

На правах рукописи



Ромашкин Александр Николаевич

**РАЗРАБОТКА МЕТОДА УПРАВЛЕНИЯ
СОСТАВОМ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ
В СТАЛИ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ
С ЦЕЛЬЮ МИНИМИЗАЦИИ НЕГАТИВНОГО ВЛИЯНИЯ
ОКСИДНЫХ ЧАСТИЦ НА СВОЙСТВА МЕТАЛЛОПРОДУКЦИИ**

Специальность 05.16.02 — Metallургия черных, цветных и редких металлов

автореферат диссертации на соискание степени
кандидата технических наук

Москва, 2007

Диссертационная работа выполнена на кафедре металлургии стали и ферросплавов Государственного технологического университета Московского института стали и сплавов и в отделе металлургии стали Центрального научно-исследовательского института технологии машиностроения.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор Дуб Алексей Владимирович.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор: Смирной Николай Александрович;

кандидат технических наук: Иванов Алексей Анатольевич

Ведущее предприятие:

Федеральное государственное унитарное предприятие "Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И. П. Бардина" (ФГУП "ЦНИИчермет им. И.П.Бардина")

Защита состоится "15" ноября 2007 г. в 10.00 на заседании диссертационного совета Д.212.132.02 при Государственном технологическом университете Московском институте стали и сплавов по адресу: 119049, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 6, ауд. А-305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного технологического университета Московского института стали и сплавов.

Автореферат разослан "12" октября 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета доктор технических наук, профессор



Семин А. Е.

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ

Рост требований к качеству металлопродукции, особенно к высокоответственным изделиям с необходимой повышенной надежностью в эксплуатации, обуславливает необходимость поиска новых технологических решений, позволяющих производить металл с более высокими свойствами. Одним из существенных факторов, определяющих уровень свойств стали являются неметаллические включения, представленные в большинстве своем оксидами. Термодинамически предотвратить возможность образования последних не представляется возможным, поскольку при существующих технологиях производства в металле всегда присутствует кислород и элементы, с ним взаимодействующие.

Проблема нивелирования отрицательного влияния растворенного в стали кислорода возникла еще в первые годы прошлого столетия. Пристальное внимание этому вопросу уделяли крупнейшие металлурги-теоретики того времени: Байков А. А., Грум-Гржимайло В. Е., Шенк Г. Значительный вклад в изучение неметаллических включений внесла школа МИСиС в лице Явойского В. И., Григоряна В. А., Вишкарёва А. Ф., Лузгина В. П. и др. Эти усилия привели к значительным успехам — сегодня практически исключено присутствие в готовом металле частиц экзогенной природы, разработаны способы обеспечения низкой балльности — достаточно мелкодисперсной, равномерно распределенной неметаллической фазы. Вместе с тем, на этом фоне актуальным значимым фактором становится влияние композиции включений на свойства стали. Так проведенное в работах Дуба В. С. и Иодковского С. А. подробное изучение влияния состава включений на свойства хромистой стали показало, что наиболее высокий уровень свойств имеет место, когда основным типом неметаллических включений является корунд. Также оптимальный состав можно выявить и для включений в низколегированной марганцовистой стали. Так, например, установлено влияние состава алюминатов кальция на вязкость и пластические свойства, определен их наименее вредный тип. Аналогичный оптимум состава включений можно определить и в отношении коррозионностойкости и разливаемости стали данного типа. Установлено, также, что основой способа определения содержания неметаллической фазы может служить информация экспрессного анализа активности кислорода в стали. Такие зависимости известны преимущественно для низкоуглеродистых автолистовых марок стали. Вместе с тем, для стали с более сложной композицией, имеющей специальное назначение, системных исследовательских работ, направленных на разработку не только способов снижения содержания, но и обеспечения наиболее благоприятной формы (состава) присутствия оксидной неметаллической фазы не проводили. Таким образом, целесообразно рассмотреть возможность разработки способа, позволяющего обеспечивать заданный оптимальный состав неметаллических включений.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Целью работы является разработка метода управления составом неметаллических включений, по данным об окисленности металлического расплава для минимизации негативного влияния

оксидных частиц на свойства стали.

В качестве объекта исследований были выбраны три группы материалов: 1. перспективная сталь на основе сплава железа с 9-12 % Cr, которую предполагается использовать для изготовления энергооборудования нового поколения, работающего при суперсверхкритических параметрах пара ($T \leq 600$ °C и P до 30 МПа); 2. сталь с содержанием, 1,5-3 % Cr, наиболее широко применяемая сегодня в энергетическом машиностроении для изготовления деталей ответственного назначения — обечайки атомных реакторов, паропроводы, ротора турбин; 3. низколегированная марганцовистая, используемая, преимущественно, в строительстве магистральных газонефтепроводов.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА

1. Определены пороговые концентрации раскислителей и соответствующие им значения активности кислорода в хромистой конструкционной и низколегированной марганцовистой стали, при которых происходит смена доминирующего типа неметаллических включений.

2. Выявлен механизм, при котором футеровка может оказывать определяющее влияние на окисленность металлического расплава, при этом на первом этапе при взаимодействии с нераскисленным металлом футеровка аккумулирует легковосстановимые оксиды, и затем на следующем этапе ее взаимодействия с глубоко раскисленным металлом происходит их обратный переход в металл.

3. Установлены функциональные зависимости между соотношением содержания CaO , Al_2O_3 и SiO_2 в составе неметаллической фазы и активностью кислорода в металле.

4. Установлены зависимости для низколегированной марганцовистой стали, позволяющие по измеренной активности кислорода рассчитывать содержание кальция, требуемое для формирования определенного типа алюминатов.

ДОСТОВЕРНОСТЬ

Достоверность предложенного метода управления составом включений основана на большом массиве экспериментальных данных — 17 плавов, более 250 замеров активности кислорода, более 100 отобранных проб металла и новейших методах анализа металла и неметаллических включений в нем: неметаллические включения изучали на новейшем электронном микроскопе "JEOL", активность кислорода измеряли наиболее совершенной на сегодняшний момент системой "зонд "Celox"-прибор "Multi-Lab", содержание алюминия в металле определяли спектральным методом и сопоставляли с результатами анализа методом мокрой химии, газовый анализ проводили в трех лабораториях — ЦНИИТМаша, ЦНИИЧерМета и ИМета (метод ФГА), количество кальция в металле определяли также спектральным методом (с погрешностью 0,002 %). Полученные результаты обрабатывали с помощью пакета математических программ "StatGraphics".

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ РАБОТЫ

1. Разработан метод управления составом неметаллических включений по данным об окисленности металлического расплава с хромом, состоящий в сочетании обеспечения исходного порогового уровня активности кислорода в жидкой стали и последующего его регулирования присадками раскислителя.

2. Предложен метод получения оптимального состава неметаллических включений в низколегированной марганцовистой стали, заключающийся в расчете требуемой концентрации кальция по измеренной активности кислорода в металле с учетом необходимого содержания СаО в составе оксидной фазы.

3. Усовершенствована технология внепечной обработки хромистой и низколегированной стали с целью получения требуемого уровня свойств готовой продукции и повышения эффективности рафинирования металла. Новая технология применена при производстве ротора высокого давления на суперсверхкритических параметрах пара из новой микрелегированной стали марки 12X10M1B1ФБ, выплавка которой была осуществлена впервые в России в условиях ООО "ОМЗ-Спецсталь".

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ

Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на Второй и Третьей конференциях молодых специалистов "Металлургия XXI века" (Москва 2005 и 2006 гг), межкафедральном семинаре МИСиС, а также конференции молодых Ученых и студентов МИСиС (2006 г).

ПУБЛИКАЦИИ

Основные материалы работы опубликованы в 4 печатных работах. По результатам работы подана заявка на патент № 2006 134055 от 26.09.2006.

ОБЪЕМ И СТРУКТУРА ДИССЕРТАЦИИ

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложений. Содержит 122 страниц печатного текста (кроме того, 3 приложения на 11 страницах), 107 рисунков и 30 таблиц. Список литературы включает 90 источников.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определены основные задачи и цели диссертации.

Глава I посвящена анализу имеющихся в литературе сведений о влиянии неметаллических включений на свойства стали.

Литературные данные свидетельствуют о том, что для хромистой стали, раскисляемой алюминием и кремнием, оптимальным типом оксидных включений является корунд. При отсутствии в металле крупных экзогенных включений и равномерного распределения оксидной фазы именно в случае, когда корунд является доминирующим типом неметаллических частиц, сталь имеет наи-

более высокие технологические и жаропрочные свойства. Наименее отрицательное влияние частиц корунда, например, на технологическую пластичность объясняется тем, что включения глинозема выпадают в виде дисперсных частиц докритического размера (около 1 мкм), модуль упругости их значительно выше, чем у аустенита, они не могут образовывать пленочных включений и имеют низкую работу адгезии на границе с металлом. Поэтому на границе частица корунда-металл или в областях, прилегающих к этим частицам, высокие напряжения не возникают, чем и объясняется повышенная технологическая пластичность стали, раскисленной алюминием. Включения силикатов и частицы хромомарганцовистой шпинели имеют большие характерные размеры, худшую морфологию и распределение. Совокупность этих факторов объясняет более низкий уровень свойств стали, содержащих эти типы включений.

