

Wpływ żużli syntetycznych na proces odsiarczania niskostopowego staliwa Cr-Ni-Mo

M. Balicki ^{a*}, S. Sobula ^b, B. Kalandyk ^b

^a doktorant Wydziału Odlewnictwa AGH w Krakowie, Metalodlew SA, ul. Ujastek 1, 31-752 Kraków

^b AGH w Krakowie, Wydział Odlewnictwa, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków, Polska

*Kontakt korespondencyjny: e-mail: balickimich@gmail.com

Otrzymano 20.11.2015; zaakceptowano do druku 29.12.2015

Streszczenie

W artykule zaprezentowano wyniki obróbki pozapiecовой stali niskostopowej L70H2GNM przeznaczonej na masywne odlewy, pracujące w warunkach ścierania. Obróbka polegała na przedmuchiowaniu argonem stali w kadzi odlewniczej o pojemności 8,5 Mg, przy udziale trzech różnych żużli syntetycznych. Do badań wybrano żużle dostępne na rynku materiałów odlewniczych takie jak: LDSF LT firmy Kerneos, UZRA KP firmy ZM Ropczyce, który dodatkowo zmodyfikowano przez wprowadzenie aluminium. Czas przedmuchiowania kąpiel argonem wynosił 4 minuty dla każdego wytopu. Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano zmiany zawartości siarki w wytapianym staliwie w zależności od zastosowanych żużli syntetycznych. Stwierdzono, że zawartość siarki w staliwie zmniejszyła się po rafinacji w kadzi. Dodatkowo wykazano, że na zawartość siarki w badanym staliwie ma wpływ skład chemiczny zastosowanych żużli syntetycznych.

Słowa kluczowe: Obróbka pozapiecowa stali, Żużle syntetyczne, Staliwo Cr-Ni-Mo

1. Wprowadzenie

Zagadnienie czystości metalurgicznej staliwa, rozumianej jako zawartość wtrąceń niemetalicznych, gazów, a także makrowtrąceń w odlewach jest rozwijane w praktyce odlewniczej od połowy lat 90, XX w. [1÷3]. Technologie umożliwiające zwiększenie „czystości metalurgicznej i chemicznej” stali, to głównie obróbka pozapiecowa w piecokadzi (LF), wytapianie w piecach próżniowych, a także obróbka stali przy pomocy żużli syntetycznych [3, 4]. Stosuje się je głównie w produkcji stali i staliwa o wysokich właściwościach mechanicznych, a dodatkowym atutem tych technologii jest zmniejszenie ilości napraw odlewów. O ile w przypadku dużych koncernów stalowniczych, wyspecjalizowanych w produkcji wybranych gatunków stali, opłacalne jest budowanie stanowisk do obróbki próżniowej, o tyle w przypadku odlewni wykonujących wyroby z różnych gatunków stopów jest to ekonomicznie nieuzasadnione. Tak więc, mniejsze zakłady odlewnicze muszą skoncentrować się na poprawie

„czystości stali” na drodze argonowania, często z zastosowaniem żużli syntetycznych, a także używając modyfikatorów struktury i wtrąceń niemetalicznych [3]. Popularną metodą jest także zastosowanie podajnika z drutem rdzeniowym w połączeniu z rafinacją argonem. Proces ten pozwala wprowadzać do ciekłej stali całą gamę odtleniaczy i modyfikatorów, przy jednoczesnym usuwaniu wtrąceń niemetalicznych w wyniku przedmuchiwania argonem. Procesy tego typu są często prowadzone w piecokadziach, a także w tradycyjnych kadziach odlewniczych, w których montuje się kształtki gazoprzepuszczalne umożliwiające wdmuchiwanie gazu obojętnego. Zaletą tych metod jest łatwość adaptacji istniejącego wyposażenia i pozytywne wyniki osiągane przy niewielkich nakładach ekonomicznych [3].

