

Rafinacija jekla z vpihovanjem CaSi v ponev

V. Prešern, F. Kandare, G. Manojlović, D. Tomažin, K. Ravnik, T. Mlakar

Prikazane so fizikalno-kemične osnove postopka vpihovanja CaSi v ponev, pri čemer je podan vpliv na razžveplanje in dezoksidacijo. Opisane so prednosti postopka v pogledu doseganja zelo čistega jekla s primerno neplastično obliko nekovinskih vključkov.

V drugem delu so opisani industrijski poskusi vpihovanja CaSi v ponev v železarni Štore in železarni Jesenice, podana je analiza opravljenih poskusov in njihova ocena.

1. UVOD

Ponovčna metalurgija predstavlja danes eno od najvažnejših poti pri doseganju bolj ekonomične izdelave ter predvsem bolj kakovostnega jekla. Osnovne prednosti postopkov ponovčne metalurgije so povečanje produktivnosti ter možnost dobre kontrole poteka nekaterih reakcij — predvsem dezoksidacije in razžveplanja.

Postopek vpihovanja CaSi v ponev pomeni danes enega od najuspešnejših postopkov — tako v metalurškem kot v ekonomskem pogledu — ponovčne metalurgije. S tem postopkom se ob pravilni tehnologiji doseže velika zanesljivost postopka, velika izkoriščenost vpihanih surovin v primerjavi z običajnim dodajanjem, predvsem pa je pomembna možnost dobre kontrole procesa. Bistvene prednosti, ki jih omenjeni način izvenpečne rafinacije jekla omogoča, so^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7}:

- prestavitev reakcije razžveplanja iz talilnega agregata v ponev,

- dokončna dezoksidacija se izvede v ponvi, kar vodi do skrajšanja procesa rafinacije v peči,

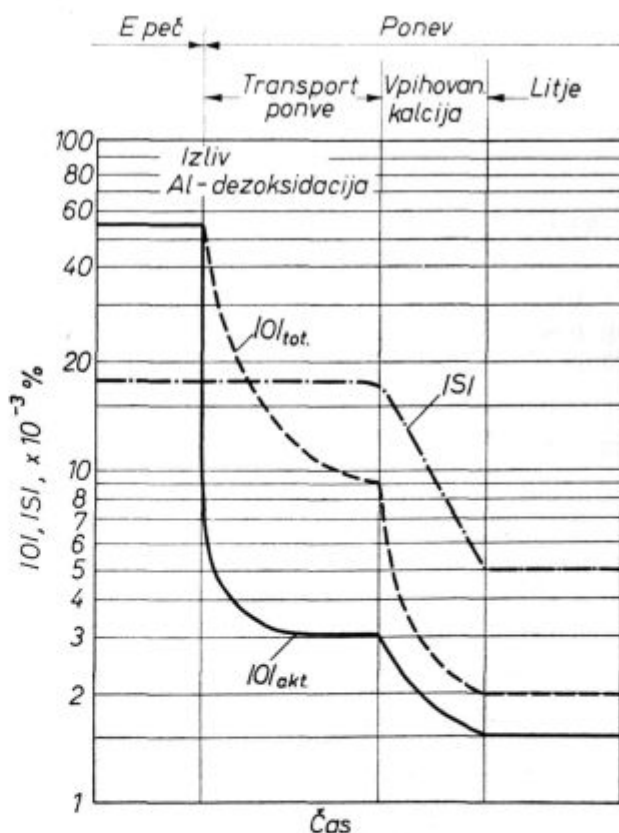
- dezoksidacija v ponvi z zlitinami na osnovi kalcija vodi k primernejši obliki nekovinskih vključkov in za veliko večino nizkoogljičnih jekel ni potrebna naknadna vakuumaska obdelava za doseganje potrebne čistosti,

- velika čistost jekla omogoča boljše livne lastnosti in zato tudi nižjo temperaturo ulivanja, kar je lahko zelo pomemben faktor pri uporabi konti načina litja,

— doseže se občutno povečanje in izboljšanje nekaterih mehanskih lastnosti jekla, kot npr. plastičnost, trdnost, udarna žilavost, raztezek.

Da bi tudi v naših železarnah lahko uvedli postopek vpihovanja kalcijevih spojin v jeklo in pri tem dosegli opisane prednosti ter izboljšave, smo v letu 1977 pričeli z raziskavami na tem področju.

Osnovni namen teh raziskav je bil, da ugotovimo možnost doseganja hitrega in učinkovitega razžveplanja jekla v ponvi z vpihovanjem primernih kalcijevih zlitin. Ena od najpomembnejših posledic postopka je, da se v jeklu bistveno zmanjša količina manganovih sulfidov. Tudi aluminatni in silikatni vključki, ki v običajno izdelanih jeklih pogosto nastopajo v izrazito ostrih in usmerjeni obliki, dobijo po obdelavi mnogo primernejšo okroglo obliko in so neplastični. Takšni



Slika 1
Vpliv vpihovanja CaSi na spreminjanje vsebnosti kisika in žvepla v jeklu

Fig. 1
Influence of the CaSi injection on the variation of oxygen and sulphur content in steel

dr. Vasilij Prešern, dipl. ing. — Metalurški inštitut Ljubljana

F. Kandare — Metalurški inštitut Ljubljana

Gojko Manojlović, dipl. ing. — Železarna Štore

Dominik Tomažin, ing. — Železarna Štore

Karol Ravnik, dipl. ing. — Železarna Jesenice

Tone Mlakar — Železarna Jesenice

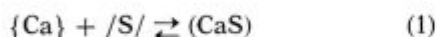
vklučki so v povprečju manjši od 15 μm in zelo enakomerno razporejeni. Po sestavi so to kalcij-aluminij oksidi ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$) z majhno vsebnostjo žvepla na površini. Zato lahko trdimo, da je eden najpomembnejših učinkov obdelave jekla z vpihovanjem kalcija preprečevanje tvorbe Al_2O_3 in MnS ter pretvorba vključkov v jeklu v neplastične kalcijeve aluminatne.

2. OPIS POSTOPKA

2.1. Fizikalno-kemične osnove

Ena od osnovnih prednosti postopka vpihavanja CaSi v ponev je odstranitev in modifikacija sulfidnih in oksidnih vključkov. Brez uporabe tega postopka je zmanjšanje vsebnosti žvepla in kisika najbolj vezano na primarni agregat, kar pa je lahko dolgotrajna in dokaj draga praksa. Na sliki 1 je shematsko prikazano spreminjanje vsebnosti kisika in žvepla v jeklu zaradi vpihavanja CaSi.

