



УДК 669.187.58

ОПЫТ ПОЛУЧЕНИЯ ОСОБНИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ДЛЯ ПЛАСТИЧНОЙ КАТАНКИ

А. Н. Савьюк, И. В. Деревянченко, О. Л. Кучеренко,
Ю. С. Пройдак, А. П. Стовпченко,
Л. В. Камкина, Ю. Н. Грищенко

Рассмотрены технологические особенности производства в комплексе дуговая сталеплавильная печь–вакууматор–ковш–печь особонизкоуглеродистых марок стали с гарантированным содержанием углерода менее 0,01 %. Установлено, что такое содержание углерода может быть получено путем вакуумного обезуглероживания нераскисленного металла. Показано, что для повышения степени десульфурации перед вводом кальцийсодержащей проволоки необходима присадка алюминия. Структура полученной катанки обеспечивает ее волочение без промежуточных отжигов.

Technological peculiarities of production of ultralow-carbon grades of steel with a guaranteed carbon content of not less than 0.01 % are studied. It was established that this amount of carbon can be obtained by a vacuum decarburization of a non-deoxidized metal. It is shown that aluminium filler is necessary before putting the calcium-containing wire into the mill. Structure of produced rolled wire guarantees its drawing without intermediate annealing.

Ключевые слова: низкоуглеродистая сталь; вакуум-кислородное обезуглероживание; пластические свойства; катанка; микроструктура

Введение. Конкуренциоспособность стали на рынке может быть гарантирована только в том случае, если изделия из нее отличаются устойчиво высокими эксплуатационными свойствами. Характерной особенностью процесса производства стали в последние годы является необходимость достижения такой устойчивости. Во многих случаях требуется, чтобы чистота стали была технологическим параметром. Это гарантирует стабильные физические и механические свойства конечного стального продукта [1].

Требования к эксплуатационным характеристикам стали становятся более жесткими по мере того, как усложняются области ее применения. Эти характеристики должны удовлетворять не только сегодняшним требованиям потребителей к степени чистоты стали, но и будущим. Более того, необходимо предусмотреть технологии, потребность в разработке которых может возникнуть в будущем. Очень важно, что в науке существует абсолютное понимание взаимосвязи между чистотой металла и его свойствами, так что производители отдельных конструкций могут воплотить понимание этой вза-

имосвязи в технические и экономические процессы. Конечный потребитель впоследствии может проектировать конструкции на основе стали, которая отличается не только требуемой чистотой, но и гарантированным качеством, соответствующим ее предназначению. Таким образом, чистота стали является целью на каждом этапе цепочки движения стали от производителя к потребителю [2].

Сталь IF (Interstitial Free) впервые разработана в Японии в 1970 г. и стала всемирно признанным наилучшим высококачественным материалом для глубокой вытяжки. Ее применяют для изделий широкой гаммы — начиная от корпуса автомобиля до электронных компонентов и эмалированных бытовых приборов. Сталь IF разработана в результате большого комплекса исследований по улучшению свойств традиционной низкоуглеродистой раскисленной алюминием стали для глубокой вытяжки. Сочетание очень низкого содержания углерода (< 80 ppm) и добавок титана и ниобия в качестве микролегирующих элементов приводит к тому, что теоретически стали IF не имеют атомов внедрения (таких, как углерод, водород, кислород, азот или бор) в междоузлиях кристаллической решетки. Это сочетание обеспечивает исключительную способ-

© А. Н. САВЬЮК, И. В. ДЕРЕВЯНЧЕНКО, О. Л. КУЧЕРЕНКО, Ю. С. ПРОЙДАК, А. П. СТОВПЧЕНКО,
Л. В. КАМКИНА, Ю. Н. ГРИЩЕНКО, 2007

Таблица 1. Параметры полупродукта и планируемый химический состав готовой стали

Вид материала	T, °C	a _O , ppm	Массовая доля элементов, %				
			C	Mn	Si	P	S
Полупродукт	1653... 1741	1100... 2100	0,03... 0,09	0,024... 0,06	≤0,01	0,005... 0,006	0,038... 0,080
Готовая сталь (рекомендуемый состав)	–	10... 20	0,03	≤0,15	≤0,03	<0,015	<0,008
Готовая сталь (целевой состав)	–	10... 20	≤0,02	≤0,12	≤0,01	<0,012	<0,005

ность к деформированию и отсутствие эффекта старения. Поэтому ее превосходные свойства сохраняются значительно дольше, чем у традиционной низкоуглеродистой стали, раскисленной алюминием. Сверхнизкое содержание углерода обеспечивает стали IF дополнительные преимущества в обеспечении деформируемости.

