

На правах рукописи

Кузнецов Сергей Николаевич

**«ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ
ФОРМИРОВАНИЯ ПРОДУКТОВ РАСКИСЛЕНИЯ МАЛОУГЛЕРОДИСТЫХ
НИЗКОКРЕМНИСТЫХ СТАЛЕЙ В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМАМИ ИХ
РАЗЛИВАЕМОСТИ НА СОРТОВЫХ МНЛЗ»**

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 Череповецком металлургическом комбинате ОАО «Северсталь».

Научный руководитель:

Доктор технических наук, профессор Пономаренко А.Г.

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор Аверин В.В.

Кандидат технических наук, доцент Котельников Г.И.

Ведущая организация: ОАО «Челябинский металлургический комбинат»

Защита состоится 26 марта 2009 г. В 14 часов на заседании диссертационного совета Д.212.132.02 при Московском государственном институте стали и сплавов (технологическом университете) по адресу: 119049, Москва, ГСП–1, Ленинский проспект, 6, аудитория А–305, тел. (495) 230-4557, 230-4436, факс (495) 230-4687.

(Отзывы на автореферат присылать по адресу: 119049, Москва, ГСП–1, Ленинский проспект, 4.)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного института стали и сплавов (технологического университета).

Автореферат разослан «_____» февраля 2009 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д.212.132.02

доктор технических наук, профессор



Семин А.Е.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Увеличение объемов потребления сортового проката и необходимость снижения издержек на его производство заставляет производителей стали переходить от традиционной разливки в сортовые изложницы с последующим перекатом в обжимных цехах, на непрерывную разливку сортовых заготовок в сечения максимально приближенные к размерам готовой продукции. Это вызывает ряд проблем технологического характера. В частности, при разливке малоуглеродистых низкокремнистых сталей. При использовании алюминия в качестве раскислителя, образующиеся оксиды, затрудняют непрерывную разливку и увеличивают загрязненность металла. Эти явления усугубляются по мере уменьшения марочного содержания кремния. Наибольшую сложность представляет непрерывная разливка подобного сортамента в сортовую заготовку, в связи с высокими скоростями и относительно малым диаметром каналов разливочных стаканов.

При выплавке не раскисленной алюминием малоуглеродистой низкокремнистой стали, возможно образование сотовых пузырей при кристаллизации, что приводит к прорывам металла под кристаллизатором.

Решение перечисленных проблем, за счет оптимизации режимов внепечной обработки стали – вакуумирования и операций, проводимых на установке печь-ковш, потребовало проведения значительного объема исследований включающих теоретический анализ, лабораторные эксперименты и промышленные опыты на действующих агрегатах.

Цель работы:

Теоретическое и экспериментальное исследование процессов происходящих при внепечной обработке и непрерывной разливке сталей с низким содержанием кремния и регламентированным уровнем алюминия и разработка технологических приемов направленных на устранение проблем разливаемости, загрязненности неметаллическими включениями и образования сотовых пузырей при кристаллизации псевдокипящей стали.

Научная новизна:

Впервые разработан и термодинамически обоснован метод получения неметаллических включений благоприятного типа (жидкие алюминаты кальция) используя технологию, заключающуюся в раскислении металла и шлака алюминием с последующей обработкой в камерном вакууматоре высокоосновным шлаком при интенсивном перемешивании.

Определен максимально допустимый уровень по содержанию кислорода в низкокремнистой стали $a_{[O]} < 20 \text{ ppm}$ перед вводом алюминиевой катанки, для обеспечения высокой чистоты металла по неметаллическим включениям и разработан способ достижения указанного содержания ки-

слорода без использования алюминия, что обеспечивает удовлетворительную разливаемость на МНЛЗ.

Впервые сделаны выводы о существенной роли вторичного окисления «закрытой» струи металла при использовании определенных огнеупорных изделий и уплотнений в результате комплексного исследования газопроницаемости корундо-графитовых разливочных стаканов, морфологии отложений на стенках каналов и условий, необходимых для их образования.

Установлено положительное влияние титана на уменьшение количества образующихся силикатов марганца при разливке, поддержание пониженной активности кислорода и, вследствие этого, растворения «перекисленных» включений типа силикатов марганца при попадании их из зон вторичного окисления в объем металла.

Практическая значимость

Разработана и внедрена технология внепечной обработки стали с низким содержанием кремния и регламентированным содержанием алюминия, обеспечивающая стабильную непрерывную разливку на сортовой МНЛЗ без «зарастания» металлопроводки отложениями.

Разработана и внедрена в промышленных условиях технология внепечной обработки и непрерывной разливки на сортовой МНЛЗ псевдокипящей стали.

Использование титана на заключительной стадии раскисления позволило снизить брак на малоуглеродистой низкокремнистой стали по ГОСТ 10702.

Апробация работы

Материалы диссертации доложены и обсуждены на конференции «Энерго- и ресурсосберегающие технологии в металлургии», Москва, 2007;

«Современные технологии и оборудование для внепечной обработки и непрерывной разливки стали», Москва. 2006.

Публикации

Основное содержание диссертации опубликовано в трех печатных работах и получено положительное решение о выдаче патента на изобретение.

Объем работы

Диссертация изложена на 187 стр. машинописного текста, состоит из введения, пяти глав, выводов, библиографического списка, включающего 72 наименования российских и зарубежных авторов, 3 приложения, содержит 24 таблицы и 56 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе выполнен обзор литературы и рассмотрено состояние вопросов, связанных с особенностями внепечной обработки и непрерывной разливки сталей с низким содержанием кремния и регламентированным уровнем алюминия. Проанализированы основные технологические приемы, позволяющие получать достаточно чистую по неметаллическим включениям сталь. Рассмотрена роль конструктивных деталей промежуточного ковша способных оказать влияние на чистоту стали по неметаллическим включениям и проблемы, связанные с образованием отложений из продуктов окисления струи металла.

Проанализирована практика использования высокоосновных шлаков в промежуточном ковше для предотвращения окисления алюминия в стали кремнием, содержащимся в шлаке.

Проанализированы данные касающиеся использования титана для раскисления стали и улучшения ее разливаемости.

Технология производства сталей с низким содержанием кремния и регламентированным содержанием алюминия известна в течение нескольких десятилетий. Однако, в отличие от разливки подобного сортамента в изложницы или на слябовых МНЛЗ (с большими диаметрами металлопроводки и невысокими скоростями разливки) получение сортовой заготовки вызывает трудности. Для решения этой задачи необходимо обеспечить стабильное от плавки к плавке получение неметаллических включений благоприятного типа – жидких алюминатов кальция, и, одновременно, низкую загрязненность стали неметаллическими включениями, а также минимизировать вторичное окисление металла в ходе разливки.

На основании выполненного анализа литературных источников, в настоящей работе решали следующие задачи:

1. Исследовать влияние различных технологических приемов на эффективность модифицирования включений кальцием и разливаемость сталей следующих групп: $Si < 0,03\%$, $Si < 0,07\%$, $Si < 0,17\%$.
2. Исследовать процессы окисления струи внутри разливочных стоек и влияние различных факторов на зарастание каналов при разливке стали с регламентированным содержанием алюминия, а также возможность его уменьшения.
3. Изучить влияние титана в низкокремнистой стали на образование включений в результате вторичного окисления при непрерывной разливке.
4. На основе результатов исследования разработать и внедрить технологические приемы, обеспечивающие повышение качества стали рассматриваемых групп и ее удовлетворительную разливаемость на сортовой МНЛЗ.

Во второй главе описан набор оборудования ЭСПЦ ЧерМК ОАО «Северсталь», использованного в исследованиях, метрологическое обеспечение технологического процесса, материалы, использованные для

проведения экспериментальных плавов, а так же методика исследования неметаллических включений с применением металлографического анализа и микрорентгеновского анализа их химического состава.

Описана методика термодинамических расчётов системы «оксидный раствор – жидкая сталь», и разработанная на её основе компьютерная программа, которая была использована в настоящей работе. В основе программы – нахождение состава металла, при котором для каждого компонента системы «шлак – металл», R , выполняется следующее условие: если переход компонента R из оксидной фазы в раствор на основе железа описывается уравнением

$$(R_nO_m) = n[R] + m[O], \quad (1)$$

то его активность в жидкой стали равна

$$a_{[R]} = \frac{K_{(R_nO_m)}^{1/n} a_{(R_nO_m)}^{1/n}}{a_{[O]}^{m/n}},$$

где K – константа равновесия реакции (1).

Активности элементов в оксидной фазе (шлаке) определяли по теории коллективизированных электронов, в стали – по Вагнеру.

Программа рассчитывает систему, состоящую из 9 компонентов: Fe, Mn, Cr, Si, Ti, Al, Ca, Mg, O.