В низколегированной марганцовистой стали, раскисляемой алюминием и модифицируемой кальцием, положение об оптимальности включений неоднозначно. Так, например, для предотвращения закупоривания разливочных стаканов при разливке стали на МНЛЗ наиболее приемлемыми включениями являются алюминаты типа $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ — частицы такого состава, находясь при температурах разливки стали в жидком виде, не склонны к налипанию на огнеупорные материалы и, соответственно, не приводят к закупориванию разливочных каналов. Однако алюминаты типа $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ наиболее негативно влияют на вязкость и пластичность стали. Для обеспечения наиболее высоких показателей вязкости и пластичности стали следует обеспечивать формирование частиц состава $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Ввиду их относительно высокой температуры плавления они не деформируются при прокатке и имеют сравнительно небольшие размеры.

Является общепринятым, что композиция включений связана с количеством раскислителя в металле, что, в свою очередь, коррелирует с окисленностью металлического расплава. Учитывая, что сегодня существует возможность быстрого и достоверного определения активности кислорода в металле посредством, так называемых, кислородных зондов, было решено использовать в качестве управляющего параметра в разрабатываемом методе окисленность металла. Рассмотрены особенности применения метода Э.Д.С. для определения активности кислорода в металлическом расплаве. Показано, что данный метод позволяет через измеренную окисленность металла достоверно определять количество раскислителя в стали, при этом зависимость $a_O - a_R$ необходимо выявлять для каждой отдельной технологии индивидуально, с учетом особенностей каждого металлургического агрегата, технологической цепочки.

Таким образом, показано, что для обеспечения наиболее высоких свойств металлопродукции помимо минимизации загрязненности металла по включениям следует обеспечивать их оптимальную композицию, т.е. такую, при которой приоритетные свойства стали снижаются в наименьшей степени. Поэтому целесообразно исследовать возможность разработки способа, позволяющего создавать условия для формирования оксидной фазы определенного состава, используя при этом в качестве управляющего параметра активность кислорода в металлическом расплаве.

Во второй главе описана методическая часть работы и приведены результаты лабораторных исследований раскисления стали рассматриваемых марок.

Плавки исследуемых марок стали, типичный состав которых представлен в табл. 1, проводили в вакуумной индукционной печи ВИАМ-100 с тиглем емкостью 50 кг, изготовленным из смеси плавленной окиси магния (70 %) и электрокорунда (30 %). Хромистую сталь раскисляли кремнием и алюминием, низколегированную — алюминием и кальцием.

Табл. 1. Химический состав исследуемых марок сталей

Сталь	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	V	Nb	Al
с 3 % Cr	0,12	0,20	0,50	<0,03	<0,03	2,20	<0,30	—	—	—
	0,20	0,40	0,80			2,70				
с 9 % Cr	<0,08	<0,50	0,30	<0,03	<0,015	8,6	<0,70	—	—	—
			0,60			10,0				
Низколегированная марганцовистая	0,03	0,15	1,30	<0,005	<0,01	<0,30	<0,30	0,04	0,03	0,010
	0,07	0,37	1,65					0,09	0,07	0,045

Температура в экспериментах с хромистой сталью составляла 1550 °C (± 10 °C), давление аргона — 10 кПа. На плавках низколегированной стали температуру поддерживали на уровне 1600 °C (± 10 °C), давление аргона в вакуум-камере составляло 0,7 атм.

В качестве управляющего параметра в разрабатываемом методе было решено использовать окисленность металла. Для измерения окисленности металла в лабораторных условиях применяли зонды "Celox Al" и УКОС ТЗ и регистрирующий прибор "Multi-Lab Celox". Содержание кислорода в сталях определяли на приборе LECO TC-436 (США).

Общий химический анализ отобранных проб металла (в том числе по содержанию кальция) проводили в методом спектрального анализа на многоканальном вакуумном эмиссионном спектрометре "Spectro LABS" (Германия) в соответствии с ГОСТ 18895-97. Также содержание углерода и серы определяли методом ИК-спектроскопии на приборе LECO CS-244 (США).

Анализ кислоторастворимого алюминия ($[Al]_{кр}$) в опытном металле осуществляли с использованием атомно-абсорбционного спектрометра "Perkin-Elmer 403" (США). Разрешающая способность этого способа анализа составляла 0,005 % абс.

Качественный и количественный микрорентгеноспектральный анализ состава оксидных включений проводили на микроанализаторе "CAMEBAX SX-100" и растровом электронном микроскопе "JEM 460 LV" с энергодисперсионной приставкой INCA-sight "Oxford instruments". Состав включений определяли в точках (диаметр электронного пучка 3 мкм).

Активность кремния и алюминия и расчетное (через измеренную окисленность металла) содержание кислорода ($[O]_{расч}$) определяли по данным анализа химического состава стали с использованием сведений о параметрах взаимодействия первого порядка.

Экспериментальные данные по раскислению стали рассматриваемых марок алюминием свидетельствуют, что термодинамического равновесие между кислородом и алюминием не достигалось и, соответственно, имело место переокисление металла кислородом. При этом, отклонение

измеренных значений активности кислорода от равновесных с алюминием уменьшалось по мере роста количества последнего в металле (рис. 1). Во всех случаях были определены уравнения, достоверно связывающие активность кислорода и алюминия в металле.

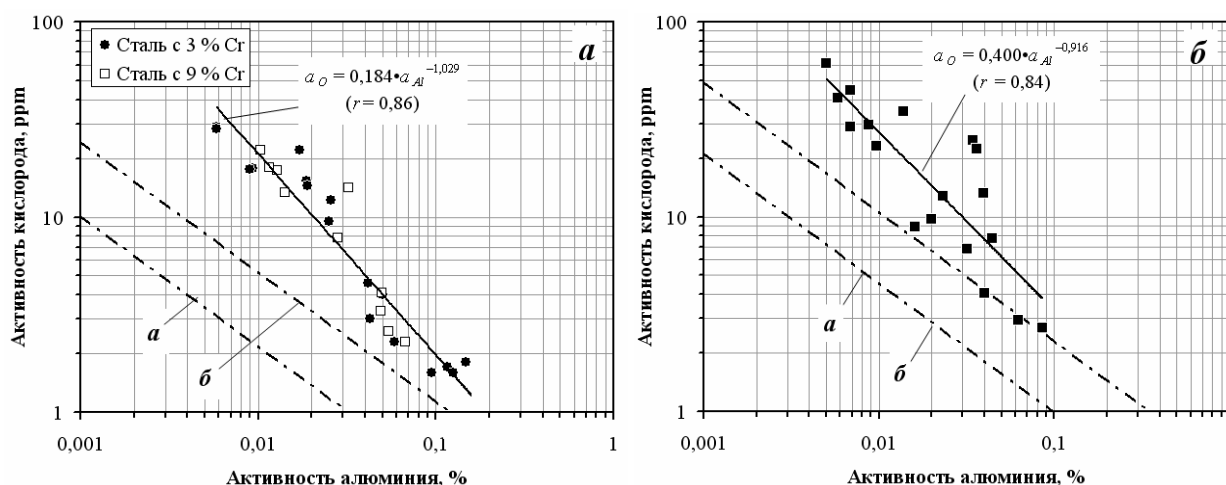


Рис. 1. Влияние алюминия на активность кислорода в хромистой (а) и низколегированной марганцевистой (б); а и б — минимальные [Gatellier С., 1979] и максимальные Sawamura Н., 1964] равновесные значения a_O при соответствующих температурах (1550 и 1600 °С).

Результаты изучения раскисления низколегированной марганцевистой стали кальцием показали, что с ростом количества кальция в металле его окисленность слабо уменьшается, и в целом уровень значений активности кислорода определяется алюминием (рис. 2).

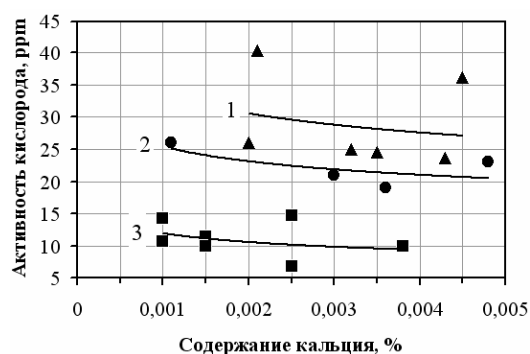


Рис. 2. Влияние содержания кальция и алюминия на активность кислорода:

- 1 — $a_{Al} = 0,007-0,012$ %;
- 2 — то же 0,014-0,020 %;
- 3 — то же 0,035-0,045 %.