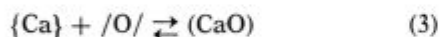
Kalcij nastopa v tekočem jeklu kot plin in ima pri 1873 K parcialni tlak 1,86 bar⁸, zato sta najpomembnejši reakciji pri vpihovanju CaSi v jeklu naslednji:



in:

$$\text{RT ln } p_{\text{Ca}} = -138180 + 42,14 - \text{RT ln } a_{\text{S}} \quad (\text{lit. 9}) \quad (2)$$

ter reakcija:



in:

$$\text{RT ln } p_{\text{Ca}} = -162170 + 47,19 - \text{RT ln } a_{\text{O}} \quad (\text{lit. 9}) \quad (4)$$

Upoštevati moramo tudi reakcijo med žlindro in plinsko fazo ter ravnotežno reakcijo razžveplanja v tem primeru zapišemo v naslednji obliki:



in

$$K = \frac{a_{\text{CaS}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{CaO}} \cdot P_{\text{S}_2}^{1/2}} \quad (6)$$

Iz enačbe (5) dobimo, da je:

$$(\% \text{ S}) = K \cdot a_{\text{CaO}} \cdot \left(\frac{P_{\text{S}_2}}{P_{\text{O}_2}} \right)^{1/2} \quad (7)$$

Razvidno je, da kisik iz zraka (oksidativna atmosfera) zavira reakcijo razžveplanja. Zato je razumljivo, da potekajo reakcije razžveplanja uspešneje v redukcijski atmosferi (rafinacijska perioda izdelave jekla v el. peči) ali pa, da moramo npr. postopek vpihovanja CaSi v ponev voditi ali v pokriti ponvi ali pa pod dovolj debelo plastjo zaščitne (navadno sintetične) žlindre. Minimalno količino te potrebne žlindre lahko izračunamo s pomočjo masne bilance žvepla:

$$M_{\text{jeklo}} \cdot \Delta S + M_{\text{sint}} \cdot S + M_{\text{P žlin}} \cdot S = M_{\text{K žlin}} \cdot \left(\frac{S}{S/} \right) \cdot S_{\text{želj}} \quad (8)$$

$$\frac{S}{S/} = K \cdot \text{Baz} \quad (9)$$

$$\text{Baz} = \frac{M_{\text{CaO}} + M_{\text{sint}} \cdot \text{CaO}_{\text{sint}}}{M_{\text{SiO}_2} + M_{\text{sint}} \cdot \text{SiO}_{2\text{sint}}} \quad (10)$$

$$M_{\text{K žlin}} = M_{\text{sint}} + M_{\text{obzid}} + M_{\text{P žlin}} - M_{\text{reakc}} \quad (11)$$

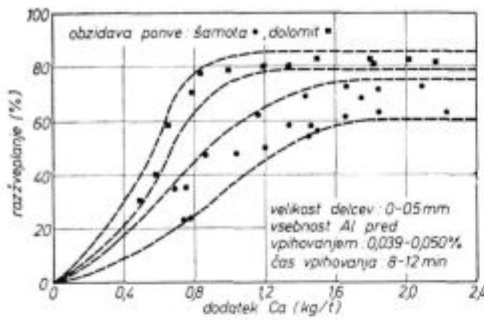
kjer pomeni:

M_{jeklo}	= količina jekla (kg)
M_{sint}	= količina sintetične žlindre (kg)
$M_{\text{P žlin}}$	= količina žlindre, ki pride iz peči (kg)
$M_{\text{K žlin}}$	= količina žlindre po končanem procesu vpihovanja (kg)
M_{CaO}	= količina apna iz pečne žlindre in obzidave (kg)
M_{SiO_2}	= količina SiO_2 iz pečne žlindre in obzidave (kg)
M_{obzid}	= poraba obzidave ponve (kg)
M_{reakc}	= zmanjšanje količine žlindre na račun reakcij med jeklom in žlindro (FeO in MnO redukcija)
ΔS	= zmanjšanje vsebnosti žvepla v jeklu (absolutno)
S	= vsebnost žvepla v sintetični žlindri, upoštevajoč pečno žlindro
$\frac{S}{S/}$	= razdelitev žvepla med žlindro in jeklom
$S_{\text{želj}}$	= željena vsebnost žvepla po obdelavi
K	= inklinacijski koeficient
Baz	= bazičnost žlindre
CaO_{sint}	= vsebnost apna v sintetični žlindri
$\text{SiO}_{2\text{sint}}$	= vsebnost SiO_2 v sintetični žlindri

S pomočjo enačb od (8) do (11) lahko določimo potrebno količino sintetične žlindre. Kot spremenljivke običajno uporabimo $M_{\text{K žlin}}$, $\frac{S}{S/}$, bazičnost in seveda M_{sint} .

Vse ostale faktorje v enačbah pa vzamemo za konstante. Inklinacijski koeficient K določimo iz diagrama¹⁰, ki upošteva predvsem močan vpliv bazičnosti in vsebnosti FeO na končno razdelitev žvepla med žlindro in jeklom.

Premešavanje je brez dvoma eden bistvenih delov ponovčne metalurgije. Močno mešanje tekoče kovine omogoča hitro in uspešno reakcijo med žlindro in kovino, homogenizacijo in odstranjevanje nekovinskih vključkov. Premešavanje pri procesu vpihovanja CaSi je omogočeno zaradi argona kot nosilnega plina in zaradi dvigovanja Ca-mehurčkov, ki nastanejo ob vplinjenju vpihanega kalcija. Trdijo¹⁰, da je izračunana specifična moč mešanja za argon ca. 800 W/m³, moč mešanja Ca-mehurčkov se sicer zelo težko računa,



Slika 2

Doseženo razžveplanje v odvisnosti od količine vpihanega kalcija in obzidave ponve

