

ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИПЛАВКИ І РОЗКИСЛЕННЯ МАРГАНЦОВИСТОЇ СТАЛІ

Гречухин А.А.¹, Мянговська Я.В.², Камкіна Л.В.²

¹ УДУНТ ДМетІ, аспірант, Україна

² УДУНТ ДМетІ, проф., д.т.н., Україна

Анотація. Марганцовисту сталь можна класифікувати як сталь TRIP і сталь TWIP залежно від режиму механізмів деформації. TRIP-сталі можуть протистояти високим навантаженням без деформації, а TWIP-сталі легко деформуються за низьких навантажень і не руйнуються аж до ступеня загальної деформації 90%. Це означає, що сталь зберігає хорошу пластичність навіть після процесу глибокої витяжки.

Шлаковий режим процесу виплавки сталі істотно впливає на механічні властивості марганцовистої сталі, особливо на ударну в'язкість. Робота зі шлаком зводиться до отримання необхідної за технологічними інструкціями його основності та окисленості, а також концентрацій основних оксидів.

Відомо, що для отримання найбільш високих значень механічних властивостей сталі потрібно, щоб залишковий вміст алюмінію в металі не перевищував 0,04%. При введенні однакової кількості алюмінію для розкислення (1,2 кг на 1 т рідкого металу) концентрація алюмінію в металі варіюється від 0,01 % до 0,09 % через коливання окисленості металу. Зменшити окисленість металу можливо шляхом дифузійного розкислення шлаку відновлювального періоду.

Ключові слова: сталь, марганець, технологія виплавки, режим розкислення.

Сталь Гадфільда є незамінним матеріалом для деталей, працюючих на знос і удар одночасно. Зі сталі 110Г13Л виготовляють черпаки екскаваторів, деталі каменедробарок, траки гусениць тракторів, танків, трамвайні хрестовини, хрестовини стрілочних переводів, які є основними елементами конструкції залізничних шляхів, а також віконні решітки в тюрмах, які неможливо перепилати. У цих деталях тертя супроводжується ударами та великими тисками. Сталь високо марганцовиста марки 110Г13Л це ливарна сталь аустенітного класу із вмістом вуглецю 1,1%, легована марганцем.

Хімічний склад сталі 110Г13Л, % (ДСТ 977-88)

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr
0,9 – 1,5	0,3 – 1	11,5 – 15	до 1	до 0,05	до 0,12	до 1

Марганець є незамінним легуючим елементом у сталі, завдяки його здатності значно покращувати міцність і в'язкість сталі за допомогою механізмів зміцнення твердим розчином і дисперсійного зміцнення [1]. Марганцовисту сталь можна класифікувати як сталь TRIP і сталь TWIP залежно від режиму механізмів деформації. TRIP-сталі можуть протистояти високим навантаженням без деформації, а TWIP-сталі легко деформуються за низьких навантажень і не руйнуються аж до ступеня загальної деформації 90%. Це означає, що сталь зберігає хорошу пластичність навіть після процесу глибокої витяжки. Мікроструктура сталі TRIP складається із залишкового аустеніту (понад 5%), а також мартенситних, феритових і бейнітних структур, присутніх у різних кількостях. Міцність сталі TRIP зумовлена наявністю бейніту та мартенситу [2].

Металошихту для виплавки сталі марки 110Г13Л складають із 20–30% дрібного брукхту, 20–30% великого, 40–60% середнього. На дно завантажувальної корзини поміщають дрібний брукхт, потім важкий і середній, а нагору – дрібний брукхт і чавун. Відходи електродів, кокс завантажують на подіну печі перед завалкою [3]. Шихту для виплавки сталі методом окислення підбирають таким чином, щоб вміст вуглецю по розплавленню був вищим за верхню межу на 0,3...0,15%. Вапно присаджують перед завалкою шихти в піч у кількості 2...3% від маси завалки. Після закінчення завалки проводять розплавлення шихти. Спочатку розплавлення ведуть на середньому ступені напруги. Коли під електродами утворюються колодязі, трансформатор перемикається на максимально допустиму потужність (2-3 ступені). Після повного розплавлення відбирають пробу металу для визначення хімічного складу розплав та пробу шлаку для визначення основності та вмісту в ньому оксидів марганцю та заліза.