В стали с 3 % Cr содержание углерода может достигать 0,2 % (табл. 1). Теоретически при таких концентрациях в вакууме раскислительная способность этого элемента больше, чем у кремния и поэтому ввод в металлический расплав последнего не должен приводить к снижению его окисленности. Полученные экспериментальные результаты подтвердили, что действительно при раскислении стали с 3 % Cr кремнием (линия 1 и опытные точки на рис. 3) активность кислорода оставалась ниже равновесной с этим элементом (линии 2а и 2б там же) и определялась содержанием углерода. Отмеченное слабое снижение окисленности металла происходило в соответствии с уменьшением коэффициента активности кислорода и расчетное содержание кислорода практически не менялось (линия 3 там же). Таким образом, при вакуумной обработке (давление менее 10^{-2}

мм рт. ст.) кремний не определяет уровень окисленности стали этого типа ввиду большого содержания в ней углерода.

При раскислении кремнием стали с 9 % Cr рост активности кремния сопровождался понижением окисленности металлического расплава несмотря на то, что исходная активность кислорода была ниже равновесной с данным раскислителем. Эффект, вероятно, связан с изменением активности продуктов раскисления. В этом случае, также как и при раскислении алюминием, была выявлена связь активности кислорода с количеством кремния в металле.

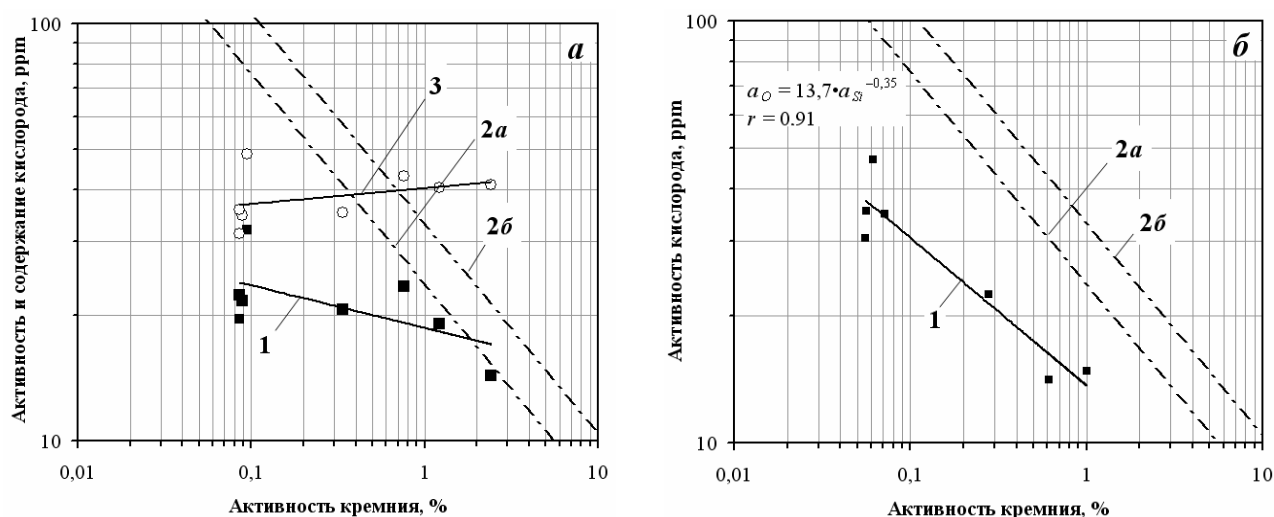


Рис. 3. Зависимость активности кислорода в стали с 3% (а) и 9 % Cr (б) от активности кремния;

1 — линия тренда для опытных данных по активности кислорода; 2а и 2б — минимальное и максимальное равновесные значения a_O при $K_{Si}^{1823} = 1,58 \cdot 10^{-5}$ [Куликов И. С., 1975] и $3,25 \cdot 10^{-5}$ [Владимиров и др., 1973]; 3 — содержание кислорода.

Для определения причин отмеченного переокисления металла лабораторных плавов (рис. 1) было изучено влияние футеровки, как единственного из возможных источников вторичного окисления металла в проводимых экспериментах (плавки вели в вакууме и в отсутствии шлака), на активность кислорода в металле. Было предположено, что футеровка может влиять на окисленность жидкой стали за счет восстановления находящихся в ней легковосстановимых оксидов (например, FeO или MnO), которые поступили туда при взаимодействии футеровки с окисленным металлом, и диффузии образовавшегося при этом кислорода в объем металла. Для подтверждения этой гипотезы была проведена серия экспериментов, направленная на изучение изменения состава приповерхностного слоя огнеупоров, контактирующих с окисленным и глубоко раскисленным расплавом железа. В качестве материала исследования использовали образцы периклазового кирпича марки П-91 сечением 17x17 и высотой 100-150 мм. Геометрическая площадь контакта образцов с металлом составляла, в среднем, 3700 мм². Всего было проведено 7 плавов — 4 с окисленным железом (образцы А1 + А2, Б1 + Б2, В1 + В2 и Г1) и 3 — с раскисленным (образцы А2, Б2 и В2). Эксперименты проводили в алундовых тиглях в печи сопротивления с графитовым нагревателем

(печь Тамманна). В качестве шихты использовали карбонильное железо, содержание примесей в котором не превышало 0,005 %, за исключением кислорода, исходная концентрация которого была равна 0,15 %. Масса завалки составляла 500 г. Для раскисления расплава железа применяли алюминиевую проволоку. Общая характеристика полученных образцов приведена в табл. 2.

Исследования полученных брусочков огнеупоров проводили методом микрорентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе JSM-6060A (JEOL, Япония) с энергодисперсионной приставкой JED-2300 (JEOL, Япония). Для подготовки образцов к изучению на микроскопе их предварительно промывали в ультразвуковом диспергаторе, и затем на поверхность шлифа с помощью вакуумной установки препарирования наносили слой меди. Анализ содержания железа и алюминия проводили по областям размером, в среднем, 1,5x0,15 мм. Рентгеноструктурный фазовый анализ осуществляли на приборе УРС-2.0.

Табл. 2. Характеристика полученных в ходе экспериментов образцов

Образец	Время выдержки, мин	$a_{O}^{исх}$, ppm	$a_{O}^{кон}$, ppm	Δa_{O} , ppm
A1 + A2	36	1679	1549	-130
A2	25	1,63	2,03	0,4
B1 + B2	53	831	677	-154
B2	40	1,01	2,41	1,4
B1 + B2	60	621	394	-227
B2	40	0,99	2,59	1,6
Г1	20	1549	1445	-104

Результаты исследований показали, что после выдержки образцов в контакте с окисленным металлом в них действительно происходит образование поверхностного обогащенного железом слоя (рис. 4). Рентгеноструктурный анализ показал, что железо в нем присутствует в основном в виде FeO, но также было обнаружено α -Fe.

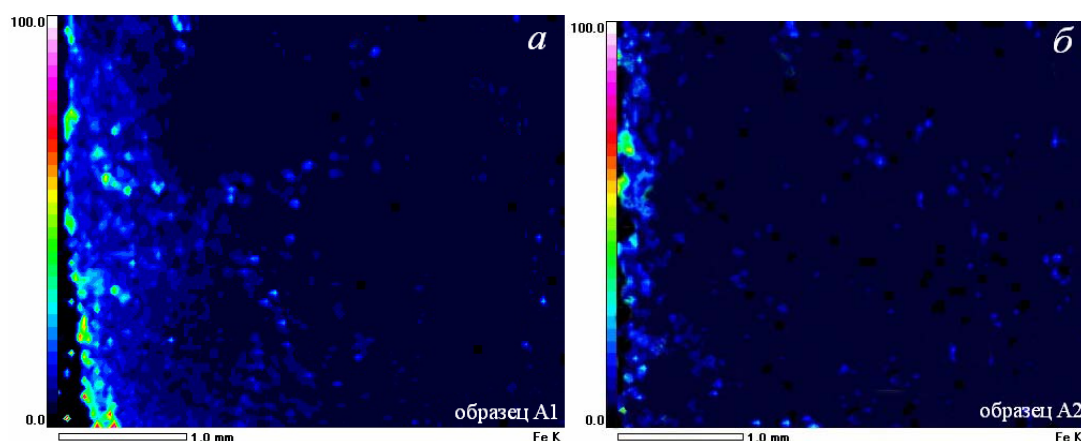


Рис. 4. Распределение железа в приповерхностном слое огнеупорных образцов, выдержанных в контакте с окисленным (*a* — образец A1) и с окисленным и раскисленным (*б* — образец A2) железом.

После насыщения образцов A2, B2 и B2 оксидом железа их использовали в экспериментах с выдержкой в глубоко раскисленном ($a_{O} \approx 1$ ppm) алюминием металлическом расплаве. Результаты

исследования этих образцов показали, что концентрация железа в них существенно уменьшилась (рис. 4). Это, с учетом присутствия железа в футеровке в виде FeO говорит о возникновении обратного потока кислорода и железа из окисленной футеровки при ее контакте с раскисленным металлом.

