

На правах рукописи

КЛАЧКОВ АНАТОЛИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ  
ОКСИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ НА ЭТОЙ  
ОСНОВЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ ТРУБНОЙ КОТЕЛЬНОЙ  
СТАЛИ**

Специальность 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Автореферат  
диссертации на соискание  
ученой степени кандидата  
технических наук

Москва 2009

Диссертационная работа выполнена на кафедре металлургии стали и ферросплавов института металлургии, экологии и качества в составе Государственного технологического университета «Московский институт стали и сплавов».

Научный руководитель:

кандидат технических наук, доцент Еланский Д.Г.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор Линчевский Б.В.

доктор технических наук Куклев А.В.

Ведущее предприятие:

Новокузнецкий металлургический комбинат

Защита состоится «26» марта 2009 г. в 14 на заседании диссертационного совета Д.212.132.02 при государственном технологическом университете «Московский институт стали и сплавов» по адресу 117936, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 6, аудитория А-305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке государственного технологического университета «Московский институт стали и сплавов».

Автореферат разослан 24.02.2009 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д. 212.132.02-

доктор технических наук, профессор

Семин А. Е.

## **I.     Общее описание работы**

### **Актуальность работы.**

Повышение чистоты металла непрерывнолитой заготовки (НЛЗ) по неметаллическим включениям (НВ) является одной из важнейших задач производства стали, поскольку в большинстве случаев НВ негативно влияют на свойства металлургической продукции.

Включения алюминатов кальция типа  $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{CaO}$ , образующиеся в трубной стали, входят в число нежелательных, и их содержание органичивается техническими условиями (ТУ) изготовления литой трубной заготовки. На ОАО «Волжский трубный завод» (ВТЗ) для определения загрязненности НЛЗ включениями используют метод Ш6 ГОСТ 1778. Но отдельной группы алюминатов кальция в методе бальной оценке Ш6 нет, по внешнему виду их относят в группу силикатов. Правомерность такого подхода подтверждена данным проведенного в работе рентгеноспектрального анализа, который показал, что все обнаруженные НВ в исследованном объеме плавов стали 20К, произведенных на ВТЗ, отнесенные к группе силикатов, содержали в своей основе алюминаты кальция. Таким образом, загрязненность стали алюминатами кальция можно было оценить по баллам загрязненности стали силикатами по методу бальной оценки Ш6. Снижение баллов загрязненности стали силикатами соответствует снижению загрязненности стали алюминатами кальция. По классификации ряда исследователей обнаруженные НВ алюминатов кальция относятся к коррозионно-активным неметаллическим включениям.

На ВТЗ в стали 20К плавов, выплавленных по базовой технологии, средняя балльная оценка содержания алюминатов кальция наиболее приближена к верхним предельным величинам, определенных ТУ–14–1–5319–9: значения максимального и среднего балла загрязненности силикатами составляли 90 и 51,4 % от предельных величин. При этом средние значения максимального и среднего балла загрязненности оксидами составляли соответственно 22,5 и 23 % от предельных, а сульфидов - только 10 и 5,7 %. Также из 59 проанализированных плавов стали 20К, выплавленных по базовой технологии, 14 имели брак по максимальному баллу и одна по среднему баллу загрязненности силикатами, что составляет 24 % от всех рассмотренных плавов.

Таким образом, задачу снижения содержания алюминатов кальция в трубной стали следует считать весьма актуальной.

### **Цель работы.**

Проанализировать базовую технологию выплавки котельных марок сталей и закономерности образования оксидных включений в условиях варьирования технологических параметров плавки в ДСП и улучшить технологию для уменьшения количества неметаллических включений и сокращения затрат, а также предложить методику термодинамического расчета для дальнейшей оптимизации технологии.

### **Научная новизна.**

1. Показано, что решающее значение для образования НВ в котельной стали имеет процесс окисления алюминия кислородом атмосферы в период ковшевой обработки, - высокая активность растворенного алюминия стимулирует поглощение кислорода металлом и приводит к повышенному загрязнению стали вредными глиноземистыми включениями в пределах 5 и более баллов.

2. Установлено, что в условиях варьирования технологических параметров плавки в ДСП в широких пределах и глубоком раскислении металла алюминием количество оксидных включений растёт с увеличением расхода силикокальция, т.е. модифицирование включений в таких условиях не приводит к их удалению из металла.

3. Определено, что изменение порядка присадки раскислителей, от слабых к сильным, а также снижение расхода алюминия приводит к снижению уровня загрязнённости стали оксидными включениями.

4. Установлена возможность снизить загрязнённость котельной стали оксидными неметаллическими включениями и получить включения с низкой температурой плавления при пониженных концентрациях алюминия и кальция в металле. Включения при этом состоят в основном из алюминатов кальция, а их середина по сравнению с оболочкой обогащена оксидом алюминия.

5. Показано, что для сравнения результатов применения базовой и опытной технологий в условиях варьирования технологических параметров плавки в ДСП в широких пределах эффективен метод сравнения выборок по t-критерию, который позволил объективно сравнить плавки котельной стали, выплавленной по двум технологиям.

6. Предложена методика проведения термодинамического расчёта состава системы метал-шлак-газ с адаптацией для реальных условий внепечной обработки стали с целью прогнозирования загрязнённости стали неметаллическими включениями в условиях заданного технологического

процесса. Методика, учитывающая подсос кислорода в металл во время ковшевой обработки и всплывание части включений в шлак, может быть легко использована для указанной цели и при изменении технологических условий.

### **Практическая значимость работы.**

1. Разработана и внедрена технология внепечной обработки стали марки 20К с присадкой раскислителей в порядке нарастания их сродства к кислороду.
2. Предложено и реализовано снижение расхода алюминия и кальция на раскисление и модифицирование.
3. Разработаны и использованы на практике технологические приёмы, обеспечивающие сокращение загрязнённости непрерывнолитой заготовки неметаллическими включениями с сохранением серийности разливки стали без зарастания погружного стакана и с получением механических свойств стали в пределах технических требований.

### **Апробация работы.**

Основные результаты работы были доложены на IX Конгрессе сталеплавателей в 2006 г. в г. Старый Оскол.

### **Объем работы.**

Диссертация изложена на 162 страницах машинописного текста, содержит 65 рисунков, 24 таблицу и состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованных источников из 91 наименований и 4 приложений.

## **II. Основное содержание работы**

### **Обзор практики раскисления стали и модифицирования НВ.**

В настоящее время для производства труб применяются более 350 марок сталей. Несмотря на постоянное увеличение доли легированных марок трубной стали, она все еще не велика, поэтому задача совершенствования технологии выплавки углеродистой стали для производства труб попрежнему актуальна.

В настоящей работе объектом исследования является сталь марки 20К, выплавляемая на ВТЗ. Ее состав представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав стали 20К по ТУ 14-1-5319-96, % (масс.)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu
			не более				
0,17— 0,24	0,17— 0,37	0,35— 0,65	0,030	0,025	0,25	0,25	0,30

Сталь 20К применяют для производства узлов, корпусов аппаратов и труб котлостроения, которые работают при температурах до 520 °С.

По сравнению со сталью 20, котельная сталь 20К имеет повышенные требования по загрязненности НВ.

Некоторые оксиды —  $Al_2O_3$  и очень богатые глиноземом алюминаты кальция или шпинели, можно считать недеформируемыми включениями. Образование трещин или полостей вокруг таких включений в процессе горячей обработки существенно зависит от ее температуры: чем выше температура обработки, тем меньше вероятность образования трещин или полостей.

Силикаты и алюминаты кальция с более высоким содержанием извести характеризуются высокой пластичностью при высоких температурах и могут обладать пластичностью, аналогичной пластичности стали. При прокатке при этом образуются сильно удлиненные включения. С понижением температуры пластичность резко снижается, и включения вместо деформирования растрескиваются. При контролируемой прокатке с понижением температуры металла создаются условия, при которых включения начинают терять пластичность.

Кроме того, в последнее время в ряде исследований были показаны новые отрицательные свойства алюминатов кальция, такие как коррозионная активность.

Алюминий в настоящее время является наиболее технологичным раскислителем и широко используется при выплавке котельной стали. Однако его использование зачастую приводит к зарастанию погружного стакан-дозатора. Для борьбы с этим явлением присаживают кальций для модификации включений с образованием более легкоплавких алюминатов кальция. Таким образом, избежать образования таких комплексных включений не удастся. Следовательно, с алюминатами кальция необходимо бороться, удаляя их, либо минимизируя их образование в ходе оптимизации технологии.

На различных заводах применяют различные методы удаления НВ и оптимизируют количество отдаваемых в металл алюминия и кальция с целью получения включений, обеспечивающих хорошую разливаемость и высокую

чистоту металла. В табл. 2 как примеры представлены различные марки стали, которые должны разливаться непрерывно в серию без застания погружного стакана и имеют повышенные требования по загрязненности стали НВ.

Таблица 2 – Содержание алюминия, массовая доля, и количество отдаваемого силикальция в пересчете на чистый кальций при внепечной обработке сталей на различных предприятиях (н. д. – нет данных).