Далі проводять рудне кипіння металу, при якому частково знижуються концентрації вуглецю та фосфору в розплаві. Для цього в піч подають

окислювач – окалину або агломерат у два-три прийоми з розрахунку 13...20 кг на тонну шихти. На кожні 10 кг окислювача вводять 5 кг вапна. Рідкорухливий шлак, що утворюється, скачують і наводять новий протягом усього рудного періоду. Через 15 хв після початку рудного кипіння з інтервалом 10 хв відбирають проби металу для визначення його хімічного складу та розрахунку швидкості вигорання вуглецю та дефосфорації. При досягненні концентрації вуглецю вище за верхню межу на 0,05 % припиняють подачу окислювача в піч.

Після закінчення рудного кипіння шлак скачують повністю та починають період чистого кипіння. Новий шлак наводять шляхом присадок вапна та плавикового шпату у співвідношенні 4:1 з розрахунку отримання 2-3% шлаку від маси металу та основності не менше 2,0, інакше застосовують заходи щодо його коригування.

Завданням періоду чистого кипіння є отримання необхідного вмісту вуглецю в металі, видалення неметалевих включень та газів. Протягом усього періоду відбирають проби металу та шлаку для контролю вмісту вуглецю та марганцю в металі.

Наступним технологічним етапом є розкислення металу та шлаку. Спочатку у ванну вводять 50-60% розрахункової кількості феромарганцю, далі феросилікоалюміній з розрахунку введення 0,2-0,3 кг кремнію на тонну металу і через 5-7 хв подають феросиліцій ФС45 або ФС65 з розрахунку отримання заданої кількості згідно з маркою. Потім через 5-7 хв вводять кількість феромарганцю, що залишилася. Якщо концентрація кремнію в металі знаходиться нижче допустимої, то феросиліцій вводять безпосередньо в ківш.

Обробку пічного шлаку проводять розкислювальною сумішшю, що складається з вапна, феросилікоалюмінію або феросиліцію, коксу меленого, плавикового шпату. Додатково шлак розкислюють гранульованим алюмінієм, січкою або іншими алюмінієвими матеріалами.

Закінчивши виплавку, відбирають пробу розплаву для визначення його хімічного складу, після чого здійснюють або коригування, або випуск металу. У процесі випуску розплаву в його струмінь подають алюміній із розрахунку

0,8–1,2 кг/т сталі. Після наповнення ковша відбирають пробу для визначення хімічного складу виплавленого металу.

Шлаковий режим процесу виплавки сталі істотно впливає на механічні властивості марганцовистої сталі, особливо на ударну в'язкість. Робота зі шлаком зводиться до отримання необхідної за технологічними інструкціями його основності та окисленості, а також концентрацій основних оксидів. Вміст у шлаку оксидів заліза і марганцю у відновлювальний період плавки впливає на окисленість металу, яку необхідно знати для визначення достатньої кількості алюмінію, що вводиться в сталь для її глибокого розкислення, а також для прогнозування кількості добавок, що легують і модифікують.

Контроль за високим виходом і вузьким складом марганцю в процесі плавки відіграє важливу роль у кінцевій якості сталі та вартості сировини. Рівняння, за яким можна визначити вміст марганцю в металі, знаючи активність кисню в металі і склад кінцевого шлаку по оксидам заліза і марганцю:

$$[Mn] = \frac{(MnO) + (FeO)}{706,8 \cdot a_{[O]}} - 0,256, \quad (1)$$

де $[Mn]$ – концентрація марганцю в металі, %; (MnO) , (FeO) – вміст оксидів марганцю та заліза в шлаку, %; $a_{[O]}$ – активність кисню в рідкій сталі.

Реакції розкислення можна описати за допомогою константи рівноваги розкислення. За допомогою рівноважних розрахунків ми можемо знайти найнижчий або мінімальний рівень кисню, який можна досягти при певному складі сталі. Звичайно, це важливо знати як початкову точку та як крайню межу для операції розкислення. Рушійна сила реакції розкислення залежить від перенасичення, яке можна описати фактичними та рівноважними продуктами розчинності, наприклад, для розкислення Al:

$$\Pi = \frac{a_{Al}^2 \cdot a_{\text{факт.}}^3}{a_{Al}^2 \cdot a_{\text{рівн.}}^3}. \quad (2)$$

Тоді ми також можемо написати:

$$\Delta G_v = -\frac{RT}{V_m} \ln \Pi, \quad (3)$$

де Π – коефіцієнт пересичення, а V_m – молярний об'єм, м³/моль.