Таким образом, механизм влияния футеровки на окисленность металлического расплава связан с перераспределением железа и кислорода в поверхностном слое футеровки в зависимости от уровня раскисленности металла. При выдержке новой футеровки в контакте с окисленным металлом она насыщается оксидом железа, молекулы которого при дальнейшем раскислении металла диссоциирует и переходят обратно в металл, обуславливая тем самым его вторичное окисление и отклонение измеренных значений активности кислорода от равновесных.

Для количественной оценки влияния футеровки на активность кислорода была проведена вторая серия экспериментов, направленная на изучение изменения окисленности металлического расплава, контактирующего с промытым и специально насыщенным окисленным железом тиглями в контролируемых условиях с исключением возможности окисления металла атмосферой и шлаком. Эксперименты проводили в наиболее часто используемых на практике тиглях — магнезиально-корундовом и корундовом. Серия состояла из 8 плавов, в ходе которых осуществляли двухчасовую выдержку расплавленного железа в магнезиально-корундовом и корундовом тиглях. Исходную окисленность металла получали заблаговременно за счет вакуум-углеродного раскисления в процессе высокотемпературной выдержки в вакуумной индукционной печи. Плавки проводили в вакуумной индукционной печи садкой 20 кг; удельная поверхность футеровки составляла 50 см²/кг.

Плавки I и III были проведены после промывки тигля углеродистым (1 % C) железом; плавки II и IV — после серии плавов окисленного железа. Результаты определения содержания кислорода в металле опытных плавов представлены на рис. 5 в виде кинетических кривых. Данные экспериментов показали, что характер изменения окисленности металла в тиглях обоих типов аналогичен. При контакте металла с низким исходным содержанием кислорода с тиглем (плавка II), в котором перед этим был проведен ряд плавов железа с высоким содержанием кислорода, имеет место значительное окисление металла. Учитывая, что плавки вели в глубоком вакууме ($1\cdot 5\cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст.) и в отсутствии шлака, можно утверждать, что это обусловлено именно диффузией кислорода из футеровки.

При контакте металла с также низким содержанием кислорода с промытой, т.е. не содержащей в поверхностном слое различных примесей, в частности железа, и по составу отвечающей исходному материалу футеровкой (плавка I), окисление металла отсутствовало. Лишь в магнезиально-корундовом тигле имел место незначительный прирост концентрации кислорода (примерно, 30 ppm/час) обусловленный диссоциацией оксида магния, входящего в состав футеровки тигля.

Выдержка расплавленного железа с высоким содержанием кислорода в промытом тигле

(плавка III) приводила к снижению содержания кислорода, что объясняется описанным выше поглощением кислорода футеровкой в виде FeO . Асимптотический характер зависимости величины a_{O} от времени связан с формированием железистого слоя в футеровке, затрудняющего дальнейшее поступление в нее кислорода, и постепенным выравниванием окислительного потенциала тигля и металла.

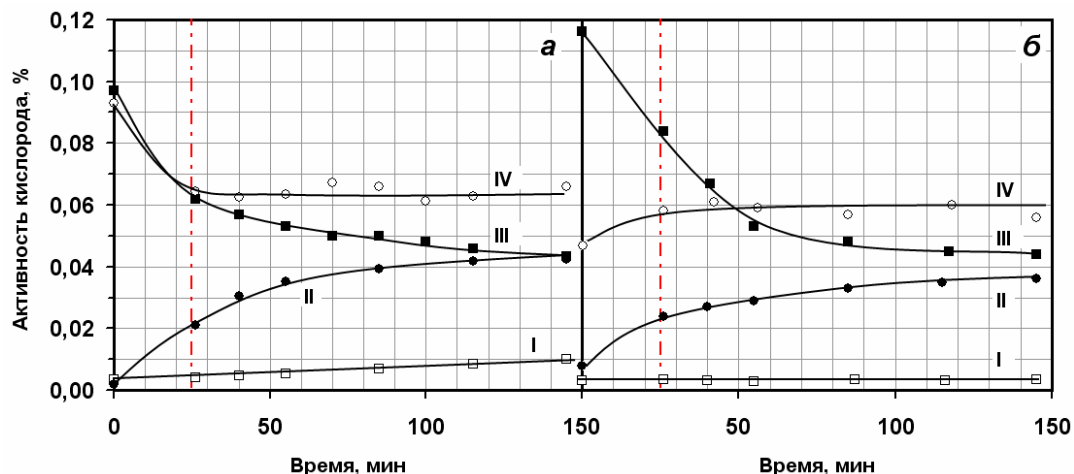


Рис. 5. Изменение содержания кислорода в расплавленном железе в процессе его выдержки в магнезиально-корундовом (а) и корундовом (б) тиглях: □ и ■ — плавки I и III (промытый тигль); ○ и ● — плавки II и IV (тигель после серии плавов окисленного железа); штрихпунктирной вертикальной линией отмечен момент полного расплавления шихты.

При контакте полностью расплавленного окисленного железа с также окисленным тиглем (плавка IV) изменения содержания кислорода в металле не происходило, что, очевидно, обусловлено близостью потенциалов кислорода в металле и футеровке и, соответственно, отсутствием потоков кислорода между этими фазами. При этом выравнивание потенциала кислорода в футеровке и металле происходило в период плавления. Важно, что во всех случаях окисленность металла выходила на стационарную величину, которую можно рассматривать как равновесную на границе металла с футеровкой активность кислорода.

Полученные данные позволяют оценить количество кислорода, поступающего в футеровку и обратно в металл, в зависимости от емкости агрегата. Расчеты показали, что футеровка может оказывать существенное влияние на окисленность металлического расплава в агрегатах с высокой удельной поверхностью (лабораторные печи); в промышленных агрегатах количество поступающего из огнеупорного слоя кислорода, например, для 150-т ковша УВРВ ООО "ОМЗ-Спецсталь" в течение часа, может достигать 10-20 ppm. Такое вторичное окисление является несущественным при производстве стали обычных марок. Однако в случае производства высокочистой стали подобное окисляющее действие футеровки следует учитывать в технологическом регламенте.

Таким образом, были получены количественные зависимости, связывающие окисленность металлического расплава с активностью алюминия в нем для всех рассмотренным типов стали, и

также с активностью кремния для стали с 9 % Cr, и был описан механизм влияния футеровки на окисленность металлического расплава, заключающийся в аккумуляровании ею легковосстановимых оксидов в процессе взаимодействия с нераскисленным металлом и их разложением и обратным переходом в металл при его дальнейшем раскислении. Показано, что футеровка является фактором, в значительной мере влияющим на активность кислорода в металле лишь в агрегатах с высокой удельной поверхностью футеровки.

В третьей главе приведены результаты исследования неметаллических включений в лабораторном металле. Для качественного изучения неметаллических включений в хромистой стали были использованы отобранные в ходе экспериментов пробы металла. Количественный состав включений в хромистой стали, раскисленной кремнием, определяли в стали с 9 % Cr. Состав включений в хромистой стали, раскисленной алюминием, определяли по полученным в настоящей работе данным (сталь с 3 и 9 % Cr), а также на основании анализа включений в пробах стали следующих марок: 1X13M2БФ (ЭП142), 01X14H5МФ, X17H14МЗ, 01X18М2Б (ЭП882) и 01X18Ю (ЭП994). Сталь перечисленных марок выплавляли с участием ЦНИИТМАШ на Краматорском заводе "Энергомашспецсталь" в промышленной вакуумной индукционной печи ВИП-30 в 30-т тигле (сталь 01X14H5МФ — в 7-т тигле). Разливку металла вели сифонным методом в вакууме. Пробы на анализ неметаллических включений отбирали из подприбыльной части слитка на расстоянии 0,5 радиуса от центра. Состав включений определяли, анализируя электролитически выделенный осадок.

Систематизация и обобщение полученных данных позволили выделить определенные диапазоны значений активности наиболее сильного раскислителя (кремния или алюминия), при которых доминирует какой-либо определенный тип оксидных включений. Кроме того, учет выявленной ранее (Глава II) связи активности раскислителя и окисленности металла позволил определить соответствующие пороговые значения активности кислорода для лабораторных условий (табл. 3 и табл. 4). Фотографии наиболее типичных включений в хромистой стали приведены на рис. 6. Средний размер включений в лабораторном металле составлял 2-3 мкм. В промышленном металле характерный размер включений был несколько больше — 4-8 мкм.

Результаты количественного анализа состава включений в стали с 9 % Cr, раскисленной только кремнием (рис. 7а), показали, что, в целом, зависимость содержания SiO_2 в неметаллической фазе от активности кремния в металле при значениях последней более 0,12 % удовлетворительно описывается уравнением:

$$(\text{SiO}_2) = 91,5 - 10,1/a_{\text{Si}} \quad (r = 0,94) \quad (1)$$

при меньших значениях активности кремния доля SiO_2 в составе оксидной фазы не превышает 10 %.