Предприятие	[Al], %	Кальций, кг/т	Соотношение [Al]/[Ca]
Азовсталь	0,027 – 0,035	0,33-0,4	$\geq 0,05$
ОЭМК	0,018	0,12	0,21
НТМК	0,018 – 0,019	0,225	0,10 – 0,18
ВТЗ	0,022	0,11	0,16
БМЗ	0,004	0,1	н. д.
НКМК	0,021 – 0,025	н. д.	0,15

Видно, что количество присаживаемых алюминия и кальция и соотношение их концентраций варьируются в широких пределах. Общепризнанной методики определения этих технологических параметров не существует. Указанные расходы и соотношение определяется, в основном, опытным путем. Часто на предприятиях технологии раскисления и модифицирования не оптимизированы и требуют улучшений.

### **Методы анализа и обработки данных.**

В работе применяли следующие методики для проведения плавки, анализа образцов стали НЛЗ, НВ и обработки данных:

- плавки в ЭСПЦ ВТЗ проводили по базовой и предложенным опытным технологиям;
- для определения загрязненности НЛЗ включениями использовали метод ШБ ГОСТ 1778, применяемый на ВТЗ;
- для качественного и количественного анализа состава включений применяли рентгеноспектральный микроанализ с использованием анализаторов Camebax и Oxford INCA Energy;
- для определения количества кислорода в металле, соединенного в различные оксиды, использовали методику вакуум-плавления и газоанализатор Leco TC-436;

- определение размеров и количества неметаллических включений в стали проводили на микроскопе Olympus PME3 с использованием системы анализа изображений Leco IA-32;
- для статистической обработки полученных данных строили гистограммы распределения, проводили сравнение выборок с помощью t-теста и строили линии зависимости методом наименьших квадратов;
- расчеты равновесия в системе металл-шлак-газ проводили с помощью программы ГИББС<sup>®</sup>, основанной на использовании закона действующих масс.

### **Базовая технология производства котельной стали на ВТЗ.**

Котельную сталь 20К, выбранную для отработки мероприятий по снижению загрязненности алюминатами кальция, выплавляют на ВТЗ по схеме: дуговая сталеплавильная печь (ДСП) – установка ковш-печь (КП) – машина непрерывной разливки стали (МНРС).

В ДСП четвертого поколения вместимостью 150 т с трансформатором мощностью 110 МВ·А, оборудованной четырьмя стеновыми горелками и кислородно-угольным манипулятором, выплавляют полупродукт. Металл для внепечной обработки передают на КП. Во время внепечной обработки металл продували аргоном, раскисляли алюминием, потом добавляли ферросплавы и перед отдачей на разливку вводили силикокальций для модифицирования НВ. Сталь разливают на криволинейной четырехручьевой МНРС с использованием погружных стаканов.

На ОАО «ВТЗ» для модифицирования стали используют силикокальциевую проволоку СК30, которую по базовой технологии вводили трайбаппаратом в ковш перед передачей его на МНРС в количестве в среднем 113 кг.

Из непрерывнолитой заготовки стали по методике лаборатории ВТЗ отбирали образцы для анализа на загрязненность стали НВ по методу Ш6 ГОСТ 1778, при которой алюминаты кальция по внешнему виду относят к группе таких включений, как силикаты. В ходе анализа было выявлено, что загрязненность металла силикатами очень близка к верхним пределам, определенным техническими условиями, и зачастую превышает их, что приводит к отбраковке металла, выплавленного по базовой технологии.

Так же в ходе анализа базовой технологии была выявлена нестабильность ее исполнения. Количество алюминия, которое отдавали для раскисления, слабо коррелировало с окисленностью стали (рис. 1). Режим раскисления стали на



ВТЗ не отличался стабильностью, например, не выдерживали требуемое по ТИ количество присаживаемых Са и Al и их соотношение (рис. 2).

Проанализировали влияние всех регистрируемых параметров плавки на загрязненность стали силикатами и обнаружили только одну корреляцию, которую можно отнести к значимым. Основное влияние на загрязненность силикатами оказывает отдача масса вводимого силикокальция, - с повышением массы вводимого силикокальция увеличивается и загрязненность стали НВ (рис. 3). Но отказаться от введения кальция в металл невозможно, поскольку помимо влияния на механические свойства металла, модифицирование включений обеспечивает снижение частоты случаев остановки разливки в серию из-за закупоривания разливочных стаканов, что в условиях ВТЗ и определяло количество отдаваемого кальция в 55 кг по базовой технологии.

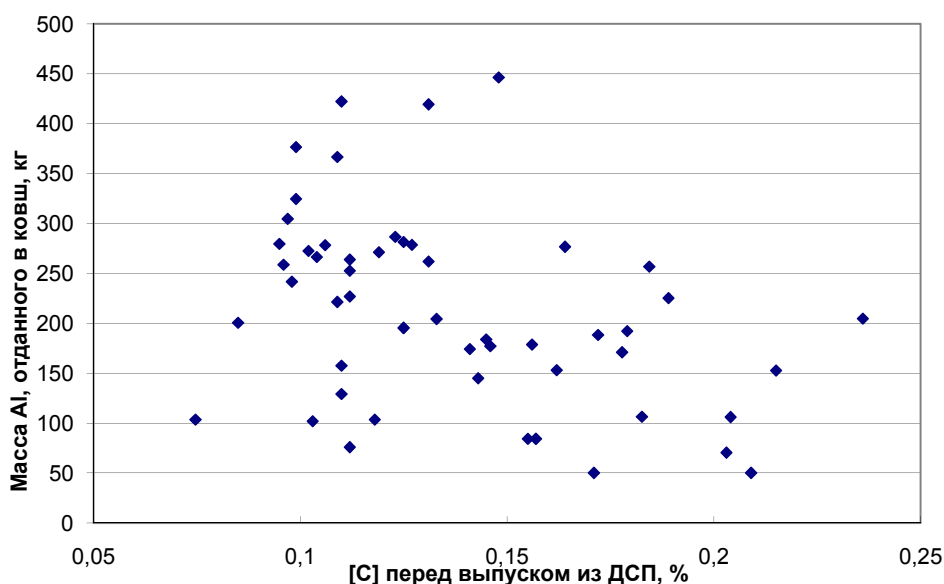


Рис. 1. Масса алюминия, отданного в ковш для раскисления, в зависимости от содержания углерода в нераскисленном металле (54 плавки).

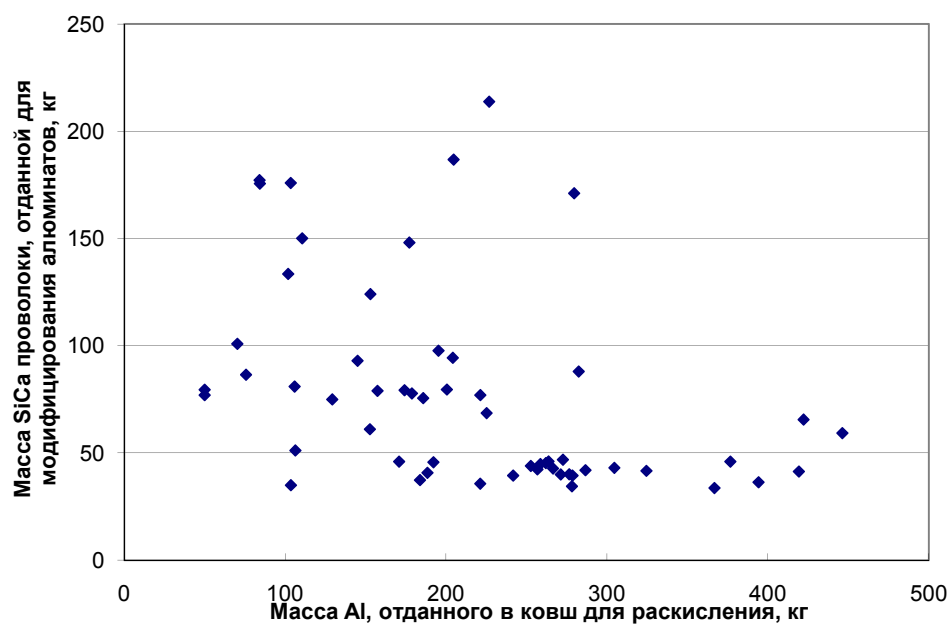


Рис. 2. Масса силикокальциевой проволоки, отданной в ковш, в зависимости от массы отданного в ковш алюминия (57 плавов).