Fig. 2

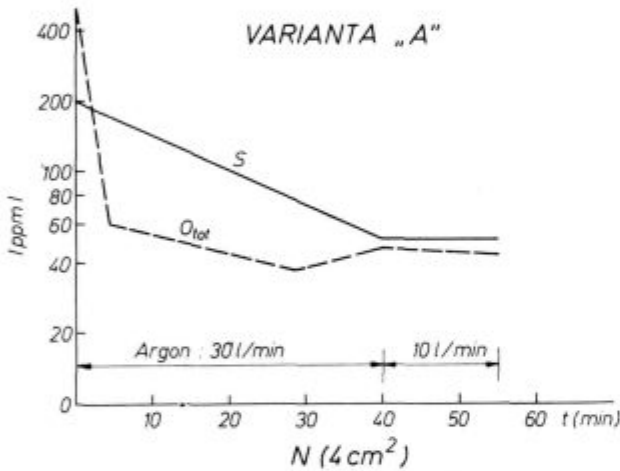
Achieved desulphurisation depending on the amount of the injected calcium, and on the ladle lining

lahko pa jo ocenimo¹⁰ na max. ca. 1200 W/m³. Tako veliko premešavanje ima velike prednosti, npr. za uspešno razžveplanje — so pa tudi pomanjkljivosti, predvsem v pogledu povečanih vsebnosti vodika in dušika iz zraka.

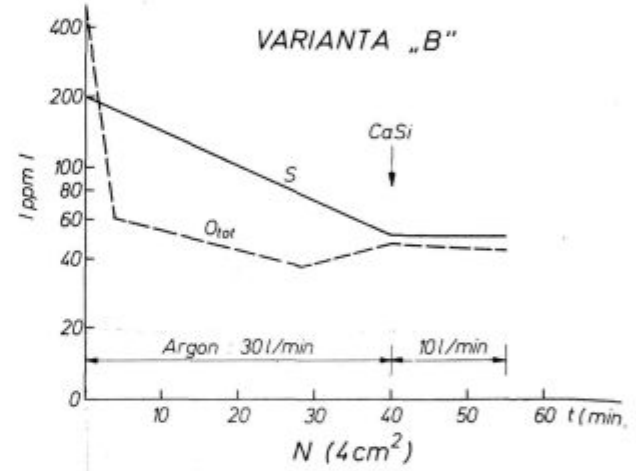
Velik vpliv na proces ima obzidava ponve in slika 2 prikazuje stopnjo razžveplanja v odvisnosti od obzidave ponve.

Za doseganje željenih rezultatov mora biti ponev obzidana z dolomitno oblogo. Nad žilindrično cono je običajno aluminatna opeka. Med obema plastema pa je plast krom-magnezitne opeke, ki preprečuje, da bi dolomitna opeka lahko reagirala z visokoaluminatno opeko. Trdijo¹⁰, da je takšna obzidava najekonomičnejša in seveda uspešna v pogledu zahtev postopka in cene ognjevarnih opek. Vsekakor pa morajo biti te dolomitne ponve dobro predgrete in se med posameznimi obdelavami ne smejo ohladiti pod 800 °C, da se prepreči penetracija jekla v rege, kar seveda močno zmanjšuje vzdržnost obzidave ponve.

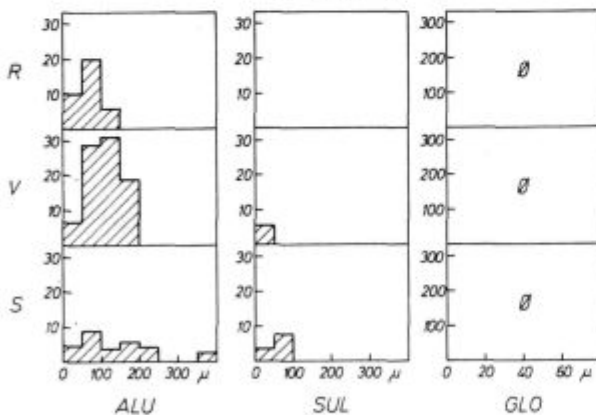
Računajmo¹⁰, da je cena obzidave ponve za proces vpihavanja CaSi ca. 2,13 \$/tono in da so dodatno še stroški za kopje 0,69 \$/tono jekla. Jekleno kopje za vpihovanje CaSi je zaščiteno z ognjevarnim materialom, da zdrži eno obde-



N (4 cm²)



N (4 cm²)

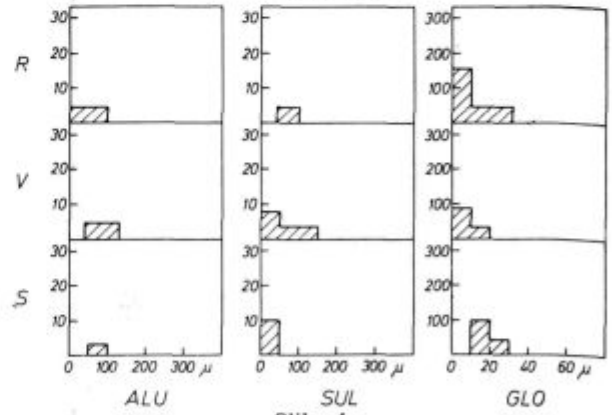


Slika 3

Število vključkov na 4 cm² po obdelavi jekla z varianto »A« (brez vpihanega CaSi). Oznake pomenijo: N-število vključkov, R-rob, V-vmesna cona, S-sredina, ALU-aluminati, SUL-sulfidi, GLO-globularni kalcij aluminati

Fig. 3

Number of inclusions per 4 cm² after the steel treatment by the A method (without injected CaSi). Explanations: N — number of inclusions, R — edge, V — intermediate zone, S — centre, ALU — aluminates, SUL — sulphides, GLO — spheroidized calcium aluminates



Slika 4

Število vključkov na 4 cm² po obdelavi jekla z varianto »B« (z vpihovanjem CaSi). Oznake pomenijo: N-število vključkov, R-rob, V-vmesna cona, S-sredina, ALU-aluminati, SUL-sulfidi, GLO-globularni kalcij aluminati

Fig. 4

Number of inclusion per 4 cm² after the steel treatment by the B method (with injected CaSi). Explanations: N — number of inclusions, R — edge, V — intermediate zone, S — centre, ALU — aluminates, SUL — sulphides, GLO — spheroidized calcium aluminates

lavo. Obzidava običajno sestoji iz šamotnih opek, na žilindrini coni pa je lahko tudi visokoaluminatna opeka.