Следует отметить, что данные, относящиеся к металлу, раскисленному только кремнием

получены в ходе исследования проб, которые были отобраны в кварцевые стаканчики, т.е. это был металл, охлажденный с относительно высокой скоростью. Учитывая то, что включения SiO_2 при таких концентрациях кремния и соответствующей активности кислорода выделяются преимущественно в процессе кристаллизации, т.е. относятся к третичным кристаллизационным) включениям, и, поэтому, их количество зависит от скорости охлаждения, следует ожидать, что в медленно охлажденном металле, раскисленном кремнием, кривая, отображающая зависимость доли SiO_2 в неметаллических включениях от a_{Si} , будет несколько сдвинута влево, т.е. в сторону большего содержания SiO_2 во включениях.

Табл. 3. Зависимость типа включений от активности кремния и кислорода в хромистой стали.

Обл.	$a_{\text{Si}}, \%$	a_{O}, ppm	Основной тип включений в стали
I	$< 0,08$	$> 33 \text{ ppm}$	хромарганцовистая шпинель
II	$0,08-0,20$	24-33	силикаты марганца со шпинельными вкраплениями
III	$0,20-0,40$	19-24	однородные силикаты марганца
IV	$0,40-0,80$	15-19	силикаты марганца с кварцевой составляющей внутри (в виде многочисленных вкраплений) или на поверхности (в виде сплошной и неполной оболочки)
V	$> 0,80$	< 19	кремнезем

Табл. 4. Зависимость типа включений от активности алюминия, кремния и кислорода в хромистой стали.

Обл.	$a_{\text{Al}}, \%$	$a_{\text{Si}}, \%$	a_{O}, ppm	Основной тип включений в стали
I	$< 0,006$	$< 0,10$	> 40	хромарганцовистая шпинель
		0,35		кремнезем и гетерогенные силикаты Mn
II	$0,006-0,010$	$< 0,10$	20-40	алюмохромарганцовистая шпинель
		0,35		гетерогенные включения содержащие Al, Si и Mn
III	$0,010-0,020$	$< 0,10$	10-20	алюминаты хрома
		0,35		алюмосиликаты
IV	$> 0,020$	$< 0,10$	< 10	корунд
		0,35		корунд

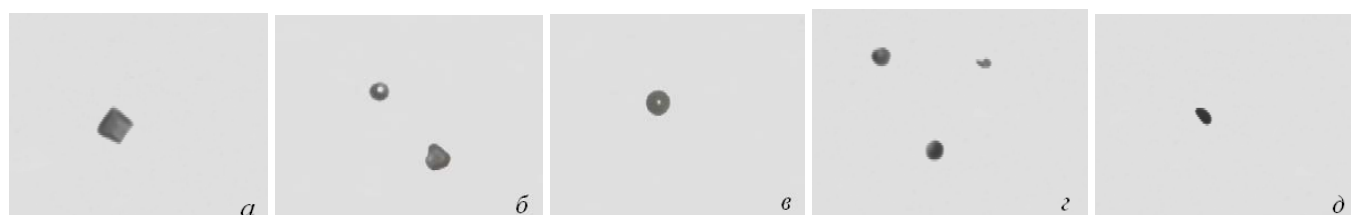


Рис. 6. Неметаллические включения в хромистой стали (x1000): а) хромомарганцовистая шпинель; б) силикаты; в) кремнезем; г) алюминат хрома и марганца; д) включения алюмосиликатов.

Сопоставление данных о составе включений в хромистой стали с различным содержанием алюминия показало (рис. 7б), что при $a_{\text{Al}} > 0,005 \%$ зависимость Al_2O_3 - a_{Al} удовлетворительно описывается уравнением

$$(\text{Al}_2\text{O}_3) = 96,8 - 0,41/a_{\text{Al}} \quad (r = 0,86) \quad (2)$$

Следует отметить, что при $a_{\text{Al}} < 0,02$ (рис. 7б) диапазон колебаний доли оксида алюминия наиболее велик. При таких концентрациях алюминия на состав включений существенное влияние

может оказывать скорость охлаждения металла, т.к. основная их масса в таком случае формируется при затвердевании, т.е. они представляют собой третичные включения.

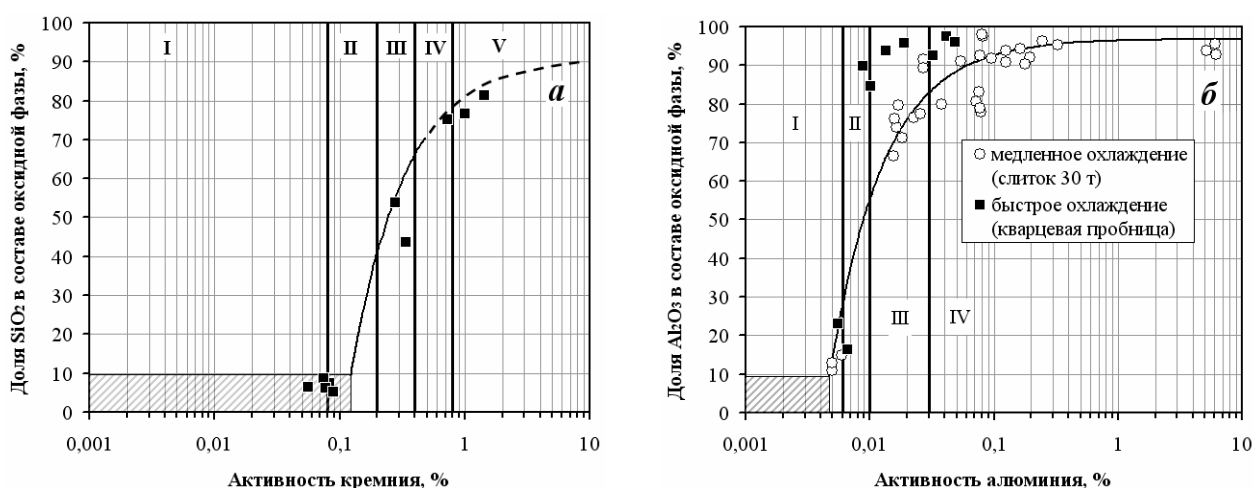


Рис. 7. Зависимость содержания SiO₂ (а) и Al₂O₃ (б) в оксидной фазе от активности кремния и алюминия в хромистой стали, соответственно; римскими цифрами помечены диапазоны, которым соответствует определенный тип неметаллических включений согласно табл. 3 и табл. 4.

При больших значениях скорости охлаждения, ввиду уменьшения развития ликвационных процессов при кристаллизации, и, соответственно, затруднения образования сложных включений, содержащих SiO₂, Cr₂O₃ и MnO, доля Al₂O₃ будет выше. При высоких значениях активности алюминия почти весь кислород связывается еще до начала кристаллизации, и поэтому количество третичных и четвертичных включений в этом случае существенно меньше и, соответственно, влияние скорости охлаждения на состав оксидной фазы гораздо менее существенно.

Подобная роль условий затвердевания металла подтверждается раздельным расположением точек, относящихся к анализу содержания Al₂O₃ в быстро охлажденных пробах металла (пробы, отобранные в кварцевые стаканчики) и охлажденных при обычных условиях (отобранных из 30 т слитка) (рис. 7б). В быстро охлажденных пробах содержания доли Al₂O₃ более высокое, и разница уменьшается по мере роста активности алюминия в металле.

Кроме того, из представленного на рис. 7б графика также видно, что Al₂O₃ оставляет основу неметаллической фазы при активности алюминия более 0,02-0,03 %.

Таким образом, для хромистой стали были выявлены количественные зависимости содержания SiO₂ и Al₂O₃ в составе неметаллических включений от активности, соответственно, кремния и алюминия в металле.

Как было показано ранее между активностью раскислителя и окисленностью металла существует взаимосвязь. Сопоставление полученных зависимостей $(R_nO_m) = f(a_R)$ и $a_O = f(a_R)$ дает возможность построить график, на котором по оси ОХ отложена активность кислорода, рассчитанная через активность раскислителя, а по оси ОУ — содержание оксида раскислителя в неметалличе-

ской фазе, рассчитанное также через активность раскислителя (рис. 8). Математическая обработка полученных кривых позволила вывести следующие регрессионные уравнения связи содержания Al_2O_3 и SiO_2 во включениях и активности кислорода в металле для условий его выплавки в вакуумной индукционной печи ВИАМ-100:

$$\text{раскисление алюминием: } (\text{Al}_2\text{O}_3) = 96,5 - 1,94 \cdot a_{\text{O}} \quad (r = 0,65) \quad (3)$$

$$\text{раскисление кремнием (сталь с 9 \% Cr): } (\text{SiO}_2) = -0,149 \cdot a_{\text{O}}^2 + 1,63 \cdot a_{\text{O}} + 86,9 \quad (r = 0,63) \quad (4)$$

Это позволяет экспрессно определять состав формирующихся неметаллических включений по информации об окисленности металлического расплава, что, в свою очередь, дает возможность, регулируя окисленность металла, оптимизировать состав формирующейся неметаллической фазы и, тем самым, повысить качество металла.