Следует отметить, что стали IF производятся по особому технологическому маршруту. Процессы выплавки стали горячей и холодной прокатки существенно отличаются от традиционной схемы получения низкоуглеродистых сталей обычного качества. Процессы производства этих сталей различны, как и химические составы.

Так, технологическая схема получения особо-низкоуглеродистых сталей обязательно включает процессы вакуумирования, раскисления и доводки выплавленного в сталеплавильном агрегате полупродукта. Отработке параметров внепечной обработки особо-низкоуглеродистой стали для пластичной катанки в условиях СЗАО «Молдавский металлургический завод» (ММЗ) посвящена настоящая работа.

Обоснование параметров и экспериментальное опробование технологии вакуумно-кислородного обезуглероживания электропечного полупродукта.

Внепечной обработке подвергали полупродукт,

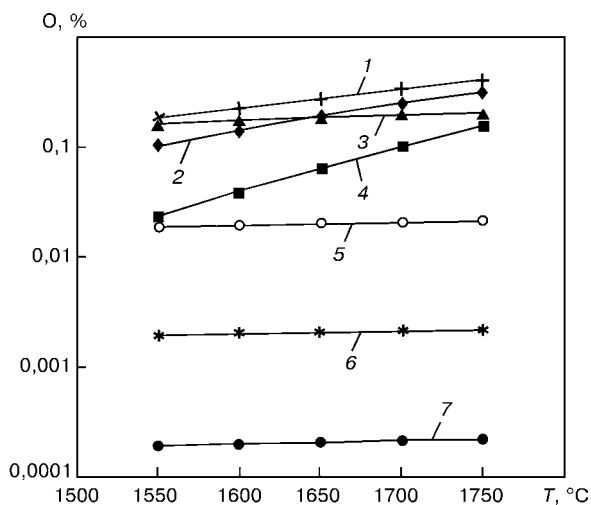


Рис. 1. Равновесное содержание кислорода в стали с заданным количеством элементов (по отдельности) при различных значениях температуры: 1 – растворимость кислорода в железе; 2 – 0,12 Mn; 3 – 0,01 C при P(CO + CO₂) 1·10⁴ Па; 4 – 0,01 Si; 5 – 0,01 C при P(CO + CO₂) 1·10⁴ Па; 6 – 0,01 C при P(CO + CO₂) 1·10³ Па; 7 – C при P(CO + CO₂) 1·10³ Па

выплавленный в электродуговой печи СЗАО «ММЗ», основные параметры которого приведены в табл. 1. Внепечную обработку полупродукта производили по схеме дуговая сталеплавильная печь (ДСП) – вакууматор – ковш-печь – МНЛЗ. Вакуумирование и раскисление металла направлено на получение особо низкого содержания углерода и примесей в готовой стали.

В реакции раскисления металла углеродом (в отличие от всех остальных элементов-раскислителей) образуются газообразные продукты раскисления и поэтому понижение давления усиливает раскислительную способность углерода. Причем существенное влияние оказывает температура. Увеличение температуры сдвигает равновесие реакции вакуумно-углеродного раскисления, в результате чего при одинаковых концентрациях раскислительная способность углерода превышает таковую марганца и кремния при температурах выше 1600 °C и давлении ниже 1·10⁴ Па. Поэтому для стали целевого химического состава рассчитаны равновесные концентрации кислорода в диапазоне температур технологического процесса СЗАО «ММЗ» при заданной концентрации раскислителей, а для углерода – при нормальном и пониженном давлении (рис. 1).

