



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-2-55-60>
УДК 669.184:519.22

Поступила 26.04.2023
Received 26.04.2023

ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ ПРИ ВЫПЛАВКЕ КОНВЕРТЕРНОЙ СТАЛИ

В. И. БОНДАРЬ, Государственное высшее учебное заведение «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь, Россия, ул. Университетская, 7. E-mail: bbvii.47@gmail.com

В статье рассматривается возможность использования карбида кремния в качестве основного компонента для проведения предварительного раскисления углеродистого полупродукта при выпуске последнего из конвертера в ковш с целью корректировки расходов традиционно используемых раскисляющих материалов. Установлено, что использование карбида кремния как раскислителя экономически целесообразно при выплавке малоуглеродистых низколегированных сталей конвертерного производства.

Описан способ присадки материала и приведены результаты выполненной работы.

Ключевые слова. Конвертер, углеродистый полупродукт, предварительное раскисление, карбид кремния, параметры технологического процесса.

Для цитирования. Бондарь, В. И. Особенности использования карбида кремния при выплавке конвертерной стали / В. И. Бондарь // Литье и металлургия. 2023. № 2. С. 55–60. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-2-55-60>.

FEATURES OF USING SILICON CARBIDE IN MELTING CONVERTER STEEL

V. I. BONDAR, State Higher Educational Institution "Pryazovskyi State Technical University", Mariupol, Russian Federation, 7, Universitetskaya str. E-mail: bbvii.47@gmail.com

The article discusses the possibility of using silicon carbide as the main component for preliminary deoxidation of a carbonaceous intermediate product when the latter is discharged from the converter into a ladle in order to adjust the costs of traditionally used deoxidizing materials. It has been established that the use of silicon carbide as a deoxidizer is economically feasible in the smelting of low-carbon low-alloy steels of converter production.

The method of adding the material is described and the results of the work performed are presented.

Keywords. Converter, carbon intermediate, preliminary deoxidation, silicon carbide, process parameters.

For citation. Bondar V. I. Features of using silicon carbide in melting converter steel. Foundry production and metallurgy, 2023, no. 2, pp. 55–60. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-2-55-60>.

Выплавка конвертерной стали вынуждает сталеплавильщиков постоянно изыскивать новые материалы для раскисления, легирования и модифицирования, корректируя при этом их расход и способ ввода в расплав. Как следствие, при этом корректируется и технологическая схема внепечной обработки.

Один из сырьевых материалов, необходимых в достаточном количестве для металлургического производства, – ферросилиций (FeSi), который является легирующей и раскисляющей добавкой, обязательной для сталеплавильного передела металлургического цикла. Ферросилиций в конечном итоге напрямую влияет на ряд эксплуатационных характеристик выплавляемой стали – ее коррозионную стойкость при высоких температурах и характеристики механических свойств.

В качестве аналога FeSi нередко используется карбид кремния (SiC). В промышленной технологии раскисления и легирования стали металлургический SiC применяется как альтернатива алюминию и частичная замена FeSi (Магнитогорский металлургический комбинат, ОАО «Северсталь», Орско-Халиловский металлургический комбинат и др.). Применение SiC в современной металлургии довольно разнопланово: вплоть до стойких огнеупоров для нагревательных агрегатов. Огнеупорные свойства SiC нашли свое применение при футеровке печей и термических агрегатов. Нитридная связка SiC обеспечивает повышение прочностных характеристик, увеличивает термостойкость и более продолжительный срок эксплуатации и поэтому является оптимальным вариантом при футеровке современных доменных печей.

Использование SiC в металлургическом цикле современных предприятий обусловлено и его высокой теплопроводностью. SiC позволяет повысить тепловой баланс в ходе плавки, сокращая при этом долю жидкого чугуна. Экономический эффект от внедрения в производство технологии регулирования теплового баланса плавки с помощью SiC обусловлен и его более низкой ценой.