Рівняння показують, що, головним чином, сильний розкислювач з низькою поверхневою енергією утвореного оксиду до розплаву призведе до

легшого зародження оксидного включення, а ядра матимуть менший розмір, ніж якщо слабкий розкислювач утворює незмочуваний оксид.

У таблиці 2 наведено зібрані для вуглецевої сталі дані щодо коефіцієнтів взаємодії для елементів її складу при 1600°C [6].

Таблиця 2

Коефіцієнти взаємодії елементів вуглецевої сталі при 1600°C

Елемент	Al	C	Mn	P	S	Si	Ti	H	N	O
Вміст елемента, %		0,05	0,45	0,02	0,01	0,3	0,05			
f_i	1,05	1,06	1,0	1,1	1,0	1,15	0,93	1,0	0,97	0,85
a_i		0,053	0,45	0,022	0,01	0,345	0,046			

Відомо, що для отримання найбільш високих значень механічних властивостей сталі потрібно, щоб залишковий вміст алюмінію в металі не перевищував 0,04% [4]. Проаналізувавши паспорти плавок марганцовистої сталі в 25-т дуговій сталеплавильній печі за два роки, встановили, що при введенні однакової кількості алюмінію для розкислення (1,2 кг на 1 т рідкого металу) концентрація алюмінію в металі варіюється від 0,01 % до 0,09 % через коливання окисленості металу. Зменшити окисленість металу можливо шляхом дифузійного розкислення шлаку відновлювального періоду [5, 6].

Загально прийнято, що первинні реакції розкислення протікають швидко в рідкій сталі і за лічені секунди утворюються крихітні зародки оксиду. У макрообсягу промислового ковша важливим фактором є те, наскільки швидко доданий розкислювач розчиняється та рівномірно розподіляється в масі розплаву. Це залежить як від доданого матеріалу (теплоємності, розміру, форми та точки плавлення, пов'язані з температурою навколишнього середовища), так і від умов перемішування в навколишньому розплаві сталі.

Загальний хід розкислення представлений на рисунку 1 [7]. Відповідно, розчинений кисень швидко зменшується внаслідок реакції розкислення та зародження включень. Тривалість цього періоду залежить від часу додавання розкислювача, який необхідно розчинити та розподілити по всьому розплаву сталі. При обробці в ковші реакції далі протікають за рахунок зниження

температури і, згодом, доданих розкислювачів. Під час лиття сталь твердне, а залишок кисню зв'язується в оксиди. З іншого боку, кількість оксидів і, отже, загальний вміст кисню змінюються набагато повільніше, і невелика частка залишиться до розливання. І вже при розливанні та затвердінні сталі залишковий розчинений кисень більше не може залишатися вільним і утворює «третинні» оксиди.