2.2. Vpliv oblike vključkov na mehanske lastnosti

V jeklu, ki ni bilo obdelano s CaSi, je večina sulfidov v obliki MnS, ki so v plastični (mehki) in se preoblikujejo med valjanjem, oziroma kovanjem. Če pa vpihavamo v jeklo kalcij, ki ima veliko afiniteto do žvepla, mangan ne bo več tvoril sulfidov. Namesto teh vključkov bodo nastali kompleksni vključki, ki so neplastični in se med predelavo ne deformirajo. Razvlečeni MnS vključki imajo velik vpliv na razliko mehanskih lastnosti v vzdolžni in prečni smeri, npr. izvaljanega materiala. V varjenih ploščah pa lahko zaradi MnS vključkov nastanejo razpoke. Če uspemo z vpihovanjem CaSi odstraniti MnS vključke, se lastnosti v prečnih smereh močno izboljšajo.

Jasno razviden je vpliv transformacije vključkov zaradi vpihovanja CaSi iz naslednjega primera¹¹, ko so primerjali število vključkov v jeklu s sestavo 0,2 % C; 0,5 % Mn; 0,25 % Si in 0,03 do 0,05 % Al. Enkrat je bilo jeklo obdelano v ponvi s sintetično žilindro iz CaO, CaF₂ in Al₂O₃ v količini 25 kg/t, jeklo so 45 minut premešavali z argonom z močjo mešanja 400 W/m³ — varianta A, po varianti B pa so dodali enako količino sintetične žilindre, jeklo premešavali z argonom, nato pa vpihali 1 kg CaSi/t jekla (29 % Ca v CaSi), pri čemer je bila hitrost vpihavanja CaSi 10 kg/min,

količina argona pa 10 l/sekundo. Na slikah 3 in 4 sta shematsko prikazani obe varianti ter število vključkov (aluminati, sulfidi in globularni kalcij-aluminati) pri obeh variantah.

Iz slik je razvidno, da dobimo pri skoraj enakih vsebnostih žvepla in kisika v jeklu po obeh variantah zelo različno vsebnost posameznih tipov vključkov — pri varianti »B« imamo vključke le kot neplastične globularne kalcij-aluminat, kar smatramo za zelo ugodno.

Slika 5 prikazuje vpliv globularnih in raztegnjenih sulfidov pri isti vsebnosti žvepla na duktilnost v prečni smeri. Na sliki 6 pa je prikazana primerjava žilavosti in struktura jekel z oznako U in GU (ti jekli imata enako količino žvepla — 0,025 %). Razvidno je, da imamo v primeru vpihovanja CaSi opraviti z globularnimi sulfidi in bistveno večjo žilavostjo kot pri jeklu z enako vsebnostjo žvepla, vendar z značilnimi razpotegnjenimi manganovimi sulfidi.

3. POSKUSI VPIHOVANJA CaSi

Osnova postopka temelji na vpihovanju CaSi v ponev z argonom (kot nosilni plin). Da dosežemo željene rezultate, moramo ustvariti predvsem enakomerno dodajanje CaSi. Za pravičen potek procesa je važna tudi granulacija CaSi.

S posebno polindustrijsko napravo za vpihovanje smo izdelali vrsto poskusov v železarni Štore in železarni Jesenice.

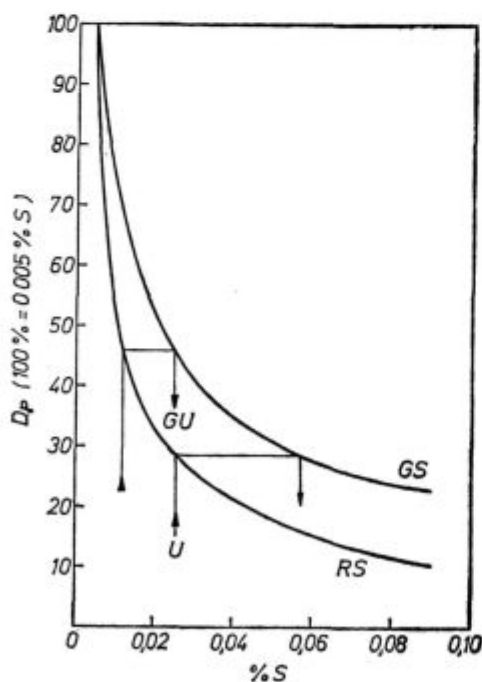
Namen poskusov je bil:

- ugotoviti tehnologijo postopka
- zasledovati ustrezne metalurške procese (razžveplanje, dezoksidacija, vključki).

Lahko trdimo, da smo ugotovili primerno tehnologijo vpihovanja. Pri tem je najvažnejše točno nastavljanje pritiskov argona: P₁ — nosilni plin, P₂ — mešalni plin, P₃ — plin v kotlu. Zelo pomembno za uspešen potek procesa je kopje za vpihovanje — njegova konstrukcija, obzidava, teža, globina potopitve... Vpliv pa ima tudi količina in sestava žilindre na jeklu v ponvi. Prvi predpogoj, da postopek sploh lahko da kake rezultate, pa je, da je jeklo predhodno dovolj pomirjeno.

Primerjava nekaterih naših rezultatov in literaturnih podatkov je prikazana na sliki 7. Razvidno je, da se dobljene vrednosti ujemajo z literaturnimi za globino potopitve kopja ca. 120 cm. Vidimo pa, da je za doseganje boljših efektov potrebno vpihati večjo količino CaSi. Zaradi posebnih problemov v zvezi s kopjem za vpihovanje pa nismo mogli vpihati večje količine od 1 kg CaSi/t jekla.

Vpliv procesa vpihovanja CaSi na spremembo temperature jekla prikazuje slika 8. Poleg lastnih rezultatov so na sliki tudi podatki iz literature in razvidno je, da se naši in literaturni podatki zelo ujemajo.

