OVPLYVŇOVANIE ČISTOTY OCELE V PANVOVEJ PECI

Seilerová K.[1], Mihok Ľ.[1], Domovec M.[2], Balco K.[2]
[1] Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Slovensko
[2] Železiarne Podbrezová, a.s., Slovensko

INFLUENCING OF STEEL CLEANLINESS IN LADLE FURNACE

Seilerová K.[1], Mihok Ľ.[1], Domovec M.[2], Balco K.[2]
[1] Department of Ferrous Metallurgy and Foundry, Faculty of Metallurgy, Technical University Košice, Slovakia
[2] Podbrezová Steelworks, a.s., Slovak Republic

Abstract

The aim of presented work was to study the progress of steel cleanliness during ladle furnace steel treatment at Podbrezová Steelworks. The steel cleanness was characterised by amount, composition and shape of non-metallic inclusions in steel. The steel and slag samples were taken in following technological steps: after addition of Al wire into steel in ladle; before addition of CaSi into steel in ladle; after addition of CaSi and Ar stirring in ladle; from tundish. After deoxidation of steel in ladle(preliminary and final) three types of inclusions were found: silicates with variable contents of other oxides (CaO, FeO, MnO, Al_2O_3); Al_2O_3 inclusions, result of deoxidation process; and FeMnS based sulphides. After modification of Al_2O_3 inclusions by Ca globular calcium aluminates resulted. They also contained the surface layer of CaS. Calcium aluminate and silicate inclusions were removed from molten steel into slag, this process was supported by Ar bubbling. Finaly, high cleanliness in tundish was confirmed, improving of steel cleanliness was observed.

Key words: Ladle furnace; Treatment of steel; Non-metallic inclusions; Steel Cleanliness

Abstrakt

Na čistotu ocele sa v súčasnosti kladie veľký dôraz. Jedným z významných spôsobov, ako ovplyvniť čistotu ocele aj výsledné mechanické vlastnosti hotového výrobku, je modifikácia inklúzií. Využíva sa hlavne reakcia Ca s oxidickými prípadne sulfidickými inklúziami prítomnými v oceli. Vplyv nekovových inklúzií na akosť ocele je daný nielen ich celkovým zložením ale aj ich tvarom, veľkosťou a distribúciou. Cieľom bolo posúdenie vývoja čistoty ocele počas spracovania ocele v panvovej peci v Železiarňach Podbrezová, a.s. Čistota ocele sa sledovala na základe odberov vzoriek kovu a trosky, a to v rôznych technologických fázach spracovania ocele v panvovej peci..

Úvod

Otázka čistoty ocele nadobúda v súčasnosti na závažnosti v súvislosti so stúpajúcim podielom nekvalitného vratného odpadu vo vsádzke EOP a s tým spojeného postupného nárastu obsahu nežiadúcich prvkov, ktoré pôsobia degradačne na dosahované vlastnosti ocele[1].

Pri výrobe ocele sa využíva celý rad mechanických operácií, množstvo zložitých fyzikálno-chemických a fyzikálnych procesov realizovaných v určitej postupnosti alebo v

určitých kombináciách. Konečným cieľom je výroba kovu so zadaným chemickým zložením v čo najužšom rozsahu a čo najvyššími úžitkovými parametrami pri minimálnej, tepelno-energetickej a pracovnej náročnosti s rešpektovaním ekologických aspektov.

Fyzikálno-chemické procesy metalurgie ocele možno deliť na procesy rafinácie kovu, dezoxidácie – legovania ocele a procesy odlievania ocele. Významnú úlohu v týchto procesoch hrajú trosky. Trosky výrobného agregátu, trosky panvové, rafinačné, krycie, odlievacie [2].

Pre spracovanie kovu v panve je primárnou podmienkou práca bez pecnej trosky. Trosky sú mnohozložkové, v prevažnej miere oxidické taveniny, v bezprostrednom kontakte s kovom, pričom plnia dôležité technologické funkcie. Zloženie trosky a nadväzne aj jej aktivita, teplotné charakteristiky tavenia, viskozita, povrchové napätie ako i ďalšie charakteristiky vo významnej miere určujú kvalitu vyrábanej ocele. Panvová troska musí spĺňať nasledujúce funkcie: chrániť kov pred absorpciou kyslíka a ďalších plynov; absorbovať nekovové inklúzie z kovu; mať odsírovaciu schopnosť; byť neutrálna voči výmurovke liacej panvy; izolovať kov pred stratami tepla; stabilizovať priebeh ohrevu kovu.