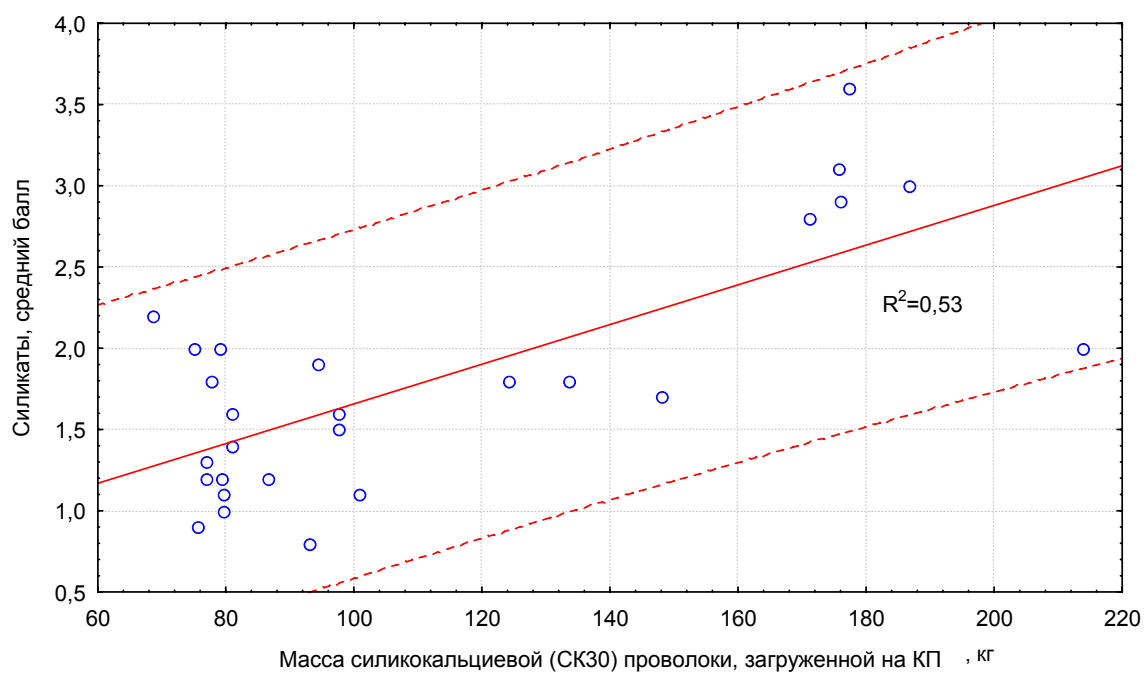


Рис. 3. Зависимость загрязненности стали силикатами (средний балл) от массы силикокальция, отданного на КП.

Использование в базовой технологии достаточно большого количества кальция способствовало в итоге повышенной загрязненности стали включениями типа силикатов.

Анализ базовой технологии выявил следующие ее недостатки:

- высокий уровень загрязненности алюминатами кальция;
- большое количество присаживаемых алюминия и кальция;
- нерациональный порядок ввода раскислителей;
- нестабильность проведения технологических операций.

### **Опытная технология производства котельной стали.**

Для улучшения технологии были разработаны новые режимы раскисления и модифицирования стали 20К и проведены опытные плавки с их использованием.

Опытная технология отличалась от базовой тем, что основные ферросплавы отдавали в ковш на выпуске металла из печи, а не на КП после раскисления алюминием. Также в опытной технологии изменили требования по содержанию алюминия и количеству присаживаемого кальция. Остальные технологические параметры плавки оставили без изменений.

По первому варианту проведения опытных плавки содержание алюминия в металле в конце обработки на КП должно было составлять 0,016 – 0,020 %, с целью глубокого раскисления металла и предотвращения образования НВ при кристаллизации, которые практически не удаляются из металла.

Во втором варианте проведения опытных плавки содержание алюминия должно было находиться в пределах 0,006 – 0,010 %, с целью образования меньшего количества включений из глинозема и, следовательно, к меньшему количеству алюминатов кальция.

Соответственно содержанию алюминия и изменению порядка раскисления в опытных плавках уменьшили количество отдаваемого силикокальция. Также был проверен вариант ведения плавки без отдачи силикокальция, но при разливке металла таких плавки наблюдали зарастание погружного стакана, требующее его замены во время серии, и от этого варианта отказались.

### **Результаты проведения опытных плавки и анализ НВ.**

Анализ состава НВ по РСМА показал наличие в них оксида Mg, что потребовало проверки гипотезы о шлаковой природе включений. Сравнивая состав НВ опытных плавки с составами шлака в КП и на разливке, проверили

природу включений. Для большинства включений отдельно исследовали состав их середины и оболочки. Полученные результаты показывают, что состав НВ отличается от составов шлака. Концентрация, например, MgO в НВ превосходит его содержание в шлаке КП и на разливке (рис. 4).

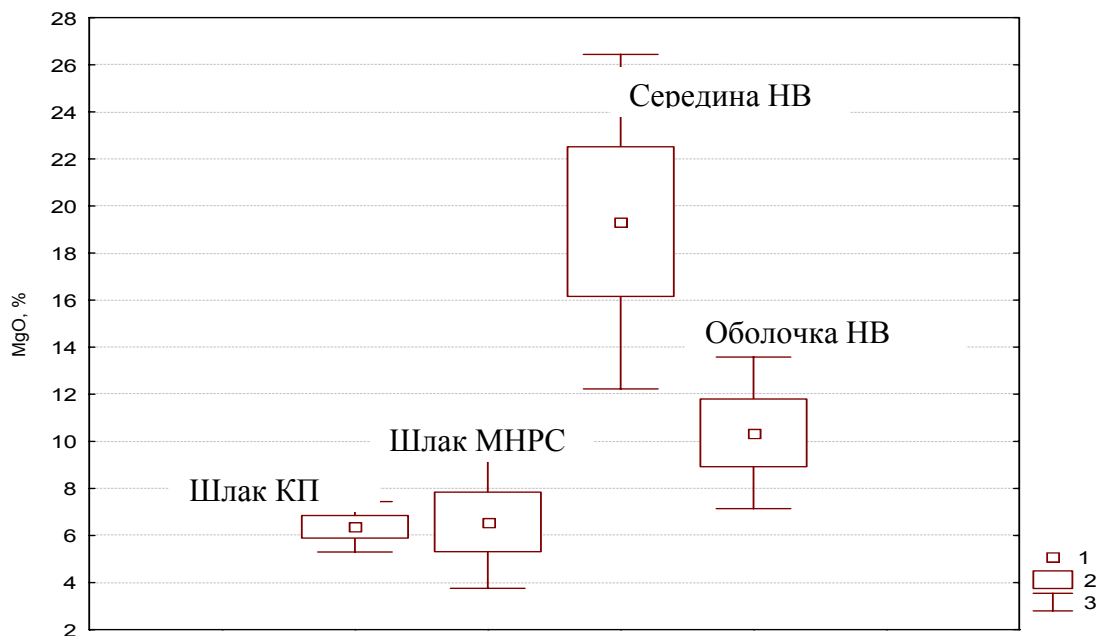


Рис 4. Результат t-теста по концентрации MgO, массовая доля, в НВ и в шлаках; 1 – среднее значение, 2 – стандартное отклонение, 3 – среднеквадратичное отклонение.

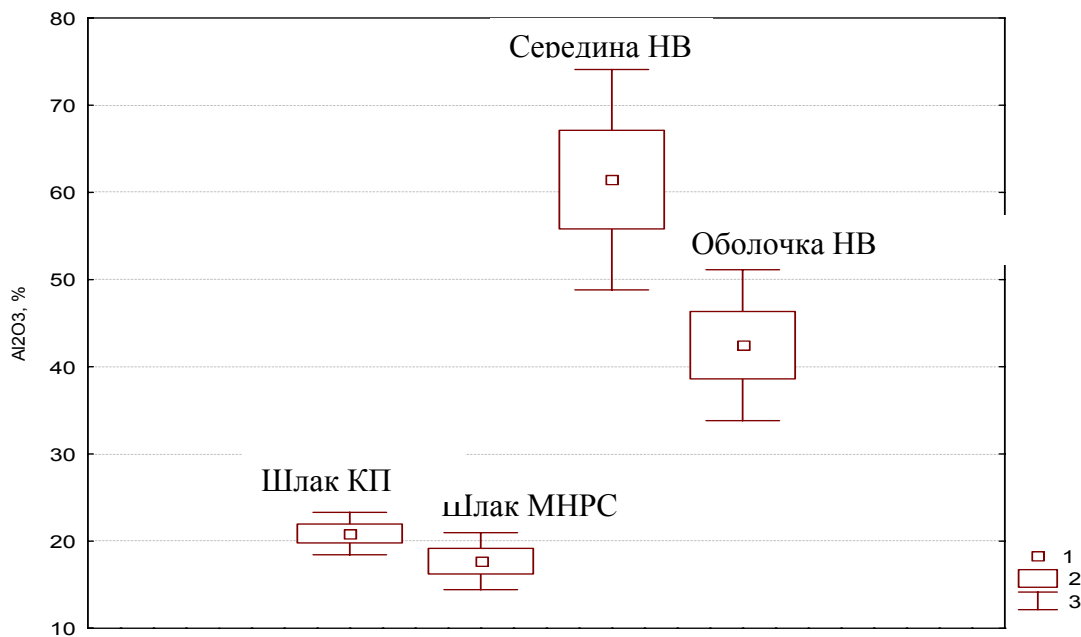


Рис. 5. Результат t-теста по концентрации  $Al_2O_3$ , массовая доля, в НВ и в шлаках. 1 – среднее значение, 2 – стандартное отклонение, 3 – среднеквадратичное отклонение.

Аналогичный результат был получен также для концентраций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 5).

Можно заключить, что исследованные НВ не имеют шлаковой природы и образованы в результате протекания реакций раскисления и модифицирования.

Также видно, что содержание оксида алюминия в середине включения определено выше, чем в его оболочке. Это объясняется тем, что включение начинает взаимодействовать с кальцием и его оксидом с поверхности, что приводит к уменьшению доли  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в НВ во время модифицирования. Этим же объясняется то, что в середине НВ концентрация  $\text{CaO}$  несколько меньше, чем в оболочке.

С точки зрения загрязненности стали НВ предпочтительным оказался второй вариант опытной технологии. Сталь плавов, выплавленных по этому варианту, имела меньшую загрязненность алюминатами кальция. Загрязненность стали алюминатами кальция уменьшили в 1,5 раза по сравнению с базовой технологией. Это видно из рис. 6, на котором представлены результаты t-теста.