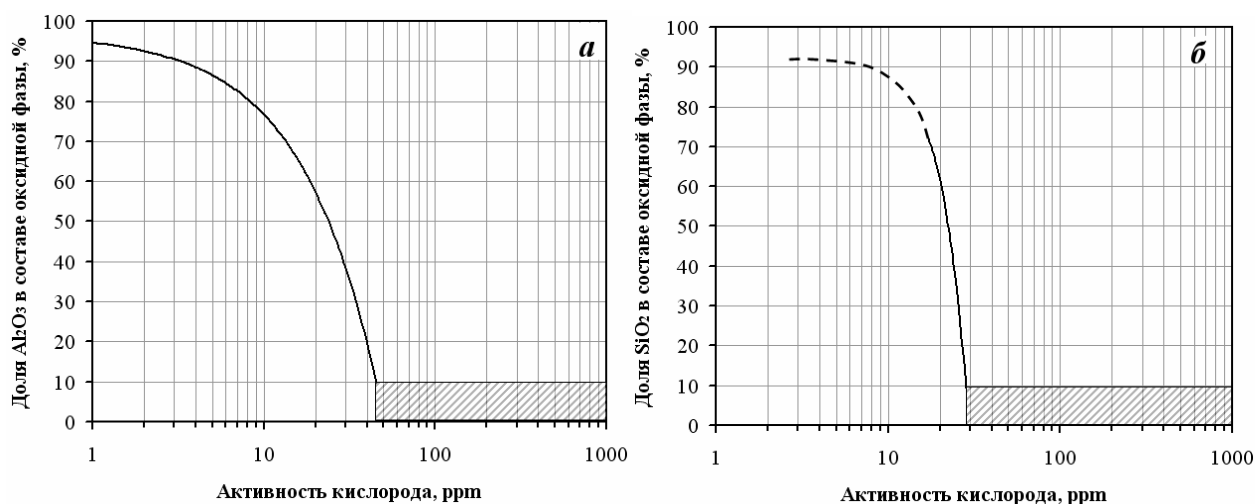


Рис. 8. Зависимость содержания Al_2O_3 (а) и SiO_2 (б) (для стали с 9 % Cr) в составе неметаллической фазы от активности кислорода в лабораторном металле.

Таким образом, после этапа исследований неметаллических включений в хромистой стали были получены следующие результаты:

а) установлены пороговые значения активности раскислителя и соответствующие значения активности кислорода, при которых происходит смена доминирующего типа неметаллических включений;

б) выявлены выражения, количественно связывающие содержание Al_2O_3 и SiO_2 в составе включений с активностью, соответственно, алюминия и кремния в металле;

в) определены уравнения описывающие связь состава включений в хромистой стали с окисленностью металлического расплава.

Фотографии наиболее типичных включений в низколегированной марганцовистой стали

представлены на рис. 9 и рис. 10. Результаты расчета количественного состава оксидных включений в стали этого типа показали (рис. 11), что при $a_{Al} \approx 0,04 \%$ основным типом включений являются алюминаты кальция. При меньших значениях активности алюминия (на уровне 0,01 %) оксидная фаза представлена алюмосиликатами кальция. Следует отметить, что последние в стали рассматриваемого типа менее приемлемы, чем алюминаты, поэтому при раскислении такой стали следует обеспечивать активность алюминия на уровне 0,04 %.

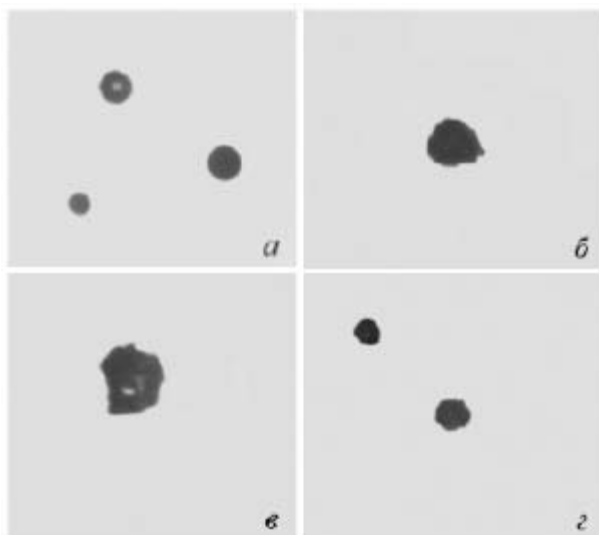


Рис. 9 Включения алюмосиликатов кальция в металле отобранных проб ($a_{Al} \approx 0,01 \%$) x1000:

- а) глобули;
- б) округлое включение без светящейся сердцевинки;
- в) включение со скругленными углами и светлой составляющей внутри;
- з) глобулярное и округлое включения.

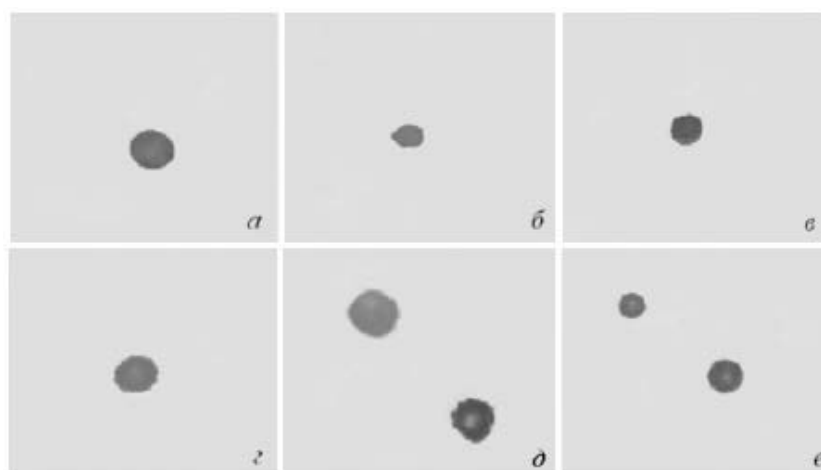


Рис. 10 Типичные алюминаты кальция в металле отобранных проб ($a_{Al} \approx 0,04 \%$) x1000:

- а) глобуль;
- б) округлое включение;
- в) глобуль со светлой областью у поверхности;
- з) глобулярное включение с рыхлой сплошной сульфидной оболочкой;
- д) округлое включение с оболочкой;
- е) глобуль со светлыми составляющими внутри.

На рис. 12 представлены данные о характере влияния концентрации кальция в стали на среднее содержание СаО в составе продуктов раскисления. На графике прослеживается тенденция увеличения содержания СаО с ростом концентрации кальция, как в алюминатах ($a_{Al} = 0,035-0,045 \%$), так и в алюмосиликатах ($a_{Al} = 0,005-0,012 \%$).

Обработка полученных экспериментальных данных позволила выявить функциональную зависимость содержания СаО во включениях от концентрации кальция в металле.

$$(CaO) = a \cdot [Ca]^3 - b \cdot [Ca]^2 + c \cdot [Ca], \% \quad (5)$$

где a, b, c — коэффициенты;

$[Ca]$ — содержание кальция, ppm.

Коэффициент $a = 5 \cdot 10^{-5}$, а b и c зависят от активности алюминия (формулы (6)-(7)).

$$b = 0,0150 + 2,17 \cdot 10^{-4} \cdot \ln a_{Al}; \quad (6)$$

$$c = 1,14 + 6,52 \cdot a_{Al} \quad (7)$$

Уравнения (5)-(7) дают соответствующие действительности значения при $a_{Al} = 0,007$ - $0,045$ % и кальция — 0-90 ppm.

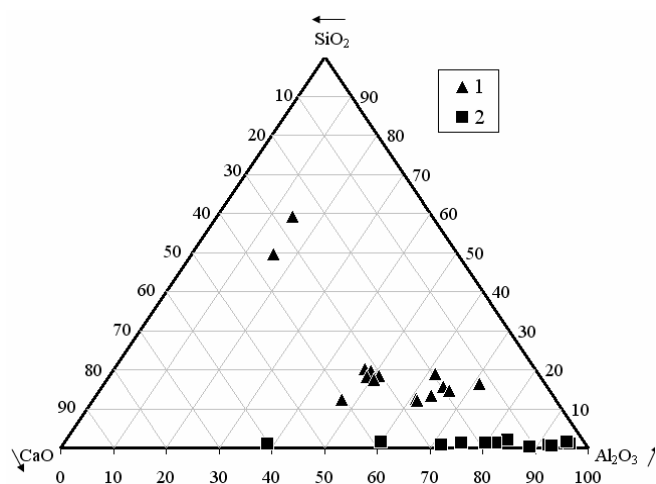


Рис. 11. Результаты анализа неметаллических включений в отобранных пробах металла:
1 — $a_{Al} = 0,005$ - $0,012$ %;
2 — то же $0,035$ - $0,045$ %.