Harmonogram spracovania ocele v panvovej peci je uvedený v tabuľke I. Významne ovplyvňuje čistotu ocele priebeh dezoxidačných reakcií, množstvo, druh a poradie legúr a teplotný stav taveniny. Hlavná časť nečistôt z kovu je odstraňovaná hneď po dezoxidácii, ale tiež počas mimopecného spracovania. Podmienkou sú optimálne medzifázové pomery, dobrá tekutosť kovu, usmernené prúdenie ocele a sorpčná schopnosť trosky. Medzi zaužívané technológie sekundárnej metalurgie patrí injektovanie Al drôtu a legovanie pomocou plnených profilov. Cieľom injektovania je realizácia dezoxidácie, legovanie Al, presné nalegovanie hlavných a mikrolegujúcich prvkov chemického zloženia, ako aj modifikácia inklúzií.

Jedným z významných spôsobov, ako ovplyvniť čistotu ocele aj výsledné mechanické vlastnosti hotového výrobku, je modifikácia inklúzií. Využíva sa pri nej reakcia vybraných prvkov, hlavne Ca, s oxidickými a prípadne sulfidickými inklúziami prítomnými v oceli. Dôležitým predpokladom pre dosiahnutie čo najnižšieho množstva inklúzií v oceli je predošlé vyčerenie splodín dezoxidácie argónom do trosky. Vplyv nekovových inklúzií na akosť ocele je daný nielen ich celkovým množstvom, ale aj ich zložením, tvarom, veľkosťou a spôsobom usporiadania[3].

Cieľom predkladaného príspevku bolo posúdiť vývoj čistoty ocele počas spracovania ocele v panvovej peci v Železiarňach Podbrezová, a.s., kde proces výroby ocele pozostáva z tavenia v elektrickej oblúkovej peci(EOP), mimopecného spracovania ocele v panvovej peci(PP) a odlievania ocele na zariadení plynulého odlievania(ZPO). Počas odpichu z EOP sa vykonáva prvotná dezoxidácia hliníkom a prvotné legovanie(FeMn, FeSi). Na konci odpichu sa pridáva vápno a antrakal (prísada do trosiek obsahujúca min. 82 % Al_2O_3) za účelom vytvorenia rafinačnej trosky. Spracovanie ocele v PP pozostáva z dezoxidácie Al-drôtom, odsírenia, dolegovania na požadované chemické zloženie, a čerenia – pridanie CaO, CaSi a prebublávanie argónom.

Analýza troskového režimu v panvovej peci

Čistotu ocele v panvovej peci je možné najlepšie sledovať na základe odberov vzoriek kovu a trosky, a to v rôznych technologických etapách spracovania ocele v panvovej peci. Pre tento účel boli odobraté vzorky kovu a trosky na prevádzke Oceliareň v Železiarňach Podbrezová, a.s., z 8 tavieb v rôznych technologických fázach spracovania ocele v panvovej peci. Prehľad tavieb je uvedený v tabuľke II.

Table I Ladle furnace steel treatment at Podbrezová Steelworks

Poradie	Operácia	Trvanie [min]	Čas [min]
1	Odpich – tvorba novej trosky, predbežná dezoxidácia FeAl, legovanie FeMn, FeSi, čiastočné odsírenie, Ar 130 $l.min^{-1}$	2	-
2	Prevoz k LF, Ar 130 $l.min^{-1}$	4	-
3	Spustenie veka, Ar zastavený, odber vzorky kovu, Meranie T + a_o	3	0-3
4	Ar zastavený, nastrelenie Al drôtu podľa a_o	1	4
5	Ohrev 3°$C.min^{-1}$, odsírenie, Ar, 250 $l.min^{-1}$	14	5-18
6	Dolegovanie kusovými prísadami, ohrev 3°$C.min^{-1}$, Ar 130 $l.min^{-1}$	1	19
7	Ar zastavený, odber vzorky kovu, meranie T + a_o pri zdvihnutých elektródach	2	20-21
8	Ar zastavený, prípadné dolegovanie Al, C podávačom	2	22-23
9	Ar zastavený, nastrelenie CaSi	2	24-25
10	Čerenie, Ar 15 $l.min^{-1}$	6	26-32
11	Ar zastavený, odber tavbovej vzorky kovu, meranie T + a_o	2	33-34
12	Zdvihnutie veka, odpojenie Ar, odjazd panvového voza	1	35