Для учета влияния температуры на параметры взаимодействия элементов в железе использовали известное выражение, полученное из теории квазирегулярных растворов:

$$e_{i(T)}^j = [(2557/T) - 0.365] \cdot e_{i(1873)}^j, \quad ^1$$

где $e_{i(1873)}^j$ – параметры взаимодействия при температуре 1873 К,

T – температура, при которой необходимо вычислить параметры взаимодействия, К.

Адекватность программы подтверждена проверкой по известным из литературы экспериментальным данным:

- для шлака следующего состава²:

	CaO	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	S
Содержание, %	39,94	15,38	10,59	1,77	5,23	10,60	16,09	0,06

Экспериментальные значения содержания $[Mn]_{1873} = 0,212 \%$

Расчетное значение содержания $[Mn]_{1873} = 0,216 \%$.

- согласно данным³ о равновесии железа с собственными оксидами содержание кислорода составляет $[O]_{1873} = 0,23 \%$, тогда как расчетное значение $[O]_{1873} = 0,226 \%$. С помощью программы выполнены оценочные расчёты основных технологических этапов внепечной обработки стали:

- вариантов раскисления шлака в зависимости от химического состава стали;

¹ Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавиных процессов. М.: Металлургия, 1987, 271 с.

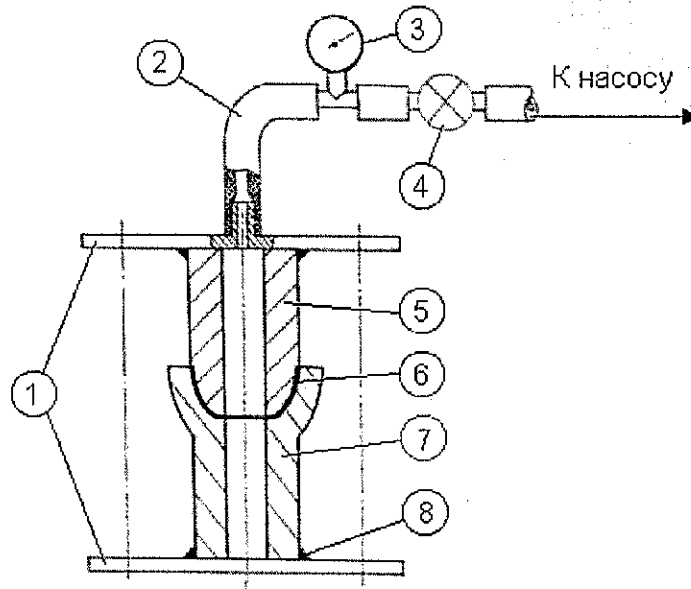
² Winkler T. B., Chipman J. – Trans AIME, 1946, v.167, p. 111.

³ Элиот Д. Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавиных процессов. М.: Металлургия, 1969. 252 с.

- состава неметаллических включений получаемых при вакуумировании жидкой стали с алюминием;

- допустимого количества печного шлака позволяющего получить содержание кремния менее 0,03%, которое не должно превышать 1 тонны.

Для исследования газопроницаемости используемых при разливке корундографитовых стаканов и уплотняющих прокладок была разработана методика и изготовлена специальная установка (рис. 1). О газопроницаемости сборки или отдельных её элементов судили по скорости падения разрежения после предварительной откачки воздуха.



1- фланцы; 2- вакуумный шланг; 3 – вакуумметр; 4 – вентиль; 5 – фрагмент стакана-дозатора; 6 – прокладка; 7 – фрагмент погружного стакана; 8 - клей.

Рис. 1. Схема устройства для измерения натекания воздуха в канал стаканов

Исследовали два типа стаканов: с плотным слоем – покрытием из глазури и без него.

Производственные эксперименты по отработке технологических режимов вакуум-углеродного раскисления, обработки стали с использованием алюминия при вакуумировании и режимов раскисления на установке ковш-печь проводили по специально составленным планам.

В третьей главе представлены результаты лабораторных и промышленных исследований, а также элементы разработанной технологии внепечной обработки с последующей разливкой на сортовой МНЛЗ.

В первом разделе главы приведены результаты опытных плавов низкремнистых сталей с регламентированным содержанием алюминия. На основании теоретических расчётов и плана проведения экспериментов, выполнены опытные плавки с подробным изучением на отдельных из них морфологии неметаллических включений.

Выпуск осуществляли в сталеразливочный ковш с температурой металла 1660-1680°C и массой не более 120 т. Количество печного шлака в сталеразливочном ковше – не более 1 т. Содержание углерода в металле перед выпуском из сталеплавильного агрегата 0,04-0,08 %, что необходимо для эффективного проведения вакуум – углеродного раскисления (рис. 11).

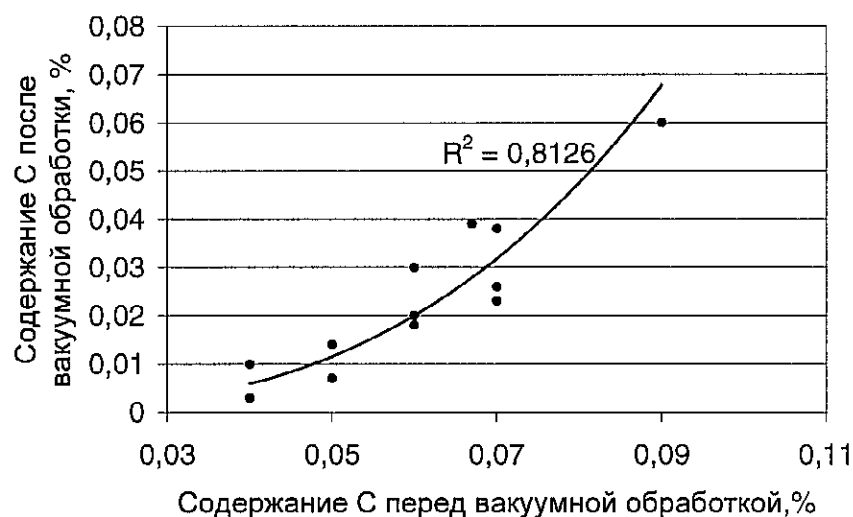


Рис. 11. Зависимость конечного содержания углерода от начального его уровня перед проведением вакуум - углеродного раскисления

При вакуумной обработке необходимым условием являлось получение содержания углерода 0,001-0,05% при содержании кислорода в металле 0,0053-0,0263% (рис. 12).

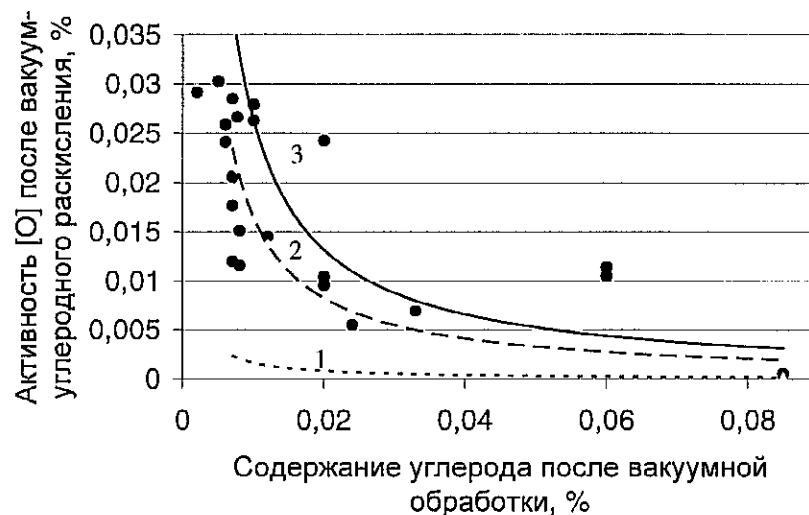


Рис. 12. Активность кислорода в металле в зависимости от содержания углерода после вакуум-углеродного раскисления
(1 – $p_{CO} = 5$ мм рт.ст.; 2 – $p_{CO} = 50$ мм рт.ст.; 3 – $p_{CO} = 80$ мм рт.ст.)

Дальнейшая обработка металла выполнялась на установке печь-ковш и заключалась в проведении диффузионного раскисления металла: в зависимости от химического состава стали использовали алюминиевую сечку в количестве 0,27-0,85 кг/т, карбид кремния в количестве 0,4-0,5 кг/т и карбид кальция в количестве 1,67-3,125 кг/т при сохранении жидкоподвиж-

ности высокоосновного шлака. В ходе работы были определены наиболее оптимальные количества раскислителей и разработаны номограммы позволяющие получать наименьшую загрязненность стали по НВ при одновременном достижении уровня активности кислорода в жидкой стали менее 20 ppm (рис. 13-14).

