налета на электродах и крышке УКП.

Таким образом, приведенный термодинамический и физический анализ процессов, сопровождающих переход кремния из шлака в металл, вновь подтверждает предположение о протекании высокотермического восстановления кремния из  $(SiO_2)$ , а также эффективность применения процесса силикотермии магния из магнезита для предотвращения прироста содержания кремния в стали.

Стремление автомобилестроителей использовать стальной прокат с повышенными пластическими и коррозионностойкими свойствами приводит ученых и технологов-металлургов к разработке и выпуску специальных сталей – типа IF без свободных атомов внедрения азота и углерода, а также с ультранизким содержанием серы и кремния. На сегодняшний день преимущества этого класса сталей оценили все основные производители стали в мире и начали конкурентную борьбу не только за увеличение объемов производства, но и за ее качество и снижение себестоимости. Именно поэтому непростая задача получения требуемого химического состава автолистовой стали (в том числе и по кремнию) становится в наши дни все более актуальной.

*Приведен анализ термодинамических и физических процессов, протекающих на установке ковш-печь и сопровождающих переход кремния из шлака в металл, а также условий их возникновения и протекания; исследовано влияние применения оксида магния в виде магнезитового порошка на содержание кремния в малоуглеродистой стали при ее ковшевой обработке в условиях ОАО «Алчевский металлургический комбинат».*

*The analysis of thermodynamics and physical properties of oxide connections of the LF-process slag system and terms of their education is resulted; influence of magnox as a component of slag on maintenance of silicon in low-carbon steel at its ladle treatment in the conditions of OJSC «Alchevsk iron and steel works» is investigated.*

### **Библиографический список**

1. Кузнецов Д.Ю. Исследование поведения кремния при производстве малоуглеродистой стали / Д.Ю. Кузнецов, С.В. Куберский, Д.Б. Васильев, Д.В. Переяслов, А.С. Сергухин, А.В. Пащенко // Сборник научных трудов Донбасского государственного технического университета. – Алчевск: ДонГТУ, 2007. – № 23. – С. 269 – 274.
2. Кузнецов Д.Ю. Совершенствование технологии производства малоуглеродистых марок стали / Д.Ю. Кузнецов, С.В. Куберский, Д.Б. Васильев, К.Є. Писмарев // Новости науки Приднепровья. – Днепропетровск: Дніпро - VAL, 2008. – № 1-2. – С.105-108.
3. Кузнецов Д.Ю. Исследование влияния термодинамических условий шлаковой системы установки ковш-печь на содержание кремния в малоуглеродистой стали / Д.Ю. Кузнецов, С.В. Куберский, Д.Б. Васильев // Сборник научных трудов Донбасского государственного технического университета. – Алчевск: ДонГТУ, 2007. – № 24. – С. 299 – 305.
4. Повоцкий Д.Я. Основы технологии производства стали: Учебное пособие для вузов / 2-е изд., испр. и дополн. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 202 с.
5. Филиппов С.И. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1967. – 280 с.

*Рекомендовано к печати д.т.н., проф. Петрушовым С.Н.*