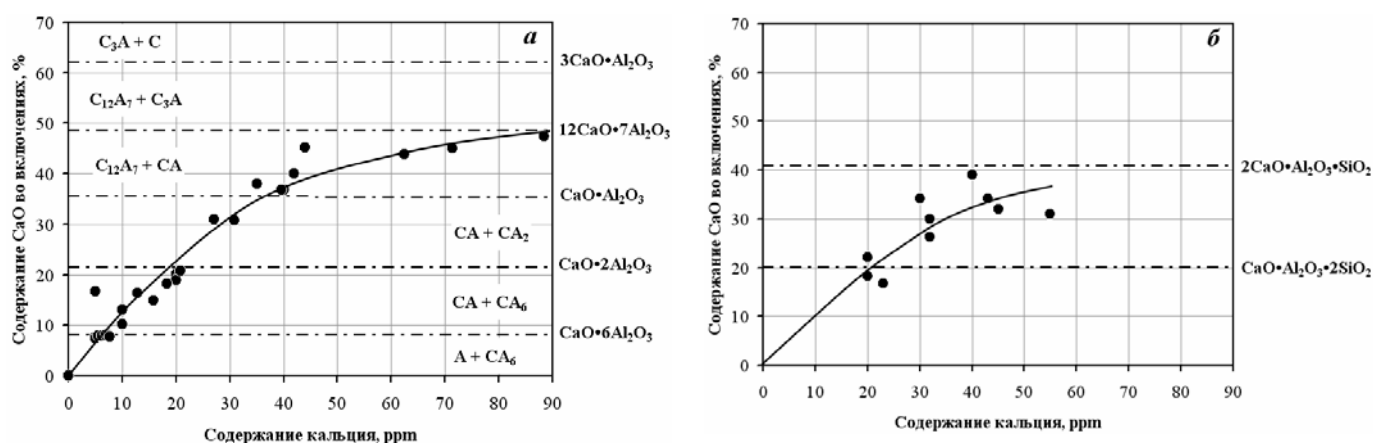


Рис. 12. Влияние концентрации кальция в стали на среднее содержание CaO во включениях:

- а) алюминаты кальция ($a_{Al} = 0,035$ - $0,045$ %);
- б) алюмосиликаты кальция ($a_{Al} = 0,005$ - $0,012$ %).

Учитывая полученные в данной работе уравнения описывающие связь активности кислорода с активностью алюминия в низколегированной марганцевистой стали были получены уравнения, связывающие коэффициенты уравнения (5) с окисленностью металла.

$$b = 0,0148 - 2,37 \cdot 10^{-4} \cdot \ln a_O; \quad (8)$$

$$c = 1,13 + 2,08/a_O. \quad (9)$$

Коэффициенты a , b и c также, в значительной мере, зависят от содержания серы. В настоящей работе загрязненность этой примесью составляла, примерно, 0,006 %; изменение уровня содержания серы обязательно повлечет за собой изменение значений коэффициентов, так как, во-первых, кальций будет расходоваться на связывание серы, и, во-вторых, сульфидная оболочка, образуемая при этом на оксидных включениях, затруднит их модифицирование.

Для применения на производстве выражение (5) было преобразовано к виду, позволяющему определять требуемое для формирования оксидной фазы заданного состава содержание кальция.

$$[Ca] = 1/\{l + m/(CaO)\} \quad (10)$$

где (CaO) — требуемое содержание CaO в неметаллических включениях, %;

l, m — коэффициенты.

$$l = 0,0026 \cdot \ln a_{Al} - 0,0066 \quad (11)$$

$$m = 6,17 \cdot a_{Al} + 1,183 \quad (12)$$

где a_{Al} — активность алюминия, определенная перед вводом кальция, %.

Расчетные и фактические данные $[Ca] = f((CaO), a_{Al})$ приведены на рис. 13. Формулы (10)-(12) выведены для содержания алюминия 0,005-0,100 % и кальция — 0-60 ppm.

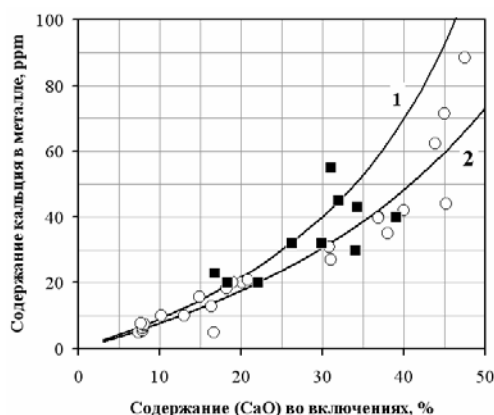


Рис. 13. Зависимость требуемой концентрации кальция от заданного содержания CaO во включениях и определенной перед модифицированием концентрации алюминия в металле: 1 — расчетная по (10) кривая для $a_{Al} = 0,040$ %; 2 — то же для $a_{Al} = 0,010$ %; ■ — фактические данные для $a_{Al} = 0,035-0,045$ %; ● — то же для $a_{Al} = 0,005-0,012$ %

Как было показано ранее, активность алюминия связана с активностью кислорода, поэтому коэффициенты l и m можно выражать (после необходимых преобразований) через измеренную окисленность металла. Картина взаимосвязи величин a_{Al} и a_O , по данным, полученным на ОАО "Северсталь", отображена на рис. 14.

Было определено, что для условий названного предприятия коэффициенты l и m уравнения (10) зависят от активности кислорода следующим образом:

$$l = -40,1 - 47,7/a_O \quad (13)$$

$$m = 0,873 - 0,420/a_O \quad (14)$$

Таким образом, учитывая индивидуальную для конкретной технологии в целом и ее отдельного этапа в частности связь активности алюминия и окисленности металла, и выведенную в данной работе функциональную связь доли СаО в составе оксидной фазы и концентрации кальция в металле, можно уменьшить неопределенность в расчете необходимого количества последнего и задавать его исходя из требуемого состава оксидной фазы и измеренной перед модифицированием активности кислорода в металле.

Таким образом, проведенные в лабораторных условиях эксперименты показали, что между количеством раскислителя в металле и долей его оксида в составе неметаллической фазы существует четкая взаимосвязь. Также было установлено, что при раскислении стали всех рассматриваемых типов алюминием и хромистой стали с 9 % Cr кремнием с активностью раскислителя тесно коррелирует окисленность металлического расплава. На основании этого был разработан метод управления составом неметаллических включений в хромистой стали по данным об окисленности металлического расплава. При обработке низколегированной марганцевистой стали кальцием подобный текущий контроль состава оксидной фазы по окисленности жидкой стали невозможен ввиду ее малого снижения после обработки кальцием и большого разброса опытных данных; для этого случая были выведены функциональные зависимости, позволяющие априори с учетом измеренной перед вводом кальция активности кислорода прогнозировать состав получаемых в готовом металле включений.

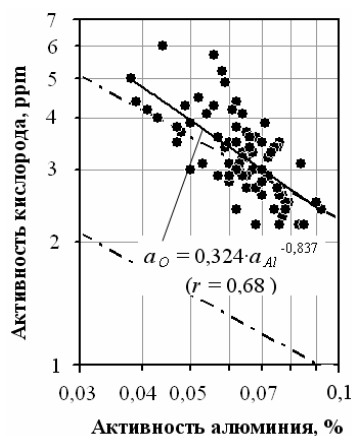


Рис. 14. Взаимосвязь активностей кислорода и алюминия в низколегированной стали на УДМ после раскисления и усреднительной продувки на ОАО "Северсталь" (штрихпунктирные линии — максимальные и минимальные равновесные значения a_O)

Следует отметить, что количественные зависимости состава включений от активности раскислителя получены в результате анализа включений в металле выплавленном и разлитом в вакууме с исключением возможности вторичного окисления, т.е. в строго контролируемых условиях. В работе показано, что при несоблюдении этих (кристаллизация в вакууме, предотвращение вторичного окисления) условий достоверной связи между долей оксида применяемого раскислителя в составе включений и его активностью в металле достичь нельзя.

В главе IV описаны результаты апробирования разработанного метода прогнозирования состава неметаллических включений в промышленных условиях при производстве хромистой стали.

Промышленное опробование разработанного метода проводили в условиях ООО "ОМЗ-

Спецсталь". Было установлено, что изменение состава включений в металле, выплавленном на данном предприятии, по мере роста активности алюминия в нем вполне соответствует выявленной в лаборатории тенденции (рис. 15). Данные, по измерению активности кислорода в процессе внепечной обработки стали на рассматриваемом предприятии, показали, что, в целом, уровень окисленности металлического расплава выше, чем в лаборатории и взаимосвязь активности кислорода с активностью кремния и алюминия описывается следующими уравнениями:

$$a_O = 14,8 \cdot a_{Si}^{-0,576} \quad (15)$$

$$a_O = 0,0829 \cdot a_{Al}^{-1,38} \quad (16)$$

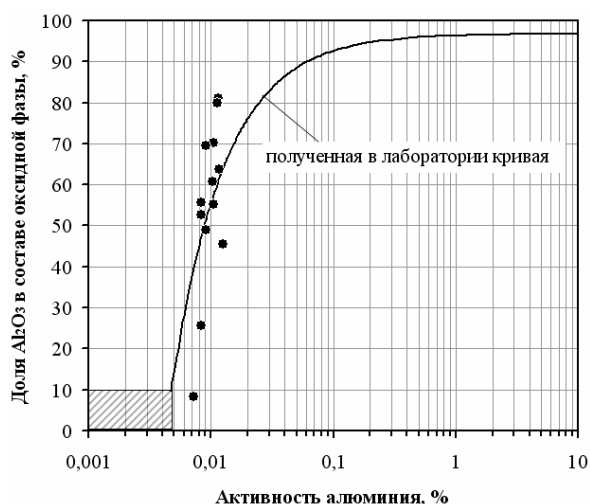


Рис. 15. Зависимость содержания в неметаллической фазе оксида алюминия от его активности в хромистой реакторной стали марки 15Х2НМФА, выплавленной в условиях ООО "ОМЗ-Спецсталь".