Расчет показано, что понижения давления в вакуумной камере до 1·10⁴ Па достаточно для преобладающего окисления углерода, в сравнении с марганцем и кремнием, во всем рассмотренном диапазоне температур технологического процесса.

Для предотвращения вскипания в ковше во время выпуска из-за высокой окисленности металла производили его предварительное раскисление алюминием. Расход алюминия должен быть достаточным для обеспечения снятия переокисленности (разность между реальным замером окисленности и минимально необходимым для обезуглероживания количеством кислорода) полупродукта и в то же время не препятствующим протеканию реакции вакуумно-кислородного обезуглероживания металла при вакуумировании (рис. 2).

С учетом определения необходимой исходной окисленности произведен расчет количества CO, выделяющегося при вакуумном обезуглероживании стали до 0,005 % (рис. 3).

Расчет выделения газа при вакуумировании металла показал, что стали с относительно высоким содержанием углерода (0,05... 0,08 %) могут до-

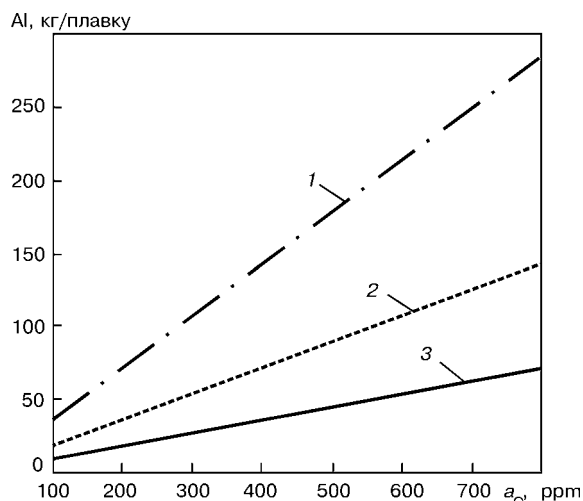


Рис. 2. Расход алюминия на выпуске для снятия переокисленности металла для различных значений угара алюминия: 1 – 75 %; 2 – 50 %; 3 – без учета угара

вольно существенно вспениваться при понижении давления, так как объем выделяющегося СО весьма значителен. Поскольку при указанных концентрациях углерода реакция его окисления идет практически без кинетических ограничений, интенсивность выделения газа также будет велика, что следует учитывать при наборе вакуума.

При зафиксированных значениях окисленности металла количество образующегося СО зависит от объема удаляемого углерода (разница между исходным и заданным содержанием углерода) и по расчету на опытных плавках составляло 53... 124 м³, что значительно больше, чем объем аргона, вдуваемого в металл в процессе вакуумирования.

Опытным путем установлено, что способом вакуумного обезуглероживания металла возможно получение требуемого низкого содержания углерода (менее 0,01 %) как при вакуумировании металла с предварительным раскислением алюминием, так и без ввода последнего. Практика показывает, что при вакуумировании нераскисленного алюминием металла достигается конечное содержание углерода в металле 0,01 % даже при исходном его количестве (по данным химического анализа) 0,0742 %.

Ввод алюминия в металл перед вакуумированием снижает исходную окисленность металла, в результате чего интенсивность образования СО при вакуумировании падает, и вспенивание металла уменьшается.

Усредненные показатели процесса вакуумирования плавки опытно-промышленного опробования следующие: количество углерода перед вакуумированием 0,0293... 0,0564 %; после вакуумирования 0,01 %; всего удалено углерода при вакуумировании 0,0193... 0,0464 %; снижение окисленности при вакуумировании за счет углерода 257... 619 ppm; расчетное количество СО, выделившегося при вакуумировании, 36,03... 86,61 м³; окисленность перед вакуумированием 644... 884 ppm; фактическая окисленность после вакуумирования 573 ppm.