Prace dotyczące optymalizacji procesu argonowania wybranych gatunków stali prowadzone były w Metalodlew SA we współpracy z Wydziałem Odlewnictwa AGH w ciągu ostatnich 10 lat. Ze względu na profil produkcji badania te obejmowały głównie stale wysokomanganowe stosowane na odlewy pracujące w przemyśle przeróbki rud i minerałów. Uzyskane pozytywne

wyniki rafinacji argonem w obecności żużli syntetycznych, były podstawą do zaadoptowania tej metody dla poprawy czystości metalurgicznej stali na odlewy dla przemysłu energetycznego. O ile w obróbce pozapiecowej stali wysokomanganowych głównym celem było zmniejszenie zawartości azotu, który prowadzi do powstania pęcherzy gazowych w odlanym wlewk, to w przypadku stali narzędziowych Cr-Ni-Mo problemem jest podwyższona zawartość siarki. Duża zawartość siarki jest szczególnie niekorzystna w produkcji odlewów grubościennych ze względu na zwiększenie skłonności staliwa do pęknięć. Siarka ze względu na niski współczynnik podziału międzyfazowego podczas odlewania segreguje do obszarów krystalizujących w ostatnich etapach procesu. Wówczas w fazie ciekłego metalu w wyniku zwiększonej zawartości siarki, powstaje siarczek żelaza, tworzący z żelazem niskotopliwą eutektykę Fe+FeS, o temperaturze topnienia 988 °C [5].

W czasie wytapiania stali w piecu łukowym, siarka jest usuwana z kąpeli metalowej w procesie rafinacji pod żużlem białym, jednak w przypadku obecności tlenku chromu w żużlu, proces odsiarczania jest utrudniony. Podstawową przyczyną tego zjawiska jest zwiększenie lepkości i zmniejszenie zasadowości żużla przez obecność w nim tlenków chromu. Znane są metody zmniejszenia zawartości siarki poprzez wdmuchiwanie proszku CaO lancą do ciekłej stali oraz częstą wymianę żużla lub wdmuchiwanie stałego żużla syntetycznego w strumieniu argonu [6]. Metody te umożliwiają przyspieszenie reakcji odsiarczania w wyniku zwiększenia powierzchni podziału międzyfazowego pomiędzy ciekłą stalą a żużlem [7].

2. Metodyka badań

Badania zostały przeprowadzone w warunkach odlewni Metalodlew SA znajdującej się w Krakowie. Wytopy staliwa narzędziowego L70H2GNM przeprowadzono w elektrycznych piecach łukowych o pojemności 8,5 Mg. Skład chemiczny badanego staliwa przedstawiono w tabeli 1. Zasadowe wyłożenie trzonu pieca wykonano z ubijanego magnezytu, a wyłożenie ścian z cegieł magnezytowo-chromitowych. Wsad składał się ze złomu obcego stali i staliwa Cr lub Cr-Ni oraz ze złomu obiegowego staliwa Cr-Ni-Mo. Po roztopieniu wsadu pobierano pierwszą próbę, następnie wprowadzano do pieca wymagane ilości Ni i FeMo. Po świeżeniu usuwano żużel i przeprowadzano odtlenianie stali za pomocą FeSiMn i FeSi. W okresie rafinacji

Tabela 1.

Skład chemiczny badanego staliwa, % mas.

Ozn. staliwa	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Inne
L70H2GNM	0,60-0,75	0,35-0,55	0,95-1,15	max. 0,040	max. 0,040	1,80-2,10	0,40-0,80	0,40-0,60	-

Tabela 2.

Skład chemiczny żużli syntetycznych wybranych do badań, % mas.

Żużel	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO	Al
LDSF LT	46-50	47-53	<1,5	<2	<0,8	<0,2	-
UZRA KP	41,7	42,3	3,9	4,6	1,3	-	-
UZRA KP + Al	41,7	42,3	3,9	4,6	1,3	-	1,5

