

Experimentální výzkum snižování obsahu škodlivých příměsových prvků z kovové taveniny v přetlaku argonu

Experimental Research of Reducing the Content of Harmful Impurity Elements from Metal Melt in Argon Overpressure

Ing. Vladislav Kurka, Ph.D.; doc. Ing. Petr Jonšta, Ph.D.; Ing. Ondřej Kotásek; Petr Teplárek

MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o., Pohraniční 693/31, Vítkovice, 703 00 Ostrava, Česká republika

Práce se zabývá posouzením vlivu vápníku a jeho sloučenin na odstranění zejména síry a fosforu z ocelové taveniny legované chromem a manganem o obsazích vyšších než 1 hm. %. Pozornost byla zaměřena také na možnou redukci dalších škodlivých prvků, jako jsou arsen, antimon a cín. Experimenty byly provedeny ve vakuové indukční peci v přetlaku argonu cca 0,5 MPa na dvou tavných modifikované oceli dle ČSN 17 102. Získané výsledky prokázaly, že za daných experimentálních podmínek lze působením vápníku v kovové tavenině legované Cr významně snížit obsah nežádoucích příměsí, síry o 0,007 hm. % a fosforu o 0,004 hm. %. U druhé experimentální tavby došlo k významnému snížení rovněž arsenu, antimonu a cínu, což pravděpodobně souviselo s větším podílem reakčního činidla (CaFe), které se dostalo do objemu kovové taveniny při aplikaci. Pro potvrzení výsledků a rozšíření získaných poznatků v dané oblasti výzkumu by bylo vhodné pokračovat v další experimentální činnosti.

Klíčová slova: kovová tavenina; škodlivé příměsové prvky; vápník; vakuová indukční pec; přetlak argonu

The work deals with the assessment of the effect of calcium and its compounds on the removal of mainly sulphur and phosphorus from chromium and manganese alloyed steel melts. The content of these alloying elements was higher than 1 wt. %. Attention was also focused on the possible reduction of other harmful elements such as arsenic, antimony and tin. The experiments were carried out in a vacuum induction furnace under argon overpressure of about 0.5 MPa on two CSN 17 102 modified steel melts. The obtained results showed that content of harmful impurities, namely sulphur and phosphorus, can be significantly reduced by the application of calcium profile into the molten steel containing 1 wt. % of chromium or higher. In the second experimental melt, arsenic, antimony and tin were also significantly reduced, which was probably related to the larger amount of the CaFe reactant that entered the molten steel volume during application. Further experimental work would be advisable to confirm the results and extend the knowledge gained in this field of research.

Key words: molten steel; harmful impurity elements; calcium; vacuum induction furnace; argon overpressure

1. Úvod

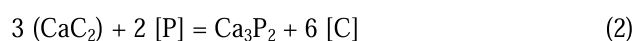
Nežádoucí příměsové prvky v ocelích mohou snižovat jejich mechanické a další užité vlastnosti. Jejich odstranění standardními pochody sekundární metalurgie je nepatrné a v některých případech zcela nemožné. Především u legovaných ocelí je použití oxidačních metod nežádoucí z důvodu snižování obsahu legujících prvků v tavenině (zvýšením jejich propalu v oceli) a v důsledku toho i zvýšení energetické a ekonomické náročnosti výroby spojené mimo jiné i s vyšší produkcí CO₂. U oxidačních pochodů závisí oxidace škodlivých prvků na jejich afinitě ke kyslíku. Lze rovněž využít i redukčních pochodů, kde odstranění škodlivého příměsového prvku závisí na velikosti jeho afinity k redukčnímu prvku. Jedním z nejsilnějších redukčních činidel, ale také dezoxidačních, desulfuračních a modifikačních, užívaných v sekundární metalurgii, je vápník [1].