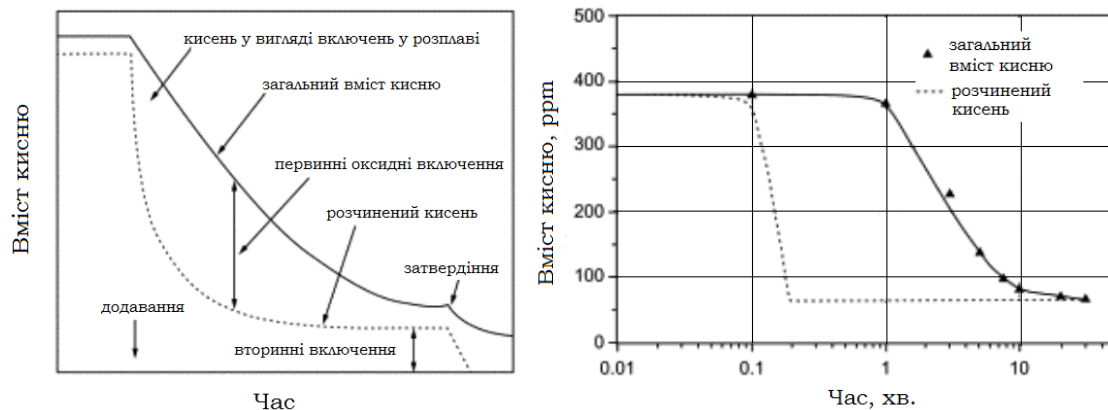


Рисунок 1 - Зміна кисню під час процесу розкислення

Таким чином, чистота сталі повинна бути дуже високою, а включення, що неминуче зустрічаються в сталі, повинні бути нешкідливими [8-10]. Це означає строгий контроль розміру, кількості та складу включень, переслідуючи деформовані включення в умовах прокатки. Первинні включення утворюються під час обробки сталі у ковші. Більшість їх видаляються в шлак ковша чи футеровку. Однак інші включення все ще залишаються на наступних етапах процесу, а деякі нові включення утворюються під час лиття та затвердіння. Традиційно деформовані включення виробляються шляхом розкислення Si-Mn, що призводить до включень характерних для системи MnO-SiO₂-Al₂O₃. Однак це залишає вміст кисню надто високим для складних умов застосування. Щоб отримати справді чисту сталь, необхідно посилити розкислення кремнієм шляхом зниження активності утворення SiO₂ в сталі. Це можна зробити, привівши сталь у тісний контакт зі шлаком, що містить SiO₂-MnO-Al₂O₃ і додатково CaO і деяку кількість MgO. За допомогою такого роду посиленого розкислення кремнієм можна отримати сталь з низьким вмістом кисню, що має включення, які подовжуватимуться при прокатці.

Висновки

1. Марганцовисту ливарну сталь аустенітного класу марки 110Г13Л виплавляють на заводах України за класичною технологією на шихті з металобрухту, чавуну, вуглецьвмісних відновників, вапна у ДСП. Для розкислення металу в ванну печі вводять половину розрахункової кількості феромарганцю, феросилікоалюміній і феросиліцій, потім другу частину феромарганцю. У процесі випуску металу з печі в його струмінь подають алюміній. Контроль за високим виходом і вузьким складом марганцю в процесі плавки відіграє важливу роль у кінцевій якості сталі.

2. Отримано рівняння для прогнозування вмісту марганцю в металі в залежності від активності кисню в металі і складу кінцевого шлаку.

3. Встановлено, що окисленість металу впливає на вміст алюмінію в ньому, але для отримання марганцовистої сталі високої якості по механічним властивостям необхідно, щоб залишковий вміст алюмінію в металі не перевищував 0,04%. Це вимагає проведення обов'язкового ретельного контролю окисленості металу по ходу виплавки у ДСП і при необхідності зменшення його окисленості шляхом дифузійного розкислення шлаку у відновлювальний період плавки.

ЛІТЕРАТУРА

1. Jacob R., Sankaranarayanan S.R., Babu S.P.K. Recent advancements in manganese steels. - A review. // *Materials Today: Proceedings*. - Volume 27. - Part 3. - 2020, 27, - P. 2852–2858. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.296>
2. Effect of micro-alloy elements on dynamic recrystallization behavior of a high-manganese steel. / Ezatpour H., Torabi-Parizi M., Ebrahimi G.R., Momeni A. // *Steel Research*. – 2018 – Volume 89. – Issue 7. DOI:10.1002/srin.201700559
3. *Металургія високомарганцевої сталі* / М.І. Гасік, Ю.Н. Петров, І.А. Семенов та ін. - Київ: Техніка, 1990. - 136 с.
4. Wilson F.G., Gladman T. Aluminium nitride in steel // *Int. Mater. Rev.*, 1988, 33, (5), 221–286. <https://doi.org/10.1179/imr.1988.33.1.221>
5. Metal oxide reduction from electric arc furnace slag. In book: *Berliner Konferenz Mineralische Nebenprodukte und Abfälle* https://www.researchgate.net/publication/334173653_Metal_oxide_reduction_from_electric_arc_furnace_slag, 2019 : [Електронний ресурс]. – Режим доступу:
https://www.researchgate.net/publication/334173653_Metal_oxide_reduction_from_electric_arc_furnace_slag.

6. Singh R. Chapter 5 - Production of Steel. Applied Welding Engineering. Processes, Codes, and Standards, 2012. - Pages 33-50. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-391916-8.00005-4>
7. Lauri Holappa. Chapter 1.6 - Secondary Steelmaking. Treatise on Process Metallurgy. Volume 3: Industrial Processes, 2014. - Pages 301-345. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096988-6.00012-2>
8. Particles Precipitation in Ti- and Al-Deoxidized Hadfield Steels. March 2016. Steel Research International 87(10):n/a-n/a. D. Siafakas, T. Matsushita, Å. Lauenstein, Sven Ekerot, A. E. W. Jarfors. <https://doi.org/10.1002/srin.201500400>
9. International Journal of Cast Metals Research. Volume 31, 2018 - Issue 3. A particle population analysis in Ti- and Al- deoxidized Hadfield steels. Dimitrios Siafakas, Taishi Matsushita, Åsa Lauenstein, Sven Ekerot, Anders E. W. Jarfors. Pages 125-134. <https://doi.org/10.1080/13640461.2017.1379262>
10. Effects of deoxidation methods on the inclusion characteristics and corrosion behaviour of high-strength low-alloy steels in marine environments. / Zhihui Wang, Xian Zhang, Jingjing Peng, Lin Cheng, Jing Liu, Kaiming Wu // Journal of Materials Research and Technology. – Vol. 30. - 2024. - Pages 8451-8468. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.05.198>