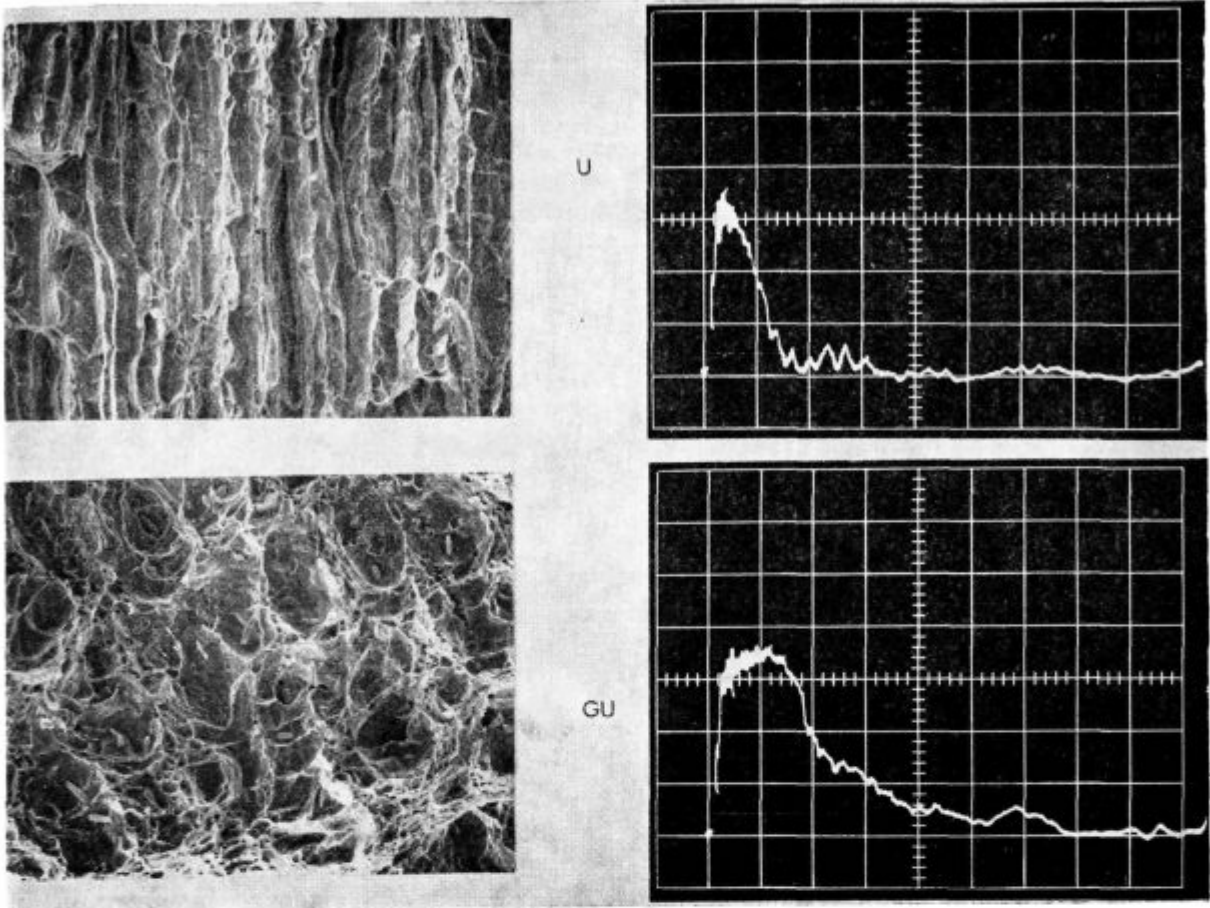


Slika 5

Vpliv globularnih (GS) in raztegnjenih (RS) sulfidov na duktilnost v prečni smeri (D_p)

Fig. 5

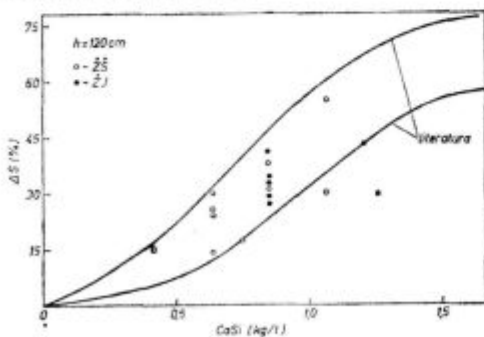
Influence of spheroidal (GS) and stretched (RS) sulphides on the ductility in the transversal direction (D_p)



Slika 6
Primerjava žilavosti in strukture jekel z oznako U in GU
Fig. 6
Comparison of toughness and of the structure for U and GU steel

3.1. Poskusi v železarni Štore

Na 40-tonski električni obločni peči v jeklarni železarne Štore smo izdelali ca. 30 poskusov vpihovanja CaSi v ponev. Ker nismo imeli nobenih praktičnih izkušenj in smo lahko uporabili le splošne literaturne podatke, smo morali sistematično pričeti uvajati proces, na sliki 9 pa se vidi, kakšen je potek poskusa.

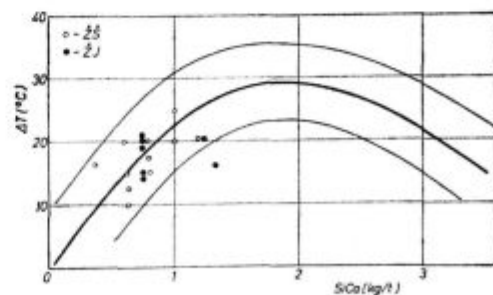


Slika 7
Primerjavi nekaterih naših poskusov z literaturnimi podatki (lit. 2, 5, 7, 10, 11)

Fig. 7
Comparison of some of our tests with the reference data (2, 5, 7, 10, 11)

Izračunali smo, da je minimalni potrebni pritisk argona kot nosilnega plina ca. 3 bare in da je pri tem pritisku in prerezu cevi za vpihovanje Ø 18 mm poraba argona okoli 1,5 Nm³/min, kar se ujema tudi z literaturnimi podatki^{2,3}.

Poskuse smo morali podrediti obstoječemu stanju v jeklarni, kjer imajo urejeno preprihovanje jekla v ponvi z argonom. V ta namen je na livno ploščad naprave za kontinuirano ulivanje



Slika 8
Primerjava padca temperature pri vplivanju CaSi med rezultati naših poskusov in literaturni podatki (2, 5, 7, 10)

Fig. 8
Comparison of temperature drop during the CaSi injection between our tests and the reference data (2, 5, 7, 10)



Slika 9
Prikaz procesa vpihovanja CaSi
Fig. 9
View of the CaSi injection process

jekla pritrjeno posebno kopje za preprihanje z argonom in to kopje je ca. 6 m nad nivojem električne obločne peči. Z žerjavom dvignejo ponev z jeklom in jo nabodejo na fiksno kopje ter pričnejo s preprihovanjem. Kopje je v bistvu jeklena cev (\varnothing 18 mm), ki je zaščitena s šamotno opeko (SR 1 ali SR 2). Tak sistem odlično služi svojemu namenu — to je preprihanje z argonom.