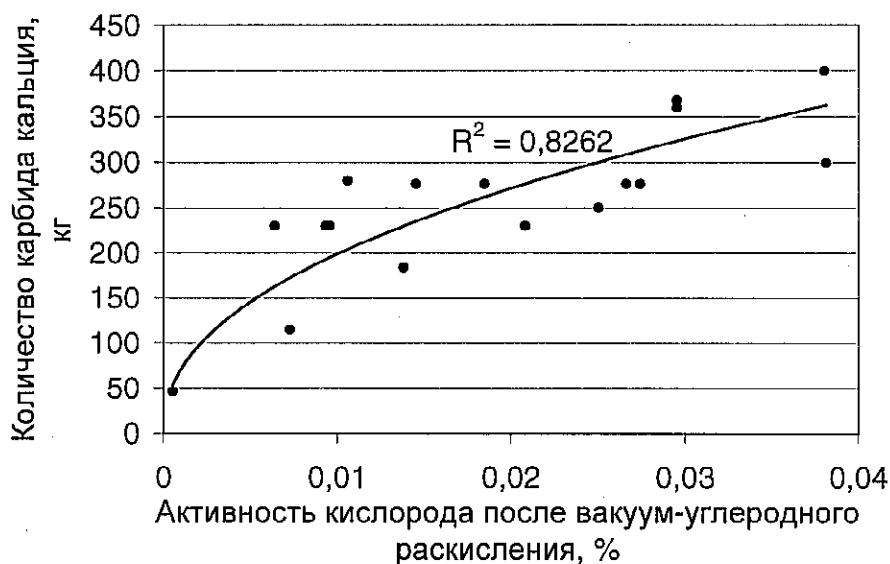


Рис. 13. Расход карбида кальция в зависимости от активности кислорода после вакуум-углеродного раскисления

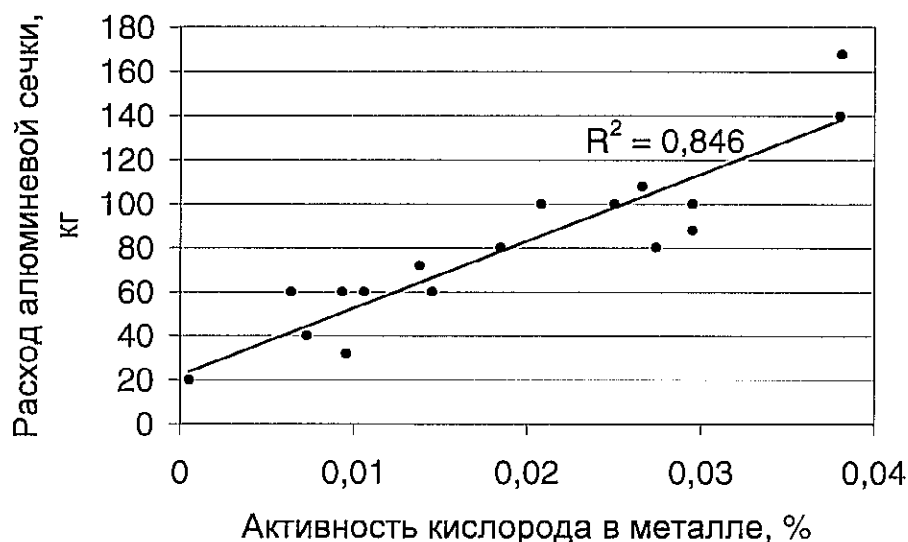


Рис. 14. Расход алюминиевой сечки в зависимости от активности кислорода после вакуум-углеродного раскисления

После получения раскисленного металла и шлака проводили «мягкую» продувку и осуществляли легирование. Для модифицирования корундовых включений использовали проволоку с кальцийсодержащим наполнителем с проведением рафинировочной продувки для повышения степени чистоты жидкой стали.

В ходе проведения опытных плавок стали 10КБ, ст. 08, св. 08А и 20Г2Р (табл. 1.) из стальковша и промковша по ходу внепечной обработки и разливки отбирали дополнительные пробы металла для анализа содержащихся в нем неметаллических включений.

Таблица 1.

Состав стали (средний на опытных плавках), масс. %

Марка	C	Si	Mn	Al _{общ}	Ti	S	P	B
10КБ	0,10	0,05	0,35	0,023	0,002	0,014	0,010	-
Ст. 08	0,06	0,03	0,33	0,021	0,001	0,014	0,009	-
Св. 08А	0,065	0,02	0,38	0,008	0,001	0,016	0,007	-
20Г2Р	0,22	0,22	0,94	0,030	0,025	0,003	0,008	0,0025

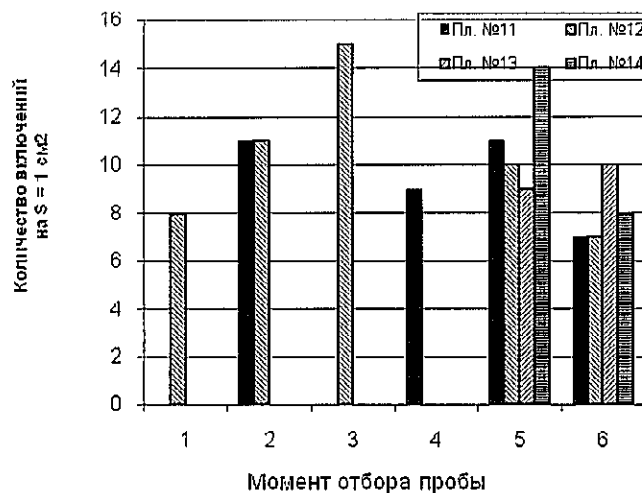
После выпуска из шахтной дуговой сталеплавильной печи металл обрабатывался на вакууматоре камерного типа, затем на установке ковш-печь. Отличие обработки стали 10КБ, Ст. 08, Св. 08А от стали 20Г2Р состояло в схеме раскисления и легирования (табл. 2).

Таблица 2.

Схема раскисления и легирования на опытных плавках

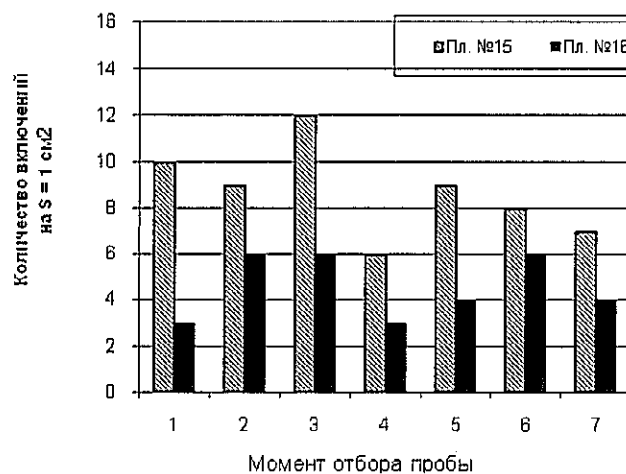
Марка	На выпуске	На шлак	В вакууматоре	На установке ковш-печь
10КБ	- SiC(на пл.№11) - (на пл. № 12)	-	-	- CaO, CaF ₂ , SiC; - доводка по хим. составу; - Al катанка; - FeCa проволока
Ст. 08	-	-	-	- CaO, CaF ₂ , CaC ₂ , Al _{сеч} ; - доводка по хим. составу; - Al катанка; - FeCa проволока
Св. 08А	-	-	-	- CaO, CaF ₂ , CaC ₂ , Al _{сеч} ; - доводка по хим. составу; - Al катанка; - FeCa проволока
20Г2Р	- FeMn, FeSi, SiC	CaO, CaF ₂	Al в слитках	- SiC; - доводка по хим. составу; - Al катанка; - FeTi; - FeCa проволока

На опытных плавках всех приведённых выше марок количество включений размером более 4 мкм на единицу поверхности микрошлифа было примерно одинаковым и небольшим – от 4 до 15 ед./см² (рис. 2 – 3) по составу включения в пробах стали 10КБ, (и ее аналогов: 08, св. 08А) и 20Г2Р отличались значительно.



- 1 - после вакуумирования;
- 2 - после присадки CaO и шпата (на ковше-печи);
- 3 - после раскисления шлака SiC (на ковше-печи);
- 4 - после раскисления Al катанкой (на ковше-печи);
- 5 - после ввода Fe-Ca проволоки (на ковше-печи);
- 6 - во время разливки из промковша

Рис. 2. Количество оксидных включений ($> 4 \mu\text{м}$) на 1 см^2 в пробах, отобранных при внепечной обработке и разливке стали 10КБ, св. 08А и 08.



- 1 - после вакуумирования;
- 2 - перед вводом Al катанки (на ковше-печи);
- 3 - после ввода Al катанки (на ковше-печи);
- 4 - после ввода Fe-Ca проволоки (на ковше-печи);
- 5 - во время разливки из промковша;
- 6 - во время разливки из промковша;
- 7 - во время разливки из промковша

Рис. 3. Количество оксидных включений ($> 4 \mu\text{м}$) на 1 см^2 в пробах, отобранных при внепечной обработке и разливке стали 20Г2Р

Так, до ввода алюминиевой катанки в стали 10КБ присутствовали включения, близкие по составу к шлаку и с повышенным содержанием марганца и магния. В стали 20Г2Р в этот период преобладали алюминаты кальция (табл. 3.).