FEATURES OF THE TECHNOLOGY OF MELTING AND DEOXIDATION OF MANGANESE STEEL

Hrechukhyn A., Mianovska Y., Kamkina L.

Abstract. *Manganese steel can be classified as TRIP steel and TWIP steel depending on the mode of deformation mechanisms. TRIP steels can withstand high loads without deformation, while TWIP steels deform easily under low loads and do not break up to a total deformation of 90%. This means that the steel retains good ductility even after the deep drawing process.*

The slag regime of the steelmaking process significantly affects the mechanical properties of manganese steel, especially the impact toughness. Working with slag is reduced to obtaining its basicity and oxidation, as well as the concentrations of basic oxides, required by the technological instructions.

It is known that to obtain the highest values of mechanical properties of steel, it is necessary that the residual aluminum content in the metal does not exceed 0,04%. When introducing the same amount of aluminum for deoxidation (1.2 kg per 1 ton of liquid metal), the concentration of aluminum in the metal varies from 0,01% to 0,09% due to fluctuations in the oxidation of the metal. It is possible to reduce the oxidation of the metal by diffusion deoxidation of the slag of the reduction period.

Keywords: *steel, manganese, smelting technology, deoxidation mode.*

REFERENCE

1. Jacob R., Sankaranarayanan S.R., Babu S.P.K. Recent advancements in manganese steels. - A review. // *Materials Today: Proceedings*. - Volume 27. - Part 3. - 2020, 27, - P. 2852–2858. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.296>
2. Effect of micro-alloy elements on dynamic recrystallization behavior of a high-manganese steel. / Ezatpour H., Torabi-Parizi M., Ebrahimi G.R., Momeni A. // *Steel Research*. – 2018 – Volume 89. – Issue 7. DOI:10.1002/srin.201700559
3. Metallurgy of high-manganese steel / M.I. Gasik, Y.N. Petrov, I.A. Semenov and others. - Kyiv: Technika, 1990. - 136 p. [in Ukrainian].
4. Wilson F.G., Gladman T. Aluminium nitride in steel // *Int. Mater. Rev.*, 1988, 33, (5), 221–286. <https://doi.org/10.1179/imr.1988.33.1.221>
5. Metal oxide reduction from electric arc furnace slag. In book: Berliner Konferenz Mineralische Nebenprodukte und Abfälle, 2019 : [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://www.researchgate.net/publication/334173653_Metal_oxide_reduction_from_electric_arc_furnace_slag.
6. Singh R. Chapter 5 - Production of Steel. *Applied Welding Engineering. Processes, Codes, and Standards*, 2012. - Pages 33-50. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-391916-8.00005-4>
7. Lauri Holappa. Chapter 1.6 - Secondary Steelmaking. *Treatise on Process Metallurgy. Volume 3: Industrial Processes*, 2014. - Pages 301-345. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096988-6.00012-2>
8. Particles Precipitation in Ti- and Al-Deoxidized Hadfield Steels. March 2016. *Steel Research International* 87(10):n/a-n/a. D. Sifakas, T. Matsushita, Å. Lauenstein, Sven Ekerot, A. E. W. Jarfors. <https://doi.org/10.1002/srin.201500400>
9. *International Journal of Cast Metals Research*. Volume 31, 2018 - Issue 3. A particle population analysis in Ti- and Al- deoxidized Hadfield steels. Dimitrios Sifakas, Taishi Matsushita, Åsa Lauenstein, Sven Ekerot, Anders E. W. Jarfors. Pages 125-134. <https://doi.org/10.1080/13640461.2017.1379262>
10. Effects of deoxidation methods on the inclusion characteristics and corrosion behaviour of high-strength low-alloy steels in marine environments. / Zhihui Wang, Xian Zhang, Jingjing Peng, Lin Cheng, Jing Liu, Kaiming Wu // *Journal of Materials Research and Technology*. – Vol. 30. - 2024. - Pages 8451-8468. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.05.198>