Результаты использования SiC в металлургическом производстве изложены в работах [1–6]. В [1] утверждается, что SiC обладает лучшей раскисляющей способностью, чем FeSi, и вдобавок является и науглероживателем. Образующийся при этом монооксид углерода (CO) перемешивает расплав, улучшая условия для протекания массообменных процессов. При выплавке стали HRB400 в кислородном конвертере емкостью 120 т обнаружено, что использование SiC «повторно» науглероживает сталь и повышает в ней содержание кремния. Раскисление SiC уменьшает потери марганца в стали и улучшает значение предела текучести. Расход SiC при этом составлял примерно 250 кг на плавку. Добавки SiC и FeSiMn вводили под струю при заполнении ковша на 1/3 его суммарного наполнения. Содержание SiC в материале составляло 82–88 мас. %¹, а размер частиц – не более 5 мм. Химический состав стали: $\leq 0,25\% \text{ C}$, $\leq 0,80\% \text{ Si}$, $\leq 1,60\% \text{ Mn}$, $\leq 0,045\% \text{ P}$, $\leq 0,045\% \text{ S}$, $\leq 0,12\% \text{ V}$. Объем выборки составил 74 плавки. По мнению авторов, представляется целесообразным заменить FeSi на SiC, что снизит стоимость раскисления.

В работе [2] приведены результаты использования опытного карбида кремния в условиях БМЗ при выплавке сталей марок 70К, 70РМЛ, 75РМЛ и 80К в сверхмощной ДСП-100. Комплексная технология выплавки сталей включала раскисление при выпуске в сталь-ковш карбидом кремния (190–310 кг), науглероживателя типа «А» (114–176 кг) и FeMn78 (480–660 кг). Опытный материал, содержащий карбид кремния, – КKM-88 с содержанием SiC от 88 до 97%. Коэффициент усвоения кремния из SiC на установке RH (циркуляционный вакууматор) составил в среднем 0,85, а углерода из карбида кремния и науглероживателя – 0,92. Опытный материал присаживали только на выпуске (170–205 кг), а при доводке на вакууматоре RH использовали FeSi75 в случае выплавки кордовой стали. При плавке сталей рядового сортамента опытный материал использовали также не только на выпуске. При производстве одной из плавки стали марки C38D доводку по химическому составу с присадкой 30 кг SiC производили на установке ковш-печь. Химический состав показал, что содержание углерода и кремния не изменилось. Это, по мнению авторов [2], доказывает, что раскисляется шлак. Проведенная работа показала, что использование SiC для раскисления и легирования экономически целесообразно на средне-, высокоуглеродистых и кордовых марках стали. Коэффициент усвоения Si и C из материала КKM-88 при выплавке всех марок сталей в среднем составил 0,85 и 1,00. Для среднеуглеродистых марок стали опытный материал необходимо присаживать на выпуске, исключая его использование при доводке.

В [3] сообщается, что для предварительного раскисления расплава полупродукта в печи расчетное количество SiC, содержащего ~ 80% Si, 14% C и углеродсодержащего материала УМ-5, содержащего 70% C и 14% SiC, позволяет снизить окисленность полупродукта на 75–100 ppm. Опытные плавки с применением SiC для раскисления шлака проводили в двухванных сталеплавильных агрегатах емкостью 175 т. Установлено, что при увеличении расхода SiC до 1 кг на 1 т стали происходит пропорциональное уменьшение содержания FeO в шлаке и снижается окисленность металла.

В [4] показана технология внепечной обработки чугуна порошковой проволокой с SiC. Установлено, что использование SiC снижает затраты на модифицирование при соответствии продукции всем нормативным требованиям.

Известен патент [5] на комплексный кусковой раскислитель SiC и его брикетированный отсев с конечным содержанием основного компонента SiC в количестве 70–90%. Изобретение относится к области металлургии и может быть использовано для раскисления и легирования железоуглеродистых сплавов кремнием и углеродом. При этом себестоимость производства стали и чугуна снижается за счет замены FeSi отсевами фракций SiC, который по техническим характеристикам превосходит FeSi, так как содержание до 30% общего углерода, по мнению авторов, существенно повышает усвоение Si. Коэффициент усвоения Si при использовании комплексного опытного раскислителя КРС-65 по сравнению с базовым БКК92 связан с отсутствием в нем фракции < 1 мм, что снижает потери при присадке материала на выпуске плавки из ДСП.