Следует отметить, что более глубокое раскисление металла алюминием по первому варианту опытной технологии привело к увеличению содержания НВ по сравнению со вторым вариантом опытной технологии. Видимо, образование НВ идёт в подавляющем количестве ещё до кристаллизации стали, а повышение концентрации алюминия приводит к снижению кислородного потенциала в металле, что, в свою очередь, провоцирует увеличение потока кислорода из атмосферы через слой шлака в ковше и промковше в сталь. Можно заключить, что в условиях, когда невозможно полностью остановить проникновение кислорода из атмосферы в металл, повышение концентрации раскислителей в стали может приводить к росту содержания НВ в металле. Увеличение времени продуки металла в ковше для удаления НВ также способствует увеличению времени проникновения кислорода в сталь.

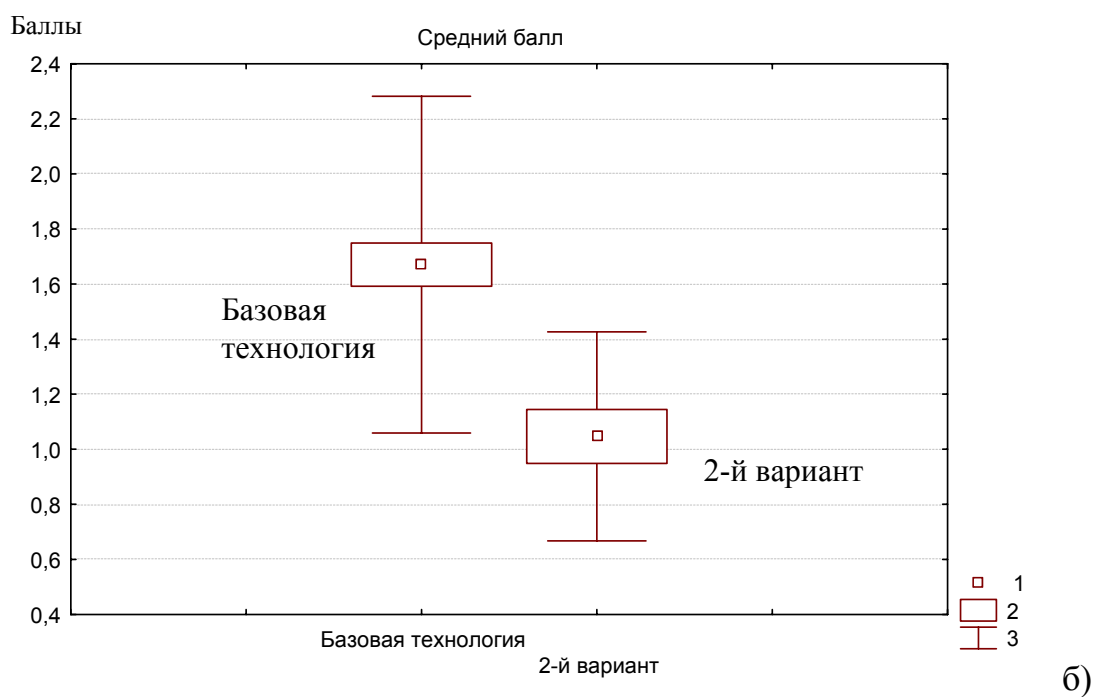
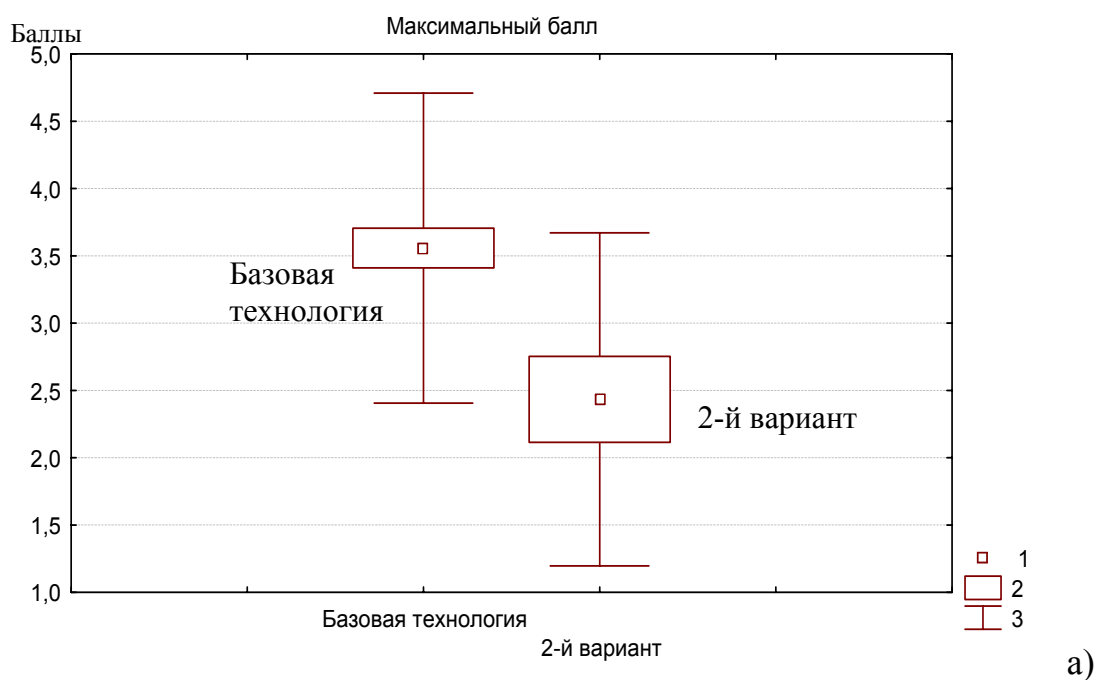


Рис. 6. Результаты  $t$  – теста по загрязненности силикатами стали, выплавленной по базовой технологии и по 2-му варианту опытной технологии; а - максимальные баллы, б - средние баллы. 1 – среднее значение, 2 – стандартное отклонение, 3 – среднеквадратичное отклонение.

По результатам опытных плавов разработаны и внедрены следующие рекомендации по совершенствованию технологии раскисления и внепечной обработки стали 20К:

- раскисление и предварительное легирование металла проводить ферромарганцем и ферросилицием на выпуске из печи;

- содержание алюминия в стали в конце обработки на КП поддерживать в пределах 0,006 – 0,010 %;
- количество отдаваемого силикокальция (СК30) должно составлять  $10 \pm 1$  кг.

На их основе была написана технологическая инструкция, по которой в дальнейшем работали на предприятии.

В результате применения предложенной технологии удалось добиться:

- снижения загрязненности стали алюминатами кальция почти в 1,5 раза;
- снижения расхода алюминия в 1,5 раза, силикокальция - в 4 раза.

Определили состав неметаллических включений в металле опытных плавок с помощью рентгеноспектрального микроанализа. Обнаружили два типа включений. Первый тип – сульфиды марганца, неправильной формы, пример такого НВ показан на рис. 7. Но данные включения встречались в стали очень редко.

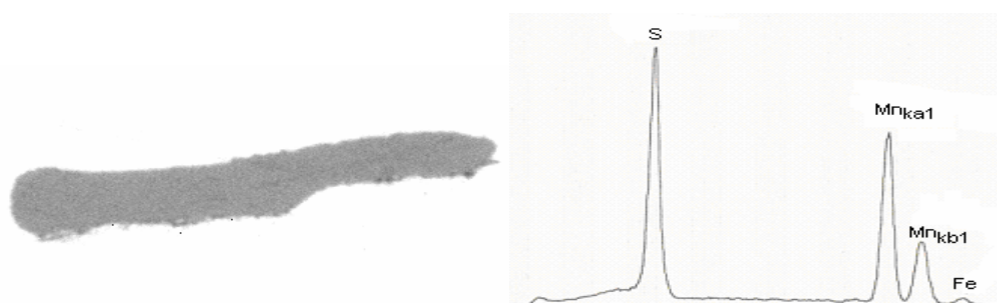


Рис. 7. НВ из сульфида марганца в металле опытной плавки, размер 8х40 мкм.

Второй тип – комплексные глобулярные оксиды сложного состава, в своей основе содержащие алюминат кальция, с различным составом оболочки и середины НВ, различаемыми по цвету, рис. 8.

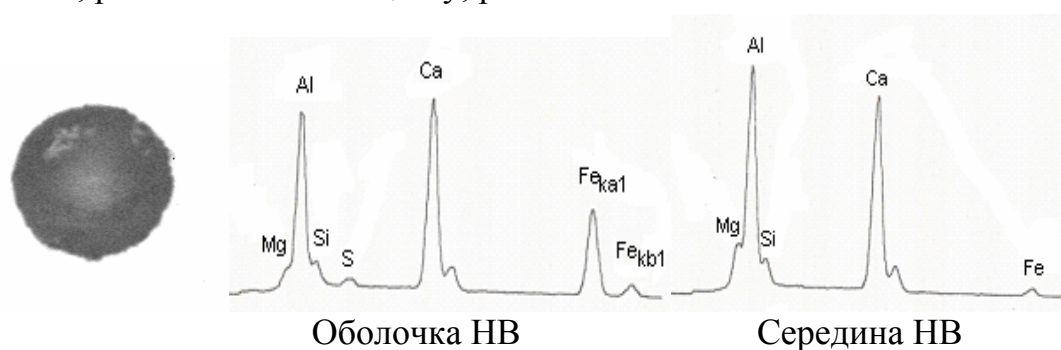


Рис. 8. НВ из комплексного оксида в металле опытной плавки, размер 11 мкм.