Dle [2-4] činí při atmosférickém tlaku 0,1 MPa teplota tavení vápníku 842 °C a teplota varu 1492 °C. Čistý CaC₂ s teplotou tavení 2300 °C se taví v tekuté oceli již v rozmezí 1400-1700 °C. Jako výsledné produkty chemických reakcí sledovaných škodlivých prvků a vápníku a jeho sloučenin se předpokládají CaO, CaS, Ca₂Sn, Ca₂Pb, Ca₃N₂, Ca₃P₂, Ca₃As₂, Ca₃Sb₂, CaZn a CaCu₂. Průběh vybraných reakcí při 1600 °C prezentuje obr. 1 [5, 6].

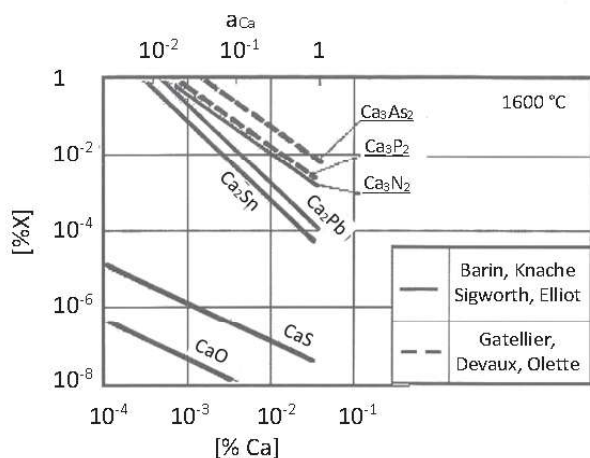
Leal a Torssell [7] popisují chemickou reakci mezi CaC₂ a S následovně



Chemická reakce mezi CaC₂ a P podle [4] probíhá obdobně



V případě použití Ca místo CaC_2 lze reakci s fosforem vyjádřit následovně



Obr. 1 Termodynamická stabilita produktů reakcí některých škodlivých prvků s vápníkem v tavenině železa [7, 8]

Fig. 1 Thermodynamic stability of reaction products of selected harmful elements with calcium in molten steel [7, 8]

2. Popis experimentu

Cílem předložené práce bylo posouzení vlivu vápníku a jeho sloučenin na odstranění zejména síry a fosforu z ocelové taveniny legované chromem a manganem o obsazích vyšších než 1 hm. %. Pozornost byla zaměřena také na možnou redukci dalších škodlivých prvků, jako jsou arsen, antimon a cín. Experimenty byly provedeny na dvou tavnách modifikované oceli dle ČSN 17 102, které se významně lišily zejména obsahem uhlíku. Průběh taveb byl v zásadě totožný.

Na atmosférické indukční tavíci peci (IP) byla vyrobena základní vsázka a spodem odlita do ingotu V2A o hmotnosti cca 1400 kg. Odlitý ingot byl po stripování použit jako základní vsázka pro vakuovou přetlakovou indukční tavíci pec (VPIM, příkon 600 kV, frekvence 1 khz), ke které byly přidány legující přísady, viz tab. 1 a tab. 2. Po uzavření kesonu byl tlak v jeho prostoru snížen vakuováním na hodnotu 100 Pa (abs.), po čemž následovalo napuštění kesonu argonem na požadovaný tlak 0,4-0,5 MPa (abs.). Realizace taveb v přetlaku argonu byla zvolena z důvodu udržení redukčních procesů v objemu taveniny. Kelímek pece byl zhotoven z magnetitové výdusky o složení 96,8 hm. % MgO, 0,1 hm. % Al_2O_3 , 1,3 hm. % SiO_2 , 0,3 hm. % Fe_2O_3 a 2,0 hm. % CaO. [8, 9].

Po roztavení byl odebrán první vzorek kovové taveniny pro provedení chemické analýzy, poté následovalo dávkování směsi karbidu vápníku CaC_2 (29 kg na 1 t taveniny) a kazivce CaF_2 (19 kg na 1 t taveniny).