Table II List of analysed melts and marking of steel and slag samples

Akosť	Číslo tavby	Označenie vzorky kovu	Dĺžka čerenia [min.]	Označenie vzorky trosky
	30703	A, B, C, D	8	30703/T
	30704	A, B, C ,D	8	30704/T
	30705	A, B, C, D	8	30705/T
OR 3	30706	A, B, C ,D	8	30706/T
	30707	*A, B, C ,D*	8	30707/T
	30708	A, B, C, D	8	30708/T
	30723	C	8, 10	-
	30724	C	8, 10	-

Odbery kovu boli urobené v nasledovných fázach spracovania ocele v PP:
-po injektáži Al drôtu /**A**/,
-pred pridaním CaSi /**B**/,
-po pridaní CaSi a po čerení- na konci spracovania v PP /**C**/,
-odber ocele na ZPO, teda z medzipanvy /**D**/.

Vzorky trosky boli odobrané po pridaní CaSi t.j. na záver spracovania ocele v PP. U tavieb 30 723 a 30 724, kde boli odobraté vzorky kovu len po pridaní CaSi - na konci spracovania v PP, sa odskúšalo čerenie 8 a 10 min.

Prísady k jednotlivým tavbám, pridané do panvovej pece, sú uvedené v tab.III

Table III Weight of ingredients added during LF steel treatment

Číslo tavby	*Prísady [kg/tav.]*							
	$FeSi_{kus}$	FeMnC	$CaSi_{prof}$	*CaO*	C_{prof}	$Al_{drôt}$	$FeTi_{prof}$	$Al_{krupica}$
30703	382	100	15	225	8	29	-	-
30704	266	115	15	160	13	32	-	-
30705	249	33	19	240	8	28	12	-
30706	294	72	14	163	23	33	14	20
30707	290	-	14	166	15	27	12	-
30708	231	80	14	171	17	24	-	-
30723	254	31	19	190	3	29	-	-
30724	234	26	19	270	3	23	-	-

Výsledné chemické zloženie ocele po spracovaní v panvovej peci uvádza tabuľka IV.

Table IV Final chemical composition of LF steel samples after LF steel treatment [weight%].

