

3. Гридин С. В., Цупрун А. Ю., Минц А. Я. Математическое и физическое моделирование перемешивания металла в ковше при донной продувке аргоном // *Металлургическая и горнорудная пром-сть*. – 2002. – № 10. – С. 110-114.
4. Шалимов А. Г. Анализ эффективности перемешивания металла в ковше на основе новых шведских разработок // *Сталь*. – 2004. – №1. – С. 25-30.
5. Целесообразность динамического управления зоной вторичного охлаждения // А. Н. Минтус, А. Ю. Цупрун, Д. А. Денисенко, В. Ю. Мариничев. *Наукові праці Донецького НТУ. Серія: «Електротехніка і енергетика»*. – 2007. Вип. № 7(128). – С. 91-94.

УДК 621.771

Д. А. Дюдкин, В. В. Кисиленко (ОАО «Завод «Универсальное оборудование»)

Особенности усвоения кальция из порошковой проволоки с комплексным наполнителем СК40

В современном сталеплавильном производстве внепечная обработка кальцийсодержащими порошковыми проволоками является неотъемлемой частью технологии и занимает ведущее положение в связи с многофакторностью влияния кальция на физико-химическое состояние расплава, макро- и микроструктуру заготовки, качество и свойства металлопродукции.

Эффективность влияния кальция на свойства жидкой и твердой стали зависит от его усвоения при вводе в жидкий металл. Кальций – высокоактивный элемент, имеющий температуру плавления 851 °С и температуру испарения – 1492 °С, поэтому предпочтительно в расплав вводить его в виде сплава с кремнием. До последнего времени в мировой металлургической практике силикокальций марки СК30 являлся наиболее широко используемым сплавом для ввода кальция в сталь. Это обусловлено тем, что такое соотношение компонентов в сплаве (30 % Са и 60 % Si) обеспечивает оптимальное сочетание основных теплофизических параметров, влияющих на усвоение кальция – весьма важный технологический и экономический аспект применения порошковой проволоки [1].

При температурах жидкой стали упругость паров кальция составляет приблизительно 0,15–0,2 МПа (выше, чем у силикокальция). Для того чтобы воспрепятствовать испарению кальция, ферростатическое давление металла в ковше должно быть выше упругости паров кальция. В зависимости от температуры обработки испарение кальция может начаться на любой глубине, когда парциальное давление паров кальция станет равным внешнему давлению расплава, поэтому оптимальная скорость ввода порошковой проволоки должна обеспечивать расплавление оболочки и взаимодействие наполнителя с жидким металлом в нижней части ковша.

Степень усвоения кальция зависит как от глубины высвобождения наполнителя из стальной оболочки, так и от физико-химических свойств силикокальция.

В последние годы все большее количество металлургических предприятий при внепечной обработке переходит на использование силикокальция СК40. Эта технология была разработана сотрудниками ОАО «Завод «Универсальное оборудование» [2, 3]. Такой

Экспериментальным способом установлено, что для достижения заданного содержания кальция в металле расход проволоки с СК40 в 1,4–1,6 раза меньше, чем с СК3, а уровень усвоения кальция при использовании проволоки с комплексным наполнителем СК40 на 15–30 % выше по сравнению с силикокальцием СК30. Это обуславливает значительную экономию затрат при использовании этого вида порошковой проволоки, а также целый ряд технических преимуществ

марки силикокальция в ГОСТах нет и этот материал не производится, а получается внутри проволоки в процессе ее изготовления путем специально организованной подачи из разных дозаторов порошков силикокальция и металлического кальция. При этом в процессе ввода проволоки образуется сплав и необходимое содержание кальция в ферросплаве достигается непосредственно при обработке жидкого железоуглеродистого расплава.