Druhý vzorek kovové taveniny pro chemickou analýzu byl odebrán za cca 20 min po přísadě směsi CaC_2 a CaF_2 . Bezprostředně poté bylo pod hladinu tekutého kovu, za pomoci dávkovacího přípravku (obr. 2, 3), ponořeno

reakční činidlo – plněný profil CaFe (97 hm. % Ca a 3 hm. % Fe). Dávkovací přípravek udržoval CaFe pod hladinou taveniny po celou dobu jeho chemických reakcí. Hmotnost CaFe byla 8 kg na 1 t taveniny.

Třetí vzorek kovu pro provedení chemické analýzy byl odebrán cca 20 min po přísadě CaFe . Vzorky kovové taveniny byly odebírány ponornými sondami, se současným měřením teploty.

Inertní argonová atmosféra uvnitř kesonu během celého metalurgického procesu (tavení, dosazování, legování, odebírání vzorků a měření teploty) dosahovala tlaku 0,4-0,5 MPa (abs.).



Obr. 2 Dávkovací přípravek s reakčním činidlem – plněný profil CaFe (97 hm. % Ca a 3 hm. % Fe)

Fig. 2 Reagent doser – CaFe filled profile (97 wt. % Ca, 3 wt. % Fe)



Obr. 3 Dávkovací přípravek s reakčním činidlem po dávkování do taveniny oceli v přetlaku argonu.

Fig. 3 Reagent doser after dosing into the molten steel in argon overpressure.

3. Dosazené výsledky

3.1 První experimentální tavba

V tab. 1 je uvedeno chemické složení 1. tavby. Vzorek 1 byl odebrán po roztavení vsázky a vzorek 2 po cca 15 min pro kontrolu.

Následovalo dávkování přísad CaF_2 a CaC_2 na hladinu tekutého kovu a ponořením CaFe do objemu taveniny, za 10 min byl odebrán vzorek 3 a následně po 30 min vzorek 4.

Z tab. 1 je patrné snížení obsahu S o 0,005 hm. % a P o 0,002 hm. %. Z výše uvedených skutečností je možno konstatovat, že bylo úspěšně provedeno odstranění síry a z částí také fosforu. Po první experimentální tavbě bylo zjištěno znehodnocení výdusky VPIM v oblasti struskové čáry. Ta se od hladiny tekutého kovu, do výšky 200-300 mm, zcela, až na výmaz rozpustila do strusky. Je potřeba dodat, že během dávkování CaF_2 , CaC_2 a CaFe došlo k zadýmení vnitřního objemu kesonu.

Po opravě výdusky VPIM šamotovým opravárenským materiálem, byla provedena druhá experimentální tavba.

Tab. 1 Chemické složení ocelové taveniny (hm. %), 1. tavby
Tab. 1 Chemical composition of steel melt (wt. %), the 1st heat

Označení vzorku	C	S	Mn	Si	P	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Ti	Nb	W	Co	As	Sb	Sn
1 - po roztavení	0,54	0,011	0,42	0,23	0,014	0,13	0,11	6,08	0,028	0,024	0,005	<0,003	<0,005	0,007	0,005	0,003	0,008
2	0,52	0,012	0,42	0,24	0,015	0,13	0,10	5,29	0,028	0,023	<0,005	<0,003	<0,005	0,006	0,005	0,003	0,009
3	0,68	0,006	0,46	0,30	0,014	0,13	0,10	5,24	0,023	0,024	0,007	<0,003	<0,005	0,007	0,005	0,003	0,007
4	0,63	0,006	0,46	0,32	0,012	0,13	0,10	5,22	0,024	0,024	0,007	<0,003	<0,005	0,006	0,005	0,003	0,008

Tab. 2 Chemické složení ocelové vsázky a ocelové taveniny (hm. %), 2. tavby
Tab. 2 Chemical composition of steel batch and steel melt (wt. %), the 2nd heat