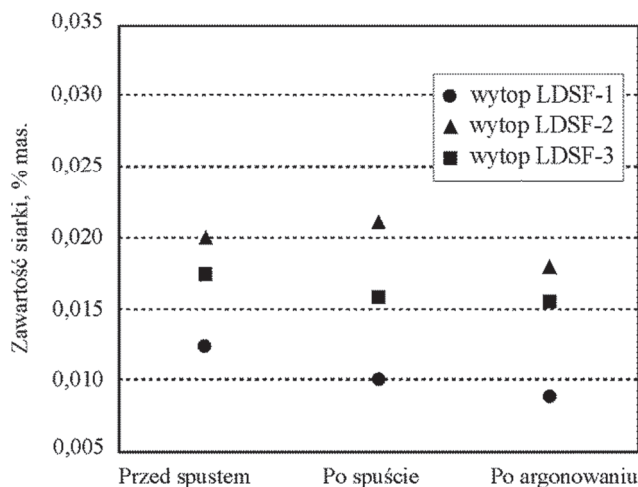
wprowadzano nowy żużel składający się z wapna palonego i fluorytu oraz uzupełniano zawartość Cr, Si i Mn. Przed spustem stali do kadzi usuwano żużel, a następnie podczas spustu, na strugę metalu wprowadzano żużel syntetyczny, odtleniacze i modyfikatory. Ilość dodawanego żużla syntetycznego wynosiła zawsze 50 kg. Stosowano żużel LDSF LT firmy Kerneos oraz żużel produkcji ZM Ropczyce: UZRA KP i UZRA KP z dodatkiem 1,5% Al. Skład chemiczny żużli syntetycznych przedstawiono w tabeli 2. Proces odtleniania prowadzono za pomocą Al oraz FeCaSi, a modyfikację przy pomocy FeV. Każdą służąc do argonowania miała wyłożenie andaluzytowe o zawartości 60% Al₂O₃ i była wyposażona w kształtkę gazoprzepuszczalną zamontowaną w dnie. Zawartość siarki w kąpeli metalowej określano na próbkach pobranych tuż przed spustem stali z pieca, bezpośrednio po napełnieniu kadzi oraz po zakończeniu procesu argonowania. Czas przedmuchiwanie argonem wynosił zawsze 4 min, przy zachowanym stałym przepływie gazu. Dla żużla LDSF LT przeprowadzono 3 wytopy, natomiast dla żużli UZRA KP i UZRA KP + 1,5%Al przeprowadzono po 2 wytopy.

3. Opis uzyskanych wyników

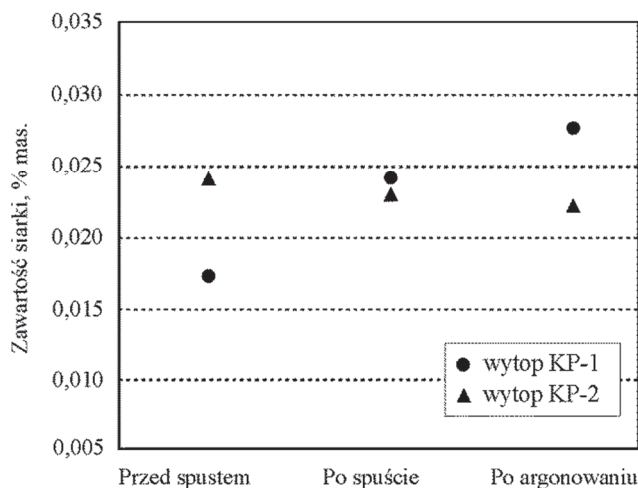
Zmiany zawartości siarki w badanych wytopach zaprezentowano na rys. 1÷3. Dla wytopów argonowanych z wybranymi żużlami zawartość siarki w analizie przedspustowej była zmienna i wahała się od 0,013 do 0,034%. Taki rozrzut zawartości siarki wynika z faktu, że badania przeprowadzane były w warunkach przemysłowych i już na początku procesu otrzymywano zróżnicowaną zawartość siarki w stali. Zaobserwowano, że pomimo stosowania podobnego pod względem ilościowym wsadu, wpływ na zawartość siarki przed spustem miał także skład chemiczny materiałów wprowadzanych do uzupełnienia składu chemicznego kąpeli metalowej.

Na rysunku 1 przedstawiono zmianę zawartości siarki w wytapianym staliwie w czasie obróbki pozapiecowej prowadzonej z zastosowaniem żużla LDSF LT. Wykazano, że pomimo dość niskiego średniego początkowego stężenia siarki w stali wynoszącego dla badanych wytopów 0,013-0,020%S w dwóch wytopach nastąpiło zmniejszenie zawartości siarki do 0,010-0,016%S po spuście, natomiast w jednym analizowanym wytopie zawartość siarki po spuście zwiększyła się do 0,021%.