Číslo tavby	**C**	**Mn**	**Si**	**P**	**S**	**Cu**	**Cr**	**Ni**	**Al**	**Al so**	**Sn**	**Ca**	**O**	**N**
30703	0,159	1,19	0,31	0,011	0,014	0,29	0,06	0,070	0,025	0,020	0,022	0,0028	0,0043	0,0060
30704	0,177	1,18	0,23	0,011	0,012	0,22	0,06	0,07	0,028	0,024	0,014	0,0023	0,0044	0,0080
30705	0,172	1,18	0,23	0,009	0,007	0,19	0,06	0,07	0,022	0,018	0,014	0,0025	0,0044	0,0070
30706	0,174	1,20	0,26	0,010	0,009	0,19	0,06	0,09	0,030	0,024	0,013	0,0026	0,0042	0,0070
30707	0,192	1,26	0,23	0,010	0,008	0,19	0,05	0,07	0,029	0,022	0,013	0,0029	0,0044	0,0070
30708	0,173	1,16	0,27	0,010	0,013	0,16	0,05	0,060	0,030	0,024	0,010	0,0025	0,0042	0,0080
30723	0,077	0,44	0,24	0,010	0,012	0,19	0,10	0,16	0,027	0,022	0,015	0,0027	0,0039	0,0080
30724	0,081	0,43	0,23	0,008	0,010	0,18	0,08	0,08	0,030	0,030	0,013	0,0028	0,0040	0,0070
Číslo tavby	**Pb**	**As**	**V**	**Mo**	**B**	**Nb**	**Ti**	**W**	**Zn**	**Sb**	**La**	**Ce**	**Fe**	**Zr**
30703	0,002	0,009	0,006	0,02	0,001	0,002	0,002	<0,01	0,004	0,005	<0,001	<0,001	98,65	0,001
30704	0,002	0,009	0,006	0,02	0,001	0,001	0,002	<0,01	<0,001	0,004	<0,001	0,001	97,94	0,002
30705	0,001	0,010	0,006	0,02	0,001	0,002	0,028	<0,01	0,010	0,004	<0,001	<0,001	97,96	0,002
30706	0,001	0,010	0,006	0,02	0,001	0,002	0,030	<0,01	0,001	0,004	<0,001	<0,001	97,87	0,002
30707	0,001	0,009	0,006	0,02	0,001	0,002	0,028	<0,01	<0,001	0,004	<0,001	<0,001	97,84	0,002
30708	0,001	0,009	0,005	0,02	0,001	0,002	0,002	<0,01	<0,001	0,005	<0,001	<0,001	98,00	0,002
30723	0,001	0,009	0,006	0,04	0,001	<0,001	0,002	<0,01	0,002	0,002	<0,001	0,001	98,66	0,001
30724	0,001	0,008	0,006	0,02	0,001	<0,001	0,002	<0,01	0,005	0,004	<0,001	0,002	98,81	0,001

Zo všetkých odobratých vzoriek kovu boli pripravené metalografické výbrusy, na ktorých boli pomocou svetelného mikroskopu študované a fotograficky dokumentované štruktúrne zložky ocele a bol stanovený metódou počítania bodov plošný podiel nekovových inklúzií. Plošný podiel inklúzií v jednotlivých vzorkách ocele je v tabuľke IV. Sulfidické inklúzie nebolo možné stanoviť z dôvodu ich submikroskopických rozmerov (< 1μm).

Table V Area fraction of non-metallic inclusions in investigated heats

Označenie vzorky kovu	Oxidické inklúzie [%plošné]	Označenie vzorky kovu	Oxidické inklúzie [%plošné]
30703 A	0,015	**30706 A**	0,030
30703 B	0,020	**30706 B**	0,015
30703 C	0,060	**30706 C**	0,015
30703 D	0,035	**30706 D**	0,015
30704 A	0,020	**30707 A**	0,015
30704 B	0,015	**30707 B**	0,010
30704 C	0,040	**30707 C**	0,035
30704 D	0,010	**30707 D**	0,015
30705 A	0,040	**30708 A**	0,050
30705 B	0,020	**30708 B**	0,030
30705 C	0,040	**30708 C**	0,025
30705 D	0,020	**30708 D**	0,005
		30723 C/ 8 min	0,015
		30724 C/ 8 min	0,020
		30723 C/ 10min.	0,005
		30724 C/ 10min.	0,005

Diskusia výsledkov

Z údajov tab. V sa zostrojila grafická závislosť zmeny obsahu oxidických inklúzií od miesta odberu vzorky, obr.1.

Ako je vidno z grafu, po dezoxidácii dochádza k znižovaniu množstva inklúzií, pretože časť inklúzií prejde do trosky. Po pridaní CaSi a následnom čerení / Ar – 15 $l.min^{-1}$ /dochádza spočiatku k nárastu množstva oxidických inklúzií v oceli, kedy prebieha modifikácia inklúzií teda inklúzie Al_2O_3 spolu s CaO vytvárajú hlinitany vápnika. Následne vplyvom čerenia vyplávajú do trosky.