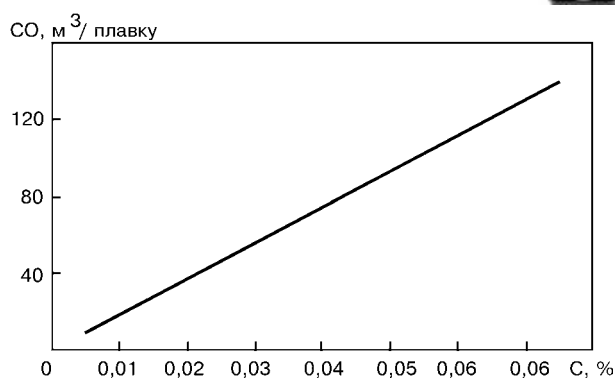


Рис. 3. Количество СО, выделяющегося при вакуумировании металла, в зависимости от необходимого уменьшения количества углерода; $y = 1866,7x - 1E-13$; $R^2 = 1$

В ходе вакуумирования плавки присадки в ковш не вводили. При наборе вакуума и в течение всего цикла вакуумирования расплав интенсивно «кипел». Свободный борт составлял не менее 800 мм. Выплесков и выбросов металла в вакуумной камере не зафиксировано, оголение зеркала металла (по визуальной оценке) составляло 40... 60 %, в зависимости от интенсивности «кипения» расплава. Общий расход аргона на продувку на всех плавках составил 2 м³. В процессе вакуумирования снизилось количество углерода на 0,019... 0,046 %, что вызвало уменьшение окисленности на 257... 619 ppm. Расчетная окисленность после вакуумирования за счет самораскисления углеродом довольно близка к полученной фактически, что служит подтверждением расчетных выкладок, сделанных ранее.

После вакуумирования ковш поступал на установку ковш-печь для корректировки металла по составу и температуре.

Обоснование режимов доводки стали с особо низким содержанием кислорода на установке ковш-печь. Следует отметить, что содержание серы в металле перед ковшем-печью является нестабильным (0,0306... 0,0748 %) и в большинстве случаев значительно выше требуемого марочного содержания. Следовательно, одной из задач внепечной обработки на ковше-печи является обессеривание металла, которое в условиях ММЗ осуществляется как путем наведения высокоосновного шлака (присадками извести и плавикового шпата), так и за счет десульфурующей способности кальцийсодержащих материалов (силикокальция и феррокальция). Согласно литературным данным [3], средняя степень десульфурации за счет такого шлака составляет 20,5 %. Следовательно, большая часть серы на ковше-печи удаляется в результате взаимодействия с кальцийсодержащими материалами. В то же время следует учитывать, что кальций из кальцийсодержащих ферросплавов взаимодействует не только с серой, но и с кислородом.

При использовании силикокальция для модифицирования стали кремний, входящий в состав силикокальция, может оказывать раскисляющее действие при условии образования окисной фазы (си-

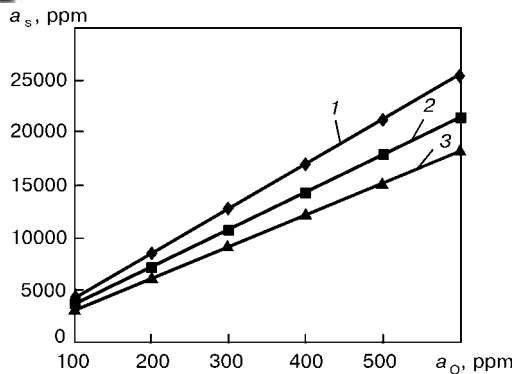


Рис. 4. Равновесные значения активности кислорода и серы при взаимодействии их с кальцием в условиях различных температур, °С: 1 – 1550; 2 – 1600; 3 – 1650

ликатов кальция), в которой активность SiO₂ будет меньше единицы, и тем в большей степени, чем меньше α_{SiO₂}.

Минимальная активность SiO₂ характерна для двухкальциевых силикатов и равна 0,024. Расчет равновесного содержания кислорода, характерного для выплавляемой особонизкоуглеродистой стали, показал, что кремний силикокальция способен оказывать раскислительное воздействие с образованием силикатных неметаллических включений.

