

УДК 669.14.018.262

*Кузнецов Д.Ю.,
к.т.н. Куберский С.В.,
к.т.н. Семирягин С.В.
(ДонГТУ, г. Алчевск, Украина, MChM-DonGTU@yandex.ru),
Тарасов В.Н.
(ПАО «Алчевский металлургический комбинат»,
г. Алчевск, Украина)*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ КРЕМНИЯ В СИСТЕМЕ ШЛАК-МЕТАЛЛ ПРИ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКЕ АВТОЛИСТОВОЙ СТАЛИ НА УКП

Приведені результати лабораторних досліджень фізико-хімічних властивостей рафінувального шлаку УКП і їх впливу на поведінку кремнію в системі шлак-метал при позапічній обробці безкремністої автолистової сталі.

Ключові слова: автолистова сталь, кремній, відновлення, шлак, кут змочування.

Приведены результаты лабораторных исследований физико-химических свойств рафинировочного шлака УКП и их влияния на поведение кремния в системе шлак-металл при внепечной обработке бескремнистой автолистовой стали.

Ключевые слова: автолистовая сталь, кремний, восстановление, шлак, угол смачивания.

В современных условиях развития металлургического комплекса Украины важную роль приобретает создание технологий, обеспечивающих высокую добавленную стоимость и качество конечной продукции. Кроме того, конкурентоспособность отечественных предприятий в значительной степени определяется возможностью производства металла, пользующегося повышенным спросом на внутреннем и мировом рынках. Одним из таких видов продукции являются стали для производства автомобильного листа, подвергающиеся глубокой вытяжке и штамповке, которые за последние годы освоены на ряде предприятий и, в частности, на ПАО «Алчевский металлургический комбинат» (ПАО «АМК»).

Одной из наиболее серьезных проблем, имеющих место при производстве сталей автолистовой группы в условиях ККЦ ПАО

«АМК», является получение заданного содержания кремния в непрерывнолитых слябах [1]. Анализ технологических параметров производства таких сталей показал, что содержание кремния в непрерывнолитой заготовке зачастую превышает допустимые пределы (0,02-0,03 %), причем основной прирост содержания кремния в металле происходит при его внепечной обработке на установке ковш-печь (УКП) в результате протекания процессов алюмино- и карботермии из кремнезема рафинировочного шлака [2].

Поскольку источником кремния, переходящего в сталь, является ковшевой шлак, задачей данного исследования было изучение влияния физико-химических свойств этого шлака на процессы восстановления и окисления кремния.

Согласно теории шлаковых расплавов при составе шлака, приведенном в таблице 1, термодинамически предпочтительнее образование двойных и тройных соединений в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [3]. С учетом фазового состава системы, показанного на диаграмме (рисунок 1), было установлено, что весь кремнезем в шлаке будет связан в двойные соединения с CaO .

Таблица 1 – Состав конечного шлака УКП

Компонент	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	FeO	MnO
Содержание, %	56,2	24,0	12,1	5,6	1,3	0,8

В свою очередь, анализ системы CaO-SiO_2 (рисунок 2) показал, что при стандартных температурах внепечной обработки стали (1550-1650 °С) в данной системе будет существовать химическое соединение алит $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Образование алита приводит к значительному снижению активности SiO_2 в шлаке и препятствует протеканию процессов восстановления кремния из шлака.

В то же время, при температуре около 2070 °С, достигаемой в области горения электрической дуги УКП, происходит инконгруэнтное плавление алита [4]. При этом высвобождающийся SiO_2 , являясь поверхностно-активным компонентом шлака [6], концентрируется на поверхности раздела шлак-металл, где создаются условия для протекания процессов восстановления кремния из шлака и его перехода в сталь [2].

Для проверки этой теории были проведены лабораторные исследования, в ходе которых изучалось поведение кремния в системе металл-шлак при отсутствии электродугового нагрева. 10 образцов металла и шлака, отобранных в конце внепечной обработки автолистовой стали марки SAE 1006 на УКП, были помещены в алундовые тигли.