Определив состав включений, по диаграммам состояния оксидных систем ( $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$  при  $\text{MgO}=15\%$ , при  $\text{MgO}=10\%$  и т. д.) оценили температуру ликвидус комплексных оксидов.

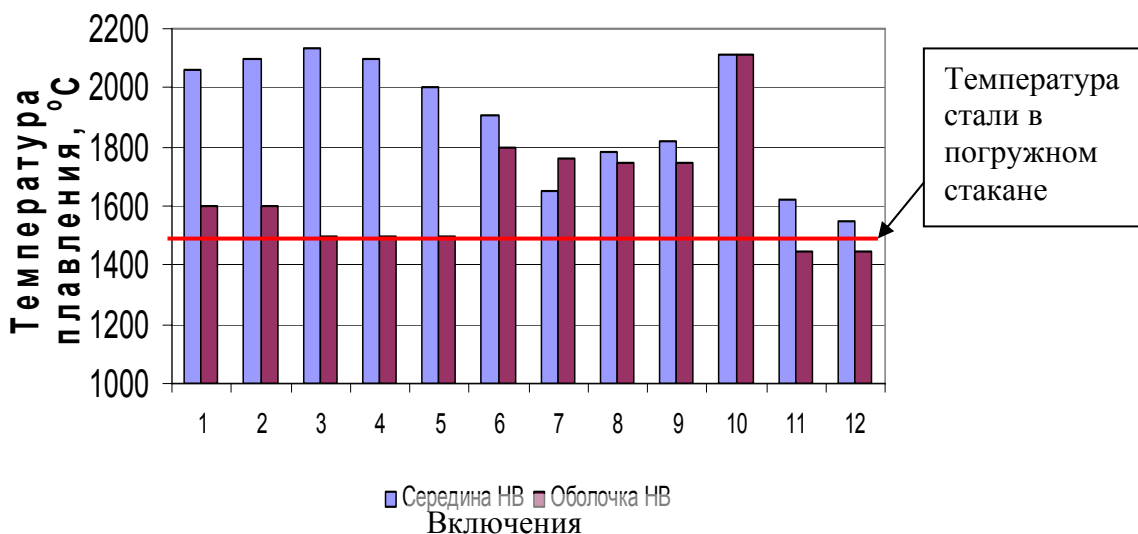


Рис. 9. Температура плавления комплексных оксидов, обнаруженных в стали 20К

Оцененная температура плавления оболочки НВ в целом ниже, чем середины из-за большего содержания оксида кальция. Из-за отклонений от стандартной процедуры ведения плавки температура плавления оболочки НВ колеблется и не всегда находится ниже температуры разливки.

Для понимания проходящих при раскислении и легировании процессов проверили влияние всех регистрируемых параметров внепечной обработки на состав включений и их температуру плавления.

Обнаружили ряд корреляций.

С ростом основности шлака В на разливке несколько увеличивается содержание алюминия, связанного в оксид  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в оболочке НВ, которые обнаружены в литом металле,  $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ , уравнение (1), рис. 10.

$$C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 43,8 \cdot V + 10,8 \quad (1)$$

Это, видимо, объясняется тем, что шлак с пониженной основностью лучше ассимилирует включения с повышенным содержанием алюминия.



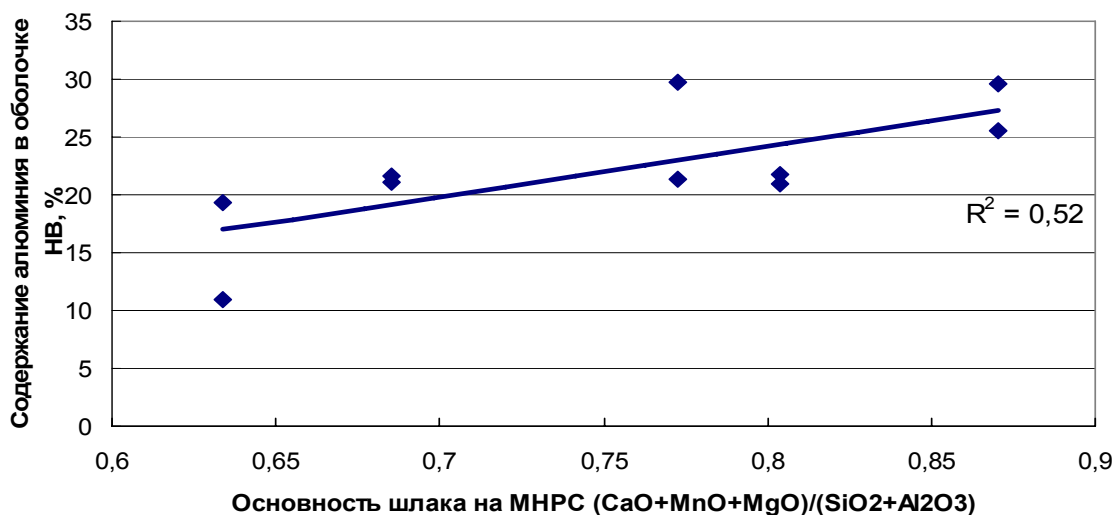


Рис. 10. Зависимость содержания алюминия в оболочке HB от основности шлака МНРС.

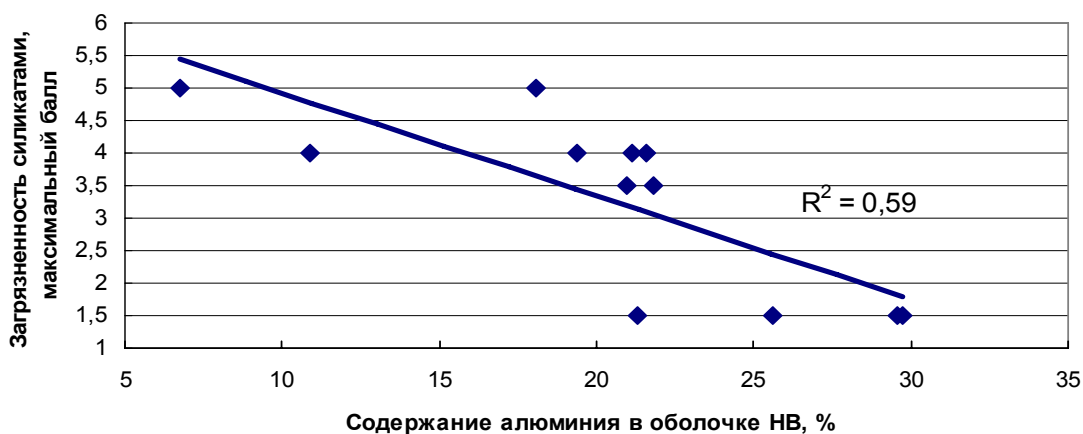


Рис. 11. Зависимость загрязненности стали силикатами от содержания алюминия в оболочке HB.

Данные рис. 11 позволяют предположить, что добавки силикокальция, уменьшающие долю алюминия в оболочке HB и способствующие разливаемости стали, увеличивают общую загрязненность стали силикатами. Зависимость балльной оценки загрязненности стали, BHV, от содержания алюминия в оболочке HB,  $C_{Al(обол.)}$ , носит обратнопропорциональный характер, уравнение (2):

$$BHV = -0,158 \cdot C_{Al(обол.)} + 6,51 \quad (2)$$

Это предположение подтверждается данными анализа базовой технологии. Аналогичная картина наблюдается и для величины среднего балла.

Полученные данные подтверждают вывод о необходимости регламентировать количество отдаваемого силикокальция на пониженном уровне.

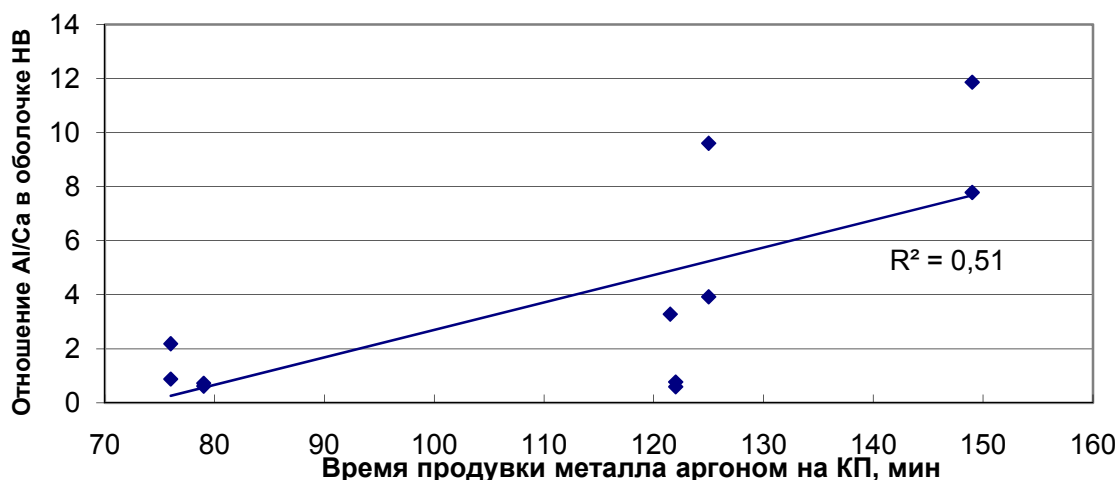


Рис. 12. Зависимость отношения концентраций Al/Ca в оболочке НВ от времени продувки металла на КП аргонem; уравнение регрессии.