Компанией УКРБАС в настоящее время предлагаются для практического использования технологии по применению SiC в сталеплавильном производстве. Предлагаемые технологии раскисления основаны на высоком родстве к кислороду SiC. При этом раскислительная способность комплексного раскислителя

¹ Здесь и далее мас. %.

SiC близка к раскислительной способности алюминия и намного выше, чем у Si и C отдельно. При этом наиболее целесообразно отдавать SiC непосредственно под струю при выпуске металла из печи. Это объясняется низкой плотностью SiC и интенсивным перемешиванием расплава в данном периоде.

Подчеркивается, что угар SiC при этом колеблется от 70 до 80% в зависимости от окисленности металла и шлака в ковше. От 20 до 30% Si и C переходит в металл в качестве легирующих элементов. Отсюда возможность использования SiC ограничивается нижним пределом содержания в стали кремния (<0,15%) и углерода (<0,12%). Практика использования SiC при раскислении стали на ОАО «Северсталь» показала возможность полного отказа от использования чушкового алюминия. Эффективность мероприятия складывается из прямой замены алюминия карбидом кремния и снижения потребления FeSi. Кроме того, при этом снижается вероятность образования трудноудаляемых неметаллических включений типа Al_2O_3 , осложняющих разливку стали на МНЛЗ, особенно мелкосортных. Вторым положительным фактором, который пока не оценен в денежном эквиваленте, является значительное улучшение качества стали по морфологии неметаллических включений.

Процесс производства малоуглеродистой низколегированной стали в кислородно-конвертерном цехе ЧАО «МК «Азовсталь» реализуется в двух одновременно работающих большегрузных 350-тонных конвертерах с верхней продувкой. Разливка стали осуществляется, как правило, на машинах непрерывной разливки (МНЛЗ) в слэбы сечением 1600 x 300 или 1600 x 250 мм.

Цикл продувки металлошихты кислородом длится 12–20 мин в зависимости от интенсивности подачи кислорода и заканчивается на заданном для полупродукта содержании углерода. К этому моменту времени расплав нагревается до необходимой температуры (1580–1650 °С), а содержание серы и фосфора в нем не должно превышать допустимых для данной марки стали пределов.

После окончания продувки конвертер наклоняют, выпуская в ковш углеродистый полупродукт. Одновременно при этом под струю сливаемого расплава вводятся раскислители, науглероживатели и легирующие добавки. В качестве одного из раскислителей используется карбид кремния в виде окатышей, соответствующих требованиям ТУ и имеющих химический состав, приведенный в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав окатышей карбида кремния

Наименование показателя	Содержание компонентов, %			
	марка окатышей карбида кремния			влажность, %
	ОКК-70	ОКК-80	ОКК-90	
Карбид кремния	От 70 до 80	От 80 до 88	88 и более	не более 1,5%
Диоксид кремния	10–14	9–12	3–10	
Кремний свободный	1,3–2,8	0,8–2,3	0,1–1,3	
Углерод	3,9–9,5	3,9–8,0	3,0–6,0	
Оксид железа	0,9–2,8	0,8–2,0	0,005–1,500	

При сливе из конвертера углеродистого полупродукта в ковш попадает и некоторое количество конвертерного шлака, который может образовывать слой толщиной 200–300 мм, предохраняя расплав от быстрого охлаждения. Этот шлак играет определяющую роль в усвоении карбида кремния. На протяжении всего времени пребывания в сталеразливочном ковше металлический расплав непрерывно претерпевает изменения вследствие постепенного изменения состава шлака и превращения его из окислительного в восстановительный. Рафинирование металлического расплава продолжается на установке внепечной обработки и даже в промежуточном ковше.