Таблица 3.

Состав включений в пробах стали 10КБ и 20Г2Р, масс. % *

Марка	Момент отбора пробы					Из промковша	От НЛЗ
	После ва- кууматора	На установке ковш-печь					
		До ввода Al катанки	После ввода Al катанки (и FeTi)	После ввода FeCa проволоки			
10КБ	1) 30-55 SiO ₂ 35-55 CaO 5-10 MgO 0- 6 Al ₂ O ₃	1) 40-60 SiO ₂ 40-60 CaO 1 – 2 MgO 1 – 2 Al ₂ O ₃	1) 70-80 Al ₂ O ₃ 15-20 CaO 1 – 2 MgO	1) 45-90 Al ₂ O ₃ 10-50 CaO 1 – 2 MgO	1) 80-90 Al ₂ O ₃ 10-20 CaO 2) 10-15 MnO 35-40 SiO ₂ 40-45 Al ₂ O ₃	1) 50 - 70Al ₂ O ₃ 30 - 50 CaO 2) 100 Al ₂ O ₃	
			2) 30-40 MnO 20-30 SiO ₂ 25-35 Al ₂ O ₃	2) 15-20 MnO 40-30 SiO ₂ 40-50 Al ₂ O ₃			
			3) 50-65 CaO 20-30 Al ₂ O ₃ 10-20 SiO ₂ 1 – 2 MgO	3) 60-65 CaO 8 -10 Al ₂ O ₃ 25-30 SiO ₂ 1 – 2 MgO			
		08	—	—	1) 60-80 Al ₂ O ₃ 5-12 CaO 12 – 25 MgO	1) 20-35 Al ₂ O ₃ 50-60 CaO 2-4 MgO 25-30 SiO ₂	1) 20-30 MgO 1-7 CaO 60-70 Al ₂ O ₃ с вкраплениями алюминатов
2) 25-40 MnO 20-40 SiO ₂ 25-30 Al ₂ O ₃	2) включения 1-ого типа с вкраплениями 24-81 MgO и 9-12 MnO				2) 45-50 Al ₂ O ₃ 30-50 CaO 4– 10 MgO с вкрапления- ми шпинели		
3) 35-55 CaO 10-20 Al ₂ O ₃ 20-40 SiO ₂ 4 – 9 MgO							
св 08А	—	—	1) 60-80 Al ₂ O ₃ 2-12 CaO 20-30 MgO	1) 12-20 Al ₂ O ₃ 50-60 CaO 20-30 SiO ₂	1) 3-6 MgO 30-50 CaO 40-60 Al ₂ O ₃		
			2) 15-40 CaO 50-80 Al ₂ O ₃	2) 4-12 Al ₂ O ₃ 30-60 CaO 20-35 SiO ₂ включения с вкраплениями 30-70 FeO и 3-15 MnO и 20-30 SiO ₂	2) 10-30 Al ₂ O ₃ 30-60 CaO 15-35 SiO ₂ 1-5 MgO 1-8 MnO С вкрапления- ми алюминатов кальция		
20Г2Р	1) 30-60Al ₂ O ₃ 40-60 CaO 2- 5 MgO	1) 40-60 Al ₂ O ₃ 30-50 CaO 1– 5 MgO	1) 40-70 Al ₂ O ₃ 30-50 CaO 1– 5 MgO	1) 35-45 Al ₂ O ₃ 40-60 CaO 5 – 10 MgO	1) 40-60 Al ₂ O ₃ 40-60 CaO 2 – 4 MgO	1) 40-50 Al ₂ O ₃ 50-60 CaO 1 – 3 MgO	
	2) 30-40 MnO 30-40 SiO ₂ 5-10 CaO 15-20 Al ₂ O ₃	2) 30-50 MnO 30-40 SiO ₂ 3 - 7 CaO 15-20 Al ₂ O ₃	2) 40-50 MnO 20-30 SiO ₂ 5 - 10 CaO 5 - 10 Al ₂ O ₃		2) 40-50 Ti ₂ O ₃ 30-40 SiO ₂ 3 – 5 CaO 15-20 Al ₂ O ₃		

* 1 — состав включений основного типа; 2, 3 — состав включений, встречающихся реже и единично.

Особое внимание заслуживает факт присутствия жидких алюминатов кальция в пробах стали 20Г2Р, отобранных до модифицирования кальцием (рис.4, табл. 3).

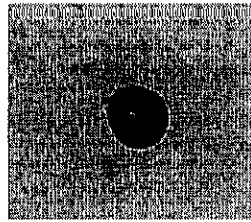


Рис. 4. Жидкий алюминат кальция в пробе стали 20Г2Р (до ввода Al катанки), х250

Составы неметаллических включений, полученных при обработке в вакууматоре, хорошо воспроизводятся от плавки к плавке, что видно по фактическим данным, и подтверждает достоверность и не случайный характер полученных результатов.

В стали 10КБ и её аналогах, в отличие от 20Г2Р, перед модифицированием присутствовали твердые алюминаты кальция (CaO – 15-20 %, Al_2O_3 – 60-80%, в отдельных случаях во включении встречается и MgO – 15-30 %) и/или шпинель. Ввод FeCa проволоки в таком же количестве: 0,15 - 0,2 кг кальция на 1 т стали оказался не достаточным для увеличения содержания CaO в алюминатах до требуемого уровня. По-видимому, именно это обстоятельство повлияло решающим образом на исход разливки. Одна плавка 10КБ разлилась полностью, вторая – нет (содержание CaO после модифицирования: 40-50 % и 10-20 %, соответственно). Поэтому на последующих плавках количество вводимого кальция было увеличено до 0,55 – 0,75 кг кальция на 1 т стали.

Во втором разделе приведено исследование влияния титана на формирование включений. На плавках 10ПС (где использовали вместо алюминия титан) количество присаживаемого карбида кремния корректировали с учетом замера активности кислорода в металле (рис. 5).

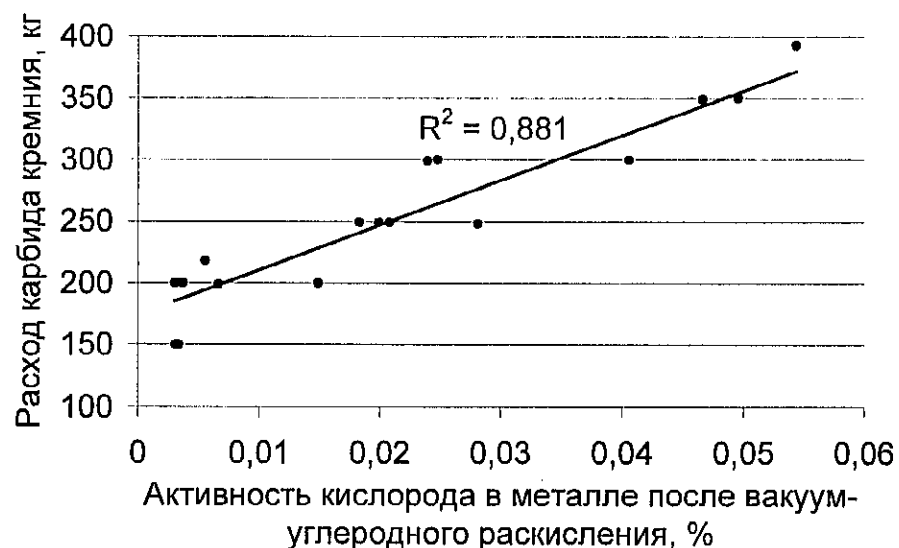


Рис. 5. Расход карбида кремния в зависимости от активности кислорода после вакуум-углеродного раскисления

После обработки карбидом кремния и достижения значения активности кислорода менее 20 ppm, вводили ферротитан. Разливку металла на сортовую заготовку 150 x 150 мм проводили с использованием защитной трубы между сталеразливочным и промежуточным ковшами и корундо-

графитовых погружных стаканов для подвода металла из промежуточного ковша под мениск в кристаллизаторе.

Ввод ферротитана в сталь 10пс после предварительного вакуум-углеродного раскисления и обработки рафинирующим шлаком на установке ковш-печь практически не влиял на активность кислорода, которая к этому моменту, как правило, не превышала 20 ppm. (рис. 6), однако

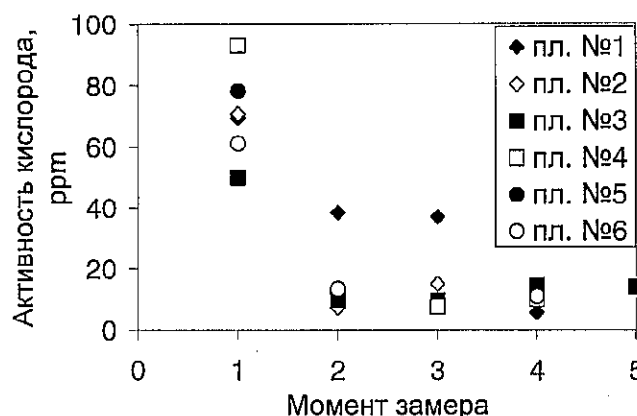


Рис. 6. Изменение активности кислорода по ходу внепечной обработки опытных плавов: 1 – после вакуум-углеродного раскисления; 2, 3 – после раскисления шлака карбидом кремния; 4 – после ввода ферротитана.