Označení vzorku	C	S	Mn	Si	P	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Ti	Nb	W	Co	As	Sb	Sn
Vsázka kovu (ingot)	0,14	0,011	0,66	0,18	0,017	0,17	0,062	0,085	0,013	0,007	<0,005	<0,003	0,005	0,003	0,007	0,004	0,011
3	1,17	0,003	0,63	0,24	0,014	0,16	0,079	5,23	0,006	0,016	0,009	<0,003	0,005	0,003	0,003	0,001	0,007
4	1,11	0,004	0,63	0,23	0,013	0,16	0,078	5,18	0,010	0,016	0,009	<0,003	0,005	0,003	0,003	0,001	0,008

Z tab. 2 je patrné snížení obsahu S o 0,007 hm. %, P o 0,004 hm. %, As o 0,004 hm. %, Sb o 0,003 hm. % a Sn o 0,003 hm. %. Snížení množství škodlivých prvků As, Sb, Sn oproti první experimentální tavbě pravděpodobně souviselo s větším podílem reakčního činidla (CaFe), které se dostalo do objemu kovové taveniny při aplikaci. Na základě výše uvedených skutečností je možno konstatovat, že odstranění škodlivých příměsových prvků je popsáním způsobem v daných podmínkách schůdné a proveditelné.

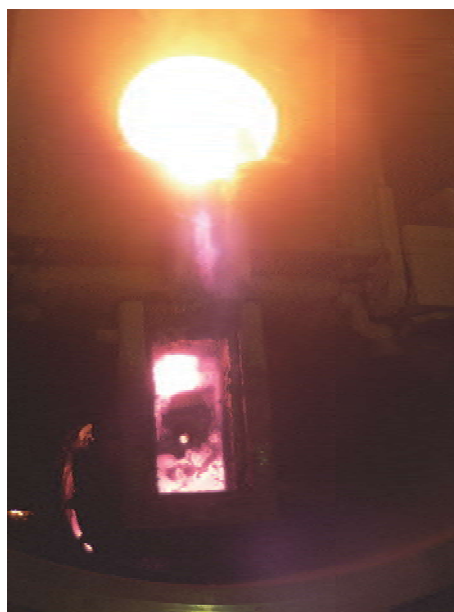
Projevil se fakt, že i při tlaku 0,5 MPa se část Ca z reakčního činidla odpaří a způsobí zadýmení vnitřního prostoru kesonové nádoby. Zadýmení bylo příčinou toho, že reakční činidlo nebylo zcela ponořeno.

Na závěr byla, při otevřeném kesonu zařízení VPIM, odlita tavenina z tavicí pece, přes mezípanev, horem do kokilové sestavy V2A (viz obr. 4). Vzhledem k hornímu odlévání ingotu a vyššímu obsahu strusky v tavicím kelímku při odlévání, měl ingot velmi špatnou kvalitu povrchu (viz obr. 5 a obr. 6).

3.2 Druhá experimentální tavba

Pro druhou experimentální tavbu byl kelímek naplněn na cca 2/3 (1000 kg) svojí tonáže z důvodu zamezení styku kovu nebo strusky s opravenou výduskou,

V tab. 2 je uvedeno chemické složení vsázky kovu, před dosazením legujících přísad. Z tavebních zkoušek po natavení přísad (vzorek 1 a 2) nebylo možno zjistit chemické složení, a proto je pro vyhodnocení přidáno chemické složení vsázkového ingotu. Stejně jako u první experimentální tavby následovalo dávkování přísad CaF_2 a CaC_2 na hladinu tekutého kovu a ponořením CaFe (ponoření asi z jedné poloviny) do objemu taveniny, po cca 10 min byl odebrán vzorek 3 a po dalších 20 min (30 min po dávkování CaFe) byl odebrán vzorek 4



Obr. 4 Otevřený keson zařízení VPIM, nahoře indukční tavicí pec, před ní mezípanev, která leží na kokilové sestavě typu V2A, po odlití taveniny

Fig. 4 The open caisson of the VPIM device, the induction melting furnace on top, in front of it the tundish, which rests on the V2A type mold assembly, after the melt has been cast