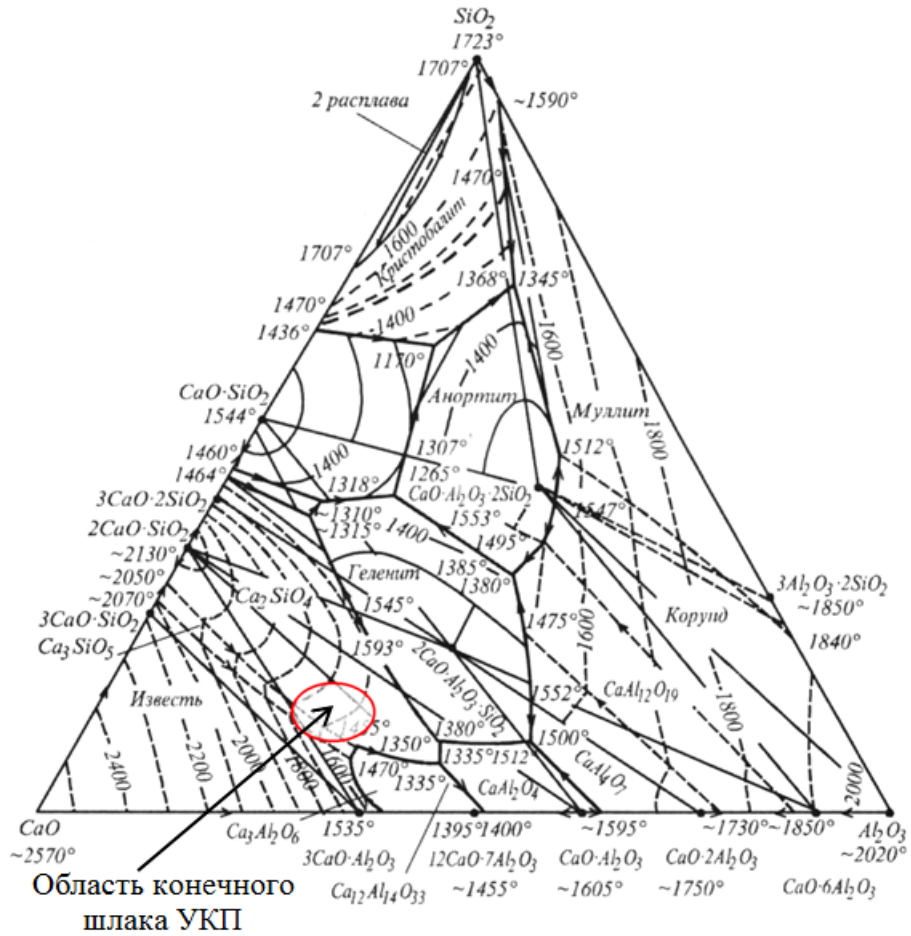


Рисунок 1 – Диаграмма состояния системы CaO-SiO₂-Al₂O₃ [4]

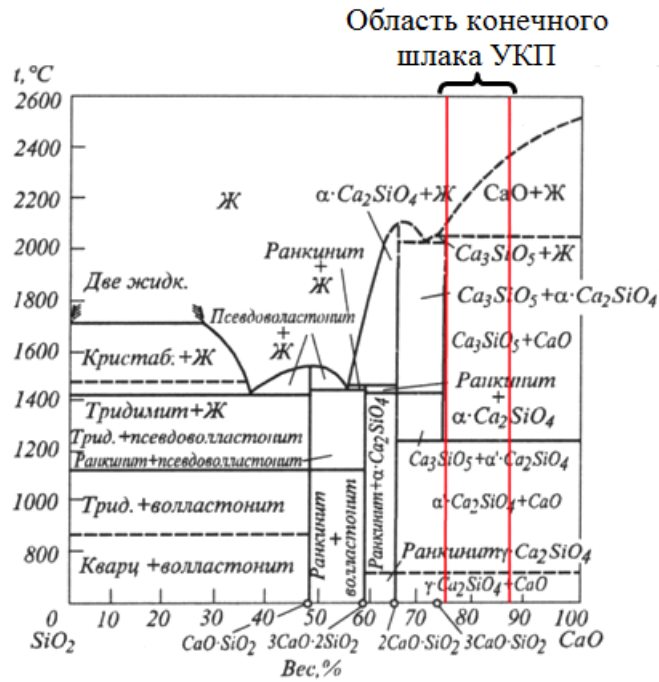


Рисунок 2 – Диаграмма состояния системы CaO-SiO₂ [5]