Высокая эффективность использования СК40 обусловлена тем, что сплав с массовой долей кальция 40 % образуется из шихтовых компонентов (силикокальция СК30 и кальция металлического) по мере вхождения порошковой проволоки в жидкий металл. При этом образование соединений кальция с кремнием происходит с поглощением тепла, что снижает температуру в зоне реакции. Кроме того, образующийся сплав СК40 имеет температуру плавления на 85 °С выше, чем СК30. Все это приводит к уменьшению температуры в микрообъемах зон взаимодействия силикокальция и расплава, снижению угара кальция и повышению его усвоения при внепечной обработке стали. Вследствие этого не происходит увеличения пироэффекта и более интенсивного выделения газов по сравнению с проволокой с СК30.

Изготовление проволоки на специально разработанной линии обеспечивает стабильность химического состава комплексного наполнителя по длине проволоки, а также оптимальные условия растворения и физико-химического взаимодействия компонентов наполнителя.

ОАО «Завод «Универсальное оборудование» имеет аттестованную методику выполнения измерений при контроле качества порошковой проволоки с наполнителем СК40.

В работе [4] представлена диаграмма состояния Са–Si, на которой показаны рассчитанные авторами точки, соответствующие массовому соотношению между кальцием и кремнием в силикокальции СК30 и СК40.

Таблица
Фазовый состав силикокальция различных производителей

Страна-производитель	Фазовый состав, мас. %						
	CaSi ₂	CaSi	Si	SiC	CaO	FeSi ₂	Шлаковая фаза
Бразилия	67,45	2,85	15,2	4,75	3,8	0,95	5
Россия	75,05	1,9	6,65	6,65	3,8	0,95	5
Словакия	62,7	0,95	20,9	5,7	3,8	0,95	5
Китай	70,3	1,9	8,55	9,5	3,8	0,95	5
	71,25	—	6,65	9,5	5,7	1,9	5

По данным этой работы кальций с кремнием образуют три соединения (рис. 1): силицид Ca₂Si существует при температурах < 910 °С в твердых равновесных расплавах, содержащих более 60 % Ca; CaSi кристаллизуется в области 78-42 % Ca непосредственно из жидкого расплава при 1245 °С; дисилицид CaSi₂ существует при температурах < 980 °С в твердых сплавах, содержащих < 42 % Ca, и в твердых сплавах, содержащих 60-42 % Ca при температурах < 1020 °С. При застывании промышленных сплавов, содержащих более 30 % Ca, первыми выделяются столбчатые кристаллы CaSi₂, а в эвтектике выделяются FeSi + Al + Si. При содержании менее 23 % Ca в первой фазе выделяется кремний (в виде игл и частично широких пластин), а CaSi₂ находится в эвтектике.

Основной составляющей промышленных кальций-кремниевых сплавов является дисилицид кальция CaSi₂ (до 85 %), частично кальций связан в соединениях CaSi (до 10 %) и Ca₂Si₃Al₄ (до 5 %), силицид Ca₂Si практически отсутствует. Кремний также присутствует в свободном состоянии (5-10 %) и в виде FeSi₂ (до 5 %) [4].

Известно, что для повышения эффективности использования кальцийсодержащих материалов необходимо снизить температуру в зоне взаимодействия кальция с жидким расплавом. Одним из таких решений может быть ввод в состав наполнителя проволоки металлического кальция в смеси с материалом, содержащим кремний. При вводе порошковой проволоки с наполнением механической смесью ферросплава, содержащего кальций и кремний, и металлического кальция в жидкий расплав, необходимое содержание кальция в ферросплаве будет достигаться непосредственно при обработке жидкого железоуглеродистого расплава.