Для изучения возможности использования карбида кремния в условиях конвертерной плавки был сформирован массив, включающий 916 плавок углеродистой и низколегированной стали, выплавленной в кислородно-конвертерном цехе ЧАО «МК «Азовсталь» первым конвертером в январе 2019 г. Примерно третья часть плавок была произведена с использованием карбида кремния – «модификатора 1100». Было установлено, что степень усвоения кремния при использовании окатышей карбида кремния уменьшилась с 53 до 48% для сталей с содержанием марганца более 0,8%, условно названных низколегированными, и с 59 до 33% для сталей, условно названных углеродистыми и содержащими не более 0,8% марганца (табл. 2). Коэффициент усвоения марганца также снижается, причем эффект снижения ярче выражен для случая выплавки углеродистых сталей. Степень усвоения металлическим расплавом алюминия, наоборот, повышается, что может быть следствием увеличения раскислительной способности кремния в присутствии марганца.

Т а б л и ц а 2. Степень усвоения элементов

Марка стали		Значения степени усвоения			
		кремний	марганец	алюминий	углерод
Углеродистые, с [Mn] ≤ 0,8%	с модификатором	0,332	0,624	0,208	0,800
	без модификатора	0,588	0,703	0,135	1,00
Низколегированные, с [Mn] > 0,8%	с модификатором	0,484	0,958	0,184	1,000
	без модификатора	0,532	0,997	0,180	1,000

Из таблицы следует, что карбид кремния усваивается шлаком, создавая условия для диффузионного раскисления металлического расплава и превращая конвертерный окислительный шлак в восстановительный в течение всего цикла выпечной обработки. Средние значения расхода присаживаемых в ковш материалов в режиме «под струю» приведены в табл. 3, 4 для углеродистых и низколегированных марок сталей, выплавленных по «штатной» технологии и с использованием окатышей карбида кремния, условно названного модификатором 1100. Относительно науглероживающего эффекта при использовании карбида кремния, то он не обнаруживается. Одна из причин, очевидно, состоит в том, что продуктом раскисления в этом случае является монооксид углерода – газообразный оксид, количество которого не поддается точной оценке. При этом и количество вносимого углерода незначительно ввиду малой массы вводимого карбида кремния.

Т а б л и ц а 3. Значения средних расходов материалов, присаживаемых в ковш

Масса плавки, т	Химический состав полупродукта, %			Наименование материала и его расход на плавку, т										
	Mn	C	Si	чугун науглерожженный.	карбид кальция	FeCr науглерожженный	FeMn78	FeSi65	FeMn80	алюминий чушковый	алюминий АВ-87	FeSiMn70	углерод АО 25-75	модификатор 1100
330,0	0,57	0,22	0,13	1,21	0,077	0,187	0,389	0,134	0,009	0,008	0,082	4,084	0,444	0,479
332,0	0,57	0,15	0,12	1,27	0,059	0,080	0,794	0,222	0,090	0,091	0,237	2,088	0,274	0,000
331,0	1,26	0,19	0,21	0,52	0,084	0,063	0,621	0,050	0,012	0,014	0,043	4,784	0,268	0,340
331,0	1,28	0,19	0,21	1,15	0,093	0,068	0,770	0,122	0,162	0,049	0,067	4,313	0,270	0,000

Т а б л и ц а 4. Значения удельных расходов материалов, присаживаемых в ковш

Масса плавки, т	Химический состав полупродукта, %			Наименование материала и его удельный расход, кг/т										
	Mn	C	Si	чугун науглерожженный.	карбид кальция	FeCr науглерожженный	FeMn78	FeSi65	FeMn80	алюминий чушковый	алюминий АВ-87	FeSiMn70	углерод АО 25-75	модификатор 1100
330,0	0,57	0,22	0,13	3,670	0,233	0,566	1,179	0,406	0,027	0,024	0,248	12,376	1,345	1,452
332,0	0,57	0,15	0,12	3,825	0,178	0,241	2,391	0,669	0,270	0,274	0,714	6,289	0,825	0,000
331,0	1,26	0,19	0,21	1,571	0,254	0,1901	1,880	0,151	0,036	0,042	0,130	17,453	0,810	1,029
331,0	1,28	0,19	0,21	3,474	0,281	0,205	2,326	0,369	0,489	0,148	0,202	13,030	0,816	0,000

Был выполнен расчет стоимости предварительного раскисления углеродистого полупродукта с использованием окатышей карбида кремния и сравнительных плавок, выполненных по штатной технологии. Для расчета стоимости и расходов материалов на плавку для предварительного раскисления и их удельной стоимости использовали средние значения расходов и их удельных значений. Результаты расчетов приведены в табл. 5, 6.