Obr. 5 Odlitý ingot typu V2A
Fig. 5 Poured V2A ingot



Obr. 5 Odlitý ingot se zalitou dopadovou deskou používanou při odlévání horem
Fig. 5 Ingot with impact plate encased due to the use of top pouring technology

Závěr

Článek se zabýval posouzením vlivu vápníku a jeho sloučenin na odstranění síry, fosforu a některých dalších škodlivých příměsových prvků z ocelové taveniny dvou experimentálních taveb z modifikované oceli ČSN 17 102. Experimenty byly realizovány ve vakuové přetlakové indukční peci. Získané výsledky experimentálních taveb prokázaly, že za přetlaku argonu

0,5 MPa abs. lze působením vápníku v kovové tavenině legované Cr významně snížit obsah nežádoucích příměsí, a to síry až o 0,007 hm. % a fosforu až o 0,004 hm. %. Pro potvrzení výsledků a rozšíření získaných poznatků by bylo vhodné experimenty v této oblasti výzkumu dále pokračovat.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl v rámci Institucionální podpory dlouhodobého a koncepčního rozvoje výzkumné organizace v roce 2022, kterou poskytlo Ministerstvo průmyslu a obchodu České republiky.

Literatura

- [1] RYŠ, P., CENEK, M., MAZANEC, K. a HRBEK, A. *Nauka o materiálu I, Nauka o kovech, 4. svazek Železo a jeho slitiny*. Brno: Academia, nakladatelství Československé akademie věd, 1975, 554 s.
- [2] KURKA, V., KRATOCHVÍL, I., KRAYZEL, M. a MRÁČEK, J. *Nové technologie odstraňování škodlivých příměsových prvků z kovové taveniny*. In *Teorie a praxe výroby a zpracování ocelí, 2.-3. dubna 2008, Rožnov pod Radhoštěm*. Ostrava: Tanger, 2008, ISBN 978-80-86840-39-0.
- [3] ALLIBERT, M. *Slag Atlas*. 2. vydání. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995. ISBN 3-514-00457-9.
- [4] TAKENOUCI, T. *Dephosphorization under reducing conditions*. In *Scaninject V, part II, 6.-8.* 2008 června, 1989, Lulea, Švédsko. Lulea: MEFOS, 1989.
- [5] SHUI, Z. and FENG, G. *The reducing dephosphorization of stainless steel by injection powder*. In *Scaninject IV, part II, 11-13.* 1986, Lulea, Švédsko. Lulea: MEFOS, 1986.
- [6] KRAYZEL, M. et al. *The short assessment of development state-of-art and practical experiments with accompanied element removal from steel melts in the strong reducing setting (Stručné shrnutí stavu znalostí a výsledků praktických experimentů s odstraňováním doprovodných prvků z ocelových tavenin v silně redukčním prostředí)*. In *Iron and Steel Making*, 4-6.10.2006, Szczyrk, Polsko. ISBN 978-83-912054
- [7] LEAL, C. and TORSSELL, K. *Dephosphorization of chromium steels by injection of calcium carbide*. In *Scaninject IV, part I, 11-13 června, 1986, Lulea, Švédsko*. Lulea: MEFOS, 1986.
- [8] KURKA, V., KRATOCHVÍL, I., KRAYZEL, M. a RAŠKA, P. *Vakuová a přetlaková indukční tavicí pec - Zkušební provoz*. Dílčí zpráva o řešení projektu MŠMT „Výzkumný záměr č.MSM 2587080701“ za rok 2006, Ostrava, prosinec 2006.
- [9] KURKA, V., KRATOCHVÍL, I. a KRAYZEL, M. *Vakuová a přetlaková indukční tavicí pec - Experimentální tavby*. Dílčí zpráva o řešení projektu MŠMT „Výzkumný záměr č.MSM 2587080701“ za rok 2007, Ostrava, prosinec 2007.