в значительных количествах входил в состав оксидных неметаллических включений системы Ti_2O_3 -CaO-SiO₂-Al₂O₃ (табл. 4)

Таблица 4.

Состав преобладающих включений после ввода титана в сталь 10пс

№ плавки	Содержание, % (масс.)						Размер, мкм
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Ti ₂ O ₃	MgO	MnO	
22	8-10	20-22	32-34	31-33	3-5	1	< 25
23*	<u>63-65</u> 8-10	<u>0</u> 12-14	<u>0</u> 28-30	<u>5</u> 35-37	<u>28</u> 5-7	<u>1</u> 1	< 15
25	11-13	14-16	35-37	26-28	6-16	0	< 15
26	6-8	7-9	25-27	50-52	3-5	2	< 15
	4-15	1-3	3-7	69-79	1-7	2-12	15-50

* Состав шпинели – в числителе и матрицы – в знаменателе

Кроме титансодержащих включений в пробах из стальковша присутствовали экзогенные, более крупные, включения – эмульгированные частички шлака.

Неметаллические включения в пробах, взятых из промежуточного ковша, заметно отличались меньшим содержанием кальция, но большим – марганца и кремния. Преобладали три типа включений (размерами менее 10 мкм):

1) от вторичного окисления, с повышенным содержанием марганца, % (масс.): 40-65 Ti₂O₃, 5-10 Al₂O₃, 10-25 MnO, 6-12 SiO₂ (плавки №№ 21-23);

2) на основе системы $Ti_2O_3-Al_2O_3$ состава, % (масс.): 70-85 Ti_2O_3 , 11-14 Al_2O_3 , 1-5 MnO (плавка № 25);

3) гетерогенные: матрица на основе системы Ti_2O_3-MnO и зерна шпинели; общий (средний) состав таких включений, % (масс.): 28-32 Ti_2O_3 , 40-45 Al_2O_3 , 5-7 MnO, 16-18 MgO (плавка № 24).

Кроме того, на плавках №№ 21 и 22 в пробах из промежуточного ковша обнаружены крупные (до 100 мкм) включения силикатов марганца и кремнезема (табл. 5). На этих плавках концентрация титана в металле была наименьшей. На плавках с большим содержанием титана так же присутствовали силикаты марганца (плавка № 23) и включения на базе $SiO_2-MnO-Ti_2O_3$ (плавка № 24), но более мелкие – преимущественно менее 25 мкм. На плавке № 26, с наиболее высоким содержанием титана, включения силикатов марганца и кремнезема отсутствовали (табл. 5).

Таблица 5.

Состав средних и крупных включений в стали 10пс в пробах из промежуточного ковша

№ плавки	Содержание, % (масс.)						Размер, мкм
	Al_2O_3	SiO_2	MnO	Ti_2O_3	CaO	FeO	
21	-	47	47	2	-	4	20
	-	100	-	-	-	-	80
22	2-9	44-57	30-46	2-9	0,5-2	-	15-100
23	4-5	15-36	30-41	16-48	-	3	15-50
24	1	40	44	12	-	3	15-25
26	11	-	1	75	6	2	40

Сортовая заготовка стали 10пс, легированной титаном, имела меньшую долю оценок балла краевого точечного загрязнения (КТЗ) выше «1» (рис. 7.), чем сортовая заготовка аналогичной стали без титана и алюминия.

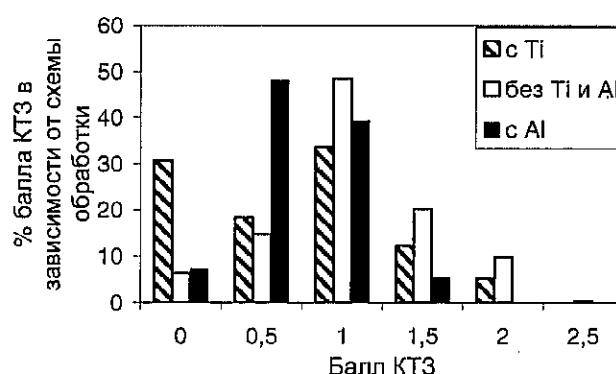


Рис. 7. Балл КТЗ в непрерывно-литых заготовках стали 10пс, раскисленной разными способами.

В третьем разделе приведено исследование возможных путей поступления кислорода при непрерывной разливке.

В ходе проведения опытных плавов низкоуглеродистой низкокремнистой стали с титаном и алюминием после серии разливки производили от-

бор и исследование образцов стаканов-дозаторов и погружных стаканов с ручья, где разливка была прекращена по причине зарастания металлопроводки отложениями на поверхности огнеупора.

Неметаллическая часть отложений была представлена кристаллами оксидов на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Ti}_2\text{O}_3$. Содержание CaO в них составляло от 0,5 до 22 % (в разных участках отложения), содержание Ti_2O_3 – от 0,5 до 12 %. Форма кристаллов так же была различной: кораллового и пластинчатого типов (рис. 8).

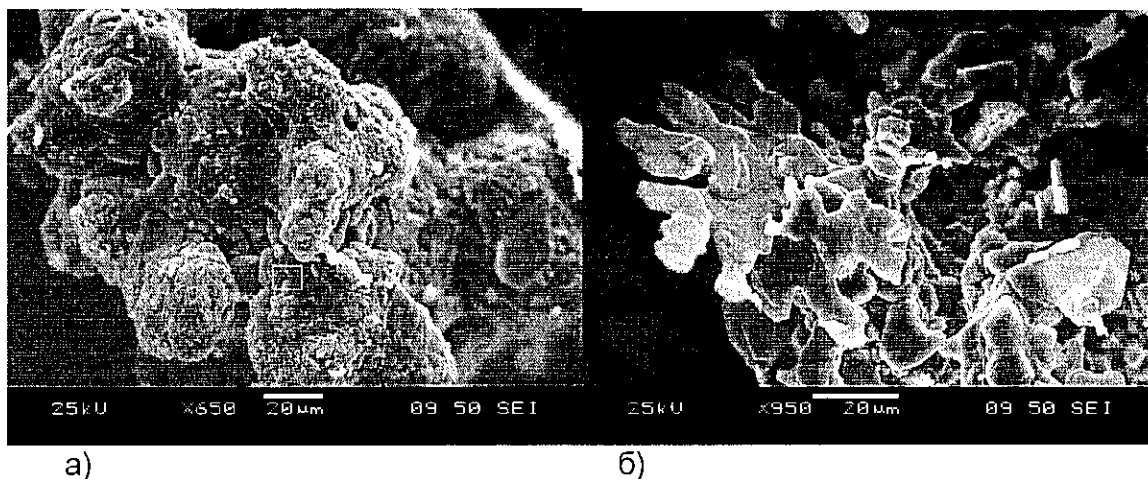


Рис. 8. а - коралловый тип кристаллов алюминатов кальция в отложении, б - пластинчатые кристаллы отложения

При этом в пробах из промковша обнаружены мелкие (преимущественно менее 8 мкм) включения алюминатов кальция компактной формы (рис. 9). Содержание титана в них в пересчёте на Ti_2O_3 не превышало 3 %.

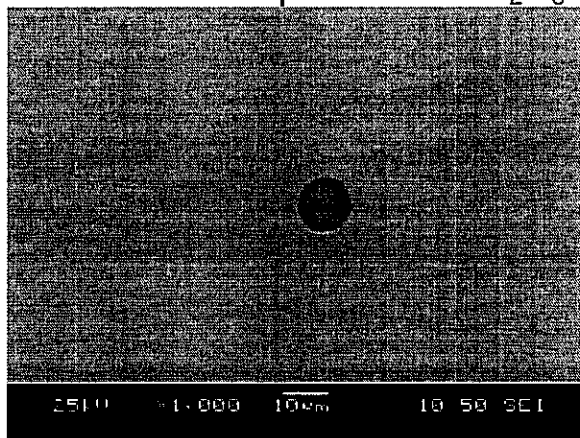


Рис. 9. Алюминат кальция в пробе из промковша малоуглеродистой низкокремнистой стали, раскисленной алюминием и титаном

Крупные включения размером более 16 мкм встречались единично (на $S = 1 \text{ см}^2$). Они представляли собой алюминаты кальция, а так же сложные титансодержащие и марганецсодержащие оксиды – продукты вторичного окисления. Известно, что включения пластинчатой и дендритной формы могут образовываться лишь при высокой активности в металле составляющих эти включения компонентов.