Pri naših poskusih smo priključili napravo na argonski vod, konstrukcije kopja in njegove nastavitve pa nismo mogli spreminjati. Pri procesu vpihovanja CaSi pa so se pokazale naslednje pomanjkljivosti take konstrukcije:

— sama konstrukcija je bila premalo stabilna in je kopje med vpihovanjem CaSi dobesedno opletalo v jeklu. To je seveda povzročilo, da je

tanka šamotna obloga kmalu popustila, tekoče jeklo je raztalilo jeklen drog in proces vpihovanja se je prekinil. Tega problema pri poskusih v Storah praktično nismo uspešno rešili in je bil zato najdaljši čas vpihovanja ca. 3,5 minute — to pa v najboljšem primeru ustreza maksimalni količini vpihanega CaSi, ca. 50 kg. Ugotovili smo namreč, da je hitrost vpihovanja CaSi med 10 do 15 kg/minuto.

— drug problem v zvezi s kopjem je bila sorazmerno zelo tanka zaščitna šamotna opeka. Ker je bila površina jekla pokrita s pečno žlindro (jeklo mora biti pokrito, da se prepreči dostop atmosferskega kisika), je prihajalo do intenzivne reakcije med žlindro in šamotno opeko in pri nekaterih poskusih je ta reakcija potekala tako intenzivno, da je dobesedno »požrlo« šamot in kasneje še drog, kar je zopet povzročilo prekinitev procesa. Konstrukcija kopja pa ni dovoljevala uporabe debelejših, vendar zato tudi bistveno težjih zaščitnih opek. Da bi ta proces med žlindro in oblogo kopja natančneje definirali, smo analizirali sestave nekaterih žlinder iz ponev, kar prikazuje tabela 1.

Iz tabele 1 je razvidno, da je bazičnost žlinder manjša od 2. Že samo ta podatek pove, da sestava žlindre za proces vpihovanja CaSi ni primerna. Znano je, da pride pri tem procesu do burnega mešanja žlindre in jekla. Zato si želimo čimbolj bazično žlindro z nizko vsebnostjo SiO_2 in čimmanjšo vsebnostjo FeO ter MnO.

V tabeli 2 smo prikazali kemične analize vzorcev jekla iz nekaterih poskusov — vzorce jekla in temperaturo smo jemali, oziroma določevali pred procesom vpihovanja CaSi v ponev in po njem.

Tabela 1: Kemična analiza nekaterih žlinder

Talina	SiO_2 %	FeO %	CaO %	MgO %	MnO %	Σ %
6504	28,80	0,93	49,07	13,41	0,79	93,00
6505	26,40	2,86	52,43	9,58	2,76	94,03
6509	22,90	0,86	55,51	66,95	1,06	87,28
6528	25,35	1,43	52,85	10,05	1,80	91,48
6529	29,16	0,57	51,80	10,30	0,63	92,46
6584	22,57	5,89	47,24	7,91	5,26	88,87

Tabela 2: Kemična analiza jekla

Sarža	% S (pred vpihovanjem)	% S (po vpihovanju)	% O (pred vpihovanjem)	% O (po vpihovanju)	CaSi (kg/t)	Čas vpihovanja (min)
6444	0,020	0,014	0,0059	0,0049	1,15	1'15"
6445	0,023	0,018	0,0044	0,0044	0,7	1'
6446	0,020	0,014	0,0061	0,0049	1,10	1'20"
6505	0,022	0,019	0,0078	0,0075	0,7	1'20"
6509	0,017	0,013	0,0058	0,0042	0,7	3'30"
6528	0,021	0,018	0,0075	0,0064	0,4	3'
6584	0,028	0,024	0,0074	0,0074	0,8	3'50"

Tabela 3: Rezultati nekaterih poskusov vpihavanja CaSi v Železarni Jesenice

Št. taline	% S (pred prebodom)	% S (pred pihanjem)	% S (končna)	Temp. (°C)		CaSi (kg)	CaSi (kg/t)	Čas vpihavanja
				pred	po			
3767	0,028	0,020	0,015	1630	1610	60	0,85	5'30"
4203	0,027	0,019	0,014	1685	1570	90	1,25	4'30"
4207	0,018	0,014	0,009	1660	1640	60	0,85	4'
7114	0,019	0,015	0,011	1590	1575	50	0,85	3'30"
7127	0,016	0,013	0,008	1590	1570	50	0,85	4'
7182	0,020	0,015	0,011	1585	1570	50	0,85	4'
7185	—	0,010	0,006	1590	1570	70	1,20	5'

Glede rešitve problema kopja za vpihovanje obstajajo različni predlogi in možnosti. Zaključek pa je, da naj bo kopje iz jeklene cevi s približno \varnothing 18 mm, da naj bo zaščiten z debelejšo opeko, npr. SR 3, SR 4 ali SR 5, vrh kopja pa je v bistvu lahko »stopper« iz konti naprave, lahko pa je poseben izdelek.

Kaj lahko rečemo o doseženih rezultatih v pogledu vsebnosti kisika in žvepla?

Ker zaradi že omenjenih težav nismo mogli vpihati v ponev več kot ca. 1 kg CaSi/t jekla, so temu primerni tudi doseženi rezultati v pogledu zmanjšanja vsebnosti žvepla in kisika. Smatramo pa, da so končne vsebnosti kisika pri večini talin dokaj nizke — ne smemo namreč pozabiti, da v železarni Štore jekla ne pomirjajo z aluminijem.

Ponovimo naj, da je bil naš glavni namen, da s poskusi ugotovimo primerno tehnologijo, ki bi omogočala vpihanje do ca. 2 kg CaSi/t jekla. V tem primeru bi bili doseženi tudi pričakovani rezultati v pogledu zmanjšanja vsebnosti žvepla in kisika — to pa bi se predvsem odrazilo pri zmanjšanju in modifikaciji preostalih nekovinskih vključkov.

3.2. Poskusi v železarni Jesenice

Namen poskusov v železarni Jesenice je bil, da demonstriramo aplikacije postopka vpihavanja CaSi zaradi:

— doseganja majhnih vsebnosti žvepla v nekaterih kvalitetah jekla (npr. jekla za dinamno pločevino),

— doseganja primernejše oblike in sestave nekovinskih vključkov pri nekaterih kvalitetah jekel (npr. jekla za debele pločevine).