Приведенные результаты позволяют утверждать, что использование карбида кремния в качестве раскислителя для осуществления предварительного раскисления может быть экономически выгодным при выплавке стали в 350-тонных конвертерах. Для обеспечения экономической эффективности при производстве конвертерной стали, содержащей менее 0,8% марганца, следует отказаться от использования алюминия на стадии предварительного раскисления. Расходы кремний- и марганецсодержащих ферросплавов могут быть значительно уменьшены, а в случае FeSiMn70 – снижены значительно. Основанием для такой рекомендации служат рассчитанные значения коэффициентов усвоения алюминия и марганца при условии использования карбида кремния в качестве раскислителя и представленные в табл. 2.

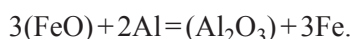
Таблица 5. Средняя относительная стоимость материалов для предварительного раскисления на плавку

Марка стали		Чугун науглероженный	CaC ₂	FeCr	FeMn78	FeSi65	FeMn80	Алюминий чушковый	AB87	FeSi-Mn70	AO-25-75	Модификатор 1100
Углеродистая	с модификатором	0,0001	0,0120	0,0630	23340	0,0240	0,0020	0,0018	0,0190	0,6680	0,0162	0,0658
	без модификатора	0,0001	0,0120	0,0370	0,3230	0,0510	0,0290	0,0260	0,0710	0,4380	1891	–
Низколегированная	с модификатором	0,0000	0,0120	0,0210	0,1800	0,0081	0,0028	0,0028	0,0091	0,7130	0,0089	0,0426
	без модификатора	0,0001	0,0130	0,0230	0,2250	0,0200	0,0380	0,0100	0,0140	0,6490	0,0091	–

Таблица 6. Результаты расчета удельной стоимости материалов, используемых для предварительного раскисления

Марка стали	Удельная стоимость материалов, руб / т		
	с модификатором 1100	без модификатора	разница в стоимости, руб / т
Углеродистая	11949	9249	2699
Низколегированная	13062	12951	110

Реакции восстановления оксидов железа алюминием и карбидом кремния можно представить в молекулярной форме, не дающей сведений о механизме взаимодействия:



Реакции восстановления оксидов марганца аналогичны.

Исходя из стехиометрии реакций, очевидным является следующее:

1 моль SiC восстанавливает 3 моль FeO или 40 г SiC восстанавливает 204 г FeO; таким образом, 1 г SiC восстанавливает 3,78 г FeO;

1 моль алюминия восстанавливает 3/2 моль FeO или 102 г; таким образом, 1 г алюминия восстанавливает 3,78 г FeO.

Исходя из этого приближенного расчета, очевидно, что теоретически карбид кремния восстанавливает большее количество FeO по сравнению с алюминием. Относительно степени усвоения марганца в присутствии SiC можно предположить, что в этих условиях раскислительная способность марганца возрастает как в случае выплавки углеродистых, так и низколегированных сталей, о чем уже говорилось ранее.

Удельные стоимости материалов, используемых для предварительного раскисления при выплавке низколегированных сталей, содержащих более 0,8% марганца при использовании карбида кремния и в его отсутствии в задаваемой под струю смеси, отличаются незначительно – 13061,89 руб / т против 12951,43 руб / т. Тем не менее, экономическая эффективность производства при выплавке этой группы сталей также может быть повышена только за счет отказа от использования алюминийсодержащих материалов в раскисляющей смеси. Корректировка в сторону уменьшения расхода FeSiMn70 может значительно повысить показатели экономической эффективности производства конвертерной стали. Использование карбида кремния на стадии внепечной обработки представляется весьма перспективным, но требует дополнительного изучения.