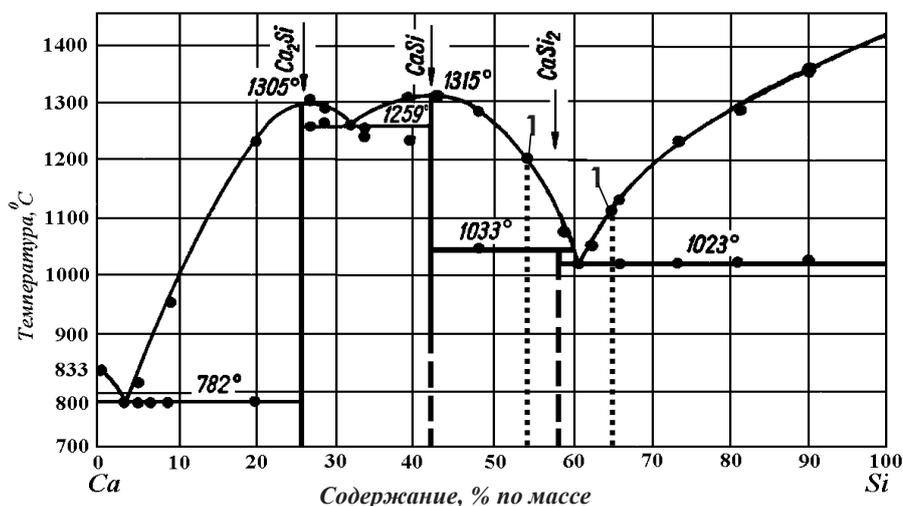


Рис. 1. Диаграмма состояния Ca-Si: 1 – соответствует массовому соотношению между кальцием и кремнием в силикокальции СК40; 2 – СК30.

В зависимости от массовой доли конкретного химического соединения в силикокальции усвоение кальция может быть различным, учитывая что температура жидкой стали в момент обработки может составлять 1550–1650 °С.

В связи с вышеизложенным ОАО «Завод «Универсальное оборудование» и ДонФТИ были проведены исследования фазового состава силикокальция пяти различных производителей [5]. Исследования проводили двумя способами: микроскопическим и рентгеноструктурным. Фазовый состав силикокальция различных производителей представлен в таблице.

Характерный вид пробы силикокальция показан на рис. 2.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что основное количество кальция в силикокальции образуют соединения CaSi₂ и CaSi. Эти фазы в поляризованном свете проявляют анизотропию, поскольку кристаллизуются в тригональной (CaSi₂) и ромбической (CaSi) сингониях. Кремний наблюдается в виде неправильной формы обособлений среди шлаковой фазы, карбид кремния – в виде самостоятельных частиц остроугольной формы и включений в составе частиц CaSi₂. Наличие CaO – это известь, непрореагировавшая при изготовлении силикокальция. Поскольку это прочное соединение, то оно с точки зрения легирования металла кальцием, не представляет интереса, но в то же время сказывается на уровне усвоения кальция. При химическом анализе силикокальция определяется общее содержание кальция в ферросплаве и не учитывается нахождение части его в виде CaO, что снижает показатели эффективности использования кальция. Так, у производителя № 5 (Китай) содержание CaO почти на 2 % выше, чем у остальных производителей, что при прочих равных условиях может привести к снижению степени усвоения кальция при внепечной обработке ~ на 5 %.

Весьма важным для эффективного использования СК40 является и наличие в составе силикокальция свободного кремния, который участвует в реакциях с металлическим кальцием по мере вхождения порошковой проволоки в жидкий металл. Как видно из табл. 1, у производителей № 2 и 5 содержание свободного кремния в 2-3 раза ниже, чем у других производителей, что также снижает эффективность использования материала СК40.

Авторами выполнен расчет возможного снижения температуры в ковше и локальной зоне взаимодействия при вводе в расплав порошковых проволок с наполнением СК30 и СК40-СК50 [6]. Сначала были рассчитаны составы наполнителей порошковой проволоки с силикокальцием СК40-СК50 (добавление 10, 15 и 20 % металлического кальция к силикокальцию СК30). Соотношение Ca_{св.}/Si_{св.} в наполнителе проволоки Ш 13 мм составило, %: СК40 – 61/39; СК45 – 72/28; СК50 – 79/21.