Tudi pri poskusih v železarni Jesenice smo se morali prilagoditi obstoječemu stanju. Imajo poseben sistem za preprihovanje jekla z argonom. Konstrukcija tega sistema je zelo primerna in dovolj stabilna — zato imajo lahko jeklena kopja za vpihovanje zaščiten z debelo šamotno opeko (SR 5 ali SR 6).

Poskuse smo delali na talinah iz obeh električnih obločnih peči:

- ASEA
- LECTOMELT

Pri tem pa smo imeli naslednje težave, oziroma pomanjkljivosti:

a) Tehnologija izdelave nekaterih vrst jekel zahteva prelivanje iz ene livne ponve v drugo. Zaradi tega v drugi ponvi ni bilo na površini žlindre in iz že uvodoma povedanih razlogov je bil efekt razžveplanja nezadosten.

b) Pri poskusih na talinah iz ASEA peči, ko je bilo jeklo pokrito s primerno pečno žlindro, pa je bila višina jekla v ponvi tolikšna, da je že pri najmanjšem burkanju površine jeklo močno pljuskalo preko ponve; — ker ponve niso opremljene z drsnimi zapirali, ampak z drogom, je pri tem nastala nevarnost, da ne bi mogli v redu odliti jekla. Pri teh poskusih smo morali zato delati z minimalnim pritiskom nosilnega plina — to pa je pri precej poskusih povzročilo, da nam je jeklo zamašilo kopje za vpihovanje.

Čeprav smo izdelali več poskusov, smo jemali vzorce le pri nekaterih talinah in doseženi rezultati so prikazani v tabeli 3.

Iz tabele 3 je razvidno, da doseženi rezultati lepo sovpadajo z rezultati iz železarne Štore, da pa bi bilo potrebno za večje stopnje razžveplanja vpihati več CaSi pod primerno žlindro na jeklu v ponvi.

Pri nekaterih poskusih v železarni Jesenice smo zasledovali tudi spreminjanje vsebnosti kisika v jeklu pred vpihovanjem CaSi in po njem. Povprečna vsebnost kisika v jeklu pred vpihovanjem je bila ca. 0,0058, povprečna osebnost po pihanju pa ca. 0,0046 % — dosegli smo torej povprečno zmanjšanje za 22 %.

4. ZAKLJUČKI

Ugotovili smo, da po celem svetu uvajajo procese vpihovanja drobnozrnatih materialov. V večini primerov predstavlja ta material drobnozrnati CaSi (v granulaciji od 0 do 0,4 mm). Zato smo tudi pri nas pričeli s širšimi raziskavami na tem področju. V prvem delu raziskav smo opisali bistvo procesa vpihovanja CaSi, termodinamične osnove postopka in navedli nekatere prednosti, oziroma rezultate take obdelave jekla v ponvi.

Osnovni namen drugega dela raziskav pa je bilo določiti primerno tehnologijo za vpihovanje CaSi v ponev z argonom kot nosilnim plinom.

Izdelali smo vrsto poskusov v železarni Store in železarni Jesenice in na podlagi rezultatov teh poskusov postavili željeno tehnologijo in s tem pravzaprav dosegli bistvo naloge.

Faktorji za ocenjevanje tehnologije pa so bili ustrezni metalurški rezultati v pogledu zmanjšanja vsebnosti žvepla in kisika, določitev padca temperature in končno podatki o čistosti jekla.

Najvažnejši rezultati v tem pogledu so:

— dosežemo zmanjšanje vsebnosti žvepla v jeklu in to razžveplanje je najbolj odvisno od količine vpihanega CaSi (za doseganje 50 % razžveplanja potrebujemo ca. 1,2 kg CaSi/t, za doseganje 80 % razžveplanja pa ca. 2 kg CaSi/t jekla);

— pri vpihovanju do 1,5 kg CaSi/t jekla lahko pričakujemo padec temperature jekla do maksimalno 25 °C;

— dosežemo zelo primerno obliko nekovinskih vključkov (praktično popolnoma odpravimo značilne plastične MnS — sulfidne vključke in Al_2O_3 vključke, namesto njih pa nastopajo neplastični kompleksni vključki Al_2O_3 -CaO-CaS);

— primernejša vsebnost, oblika in sestava nekovinskih vključkov povzroča bistveno povečanje nekaterih mehanskih lastnosti jekla (predvsem žilavost), močno pa se zmanjša tudi anizotropnost lastnosti jekla med prečno in vzdolžno smerjo ter po debelini.

Zaključimo naj z ugotovitvijo, da so dosednji poskusi vsekakor upravičili pričakovanja in da bomo zato nadaljevali s preiskavami na tem področju.

Literatura

- Oeberg K. E., F. J. Weiss: »Secondary Steelmaking by Powder Injection into the Ladle — A Survey of Today's Results and Future Applications«, Jernkontoret — The Metals Society Joint Conference, Stockholm, 21–25 August, 1978
- Nürnberg K., E. Spetzler, W. Klapdar: »Der TN-Prozess und sein Einfluss auf die Werkstoffeigenschaften und die Betriebs-praxis«, Pfannenmetallurgie: Internationale Konferenz London, Mai 1977
- Spetzler E., J. Wendoff: »Das Einblasen von Erdalkalien in Stahlschmelzen und ihre Auswirkungen auf die Gebrauchseigenschaften von Stahl«, Radex-Rundschau (1976), 1, S. 595–608
- Bečvar J.: »Mimopecni rafinace oceli pevnými prisadami v pávni a její význam pro martinarské ocelárny v ČSSR«, Hutnické listy (1975), 12, S. 854–862
- Olette M.: »Les opérations métallurgiques hors du four«, Revue de Métallurgie (1977), 4, S. 217–234
- Gatellier C., M. Olette: »Complex Deoxidation: A Tool to Modify Composition and the Rate of Removal of Inclusions«, SCANINJECT, International Conference on Injection Metallurgy, Lulea, Sweden, June 9–10, 1977
- Eketorp S., S. Gustafsson: »Removal and Modifications of Oxide Inclusions using Complex Agents including Ca-bearing Materials«, Physical Chemistry and Steelmaking, Versailles (France); 23, 24, 25 Oct. 1978
- Schürmann E., R. Schmid: »Dampfdruckgleichungen und thermodynamische Daten des reinen flüssigen und festen (β)-Calciums«, Arch. Eisenhüttenwes. 46 (1975), 12, S. 773–775
- Kubatschewsky O., E. L. Evans, C. B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, 1967
- Tivolius B., T. Sohlgran: »Secondary Steelmaking by ASEA-SKF and TN-Process — a Comparison«, Report from Dept. of Process Metallurgy, SVENSK STAL, Oxelösund
- Dixmier J. M.: »Resultats métallurgiques du traitement des aciers par injection d'éléments alcalino-terreux«, FOPERFIC 1977