Активности этих элементов могут иметь высокие значения одновременно в двух случаях: при растворении раскислителей в нераскисленном металле, либо при интенсивном окислении металла, содержащего раскислители. Но продукты раскисления, образовавшиеся на печи-ковше (или вакууматоре) и имеющие подобную структуру, практически полностью удаляются после 10-15 мин. выдержки. Следовательно, пластинчатые и дендритные кристаллы в отложениях могли образоваться только в результате интенсивного вторичного окисления.

Интенсивное вторичное окисление могло происходить:

- при плохой защите струи из стальковша,
- из-за оголения зеркала металла в промковше,
- в результате подсоса воздуха в канал разливочных стаканов.

На основании того факта, что в образцах металла, отобранных из промковша, пластинчатые и дендритные включения отсутствовали, заключили, что эти частицы, образовывались преимущественно в результате вторичного окисления подсасываемым воздухом в области разливочных стаканов.

Наличие титана (до 12 масс. % Ti_2O_3) в оксидной фазе отложения, при раскислении алюминием и титаном, также подтверждает предположение о происхождении отложения из продуктов вторичного окисления внутри разливочного канала. В равновесном состоянии, как показывают термодинамические расчеты, в малоуглеродистой низкокремнистой стали, раскисленной алюминием и титаном, масс. %: 0,1 C, 0,07 Si, 0,36 Mn, 0,025 Al, 0,035 Ti должны присутствовать корунд, либо алюминаты кальция (после модифицирования), что подтверждается и анализом включений в пробах из промковша. Титансодержащие включения в такой стали могут образовываться лишь в результате интенсивного вторичного окисления, т. е. в условиях, когда скорость доставки алюминия из объема металла к зоне окисления не достаточна для связывания всего поступающего кислорода.

Результаты изучения образцов отложений в погружном корундографитовом стакане при разливке малоуглеродистой низкокремнистой стали, раскисленной алюминием и титаном, подтвердили возможность происхождения этих отложений в результате вторичного окисления поверхности струи. Для определения наиболее уязвимого места в металлопроводке на участке промежуточный ковш – кристаллизатор проведено исследование узла стакан – дозатор – погружной стакан.

Испытания проводили следующим образом: после откачивания воздуха из канала стаканов до $0,098 \cdot 10^5$ Па (разрежение 0,9 кгс/см²) перекрывали вентиль и фиксировали падение разрежения во времени. Каждый вариант опытов с фрагмент стакана-дозатора, погружного стакана и сборки повторяли 10 раз, после чего рассчитывали среднее значение для каждой точки на графике.

В ходе работы опробовали конундографитовые огнеупорные изделия как отдельные элементы так и сборку из них, с глянцевым покрытием и без

него, с периклазоуглеродистой плавкой вставкой и уплотнением из алюмосиликатного волокна.

Оказалось, что газопроницаемость стаканов без покрытия на порядок выше, чем стаканов с покрытием. Как по отдельности, так и в сборке стаканов без покрытия полное падение разрежения происходило за 50 – 200 с, а до достижения уровня $0,883 \cdot 10^5$ Па – за 15 – 90 с (рис. 10).

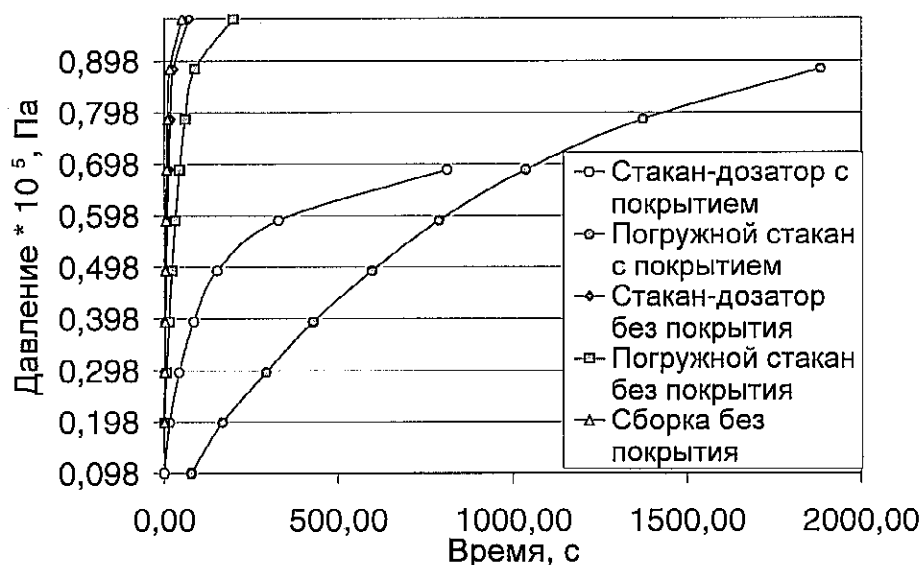


Рис. 10. Падение разрежения внутри разливочного канала после перекрытия откачивающей магистрали

Газопроницаемость стаканов-дозаторов оказалось заметно выше, чем погружных стаканов. Падение разрежения в канале собранных стаканов (с плавкой прокладкой) и канале только одного стакана-дозатора было практически одинаковым. Но наиболее газопроницаемым участком оказался стык стаканов при «герметизации» его прокладкой из алюмосиликатного волокна – на этих опытах даже не удалось откачать воздух из сборки.

В четвёртой главе представлен анализ полученных результатов и определены технологические режимы, обеспечивающие получение необходимого качества металла и высокой серийности разливки.

В первом разделе главы обсуждаются результаты опытных плавов стали с нормируемым содержанием алюминия, с подробным описанием типов неметаллических включений, образующихся на различных этапах металлургического передела.

Плотность включений (размером более 4 мкм) на опытных плавках всех изучаемых марок была примерно одинакова и колебалась по ходу обработки от 4 до 15 ед./см² с выпадками на отдельных плавках до 20 ед./см². Низкая плотность включений связана с технологией внепечной обработки позволяющей предотвратить излишнее загрязнение стали НВ.

По составу включения плавов низкоуглеродистой стали с кремнием менее 0,03% (08А, 08, 10КБ) и с кремнием менее 0,17% (20Г2Р) существенно отличались.

Факт наличия жидких алюминатов кальция в стали 20Г2Р уже на этапе вакуумирования стали объясняется большей раскисленностью стали 20Г2Р: при ее обработке, в отличие от марки типа 10КБ, на установке вакуумирования вводили алюминий, и его содержание по ходу дальнейшей внепечной обработки было значительно выше. Установили, что при достаточно глубоком раскислении шлака (состав, масс. %: 57CaO, 25SiO₂, 6Al₂O₃, 8MgO, н. б. 0,2FeO) равновесная со шлаком концентрация кальция в малоуглеродистой стали может превышать 0,0012 % (рис. 15).

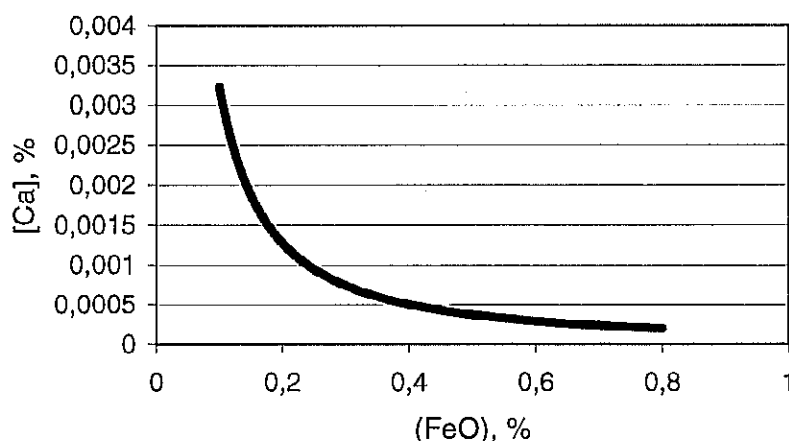


Рис. 15. Равновесное со шлаком, масс. %: 57 CaO, 25 SiO₂, 6 Al₂O₃, 8 MgO содержание кальция в стали при $t = 1600^{\circ}\text{C}$ и различной окисленности шлака

Этому значению кальция, при $[\text{Al}] = 0,01 - 0,03 \%$, соответствует область жидких (полужидких) алюминатов, согласно ПРКМ системы Fe – Ca – Al – O⁴ (рис. 16.).