Рост времени продувки металла аргонem на КП,  $\tau_{\text{КП}}$ , мин, то есть увеличение времени внепечной обработки, способствует увеличению доли оксида алюминия во включениях, растёт отношение концентраций Al/Ca в НВ,  $X_{\text{Al/Ca}}$ , уравнение (3).

$$X_{\text{Al/Ca}} = 0,101 \cdot \tau_{\text{КП}} - 7,44 \quad (3)$$

Это происходит потому, что увеличивается время проникновения кислорода из атмосферы в металл и, следовательно, продолжительность процесса окисления алюминия в металле, в то время как период пребывания кальция в металле остаётся неизменным. Необходимо признать, что даже наличие на поверхности металла в ковше покровного шлака не способно разрушить поток кислорода из атмосферы в металл.

При проведении внепечной обработки на КП следует принимать меры к сокращению времени обработки до минимально необходимого, чтобы уменьшить количество окисляемого подсасываемым воздухом алюминия.

Повышение концентрации кальция в металле [Ca], %, в изученном интервале положительно влияет на температуру ликвидус включений из алюмината кальция. Это справедливо и для середины, и для оболочки НВ.

Температура ликвидус оболочки НВ из алюмината кальция,  $T_{\text{об}}$ , °C, обратнопропорциональна концентрации кальция в стали, [Ca], %, ур. (4):

$$T_{\text{об}} = -37962 \cdot [\text{Ca}] + 2193 \quad (4)$$

Увеличение отношения масс SiCa и Al, отданных в виде проволок в металл на КП, способствует снижению температуры плавления НВ, рис. 14, что коррелирует с данными рис. 13.

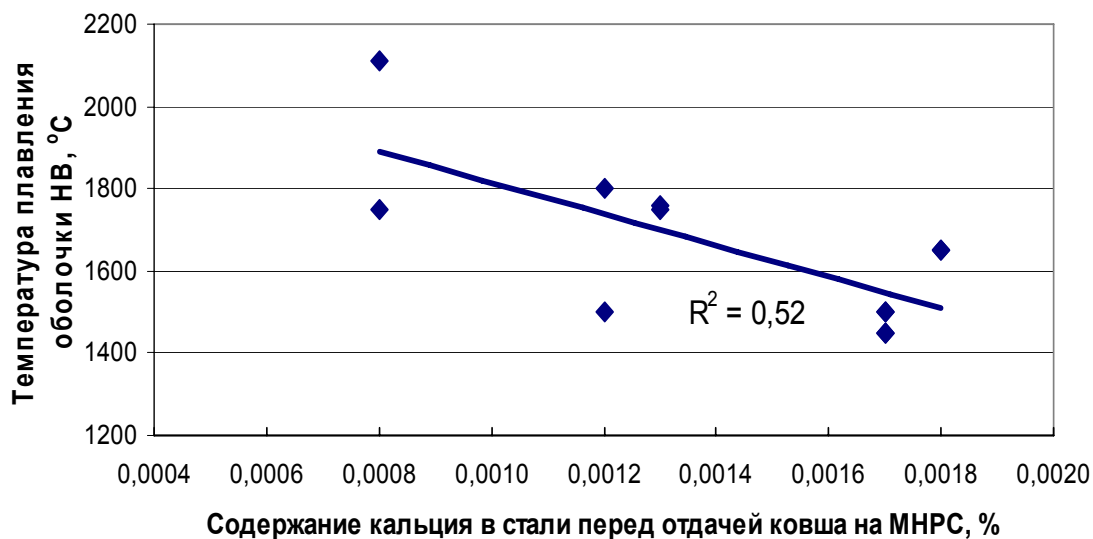


Рис. 13. Влияние содержания Са в стали перед отдачей ковша на МНРС на температуру плавления оболочки НВ.

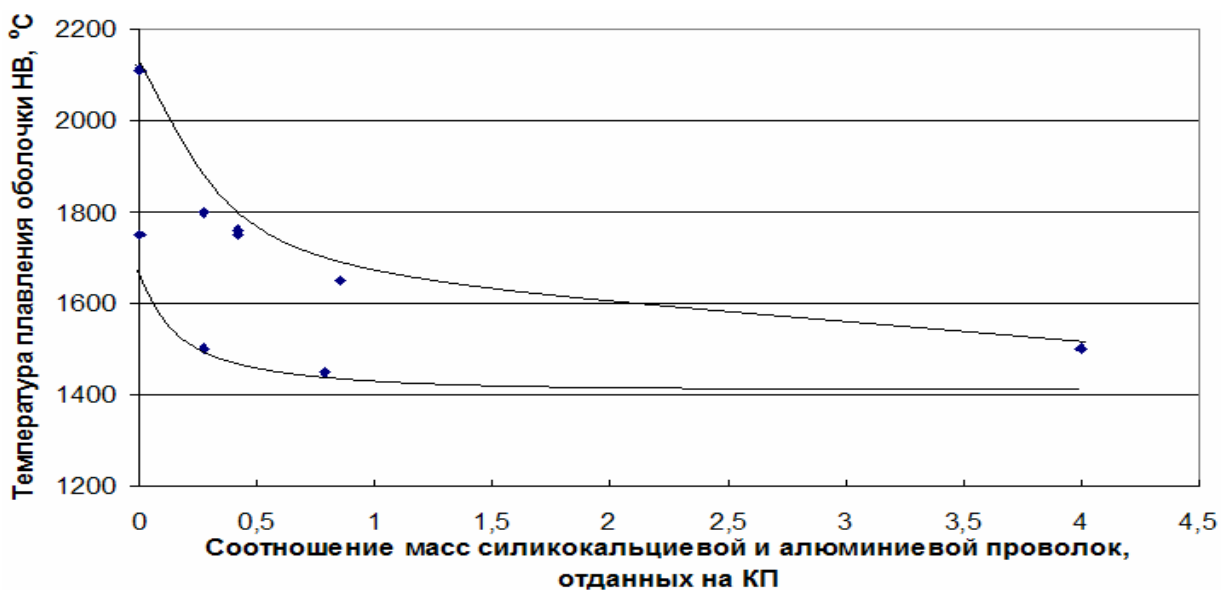


Рис. 14. Влияние отношения масс силикокальциевой и алюминиевой проволок, отданных на КП, на температуру плавления оболочки НВ

С помощью оптической микроскопии в пробах литого металла определили количество включений и их размер. На рис. 15 показано распределение НВ по размерам.

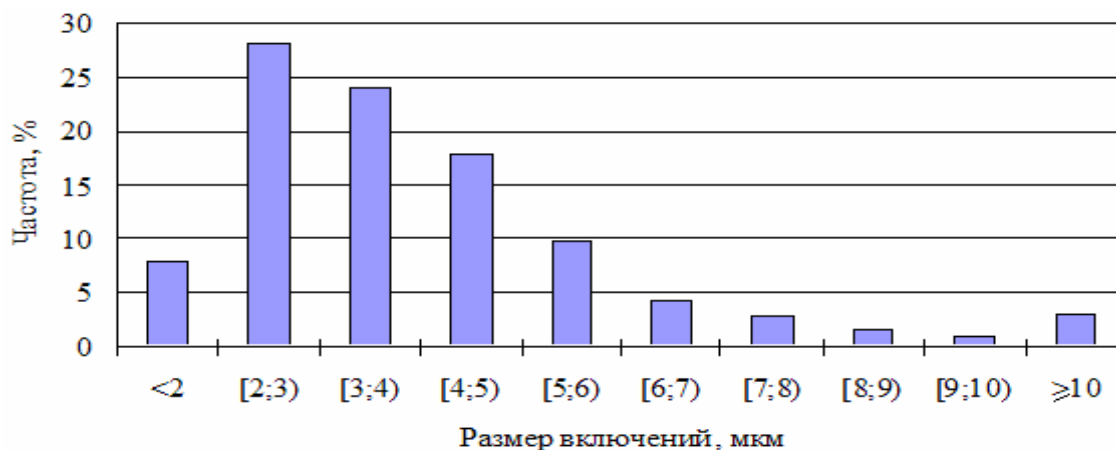


Рис. 15. Частота распределения включений в непрерывнолитой заготовке стали 20К по размерам

Большая часть включений имеет размер менее 5 мкм, т.е. являются мелкими, что свидетельствует о том, что они образуются в результате раскисления, модифицирования стали и ее кристаллизации. Количество крупных включений с размером более 10 мкм не превышает 3 %. Включения размером более 40 мкм обнаружены не были.

По известным количеству и размерам НВ рассчитали их объемную долю.

Важным представляется вывод, что с ростом массы присаживаемого силикокальция объемная доля НВ имеет тенденцию к увеличению (рис. 16). Этот вывод коррелирует с балльными оценками загрязненности стали при различных режимах модифицирования, показанными ранее.