Выводы

1. Установлено, что степень усвоения кремния металлическим расплавом при использовании в смеси для предварительного раскисления карбида кремния понизилась с 53,0 до 48,0 % для случая выплавки сталей с содержанием марганца более 0,8 %. При выплавке сталей, содержащих не более 0,8 % – с 59,0 до 33,0%. Степень усвоения марганца также уменьшается, но это уменьшение незначительно. Наблюдаемый эффект объясняется большими значениями удельных расходов марганец- и кремнийсодержащих ферросплавов на плавках без использования карбида кремния..

2. Основываясь на значениях величины степени усвоения марганца и кремния металлическим расплавом, представляется возможным снижение расходов кремний- и марганецсодержащих ферросплавов вплоть до изъятия некоторых из смеси для предварительного раскисления.

3. Установлено, что степень усвоения алюминия, используемого в качестве раскислителя металлическим расплавом, выше для плавок с использованием опытного материала, содержащего карбид кремния. Для случая выплавки сталей с содержанием марганца не более 0,8% это различие более существенно, чем при выплавке сталей с содержанием марганца более 0,8%: 8% против 0,4%. В связи с этим имеются основания для исключения алюминия в качестве раскислителя при осуществлении предварительного раскисления. Это практически важно, исходя как из его цены, так и возможности негативных последствий, возникающих при разливке стали на МНЛЗ.

ЛИТЕРАТУРА

1. 3rd International Conference on Mechatronics and Information Technology (ICMIT 2016). The Application of SiC in Converter Steelmaking. Hailing Li, Qichun Peng, Youhua Wang. P. 786–790.
2. **Константинов, М. Е.** Исследование возможности использования карбида кремния для раскисления и легирования стали / М. Е. Константинов, А. В. Оленченко // *Литье и металлургия*. 2004. № 3(31). С. 79–82.
3. Опыт повышения качества стали на ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://studbooks.net/2546833>.
4. Использование карбида кремния при внепечной обработке чугуна порошковыми проволоками / В. В. Кисиленко, Д. А. Дюдкин, А. В. Минченков, А. В. Душкин, Е. В. Злепко // *Металл и литье Украины*. 2009. № 1(2'). С. 64–66.
5. Пат. RU2631570 С. МПК C21C 7/06; C22B 1/243. Комплексный раскислитель стали на основе кусков карбида кремния / В. В. Алексеенко. № 2015148365; заявл. 11.11.2015; опубл. 25.09.2017.

REFERENCES

1. **Hailing Li, Qichun Peng, Youhua Wang.** 3rd International Conference on Mechatronics and Information Technology (ICMIT 2016). The Application of SiC in Converter Steelmaking, pp. 786–790.
2. **Konstantinov M. E., Olenchenko A. V.** Issledovanie vozmozhnosti ispol'zovaniya karbida kremniya dlya raskisleniya i legirovaniya stali [Study of the possibility of using silicon carbide for deoxidation and alloying of steel]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2004, no. 3(31), pp. 79–82.
3. Experience in improving the quality of steel at the OJSC “Magnitogorsk Metallurgical Plant”. Available at: <http://studbooks.net/2546833>.
4. **Kisilenko V. V., Dyudkin D. A., Minchenkov A. V., Dushkin A. V., Zlepko E. V.** Ispol'zovanie karbida kremniya pri vnepechnoj obrabotke chuguna poroshkovymi provolokami [The use of silicon carbide in the out-of-furnace processing of cast iron with flux-cored wires]. *Metall i lit'e Ukrainy = Metal and casting of Ukraine*, 2009, no. 1(2), pp. 64–66.
5. **Alekseenko V. V.** *Kompleksnyj raskislitel' stali na osnove kuskov karbida kremniya* [Complex steel deoxidizer based on silicon carbide lumps]. Pat. RF, no. 2631570, 2017.