Во всех опытах масса металла составила 160 г, а масса шлака 4 г, что соответствует соотношению масс металла и шлака в сталеразливочном ковше в реальных условиях. Тигли с образцами помещали в жаровую трубу криптоловой печи (рисунок 3) и нагревались до температуры 1680 °С, характерной условиям внепечной обработки на УКП.

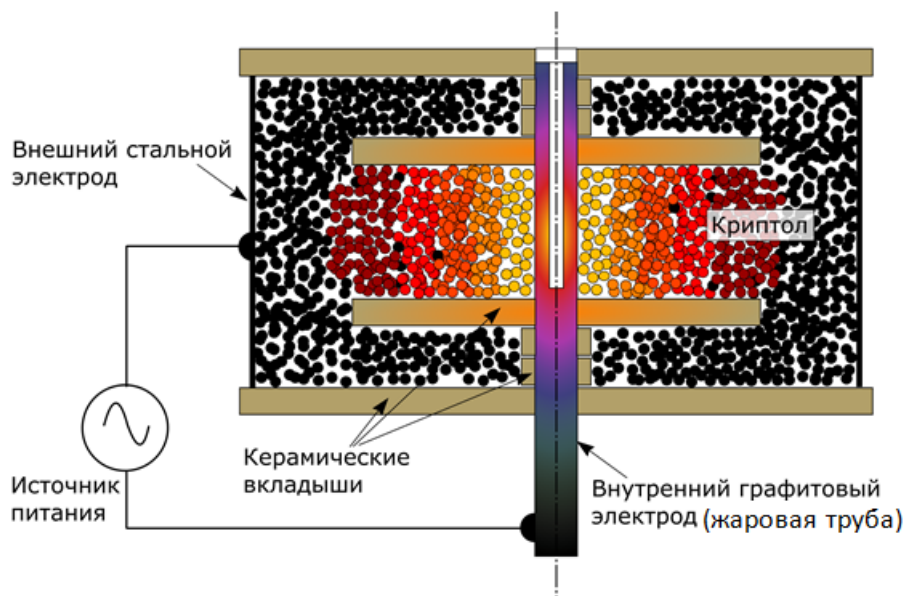


Рисунок 3 – Схема лабораторной криптоловой печи

Для защиты металла и шлака от взаимодействия с окислительной средой окружающего воздуха тигли вводились в печь с помощью специальной оснастки, которая предусматривает подвод защитного газа (аргона) в полую огнеупорную подставку через патрубок, выполненный в подъемно-поворотном стенде печи и затем в жаровую трубу через сквозное отверстие в подставке (рисунок 4).

В каждом из десяти опытов расплав металла и шлака выдерживали в печи 20 мин., в течение которых проводили механическое перемешивание расплава несмачиваемой алундовой палочкой для обеспечения усреднения расплава.

После окончания опытов образцы металла и шлака охлаждали на воздухе, после чего проводили их химический анализ. Средний химический состав проб металла и шлака до и после проведения опытов приведен в таблицах 2 и 3.