We wszystkich analizowanych wytopach, gdzie zastosowano żużel LDSF zawartość siarki po procesie argonowania zmniejszyła się do wartości końcowej 0,009-0,018%S.



Rys. 1. Zmiany zawartości siarki po procesie argonowania z zastosowaniem żużla LDSF

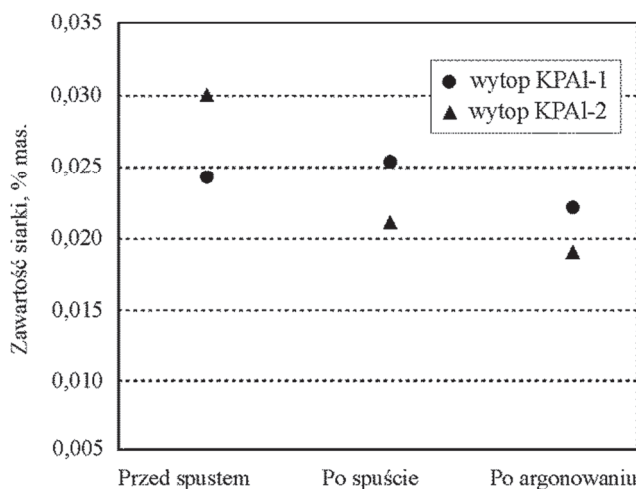


Rys. 2. Zmiany zawartości siarki po procesie argonowania z zastosowaniem żużla UZRA KP

Na rysunku 2 zamieszczono wyniki zmiany zawartości siarki dla wytopów, które poddano obróbce pozapiecowej prowadzonej z zastosowaniem żużla UZRA KP. W tym przypadku odnotowano początkową zawartość siarki na poziomie 0,017-0,024%S. Po spuście stali do kadzi zaobserwowano w jednym wytopie zwiększenie zawartości siarki z 0,017% do poziomu 0,024%S. Tendencja wzrostowa utrzymała się w tym wytopie także po argonowaniu, kiedy to zawartość siarki osiągnęła poziom 0,028%. W drugim badanym wytopie, gdzie prowadzono rafinację argonem również z zastosowaniem żużla UZRA KP odnotowano zmniejszenie zawartości siarki z 0,024% przed spustem do 0,023% w kadzi przed argonowaniem, w efekcie uzyskano

kończącą zawartość siarki na poziomie 0,022%. Niekorzystne zwiększenie zawartości siarki w kąpieli metalowej może świadczyć o nieprawidłowości w przeprowadzeniu procesu argonowania (zbyt duże ciśnienie podawanego argonu, co spowodowało przerwanie powierzchni żużla i ponowne wprowadzenie cząstek żużla do kąpieli metalowej).

Na rysunku 3 przedstawiono wyniki zmian zawartości siarki w wytapianym staliwie poddanym obróbce pozapiecowej z zastosowaniem żużla UZRA KP, który zmodyfikowano dodatkiem 1,5%Al w stosunku do masy żużla. Ten zabieg miał na celu poprawę zdolności odtleniającej żużla, tak aby ewentualne produkty utleniania żelaza powstające w czasie spustu, zostały zredukowane, a następnie już w postaci Fe zostały ponownie wprowadzone do ciekłej stali.



Rys. 3. Zmiany zawartości siarki po argonowaniu z zastosowaniem żużla UZRA KP +Al

W tej serii wytopów wyjściowa zawartość siarki przed spustem była dość wysoka i wynosiła 0,024-0,030%S. Również tutaj stwierdzono zwiększenie zawartości siarki w stali po spuście w jednym z wytopów. Należy podkreślić, że w tej serii wytopów, podobnie jak w wytopach poddanych obróbce pozapiecowej za pomocą żużla LDSF, nastąpiło obniżenie zawartości siarki z 0,021-0,025% przed argonowaniem oraz do 0,019-0,022%S po argonowaniu. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że wprowadzenie 1,5%Al do żużla UZRA KP wpłynęło korzystnie na intensywność odsiarczania w kadzi w czasie argonowania. W porównaniu z rafinacją z zastosowaniem żużla UZRA KP bez aluminium, dodatek ten zwiększał efektywność odsiarczania.