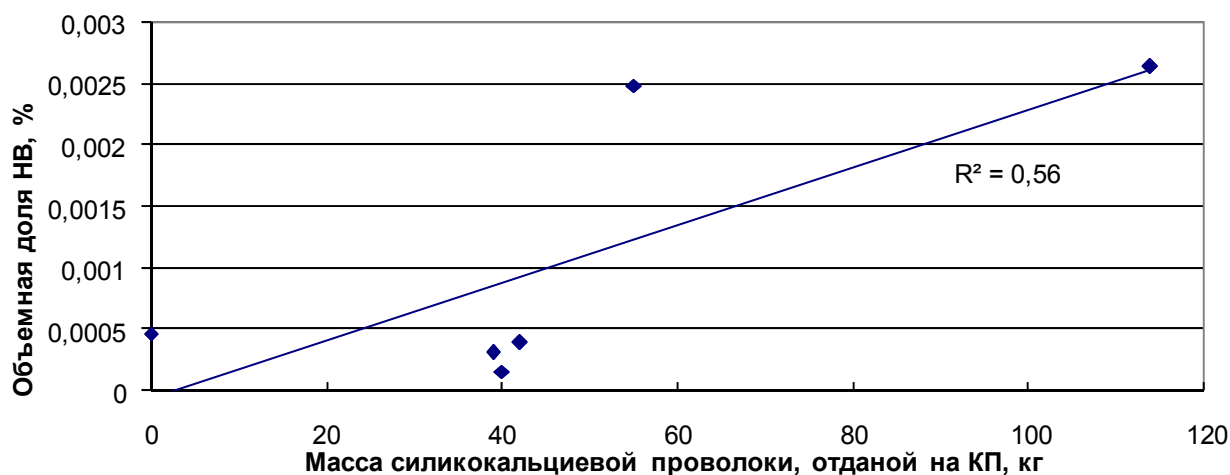


Рис. 16. Влияние массы силикокальциевой проволоки, отдаваемой в ковш, на объемную долю НВ; уравнение регрессии  $y=(2x+5) \cdot 10^{-5}$ .

По результатам заводского анализа механических свойств металла, выплавленного по опытной технологии, отклонений от требований технических условий не обнаружили.

## **Методика проведения термодинамического расчёта состава системы метал-шлак-газ с адаптацией для реальных условий**

Для минимизации затрат на проведение в дальнейшем опытных плавов и для термодинамического прогнозирования загрязнённости металла алюминатами кальция, был разработан алгоритм расчета количества алюминатов кальция в готовом металле. Для этого расчета использовали программу ГИББС<sup>®</sup>. Программа позволяет оценить поведение всех компонентов в системе «металл – шлак – газовая фаза», учитывать влияние поглощенного металлом кислорода, рассчитывать химический состав и массу включений, образующихся в жидком металле.

Для оценки количества алюминатов кальция в твердом металле необходимо знать массу включений  $Al_2O_3$ , образовавшихся при раскислении и последующей выдержке стали, которые в дальнейшем пойдут на образование алюминатов кальция, и долю алюминатов кальция, не всплывающих в шлак и остающихся в НЛЗ. Также необходимо количественно учесть поступление в металл кислорода из атмосферы во время внепечной обработки и разливки. Для нахождения этих параметров провели термодинамические расчеты с использованием данных о плавках с известным количеством алюминатов кальция в НЛЗ и с известным соотношением содержаний алюминия и кальция в образовавшихся алюминатах кальция.

Каждый расчет провели в несколько этапов, используя в качестве исходных данных протоколы плавов: состав и массу металла, состав и массы раскислителей, а также результаты измерения температуры. Схема расчета приведена на рис. 17.

На первом этапе расчета оценивали, сколько  $Al_2O_3$ , образовавшегося в результате раскисления, соединится с  $CaO$  в алюминаты кальция. Для определения этой величины, обозначенной  $D_1$ , провели серию компьютерных экспериментов, вычисляя равновесный состав неметаллической фазы, образующейся при добавке силикокальция и при различной массе вовлеченного в реакции  $Al_2O_3$ . Подсос кислорода в металл из атмосферы оценивали по разнице между расчетным и фактическим содержаниями алюминия в металле. Получили несколько вариантов состава неметаллической фазы с различным соотношением концентраций  $Al$  и  $Ca$  в ней; это соотношение сравнивали с фактически определенным во включениях на приборе “Oxford Inca Energy”. Выбирали ту величину  $D_1$ , при которой расчетное соотношение  $Al/Ca$  в неметаллической фазе совпадает с фактическим во включениях.

Далее оценивали, какая доля алюминатов кальция не удаляется из стали в шлак и остается в заготовке. Для определения этой доли, обозначенной  $D_2$ , определяли массу кислорода в оксидах  $Al_2O_3$  и  $CaO$  в полученной по расчету неметаллической фазе. Затем сравнили расчетное количество кислорода алюминатов кальция с фактическим, определенным с помощью фракционного газового анализа, и, таким образом, оценивали долю алюминатов кальция, остающихся в стали. Например, если расчетная масса кислорода в  $Al_2O_3$  и  $CaO$  равнялась 10 кг, а по результатам газового анализа в алюминатах кальция содержится 1 кг кислорода, то считали, что алюминатов кальция в металле остается 10 % от образующихся по данным вычислительного эксперимента.

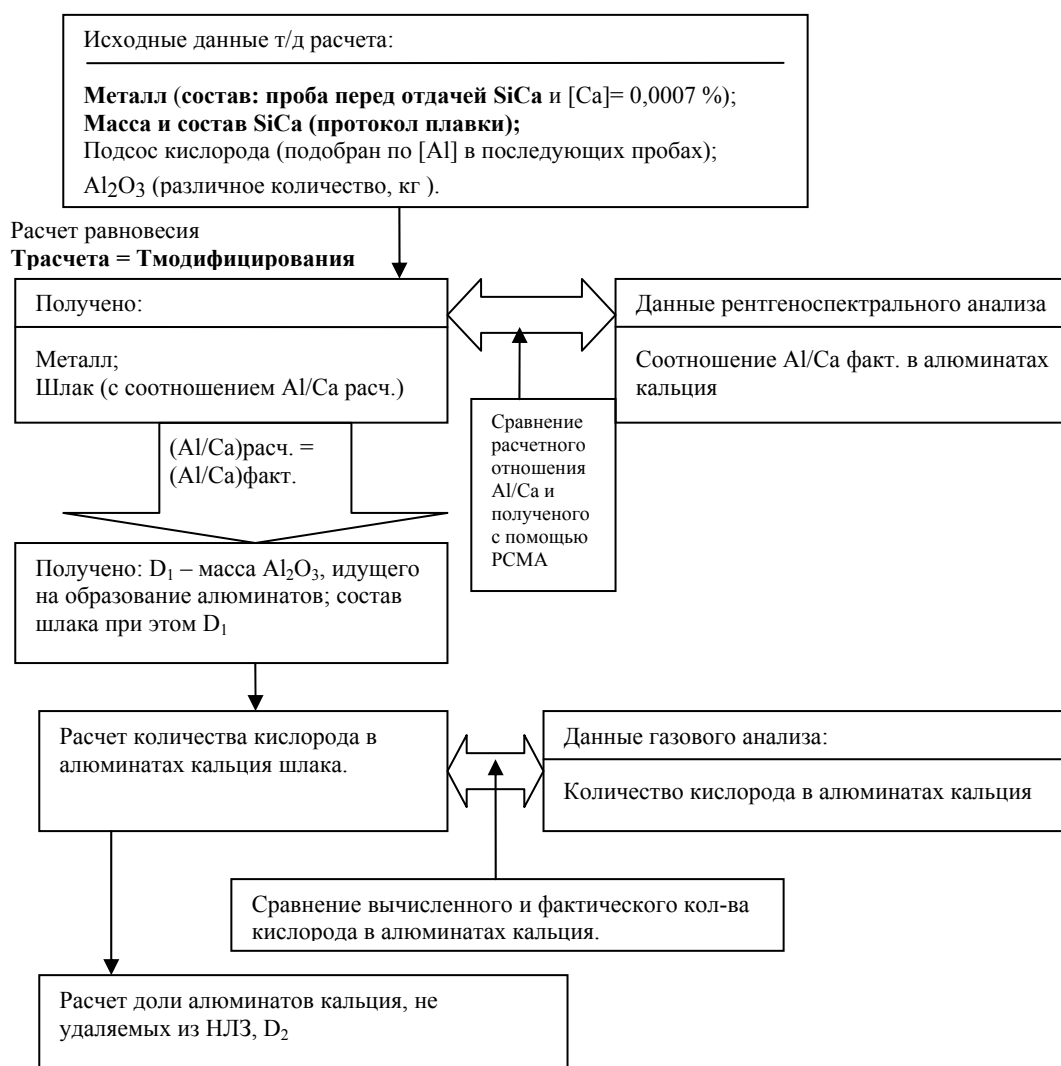


Рис. 17. Схема термодинамического расчета; жирным шрифтом выделены данные, взятые из протоколов плавки. На схеме: «металл», «шлак» обозначают величины масс и составов металла и шлака на соответствующем этапе расчета.

Для ряда плавов, выплавленных по опытной технологии, были определены величины  $D_1$  и  $D_2$ . Значения этих полученных параметров различно для разных плавов, но статистическая обработка показала, что они зависят от содержания оксида марганца в шлаке на МНРС, что показано на рис. 18. Такая зависимость отражает, по-видимому, влияние окисленности шлака, следовательно, и влияние подсоса кислорода из атмосферы в металл, на процесс раскисления металла и состав НВ.