Рисунок 4 – Оснастка для ввода тигля в печь

Таблица 2 – Средний исходный и конечный химический состав проб металла

Компонент	C	Mn	Si	S	P	Al
Исходный, %	0,036	0,210	0,0090	0,011	0,007	0,024
Конечный, %	0,036	0,214	0,0105	0,010	0,007	0,015

Таблица 3 – Средний исходный и конечный химический состав проб шлака

Компонент	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	S	P ₂ O ₅
Исходный, %	0,93	8,12	56,15	5,90	0,31	28,07	0,49	0,03
Конечный, %	0,71	8,04	55,97	5,88	0,23	28,64	0,50	0,03

На основании приведенных данных был отмечен незначительный прирост содержания кремния в стали, причем, как видно из таблицы 2, он обусловлен только процессом алюминотермии кремния из (SiO₂) шлака, так как содержание углерода в металле осталось неизменным, а содержание алюминия – уменьшилось. Расчет материального баланса опытов показал, что алюминий, растворенный в металле,

израсходовался на восстановление оксидов железа, марганца и кремния, о чем свидетельствует как уменьшение их количества в покровном шлаке, так и увеличение количества (Al_2O_3) (таблица 3).

По результатам опытов с нагревом металла и шлака в криптоловой печи (при отсутствии электродугового нагрева) среднее значение прироста содержания кремния в стали составило 0,0015 % или 17 % по массе, в то время как на опытно-промышленных плавках с нагревом электрической дугой на УКП это значение составляет 0,0131 % или 168 % по массе [2].

Кроме того, было установлено, что при стандартных температурах внепечной обработки отсутствие восстановления кремния обусловлено также низкой реакционной способностью шлака, связанной с высоким значением краевого угла смачивания конечного шлака УКП. Угол смачивания шлака определяли методом лежащей капли по стандартной методике [7]. Образцы первичного и конечного шлака помещали на несмачиваемую подложку и нагревали в криптоловой печи до температуры 1680 °С. Капли шлака в расплавленном состоянии фотографировали и по полученным снимкам измеряли угол смачивания (рисунок 5).

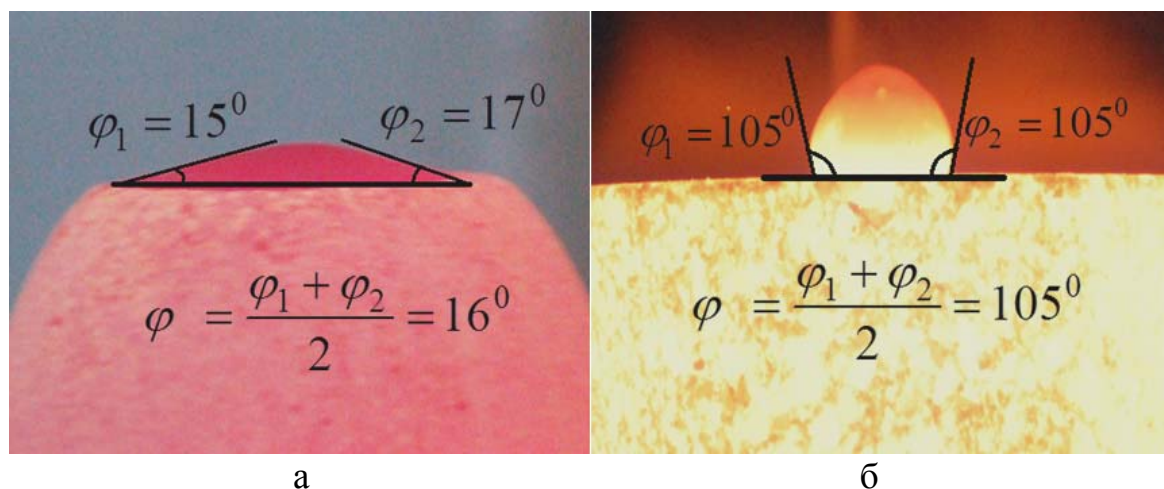


Рисунок 5 – Определение краевого угла смачивания первичного (а) и конечного (б) шлаков УКП

На фотографиях образцов видно, что угол смачивания первичного шлака 16°, а конечного – 105°. Для проверки полученных результатов были определены расчетные величины краевого угла смачивания шлаков по формуле, предложенной в работе [8]

$$\cos \varphi = 1 - \left(\frac{8 \cdot g \cdot m^2}{\rho \cdot \sigma \cdot \pi \cdot d^4} \right), \quad (1)$$

где g – ускорение свободного падения, $9,81 \text{ м/с}^2$;
 m – масса образца, кг;
 ρ – плотность образца, кг/м^3 ;
 σ – поверхностное натяжение на границе жидкость-воздух, н/м ;
 d – диаметр растекаемости образца, м.