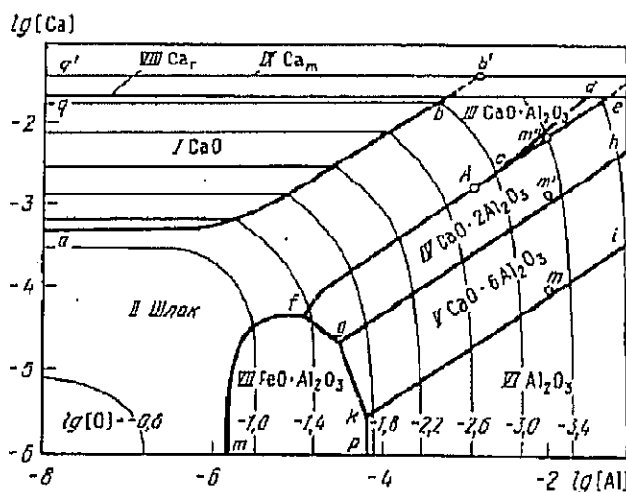


Рис. 16. ПРКМ системы Fe – Ca – Al – O

На практике этот эффект достигнут в вакууматоре, где возможно сочетание высокой основности шлака с раскислением металла и шлака алюминием, а также с активным перемешиванием, при отсутствии контакта с атмосферой. Получение благоприятного типа включений после вакуумирования позволяет повысить стабильность технологии модифицирова-

⁴ Михайлов Г.Г., Поволоцкий Д.Я. Термодинамика раскисления стали. – М.: Металлургия. 1993. – 144 с.

ния кальцием, снизить расход кальцийсодержащей проволоки в конце обработки на УПК и гарантировать удовлетворительную разливаемость стали на сортовой МНЛЗ.

Достаточно высокое содержание кальция в алюминатах, образовавшихся после вакуумирования стали 20Г2Р, оказалось решающим фактором, повлиявшим на итоговый состав и, соответственно, агрегатное состояние алюминатов перед отправкой металла на разливку. Ввод FeCa проволоки послужил лишь дополнительной «подпиткой» кальцием: содержание CaO в алюминатах увеличилось с 30-50 до 40-60 %, т.е. увеличение составило всего около 10 % абсолютных.

Установлено существенное влияние на разливаемость стали состава покровного шлака в промежуточном ковше. Смесь Termotect SPH-T 7/8, содержащая до 10 % оксидов железа, отличалась повышенным окислительным потенциалом по отношению к растворенному в металле алюминию, что способствовало дополнительному увеличению его содержания в алюминатах кальция.

В результате проведенного исследования было установлено, что:

- в сталях типа 10КБ, 08, св. 08А и 20Г2Р произведенных по разработанной технологии количество неметаллических включений на этапах металлургического передела размером больше 4 мкм находилось в пределах $3 - 15 \text{ НВ/см}^2$, что является показателем чистоты получаемой стали в условиях ЧерМК ОАО «Северсталь». Чистота металла обеспечивается предварительным вакуум-углеродным раскислением и необходимой защитой от вторичного окисления.

- неметаллические включения от вторичного окисления встречаются преимущественно в пробах, отобранных в начальный период обработки на установке ковш-печь. В ходе разливки, включения этого типа встречаются единично.

- предложенная технология производства марки 20Г2Р позволяет обеспечить благоприятный тип включений и удовлетворительную разливаемость металла путем создания определенных режимов вакуумирования (высокая основность шлака, интенсивное перемешивание, раскисление металла и шлака алюминием).

Во втором разделе главы обсуждаются исследования на сканирующем электроном микроскопе огнеупорного материала разливочных стаканов после серии разливки и газопроницаемости стаканов – дозаторов, погружных стаканов и их сборки.

Изучение морфологии включений в отложениях позволило подтвердить предположение о существенной роли в этом процессе вторичного окисления.

Пластинчатая и дендритная форма включений корунда свидетельствуют о высокой концентрации растворенного кислорода и раскислителя, прежде всего алюминия, в этих условиях, поскольку в образцах металла, отобранных из промковша, пластинчатые и дендритные включения отсутствовали, заключили, что эти частицы, образовывались преимущественно

в результате вторичного окисления подсасываемым воздухом в области разливочных стаканов, что подтверждается наличием сверх равновесного содержания титана (до 12 масс. % Ti_2O_3) в оксидной фазе отложения, при раскислении алюминием и титаном. При этом в пробах из промковша обнаружены мелкие (преимущественно менее 8 мкм) включения алюминатов кальция компактной формы. Содержание титана в них в пересчёте на Ti_2O_3 не превышало 3 %.

Источником кислорода при этом может служить: плохо защищенная струя из стальковша, оголение зеркала металла в промковше, покровный шлак с высоким содержанием оксидов железа, марганца, кремния и подсос воздуха в зоне разливочных стаканов и их стыков.

На основании того факта, что в образцах металла, отобранных из промковша, корундовые включения пластинчатой и дендритной структуры отсутствовали, можно сделать заключение, что эти частицы образовывались преимущественно в результате вторичного окисления алюминия подсасываемым воздухом в зоне каналов разливочных стаканов.

Экспериментами по определению газопроницаемости разливочных стаканов, как в отдельности, так и в сборке, установили, что газопроницаемость стаканов без покрытия на порядок выше, чем стаканов с покрытием. Как по отдельности, так и в сборке стаканов без покрытия полное падение разрежения происходило за 50 – 200 с, а до $0,883 \cdot 10^5$ Па – за 15 – 90 с (рис. 10). Причем газопроницаемость стаканов-дозаторов оказалось заметно выше, чем погружных стаканов. Падение разрежения в канале собранных стаканов (с плавкой прокладкой) и канале только одного стаканодозатора было практически одинаковым. Но наиболее газопроницаемым участком оказался стык стаканов при «герметизации» его прокладкой из алюмосиликатного волокна – на этих опытах даже не удалось откачать воздух из сборки.

Суммируя результаты этой части нашего исследования можно заключить, что:

- вторичное окисление может происходить на всех стадиях подготовки и разливки металла и является основной причиной зарастания каналов разливочных стаканов.

- установленные отличия (по составу и форме) между кристаллами отложения и неметаллическими включениями в пробах из промковша подтвердили предположение о том, что наиболее важным источником вторичного окисления является инжекция воздуха в разливочный канал, что подтверждается наличием сверх равновесного содержания титана (до 12 масс. % Ti_2O_3) в оксидной фазе отложения, при раскислении алюминием и титаном.

- пониженное давление в разливочных каналах и высокая газопроницаемость корундографитовых стаканов без покрытия способствуют поступлению воздуха к поверхности струи металла.

На основе полученных результатов разработаны меры, направленные на уменьшение вторичного окисления струи, а так же компенсации негативного влияния вторичного окисления.

В заключительном разделе главы приводится обсуждение результатов полученных на опытных плавках с использованием титана взамен алюминия на низкоуглеродистом низкокремнистом металле и определению оптимального его количества с точки зрения загрязненности стали неметаллическими включениями.

Механизм влияния титана на количество крупных включений от вторичного окисления не так очевиден, как механизм влияния алюминия. Экспериментально установлено⁵, что в раскисленном алюминием железе быстро происходит трансформация включений FeO с увеличением содержания Al_2O_3 до 60% (это соответствует составу твердой шпинели $FeO \cdot Al_2O_3$) и, далее, образуется оболочка корунда. Включения в корундовой оболочке обладают малой смачиваемостью железом и поэтому хорошо удаляются, ассимилируясь шлаком и футеровкой. При вторичном окислении жидкой стали происходят аналогичные процессы трансформации. Образовавшиеся включения на основе FeO трансформируются в результате взаимодействия с марганцем, титаном, кремнием и остаточным алюминием. В итоге образуются титансодержащие включения на основе $Ti_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-MnO$ и в значительно меньшем количестве, чем на плавках без титана, крупные включения силикатов марганца, составляющих основу КТЗ.

Влияние титана на количество силикатов марганца может быть двояким. Во-первых, в присутствии титана (0,008 – 0,015%) образуются преимущественно титансодержащие включения, даже в случае интенсивного вторичного окисления. Во-вторых, титан поддерживает более низкий уровень активности кислорода в стали при разливке, что увеличивает движущую силу растворения «переокисленных» включений типа силикатов марганца при попадании их из зон вторичного окисления в объем металла.

Известной особенностью стали, легированной титаном и не раскисленной алюминием, является широкая гамма состава продуктов раскисления. Например, установлено⁶, что доля Ti_2O_3 варьируется в широком диапазоне в зависимости от величины остаточной концентрации растворенного алюминия, если последняя составляет менее 30 ppm.

Как показали термодинамические расчеты, доля Ti_2O_3 зависит не только от концентрации алюминия, но и от общей активности кислорода в металле (рис. 17). Причем из-за относительно невысокого (по сравнению с алюминием) сродства титана к кислороду, активность кислорода в присутствии титана может определяться рядом дополнительных факторов: остаточными концентрациями сильных раскислителей, степенью раскисленности шлака (содержанием FeO), интенсивностью вторичного окисления. При снижении активности кислорода в металле, вызванного дополнительным раскисляющим воздействием на систему, доля титана во включениях убы-

⁵ Поволоцкий Д.Я. Раскисление стали. – М.: Металлургия. 1972. – 208 с.