Равновесное содержание кислорода в стали при раскислении кремнием силикокальция (температура 1600 °С) следующее:

Активность кислорода a _[O] , ppm	0,01	0,02	0,03	0,04
Массовая доля кремния, %	61,50	43,50	35,60	30,80

Во избежание образования силикатов кальция необходимо обеспечить содержание активного кислорода ниже указанных значений.

действия кальция с кислородом и серой по следующим реакциям:



Решение системы термодинамических уравнений позволяет получить температурную зависимость отношения активностей кислорода и серы в металле, выражаемую следующим уравнением:

$$\lg \frac{a_S}{a_O} = \frac{5141}{T} - 1,191.$$

На рис. 4 приведены равновесные значения активностей кислорода и серы при взаимодействии их с кальцием для различных температур.

Для значений температуры 1550 и 1600 °С получаем, что при отношении активности серы к активности кислорода, равными соответственно 42,5 и 35,8, произойдет одновременное взаимодействие кальция и с серой, и с кислородом.

При несоблюдении указанного отношения будет происходить преимущественное взаимодействие с одним из упомянутых элементов до достижения этого соотношения.

Расчет условий взаимодействия серы и кислорода с кальцием по реальным данным плавов опытно-промышленного опробования приведен в табл. 2.

Таким образом, расчетом установлено, что для эффективной десульфурации стали при вводе кальция необходимо предварительно произвести раскисление металла до уровня активности кислорода ниже значения, обусловленного соотношением активности серы и кислорода при температуре ввода добавки. Результаты расчета подтверждают экспериментальные данные о необходимости ввода алюминия

Таблица 2. Расчет необходимого снижения активности кислорода перед вводом кальцийсодержащих материалов

Условный номер плавки	a _O , реальная, ppm	T, °С	a _S /a _O	a _S , ppm	a _S реальная, ppm	a _O расчетная, ppm	Снижение a _O , ppm
1	573	1648	30,56	17513	477	15,6	557,4
2	472	1576	38,85	18338	418	10,76	461,24
3	186	1592	36,78	6840	410	11,15	174,85

Для максимально полного протекания десульфурации кальцийсодержащими ферросплавами необходимо оценить условия конкурентного взаимо-

перед вводом кальцийсодержащих ферросплавов.

Степень соответствия расчетных значений реальным зависит от температуры металла и вида применяемого материала, поскольку эффективность использования кальция увеличивается при снижении давления его паров: при применении ферросплавов, более бедных кальцием, и при более низкой температуре обрабатываемой стали.

На опытных плавках зафиксировано незначительное увеличение содержания углерода в металле за счет контакта его с графитовыми электродами, что может быть исключено ведением нагрева в шлаковом режиме. Следует учитывать, что огнеупорная футеровка ковша содержит 5... 12 % углерода и в

Таблица 3. Изменение содержания углерода и кремния при выпечной обработке на ковше-печи

Элемент	Массовая доля элемента, %	
	Перед ковшем-печью	После ковша-печи
Углерод	Менее 0,01	0,0100... 0,0122
Кремний	0,01	0,0100... 0,0248

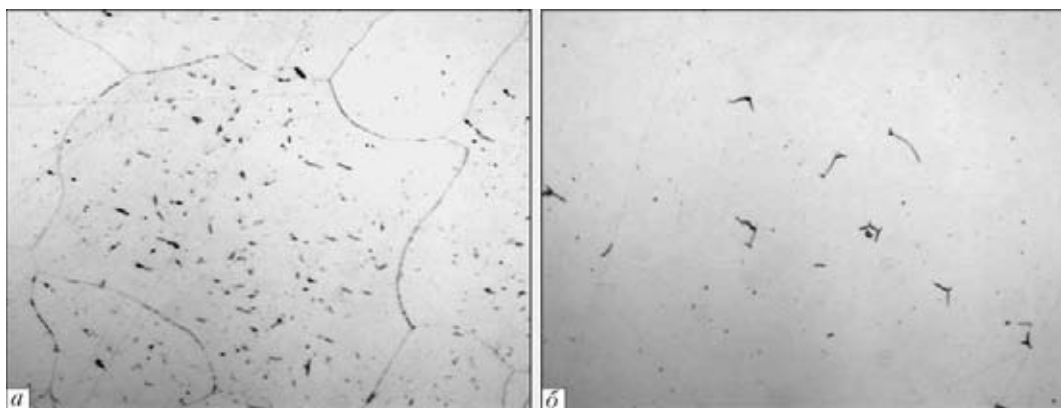


Рис. 5. Характерная микроструктура ($\times 1000$) исследованных образцов в поперечном сечении катанки: *a* — травление в 2%-м растворе азотной кислоты в этиловом спирте; *б* — травление в растворе для выявления цементита