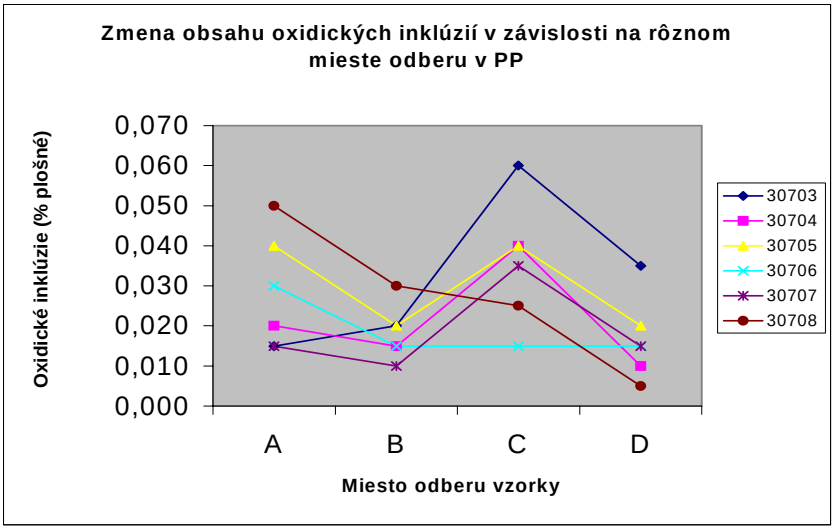


Fig.1 Influence of steel treatment steps in LF on area fraction of oxide inclusion change

Metalografický rozbor potvrdil, že v odobratých vzorkách kovu sa väčšinou vyskytovali šedé globulárne aj sklovité oxidy ako vidno na obrázkoch č.2-5 z tavby 30705. Po dezoxidácii sa v oceli vyskytovali 3 typy inklúzií: silikáty s rôznym obsahom ďalších oxidov/ CaO, FeO, MnO, Al_2O_3 /; inklúzie Al_2O_3 ako výsledok dezoxidácie; a sulfidy na báze FeMnS. Po modifikácii Al_2O_3 inklúzií s Ca vznikli globulárne hlinitany vápnika, okolo ktorých bola obálka CaS. Inklúzie hlinitanu vápenatého a silikátov vápnika boli odstránené z ocele do trosky a to pomocou fúkania Ar. Nakoľko skoro všetky inklúzie mali globulárny charakter, takto modifikované častice vyplávajú v tekutej oceli na povrch a tým priaznivo vplývajú na jej čistotu.

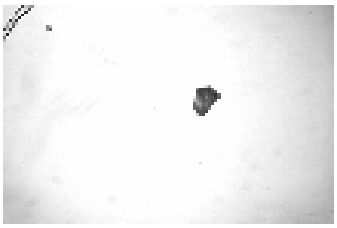


Fig.2 Alumina inclusion after Al wire addition, heat number 30705/A, magnification 200x

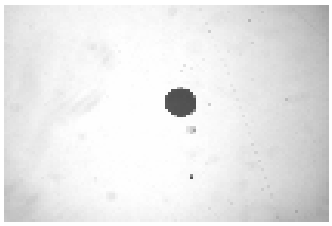


Fig.3 Alumina inclusion before CaSi addition, heat number 30705/B, magnification 200x

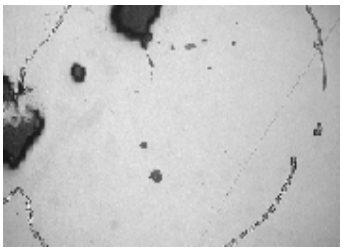


Fig.4 Calcium aluminate inclusion after CaSi addition heat number 30705/C, magnification 200x