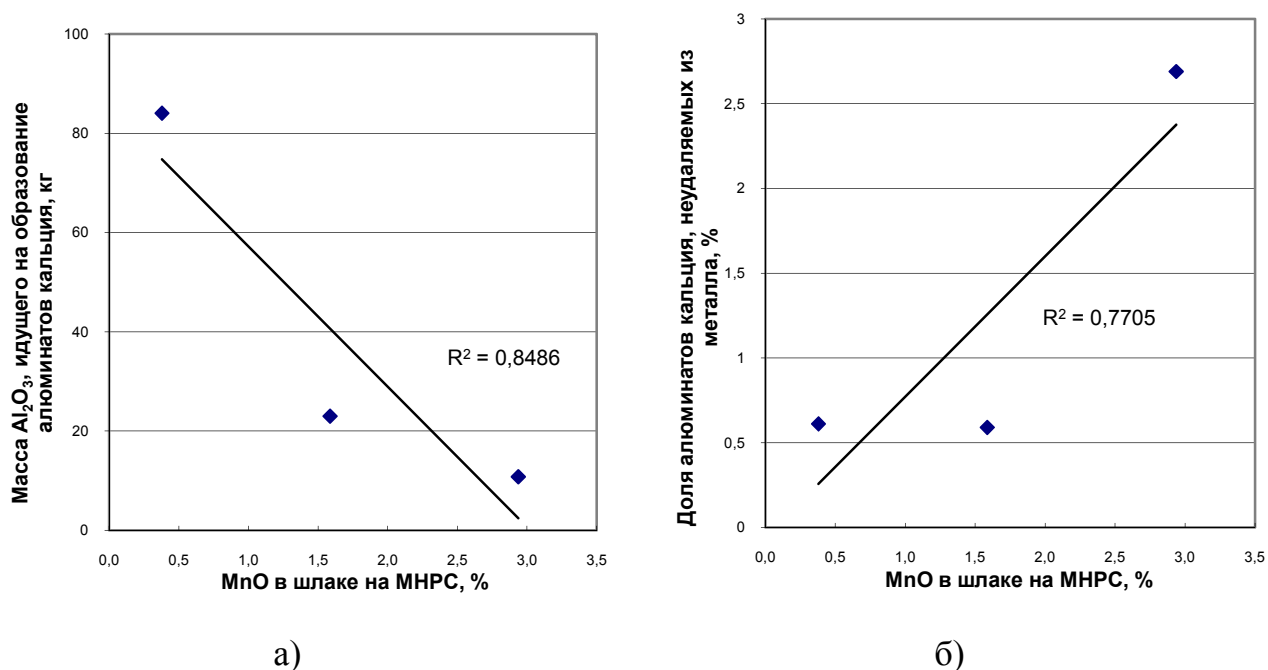


Рис. 18. Зависимости расчетных параметров  $D_1$  (а) и  $D_2$  (б) от содержания MnO в шлаке на МНРС.

Используя найденные зависимости, можно рассчитать количество кислорода алюминатов кальция в стали, не проводя газового анализа.

Например, на плавке № 244623 стали 20К, выплавленной по первому варианту опытной технологии, известно содержание MnO в шлаке на МНРС, равное 1,464 %.

Исходя из зависимостей, представленных на рис. 18, можно определить величины  $D_1$  и  $D_2$ , - для плавки № 244623 они соответственно будут равны 44 кг и 1,15 %. Зная эти величины, провели расчет количества кислорода алюминатов кальция в этой плавке, что дало результат в 0,39 кг. В пробе металла этой плавки с помощью фракционного газового анализа определили количество кислорода алюминатов, оно составило 0,33 кг, что говорит о применимости предложенного алгоритма для расчета загрязненности стали алюминатами кальция.

Кроме прогнозирования загрязненности стали алюминатами кальция, с помощью вышеописанного алгоритма можно определять содержание оксидов алюминия и кальция во включениях и температуры плавления этих комплексных НВ. Зная зависимость массы  $Al_2O_3$ , идущей на образование алюминатов кальция, т.е. величины  $D_1$ , от какого-либо известного параметра плавки, в нашем случае от содержания  $MnO$  в шлаке на МНРС, можно определить  $D_1$  для плавов с неизвестным составом алюминатов кальция. Затем, определив значения  $D_1$ , и используя данные о составе металла перед модифицированием из протокола проведения внепечной обработки, можно, меняя массу присаживаемого силикокальция, или иной параметр и рассчитывая равновесное состояние системы металл-шлак, например с помощью программы ГИББС<sup>®</sup>, прогнозировать состав алюминатов кальция при изменении параметров плавки.

Так, для плавки № 244623 получили, что отношение алюминия к кальцию в НВ равно 5,19, при том, что фактически оно колеблется в пределах от 2,26 до 11,87.

В случае наличия большего количество результатов фракционного газового и рентгеноспектрального анализа возможно построение более значимых статистически зависимостей, аналогичных представленным на рис. 18. С их помощью возможно определение параметров  $D_1$  и  $D_2$  по предложенному алгоритму и расчет загрязненности стали алюминатами кальция. Пользуясь данным алгоритмом расчета и имея экспериментальные данные, можно прогнозировать загрязненность стали алюминатами кальция и состав НВ в иных условиях и для других марок стали.

Разработанный алгоритм расчета позволяет рассчитывать количество кислорода алюминатов кальция и их состав при различных значениях основных параметров внепечной обработки стали, таких как масса алюминия, кальция и других присаживаемых ферросплавов, температура, время продувки аргоном и т. д., и прогнозировать изменения загрязненности стали алюминатами кальция при изменениях в технологии внепечной обработки металла.

## **Выводы.**

1. Изучены и описаны состав, тип, морфология и происхождение комплексных НВ, влияние параметров внепечной обработки на НВ. Установлено, что в котельной стали присутствуют сульфиды марганца неправильной формы и комплексные глобулярные включения на основе алюминита кальция, оболочка НВ из алюминитов кальция обогащена  $CaO$  по



сравнению с серединой включений; основное влияние на характер поведения НВ оказывает технология применения алюминия и силикокальция.

2. Показано, что глубокое раскисление стали алюминием до 0,015 – 0,022 % при выпуске металла из ДСП и при обработке стали на ковше-печи не способно обеспечить низкое содержание неметаллических включений в стали, что связано с активным взаимодействием раскислителя с кислородом, поступающим в расплав из атмосферы во время ковшевой обработки; при увеличении массы присаживаемого силикокальция объемная доля НВ возрастает.

3. Разработан алгоритм термодинамического расчета, позволяющий рассчитывать загрязненность стали НВ; для адаптации методики равновесного расчёта предложено учесть вторичное окисление компонентов стали, в первую очередь растворенного алюминия, кислородом атмосферы во время ковшевой обработки металла и оценить долю включений, удаляемых в процессе обработки стали в ковше.

4. Разработана технология внепечной обработки стали марки 20К с присадкой раскислителей в порядке нарастания их сродства к кислороду, а также предусматривающая снижение расхода алюминия и кальция на раскисление и модифицирование, которая обеспечила достижение следующих результатов в сравнении с базовой технологией:

5. Внедрения разработанной технологии обеспечило снижение загрязненности стали алюминатами кальция почти в 1,5 раза, средний уровень загрязненности стали НВ составил 2,5 балла, что достигнуто за счёт рационального раскисления в последовательности: марганец-кремний-алюминий с пониженным расходом алюминия и, соответственно, уменьшенным расходом кальция на модифицирование образовавшихся включений глинозёма и сокращенным временем обработки стали на ковше-печи;

6. Достигли с использованием разработанной технологии снижение расхода алюминия с 365 до 250 кг в среднем на плавку или с 2,4 кг/т до 1,6 кг/т, расхода силикокальция - с 44 до 11,6 кг в среднем на плавку или с 0,08 до 0,02 кг/т;

7. Разработанная технология позволяет в последующем, после устранения ограничений по вакуумированию и разливки стали, сократить времена обработки металла на ковше-печи благодаря предложенной технологии раскисления ферромарганцем и ферросилицием на выпуске в момент сильного перемешивания металла и окончательного раскисления металла на установке ковш-печь алюминием.

8. Разработанные технологические приёмы обеспечили хорошую разливаемость стали на МНРС с использованием погружного стакана-дозатора без снижения числа плавок, разливаемых в серию, за счёт получения глобулярных включений на основе алюминита кальция с температурой плавления на уровне температуры металла в погружном стакане МНРС и получение механических свойств стали в пределах технических требований.

**Основные положения диссертации изложены в работах.**

Основные результаты диссертации изложены в четырёх печатных работах.

1. Клачков А. А., Еланский Д. Г., Кац Я. Л. и др. Результаты применения железокальциевой порошковой проволоки при внепечной обработке // Бюллетень «Черная металлургия». 2006. № 11. С. 43 – 46.

2. Клачков А. А., Печерица А. А., Неклюдов И. В., Еланский Д. Г. Модифицирование неметаллических включений в котельной стали кальцием // Труды девятого конгресса сталеплавильщиков. г. Старый Оскол, 17-19 октября 2006 г. Москва, 2007 г., С. 521 – 525.

3. Клачков А. А., Печерица А. А., Неклюдов И. В., Еланский Д. Г. Неметаллические включения в непрерывнолитой заготовке котельной стали 20К при модифицировании кальцием // Электromеталлургия. 2007. № 2. С 7 – 10.

4. Печерица А. А., Неклюдов И. В., Еланский Д. Г., Клачков А. А. Снижение загрязненности стали 20К алюминатами кальция в условиях ВТЗ// Электromеталлургия. 2007. № 9. С 7 – 11.