ходе разливки может происходить увеличение содержание последнего (до 0,01 %). Выявленные причины науглероживания металла на ковше-печи после вакуумирования были учтены при опытно-промышленном опробовании — нагрев вели в шлаковом режиме, длительность нахождения плавки под током на ковше-печи была минимально возможной. Основные результаты внепечной обработки металла в печи ковше приведены в табл. 3.

Анализ структуры и свойств полученных особонизкоуглеродистых сталей. Микроструктура поперечных сечений всех исследованных образцов катанки диаметром 5,5 мм из особонизкоуглеродистой стали состоит из практически чистого феррита с включениями третичного цементита в виде относительно равномерно распределенных фрагментов сетки по границам зерен (не более $1/6$ периметра зерен феррита, точечной и мелкоглобулярной сыпи). Характерный вид микроструктуры приведен на рис. 5. Такая структура способствует получению высоких значений пластических свойств катанки.

Размер действительного зерна и степень загрязненности неметаллическими включениями по ГОСТ 1778–70 (метод Ш) и по ASTM E45 (метод А) соответствуют требованиям, предъявляемым к низколегированным сталям типа С4D.

В результате механических испытаний установлено, что на металле катанки одной из плавков временное сопротивление составляет 321 МПа, а в двух других его значение весьма близко к заданному (354...362). Относительное сужение ψ составило 84...85 %, а относительное удлинение δ_5 — 42...44 %; δ_{10} — 33...36 %.

Механические свойства полученного металла с диаграммой временное сопротивление–общее удлинение для листовых сталей [4], в производстве которых наиболее часто используют особонизкоугле-

родистые составы, показало, что они соответствуют уровню высокопластичных сталей IF как по химическому составу, так и по свойствам.

Структура и свойства полученного металла обеспечивают выполнение процесса волочения катанки на метизных предприятиях без использования промежуточных отжигов, что значительно удешевляет ее передел. Кроме того, заготовка из металла такого состава может быть востребована при производстве низкоуглеродистых нержавеющей, жаропрочных и специальных сплавов.

Таким образом, подтверждена возможность производства в условиях СЗАО ММЗ с использованием установки вакуумирования особонизкоуглеродистых марок стали (за счет использования реакции вакуумно-кислородного обезуглероживания без дополнительного ввода кислорода в газообразном виде или в виде оксидов) с гарантированным содержанием углерода менее 0,01 %, а также низким количеством примесей и легирующих элементов, что обеспечивает высокие пластические свойства производимой катанки.

1. *Studies in development of clean steels. Part 1. Modeling aspects* // G. J. Hassall, K. G. Bain, R. W. Young, M. S. Millman // *Ironmaking & Steelmaking*. — 1998. — 25, № 4. — P. 273–282.
2. *Studies in development of clean steels. Part 2. Use of chemical analysis* // D. J. Dyson, A. J. Rose, M. M. Whitwood, D.P. Wilcox // *Ibid.* — 1998. — 25, № 4. — P. 279–286.
3. *Кноптель Г.* Раскисление и вакуумная обработка стали. — М.: Металлургия, 1973. — 312 с.
4. *Baker L. J., Daniel S. R., Parker J. D.* Metallurgy and processing of ultralow carbon bake hardening steels // *Materials Science and Technology*. — 2002. — № 18. — P. 355–368.

СЗАО «Молдавский металлургический завод», Рыбница
Нац. металлург. акад. Украины, Днепропетровск
Поступила 26.12.2006