Z uwagi, że żużel UZRA KP jest od dłuższego czasu stosowany w odlewni, w późniejszym czasie będą podjęte badania czy dodatek 1,5%Al jest ilością optymalną, czy ewentualnie należałoby zwiększyć jego ilość do 2% lub więcej.

Porównując otrzymane wyniki odsiarczania staliwa L70H2GNM po argonowaniu z zastosowaniem wybranych żużli syntetycznych wykazano, że najlepsze właściwości odsiarczające posiadał żużel LDSF LT.

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań przemysłowych wykazano korzystne oddziaływanie żuźli syntetycznych na obniżenie zawartości S w wytapianym staliwie L70H2GNM.

Najlepsze efekty odsiarczania kąpieli metalowej otrzymano po przeprowadzeniu obróbki pozapiecowej obejmującej argonowanie z zastosowaniem żuźla syntetycznego LDSF LT o najniższej zawartości tlenków żelaza. Zastosowanie tego żuźla przyczyniło się do otrzymania niskiej zawartości siarki w wytapianym staliwie, osiągając średnią wartość 150 ppm.

Pożądanym wydaje się przeprowadzenie badań w kierunku potwierdzenia optymalnej zawartości aluminium jako dodatku zwiększającego efektywność odsiarczania żuźla UZRA KP.

Badania zostały wykonane w ramach realizowanej pracy doktorskiej.

Literatura

- [1] Griffin J. A., Monroe R.W. & Blair M. (1998). In search of clean steel heat. *Modern casting*. 88 (2), pp. 58-60.
- [2] Lis T. (2009). *Metalurgia stali o wysokiej czystości*. Gliwice: Wyd. Politechniki Śląskiej.

- [3] Sobula S., Głownia J., Sierant Z. Młyński M. (2006). Poprawa czystości staliwa Hadfielda poprzez argonowanie w kadzi odlewniczej. *Polska metalurgia w latach 2002 – 2006* Komitet Metalurgii PAN - Kraków : Wydawnictwo Naukowe „AKAPIT”, Zawiera materiały z XIV Konferencji Sprawozdawczej „Metalurgia 2006” s. 319–324.
- [4] Mańkowski P., Kalandyk B. & Zapala R. (2010). Effect of melting technology on the properties of G17CrMo5-5 steel for cast turbines. *Archives of Foundry Engineering*. 10 (4), pp. 133-136.
- [5] Telejko I. (2004). *Kruchość staliwa w zakresie temperatur stanu stałego – ciekłego*. Kraków: Wyd. Naukowe Akapit.
- [6] Jochymczyk D., Warzecha M., Jowśa J. & Karwala P. (2013). Desulphurization of steel by injecting powder (CaO) in the secondary metallurgy of steel. *Hutnik-Wiadomości Hutnicze* 80 (5), s.296-299.
- [7] Chojecki A., Telejko I. (2003). *Odlewnictwo staliwa*. Kraków: Wyd. Naukowe Akapit.

The Influence of Synthetic Slags on Desulphurisation Process of Low Alloy Cr-Ni-Mo Cast Steel

Abstract

In this article, the results of secondary metallurgy of L70H2GNM cast steel has been shown. This grade of low alloy cast steel is popular in Poland for heavy castings which works in wear conditions e.g. in coal mills. The ladle refining process was composed of argon stirring in 8.5 Mg bottom pour ladle and treatment with synthetic slags. The three commercial slag mixtures available on casting materials market such as: LDSF of the Kerneos company, UZRA KP and UZRA KP+Al of the ZM Ropczyce company were chosen for examinations. The time of argon blowing through porous plug was 4 minutes for every melt. Experimental results have shown, that sulphur content in steel decreases after refining in ladle. Moreover, desulphurisation ratio during argon stirring have also been influenced by composition of slag mixtures.