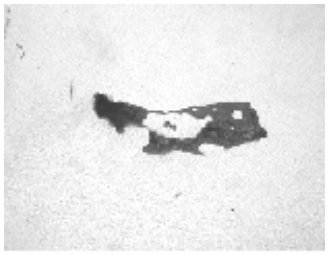
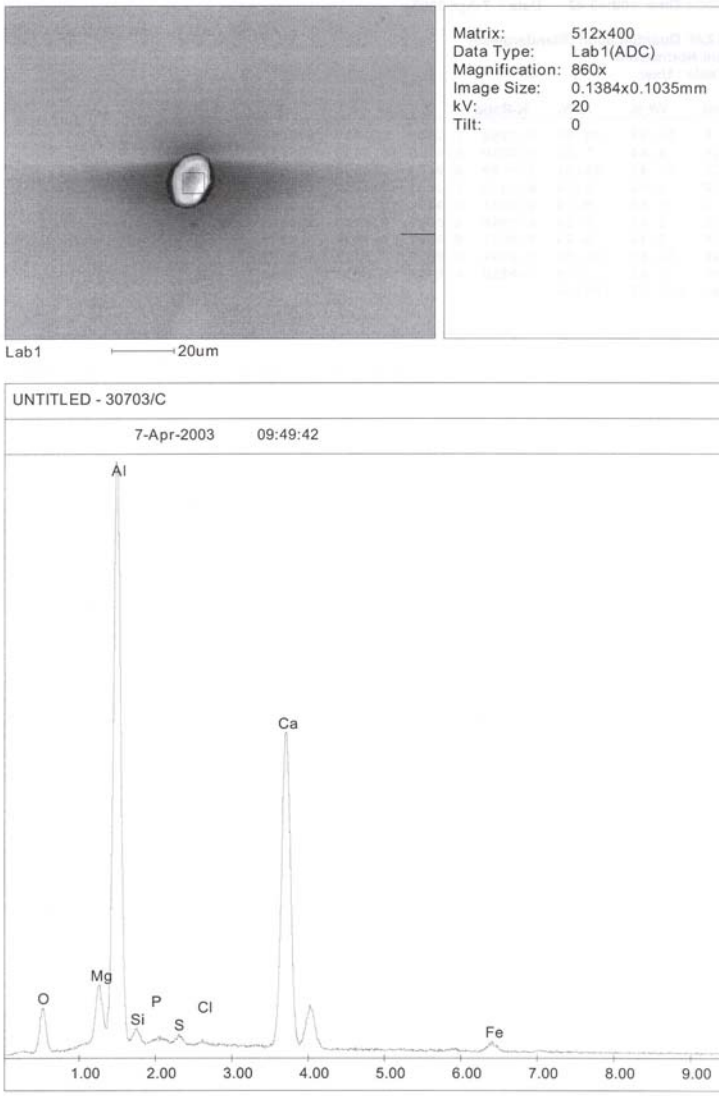


Fig.5 Calcium aluminate inclusion taken from tundish, heat number 30705/D, magnification

Uvádzané inklúzie vo vzorkách ocele odobratých z jednotlivých etáp spracovania v panvovej peci boli analyzované v metalografickom laboratóriu v Železiarňach Podbrezová, a.s. Na elektrónovom mikroskope vybavenom s energiovo disperzným mikroanalyzátorom boli zistené kvantitatívne zloženia inklúzií a tie sa zdokumentovali fotograficky. Z daných komplexných inklúzií boli urobené prvkové mapy, obr. 6, kde vidíme inklúziu zo vzorky kovu tavby 30703/C, teda zo vzorky po spracovaní v panvovej peci. Jedná sa o inklúziu vápenatého hlinitanu, ktorej zloženie je v tab.VI.

a)



b)

Fig.6 Inclusion composition after Ca modification:
a) inclusion image in secondary electrons of SEM, b)qualitative particle analysis by EDX

Table VI Composition of calcium aluminate inclusion

Label : 30703/C
Acquisition Time : 09:49:42 Date : 7-Apr-2003

EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : User

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	15.57	26.55	0.0242	1.0599	0.1467	1.0006
MgK	4.64	5.21	0.0270	1.0165	0.5653	1.0123
AlK	41.45	41.91	0.2689	0.9865	0.6559	1.0027
SiK	1.58	1.54	0.0075	1.0151	0.4634	1.0035
P K	0.55	0.49	0.0031	0.9811	0.5742	1.0062
S K	0.66	0.56	0.0046	1.0045	0.6787	1.0105
ClK	0.30	0.23	0.0023	0.9601	0.7638	1.0177
CaK	32.80	22.32	0.2994	0.9878	0.9231	1.0009
FeK	2.43	1.19	0.0210	0.8986	0.9619	1.0000
Total	100.00	100.00				

Chemické zloženie trosiek odobratých z panvovej pece je v tabuľke VII.