Исходя из диаграммы состояния Ca-Si, при вышеуказанных соотношениях свободных кальция и крем-

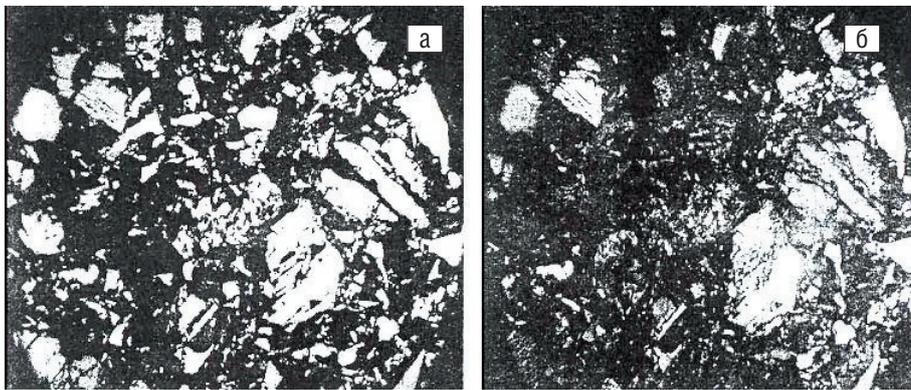


Рис. 2. Общий вид частиц, составляющих пробу силикокальция: CaSi_2 – белые; SiC и шлаковые частицы – серые (а – обычный свет, б – поляризованный)

ния, учитывая, что температура плавления кальция и силикокальция равна соответственно 833 и 990-1120 °С, а обрабатываемой жидкой стали – 1600 °С, при вводе порошковой проволоки в жидкую сталь в наполнителе до расплавления оболочки проволоки могут происходить реакции взаимодействия свободных кальция и кремния с кратковременным образованием силицидов кальция CaSi и Ca_2Si , в %: при СК40 – 50 CaSi и 50 Ca_2Si ; при СК45-25 CaSi и 75 Ca_2Si ; при СК50 – только Ca_2Si .

Дополнительные потери тепла при образовании CaSi и Ca_2Si при обработке жидкой стали в 300-тонном ковше порошковыми проволоками с силикокальцием марок СК40-СК50 с расходом 1 кг/т (по проволоке) ориентировочно составят, кДж: для СК40 – 81680, для СК45 – 106880; СК50 – 123520.

При этом снижение температуры металла в 300-тонном ковше составит, в °С: для СК40 – 0,34; для СК45 – 0,45; СК50 – 0,51.

Если предположить, что порошковая проволока растворяется в локальном объеме жидкой стали (~ 10 т), то снижение температуры металла в этой зоне составит, в °С: для СК40 – 10,2; СК45 – 13,5; СК50 – 15,3.

На рис. 3 показано изменение температуры металла в локальной зоне (~ 10 т) взаимодействия проволоки с расплавом при обработке стали силикокальцием