ZUSAMMENFASSUNG

Am Hütteninstitut in Ljubljana haben wir im Jahre 1977 mit umfangreichen Untersuchungen der Einblas-technologie von CaSi in die Pflanne begonnen. Zunächst haben wir theoretisch das Wesentliche dieses Verfahrens, für die thermodynamischen Grundlagen und die zuerwartenden Vorteile der CaSi Behandlung von Stahl bearbeitet.

Im zweiten Teil der Untersuchungen haben wir versucht eine geeignete Technologie der Einblasteknik von CaSi mit Argon als Trägergas in die Pflanne zu finden.

Eine Reihe von Versuchen sind in Hüttenwerken Store und Jesenice durchgeführt worden und auf Grund der Ergebnisse ist die Technologie definiert, worden was eigentlich auch das Ziel der Aufgabe war.

Die Technologie ist nach den metallurgischen Ergebnissen bewertet worden und zwar dem Entschwefelungsgrad, der Sauerstoffabnahme, dem Temperaturabfall und zuletzt nach dem Reinheitsgrad.

Die wichtigsten Ergebnisse sind:

— eine beträchtliche Entschwefelung wird erzielt. Der Entschwefelungsgrad ist von der eingeblasenen CaSi

Menge abhängig. Für eine 50 prozentige Entschwefelung wird ca 1,2 kg CaSi/t, für eine 80 prozentige Entschwefelung ca 2 kg CaSi/t Stahl benötigt.

— beim Einblasen bis zu 1,5 kg CaSi/t Stahl kann mit einem Temperaturverlust bis max. 25 °C gerechnet werden.

— es wird eine sehr geeignete Form und Zusammensetzung der nichtmetallischen Einschlüsse erzielt (die plastischen Mn Sulfide werden praktisch vollkommen beseitigt, die Tonerde haltigen Einschlüsse werden zu Kalziumaluminaten die des Types Al_2O_3 -CaO-CaS umgewandelt).

— eine besser geeignete Form und Zusammensetzung wie auch die Reduzierung des Volumens der nichtmetallischen Einschlüsse begünstigen die Verbesserung einiger mechanischen Eigenschaften (Zähigkeit vor allem), die Anisotropie der mechanischen Eigenschaften in der Längen, Quer und Dickenrichtung wird stark vermindert.

Es kann der Schluss gefasst werden, dass die durchgeführten Versuche unsere Erwartungen übertroffen haben und dass weitere Versuche auf diesem Gebiet fortgeführt werden können.

SUMMARY

Extensive investigations on the CaSi injection into ladle started in Metallurgical Institute in 1977. In the first stage, the description of the process nature, thermodynamic calculations, and the exact determination of the advantage of such a steel treatment in the ladle were made.

Basic intention of the second stage of the investigations was to develop a suitable technology for the CaSi injection into the ladle by argon as a carrier gas.

A number of experiments was made in Ironworks Štore and Jesenice. The results were the basis for proposing the best techniques, and thus the aim of the investigation was fulfilled.

The parameters utilized in estimating the suitability of the technology were the reduction of sulphur and oxygen content, temperature drop, and the steel purity.

The most important obtained results were:

— reduction of sulphur content in the steel was obtained. It depends mainly on the amount of injected CaSi (50% desulphurisation is achieved with 1.2 kg CaSi/t, and 80% desulphurisation with 2 kg CaSi/t),

— in injecting up to 1.5 kg CaSi/t steel, the maximal temperature drop of the steel melt will be 25 °C,

— shape of non-metallic inclusions is very suitable (characteristic deformable MnS inclusions, and Al₂O₃ inclusions were completely removed. Instead, undeformable complex Al₂O₃-CaO-CaS inclusions appear),

— more convenient content, shape, and composition of non-metallic inclusions essentially increases some mechanical properties of steel (mainly toughness) and highly reduces the anisotropy of steel properties between the longitudinal, transversal, and cross-sectional directions.

The conclusion can be made that the investigations fulfilled the expectations and thus they will be continued.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В Металлургическом институте в г. Любляна 1977 года начались более обширные исследования процесса вдувания CaSi в ковш. Начала исследований охватывают описание сущности процесса и его термодинамические основы. До подробностей рассмотрены преимущества этого процесса и поданы полученные результаты применения такой обработки расплава стали в ковше. Основная цель последующих исследований состояла в определении соответствующей технологии для вдувания CaSi в ковш при помощи аргона. Необходимая технология была поставлена на основании результатов, полученных выполнением целого ряда опытных исследований, которые велись в металлургических заводах Железарна Шторе и Железарна Есенице; существенная цель исследований этим выполнена.

Элементы, на основании которых подана оценка технологии составляли металлургические результаты что касается уменьшения содержания серы и кислорода, определение снижения температуры и, наконец, данные о чистоте стали.

Положительные, более существенные результаты опытных исследований были следующие:

— уменьшение содержания серы более всего зависит от количества вдутого CaSi (для достижения 50-ти % десульфурации необходимо прибл. 1,2 кг CaSi/т, а для 80 % десульфурации — прибл. 2 кг CaSi/т стали);

— при вдувании до 1,5 кг CaSi/т стали можно ожидать снижение т-ры более 25-ти °C;

— образование неметаллических включений соответствующей формы (практически характерные пластичные включения MnS сульфидов и включения Al₂O₃ полностью отстранены, взамен их образовались непластичные комплексные включения Al₂O₃-CaO-CaS).

— более соответствующее содержание, форма и состав неметаллических включение существенно улучшают некоторые механические свойства стали, в особенности вязкость стали. Значительно уменьшена также анизотропия свойств стали между поперечном и продольном направлениях, а также и по толщине.

В заключении можно подтвердить, что опыты оправдали намеченные цели и, поэтому, работы по исследованию в этой области будут продолжаться.