Table VII Chemical composition of LF slag samples /weight.%/

Číslo tavby	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	MnO	FeO	Cr_2O_3	TiO_2	P_2O_5	SO_3	K_2O	Bazicita
30703	57,35	22,32	10,81	7,79	0,38	0,55	0,030	0,093	0,011	1,40	0,026	2,79
30704	57,24	23,08	9,84	8,88	0,37	0,49	0,026	0,084	0,023	1,33	0,008	2,89
30705	59,56	22,45	9,58	7,61	0,16	0,45	0,002	0,320	0,011	1,36	0,002	3,06
30706	57,86	23,56	9,73	7,65	0,26	0,70	0,023	0,231	0,026	1,22	0,026	2,86
30707	61,17	21,44	8,99	8,11	0,22	0,60	0,024	0,160	0,029	0,88	0,038	3,30
30708	59,00	24,01	8,78	7,44	0,18	0,54	0,030	0,155	0,031	1,41	0,013	3,02

Zo všetkých odobratých vzoriek trosiek boli pripravené mineralogické nábrusy a boli pozorované pod optickým mikroskopom. Prakticky všetky vzorky trosiek obsahovali viacfázovú sklovitú matricu, v ktorej prítomné fázy boli vo forme dendritov a ihlíc, obr.7.

Nakoľko mikroanalýza nebola urobená, predpokladá sa v štruktúre trosiek výskyt častíc na báze $CaO.SiO_2.Al_2O_3$ s vyšším obsahom Al_2O_3 vo forme nepravidelných útvarov a ihlíc.

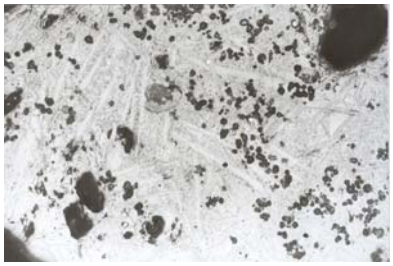


Fig.7 The slag with grey glassy matrix, composed by two phases. The matrix contains also distinct grey needles and at some places dark grey irregular particles, heat number 30 707, magnification 100x.

Čo sa týka tavieb 30723 a 30724, kde sa sledoval vplyv dĺžky čerenia (8, 10 min.) na množstvo inklúzií, pri 10 min. čerení došlo k zníženiu množstva oxidických inklúzií v porovnaní s 8 min. čerením, (tab.V). Z toho dôvodu bude šetrenie tohto vplyvu predmetom ďalšieho výskumu.

Záver

Systém odberu vzoriek z panvovej pece umožnil skúmať množstvo a zloženie nekovových inklúzií na odobratých vzorkách kovu po jednotlivých

technologických krokoch daných technologických uzloch. Je možné konštatovať, že po dezoxidácii ocele v panve sa nachádzali inklúzie nepravidelných tvarov. V niektorých vzorkách boli drobné rozptýlené inklúzie Al_2O_3, v iných väčšie častice a zhluky. Vo vzorkách pred pridaním CaSi sa nachádzali sulfidické inklúzie na báze Fe-Mn-S. Po pridaní CaSi formou plnených profilov do ocele došlo k modifikácii zloženia a morfológie inklúzií. Modifikáciou oxidických inklúzií sa dosiahlo prevedenie primárnych Al_2O_3 na vápenaté hlinitany s obálkou CaS. Tieto zložky sú tekuté pri teplote roztavenej ocele a ľahko koagulujú do väčších častíc globulárneho tvaru, ktoré rýchlejšie vyplávajú do trosky. Čistota ocele bola vysoká.

Literatúra

[1] Grabke, H. J., Mast, R., Ruck,A.: Surface and grain boundary segregat. of Sb and Sn-effect on steel properties, Electric furnace confer. Proceedings, ISS, Toronto, 1996, s.465

[2] Kijac, J., Ďurišin, J., Gabáni,Š., Čečko,M.: Možnosti zvyšovania kvality plynule liatej ocele reguláciou vlastností liacich práškov, Hutnické listy č.7-8/1992, s.28

[3] Kepka, M.: Rafinace oceli,SNTL-Nakladatelství technické literatury, Praha 1989