⁶ Chijiwa R., Tamehiro H., Hirai M. et. al. Proc. 7th Int. Conf. Offshore Mech. Arc. Eng. Vol. 5. 1988, p. 165.

вает, а доля более сильных раскислителей растет за счет восстановления титана из включений.

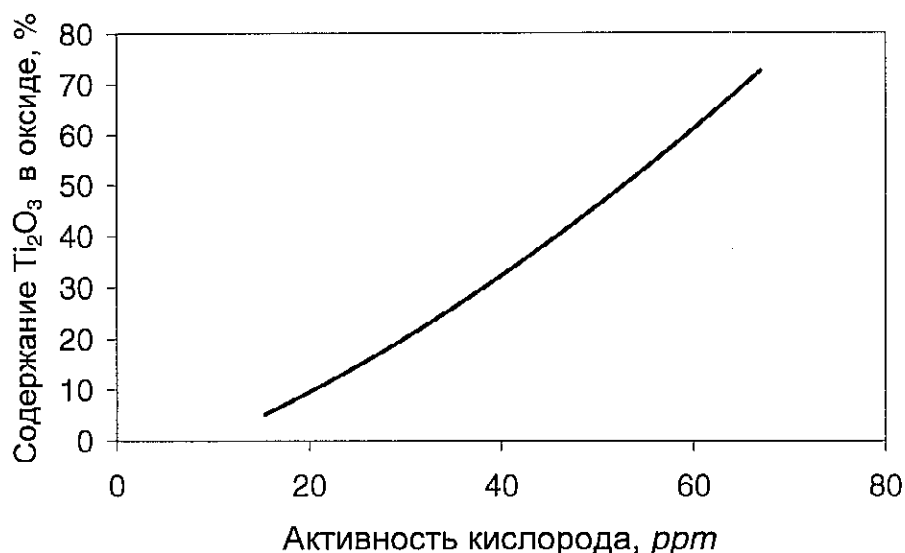


Рис. 17. Равновесное содержание Ti_2O_3 в оксидных неметаллических включениях в зависимости от активности кислорода в стали состава, %: 0,1 C, 0,08 Si, 0,45 Mn, 0,01 Ti (при $t = 1580^\circ \text{C}$).

Таким образом, изменение активности кислорода и остаточных концентраций сильных раскислителей в течение внепечной обработки и разливки (в том числе в локальных участках) определяет широкий спектр составов неметаллических включений в стали, легированной титаном и не раскисленной алюминием.

Присутствие кальция, магния, алюминия и других элементов в титансодержащих включениях определяется активностью последних в металле.

Плавка № 26 ст. 10ПС с наибольшей концентрацией титана отличалась от остальных отсутствием в пробе из промковша включений от вторичного окисления, в том числе силикатов марганца, составляющих основу КТЗ. Этот факт, а так же уменьшение количества крупных включений в пробах из промежуточного ковша при увеличении содержания титана, согласуется с установленным влиянием титана на балл КТЗ.

Схема «предварительное вакуум-углеродное раскисление → раскисление шлака карбидом кремния → ввод ферротитана» позволяет обеспечить высокое стабильное усвоение титана, низкую загрязненность металла неметаллическими включениями и высокое качество непрерывно литой заготовки стали, не раскисленной алюминием.

Установлено положительное влияние титана на снижение балла краевого точечного загрязнения непрерывно литой заготовки (снижение брака по КТЗ), что связано:

- с уменьшением образования силикатов марганца при разливке;
- с поддержанием пониженной активности кислорода при разливке и, вследствие этого, растворения «переокисленных» включений типа силикатов марганца при попадании их из зон вторичного окисления в объем металла.

Выводы

1. Выполнено комплексное исследование условий формирования неметаллических включений и отложений в разливочных каналах с применением лабораторных и промышленных экспериментов, металлографического и микрорентгеновского анализа химического состава включений. В термодинамических расчётах использовалась программа, специально адаптированная к условиям задачи. Количественно определены технологические параметры, обеспечивающие устойчивые показатели качества и разливаемости металла на сортовых МНЛЗ.

2. В сталях типа 10КБ, 08, св. 08А и 20Г2Р произведенных по разработанной технологии количество неметаллических включений на этапах металлургического передела размером больше 4 мкм находилось в пределах 3 – 15 НВ/см². Чистота металла обеспечивается предварительным вакуум-углеродным раскислением, разработанными режимами ведения плавки и достаточно надежной защитой от вторичного окисления.

3. Технология сталей группы с содержанием Si<0,07% основывается на максимальном предварительном снижении активности кислорода – менее 20 ppm, с целью обеспечения минимального количества продуктов раскисления алюминием (вводится в конце обработки на ковше-печи алюминиевой катанкой) и максимального модифицирования их в дальнейшем.

4. Разработанная технология производства марок с содержанием Si 0,10 – 0,20% позволяет обеспечить благоприятный тип включений – жидкие алюминаты кальция, что способствует удовлетворительной разливаемости металла. Особенность технологии заключается в обработке раскисленной алюминием стали высокоосновным шлаком, при активном перемешивании в вакууматоре.

5. Достаточно высокое содержание кальция в алюминатах, образовавшихся после вакуумирования стали 20Г2Р по новой технологии служит решающим фактором, влияющим на итоговый состав и, соответственно, агрегатное состояние алюминатов перед отправкой металла на разливку. Ввод кальцийсодержащей проволоки является лишь дополнительной «подпиткой» кальцием.

6. Разработаны технологические мероприятия, направленные на предотвращение загрязнения низкокремнистой стали кремнием, восстановившимся из шлака.

7. Исследованием морфологии отложений в разливочном канале установлено, что одним из основных источников вторичного окисления является аспирация воздуха в разливочный канал. Поскольку в пробах металла, отобранных из промковша, пластинчатые и дендритные включения отсутствовали, заключили, что эти частицы, образовывались преимущественно в результате вторичного окисления подсасываемым воздухом в области разливочных стаканов, что подтверждается наличием сверхравновесного содержания титана (до 12 масс. % Ti₂O₃) в оксидной фазе отложения, при раскислении стали алюминием и титаном.

8. Экспериментами по определению газопроницаемости разливочных стаканов, как в отдельности, так и в сборке, установили, что газопроницаемость стаканов без покрытия на порядок выше, чем стаканов с покрытием. Газопроницаемость стаканов-дозаторов оказалось заметно выше, чем погружных стаканов. Падение разрежения в канале собранных стаканов (с плавкой прокладкой) и канале только одного стакана-дозатора было практически одинаковым. Но наиболее газопроницаемым участком оказался стык стаканов при «герметизации» его прокладкой из алюмосиликатного волокна.

9. Схема «предварительное вакуум-углеродное раскисление → раскисление шлака карбидом кремния → ввод ферротитана» позволяет обеспечить высокое стабильное усвоение титана, низкую загрязненность металла неметаллическими включениями и высокое качество непрерывнолитой заготовки стали, не раскисленной алюминием.

10. Установлено положительное влияние титана на снижение балла краевого точечного загрязнения непрерывнолитой заготовки (снижение брака по КТЗ), связанное с уменьшением образования силикатов марганца при разливке и их растворением при попадании из зон вторичного окисления в объем металла.

11. Разработанная технология внепечной обработки и разливки на сортовой МНЛЗ сталей с низким содержанием кремния и регламентированным уровнем алюминия внедрена в условиях действующего производства ЭСПЦ ЧерМК ОАО «Северсталь». Экономический эффект за счёт снижения расхода огнеупоров, количества технологической обрезки и скрапа составил 6997102,6 руб. Подтверждающие документы приведены диссертации.

Основное содержание работы отражено в следующих публикациях:

1. А.Г. Пономаренко, С.Н. Кузнецов, А.А. Алексеенко, Б.Я. Балдаев, Д.А. Пономаренко, Е.В. Байбекова «Исследование влияния некоторых технологических факторов на разливаемость раскисленной алюминием стали на сортовой МНЛЗ» // Электromеталлургия. 2007, № 2, стр. 2-7.

2. А.Г. Пономаренко, С.Н. Кузнецов, А.А. Алексеенко, Б.Я. Балдаев, Е.В. Байбекова, А.В.Зиборов, Д.А. Пономаренко «Исследование проблемы затягивания стаканов при разливке на сортовой МНЛЗ малоуглеродистой низкокремнистой стали, раскисленной алюминием» //Электromеталлургия. 2007, № 3, стр. 2-6.

3. А.Г. Пономаренко, С.Н. Кузнецов, А.А. Алексеенко, Б.Я.Балдаев, Д.А. Пономаренко, Е.В. Байбекова «Влияние титана на краевую точечную неоднородность сортовой заготовки малоуглеродистой стали» //Электromеталлургия. 2007, № 11, стр. 30-35.

4. Решение о выдаче патента на изобретение по заявке № 2008100996 от 29.09.08 «Способ производства низкокремнистых сталей».