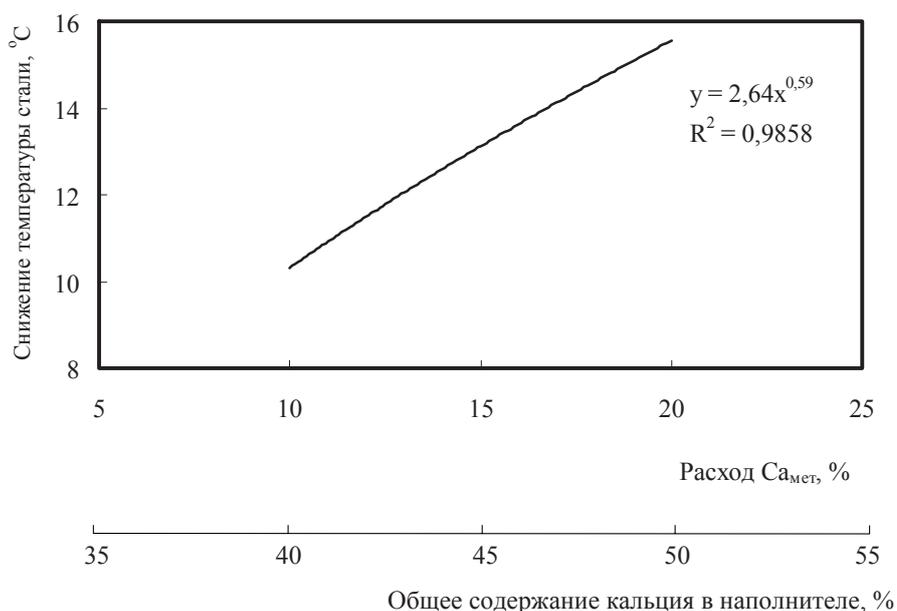


Рис. 3. Изменение температуры металла в локальной зоне взаимодействия при вводе порошковой проволоки Ø13 мм с СК40 в 300-тонный ковш с жидкой сталью (расход проволоки – 1 кг/т)

СК40. При построении графиков использовались как расчетные, так и экспериментальные данные.

Как видно из представленных данных, при таких соотношениях между кальцием металлическим и силикокальцием в наполнителе проволоки при обработке жидкой стали в ковше емкостью 300 т кратковременное снижение температуры в локальной зоне реакции может составлять 10-20 °С, что приведет к снижению упругости паров кальция на 0,1-0,15 МПа, смещению равновесной линии $\text{Ca}_\text{ж} - \text{Ca}_\text{г}$ для различных марок стали в верхнюю часть ковша, что стабилизирует процесс попадания высвобождающегося из проволоки кальция в зону жидкого его состояния, и переходу в газообразное лишь в верхней части ковша (рис. 4). Это приведет к повышению эффективности использования кальция.

Изложенное уже длительное время подтверждается практикой использования проволоки на различных металлургических предприятиях («Белорусский металлургический завод», «Истил-Украина», «Енакиевский металлургический завод», «Молдавский металлургический завод», «Алчевский металлургический комбинат», «Уральская сталь» и других), где уровень усвоения кальция при обработке стали СК40 на 15-30 % выше по сравнению с силикокальцием СК30 при обработке в одинаковых условиях аналогичного сортамента сталей [6, 7]. Усвоение кальция из СК40 носит стабильный характер, проблем с разливаемостью в процессе непрерывной разливки не возникает. Для достижения заданного содержания кальция в металле расход проволоки с СК40 меньше в 1,4-1,6 раза, чем с СК30. Это обуславливает значительную экономию затрат потребителя при использовании этого вида порошковой проволоки, а также целый ряд технических преимуществ (уменьшение времени обработки, снижение задолженности кранового времени, сокращение вспомога-

тельных технологических операций и др.). Эквивалентный коэффициент замены проволоки с СК30 на проволоку с СК40 составляет 0,6-0,7 в зависимости от уровня применяемой технологии.

Следует отметить, что на некоторых предприятиях наблюдались проблемы при использовании проволоки с наполнителем типа СК40 (ОЭМК, «Уральская сталь», «Волжский трубный завод» и других производителей). Это, по-видимому, связано с использованием некачественного СК30 и технологией изготовления такой проволоки, когда кальций металлический и силикокальций СК30 предварительно смешиваются и затем их смесь используется при производстве проволоки. В таком случае наблюдается сегрегация материалов и нестабильное

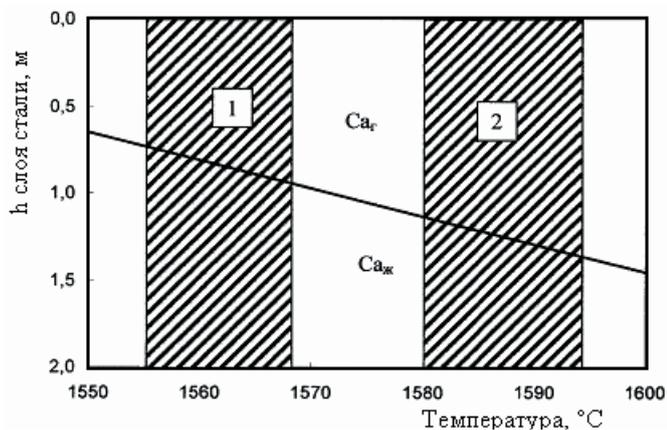
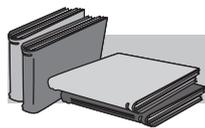