Поверхностное натяжение определяли по выражению [9]

$$\sigma = 2004,0 \cdot \gamma - 62,4 \cdot \Delta e - 1206,9; \quad (2)$$

где γ и Δe – модельные параметры, зависящие от химического состава шлака.

Результаты опытов и расчетов приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Физико-химические свойства первичного и конечного шлаков УКП

Параметр	Первичный шлак		Конечный шлак	
	опытная величина	расчетная величина	опытная величина	расчетная величина
Плотность образца, кг/м^3	3516	-	3562	-
Масса образца, кг	0,002	-	0,002	-
Диаметр растекаемости, м	0,033	-	0,014	-
Угол смачивания, град.	16	15,8	105	101,2
Поверхностное натяжение, Н/м	0,619	0,634	0,580	0,612

Из таблицы видно, что экспериментальные данные достаточно хорошо согласуются с расчетными величинами, поэтому полученные в ходе опытов результаты являются достоверными.

Таким образом, в результате проведения лабораторных исследований было доказано, что процесс восстановления кремния из рафинировочного шлака происходит только в высокотемпературной области электрической дуги УКП после разложения алита при температурах свыше $2070 \text{ }^\circ\text{C}$. Также по результатам измерения краевого угла смачивания показано, что при отсутствии дугового нагрева конечный шлак УКП имеет низкую реакционную способность и массообменные процессы между шлаком и металлом (в том числе восстановление кремния) не получают значительного развития.

В ходе дальнейших исследований планируется определить влияние изменения содержания компонентов рафинировочного шлака УКП на его физико-химические свойства с целью усовершенствования шлакового режима внепечной обработки автолистовых сталей.

Библиографический список

1. Писмарев К.Е. Особенности технологии производства стали для непрерывной разливки в условиях ОАО «Алчевский металлургический комбинат» / К.Е. Писмарев, В.В. Акулов, С.А. Сбитнев, А.А. Бросев, А.В. Лукьянов // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2006. – № 8. – С. 30–33.

2. 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.

3. Бережной А.С. Многокомплексные системы окислов. – К.: Наукова думка, 1970. – 544 с.

4. Зубов В.Л. Электрометаллургия ферросилиция / В.Л. Зубов, М.И. Гасик. – Днепрпетровск: "Системные технологии", 2002. – 704 с.

5. Glasser F.P. The ternary system CaO-SiO_2 / F.P. Glasser // *Journal Amer. Ceram. Soc.* – 1962. – v. 45, № 5. – P. 242.

6. Харлашин П.С. Теоретические основы сталеплавильных процессов: учебник / П.С. Харлашин. – К.: ИЗМН., 1998. – 309 с.

7. Пайка. Метод определения смачивания материалов припоями: ГОСТ 23904-79. – [Действителен от 01.07.1980]. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам. – 1979. – 17 с.

8. Пат. 2025710 РФ, G01N13/02, 4829343/25. Способ определения краевого угла смачивания полимерных композиций / Гурьев В.В., Никитин В.И., Голубова Г.А.; заявитель и патентообладатель Центральный научно-исследовательский и проектно-экспериментальный институт комплексных проблем строительных конструкций и сооружений им. В.А. Кучеренко. – заявл. 02.04.1990; опубл. 30.12.1994. – 3 с.

9. Приходько Э.В. Прогнозирование физико-химических свойств шлаков производства марганцевых ферросплавов / Э.В. Приходько, Д.Н. Тогобицкая, А.Ф. Петров, А.Ф. Хамхотько, С.В. Греков // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2010. – № 3. – С. 33–37.

Рекомендована к печати д.т.н., проф. Петрушовым С.Н.