Рис. 4. Области равновесия $Ca_k - Ca_g$ для низкоуглеродистых сталей при обработке силикокальцием СК30 (1) и СК40 (2) в локальной зоне взаимодействия

содержание кальция в наполнителе по длине проволоки. Это может приводить к пироэффекту и нестабильному усвоению кальция при внепечной обработке, что вызывает проблемы с модифицированием и разливаемостью металла при непрерывной разливке.

Таким образом, можно резюмировать, что уровень усвоения кальция при использовании проволоки с комплексным наполнителем СК40 на 15-30 % выше по сравнению с силикокальцием СК30 при обработке в одинаковых условиях аналогичного сортамента сталей, при этом расход проволоки с СК40 меньше в 1,4-1,6 раза, чем с СК30.

Для достижения таких результатов должен выполняться ряд условий: использование в качестве шихтового компонента качественного силикокальция СК30 (с минимальным количеством CaO и максимальным Si свободного); технология изготовления проволоки должна обеспечивать стабильность химического состава комплексного наполнителя по длине проволоки, а также оптимальные условия растворения и физико-химического взаимодействия компонентов наполнителя; технологический режим ввода порошковой проволоки должен обеспечивать расплавление оболочки и взаимодействие наполнителя с жидким металлом в нижней части ковша.



ЛИТЕРАТУРА

1. Дюдкин Д. А., Кисиленко В. В., Павлюченков И. А., Болотов В. Ю. «Ковш-печь» – современный агрегат для получения стали. – Донецк: Норд-Пресс, 2008. – 473 с.
2. Пат. 67016 України. Дріт для позапечної обробки металургійних розплавів / Дюдкин Д. А., Бать С. Ю., Кисиленко В. В.
3. Пат. 2234541 РФ. Проволока для внепечной обработки металлургических расплавов / Дюдкин Д. А., Бать С. Ю., Кисиленко В. В.
4. Гасик Л. Н., Игнатъев В. С., Гасик М. И. Структура и качество промышленных ферросплавов и лигатур. – Киев: «Техніка», 1975. – 151с.
5. Дюдкин Д. А., Гринберг С. Е., Горох Л. В., Маринцев С. Н. Сопоставительный анализ фазового состава силикокальция // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2003. – № 8. – С. 50-52.
6. Дюдкин Д. А., Кисиленко В. В., Акулов В. В. и др. Совершенствование технологии внепечной обработки стали силикокальциевой порошковой проволокой // Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2007. – Вып 10. – С. 30-34.
7. Дюдкин Д. А., Кисиленко В. В. Современная технология производства стали. – М.: Теплотехник, 2007. – 528 с.

УДК 666.762

Г. И. Касьян, А. Я. Минц (ЗАО «Донецкий электрометаллургический завод»)

Возможность повышения стойкости футеровки сталеразливочных ковшей при использовании магнезиальных шлакообразующих добавок

Одним из методов влияния на стойкость магнезиальной футеровки сталеразливочных ковшей является снижение коррозионной составляющей износа путем нейтрализации химической активности внепечных шлаков по отношению к огнеупорам шлакового пояса. Работа заключается в искусственном насыщении шлаков окислами магния и снижении тем самым их способности растворять в себе MgO огнеупора.

Получены положительные результаты в повышении стойкости шлаковых поясов сталеразливочных ковшей при использовании магнезиальных шлакообразующих добавок в ковш на выпуске в условиях ЗАО «Донецкий электрометаллургический завод»

В электросталеплавильном цехе ЗАО «Донецкого электрометаллургического завода» были проведены испытания магнезиальных шлакообразующих добавок, отдаваемых в ковш на выпуске металла из печи, и получены положительные результаты.