Расчет активности кислорода по (15) и (16) и содержания SiO_2 и Al_2O_3 во включениях по (1) и (2) дает возможность получить график зависимости содержания оксида раскислителя в неметаллической фазе от окисленности металла для условий рассматриваемого предприятия (рис. 16). Приведенные на рис. 16 кривые для случаев раскисления алюминием и кремнием описываются следующими уравнениями, соответственно:

$$(\text{Al}_2\text{O}_3) = (9,72 - 0,0484 \cdot a_O)^2 \quad (r = 0,60); \quad (17)$$

$$(\text{SiO}_2) = -0,0275 \cdot a_O^2 - 0,329 \cdot a_O + 92,1 \quad (r = 0,63). \quad (18)$$

Проверку разработанного метода осуществляли при производстве микролегированной стали нового поколения марки 12Х10М1В1ФБ (табл. 5) для изготовления ротора высокого давления, работающего при суперсверхкритических параметрах пара. Плавка такой стали в России была осуществлена впервые. Технологическая цепочка промышленного эксперимента включала: выплавку полупродукта в электродуговой печи садкой 50 т, выпуск в сталь-ковш без отсечения печного шлака (для повышения степени дефосфорации), перелив в ковш УВРВ с полным отсечением шлака, нагрев, первое вакуумирование с вакуумно-углеродным раскислением металла, второй нагрев с наведением высокоосновного раскисленного шлака, раскисление алюминием и затем второе вакуумирование. Разливку осуществляли в изложницу в вакуум-камере. После окончания внепечной

обработки окисленность металла была равна 37 ppm. Состав металла пробы отобранной перед замером приведен в табл. 5. Соответствующее измеренной активности кислорода расчетное значение доли Al_2O_3 составляет $(Al_2O_3) = (9,72 - 0,0484 \cdot 37)^2 = 63 \%$. Анализ состава неметаллических включений в металле отобранной при этом пробы показал, что оксидная фаза представлена в равной степени алюмосиликатами кальция и алюмомagneзиевой шпинелью, среднее содержание Al_2O_3 в которых составляет, примерно, 58 %, что вполне соответствует сделанному прогнозу (отклонение составило 8 % отн.). Это подтвердило возможность применения метода контроля состава включений посредством измерения активности кислорода в металле в промышленных условиях.

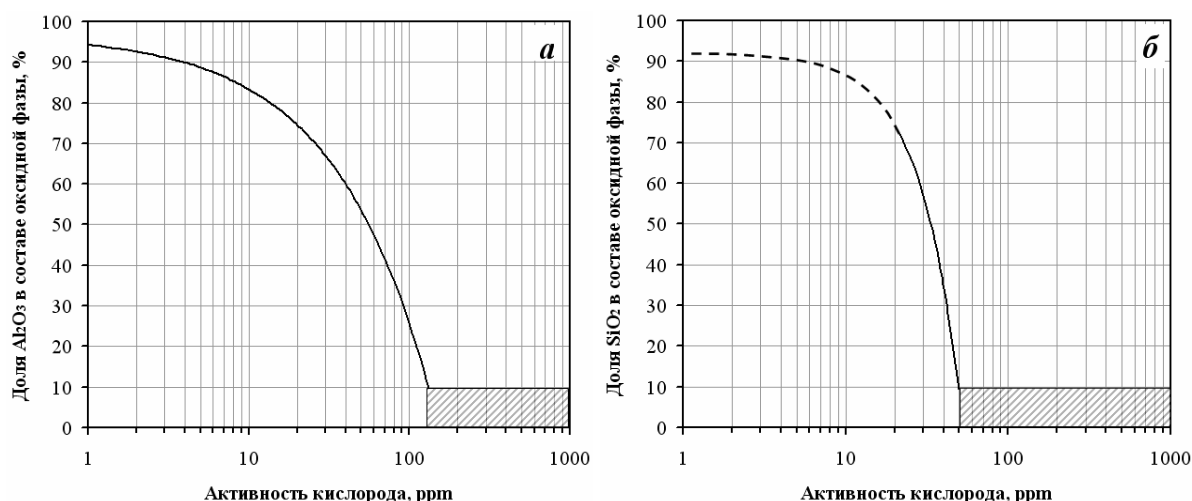


Рис. 16. Зависимость содержания Al_2O_3 (а) и SiO_2 (б) в составе неметаллической фазы от активности кислорода в стали с 9 % Cr, обрабатываемой на УВРВ по технологии с двухстадийным вакуумированием в условиях ООО "ОМЗ-Спецсталь".

Табл. 5. Заданный и полученный химический состав стали марки 12X10M1B1ФБ

	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	W	V	Nb	N	Al
задано*	0,10-0,14	<0,1	0,2-0,4	< 0,01	< 0,01	9,0-10,5	0,3-0,5	0,9-1,1	0,9-1,1	0,18-0,25	0,04-0,06	0,03-0,05	< 0,012
получено	0,13	0,04	0,28	0,004	0,005	9,42	0,40	0,93	0,93	0,23	0,05	0,030	0,014

* [Sn], [Pb], [As] и [Sb] < 0,006 % каждого; [C] + [N] < 0,17 %; [H] < 2 ppm

Таким образом, промышленное опробование разработанного в лаборатории метода прогнозирования состава неметаллических включений по окисленности металлического расплава доказало его практическую применимость. Использование метода Э.Д.С. для экспрессного определения активности кислорода в металле позволяет достоверно предсказывать состав формирующейся оксидной фазы и, при необходимости, проводить его корректировку, тем самым, управляя композицией включений.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. Изучено раскисление хромистой и низколегированной марганцевистой стали. Показано, что при раскислении стали всех рассмотренных типов алюминием и стали с 9 % Cr кремнием между активностью раскислителя и окисленностью металла существует тесная взаимосвязь, опи-

сываемая уравнениями:

а. хромистая сталь:

лабораторные условия: $a_O = 0,184 \cdot a_{Al}^{-1,029}$ и $a_O = 13,7 \cdot a_{Si}^{-0,35}$;

условия ОАО "ОМЗ-Спецсталь": $a_O = 0,0829 \cdot a_{Al}^{-1,38}$ и $a_O = 14,8 \cdot a_{Si}^{-0,576}$

б. низколегированная марганцовистая сталь:

лабораторные условия: $a_O = 0,400 \cdot a_{Al}^{-0,916}$;

условия ОАО "Северсталь": $a_O = 0,324 \cdot a_{Al}^{-0,837}$.

2. Установлено, что в хромистой и низколегированной марганцовистой стали в зависимости от количества раскислителя в ней и соответствующей активности кислорода могут доминировать различные типы оксидных неметаллических включений.

3. Определены пороговые активности раскислителей и соответствующие им значения активности кислорода в хромистой и низколегированной марганцовистой стали, при которых происходит смена доминирующего типа неметаллических включений:

а. хромистая сталь:

i. раскисление только Si: хромомарганцовистая шпинель ($a_{Si} < 0,08 \text{ \%} / a_O > 33 \text{ ppm}$) → силикаты марганца со шпинельными включениями ($a_{Si} = 0,08-0,20 \text{ \%} / a_O = 24-33 \text{ ppm}$) → однородные силикаты марганца ($a_{Si} = 0,20-0,40 \text{ \%} / a_O = 19...24 \text{ ppm}$) → кремнезем ($a_{Si} = 0,40-0,80 \text{ \%} / a_O = 15-19 \text{ ppm}$) → кремнезем ($a_{Si} > 0,80 \text{ \%} / a_O < 15 \text{ ppm}$);

ii. раскисление только Al: хромомарганцовистая шпинель ($a_{Al} < 0,005 \text{ \%} / a_O > 40 \text{ ppm}$) → алюмохромомарганцовистая шпинель ($a_{Al} = 0,006-0,010 \text{ \%} / a_O = 20-40 \text{ ppm}$) → алюминаты хрома ($a_{Al} = 0,010-0,020 \text{ \%} / a_O = 10-20 \text{ ppm}$) → корунд ($a_{Al} > 0,020 \text{ \%} / a_O < 10 \text{ ppm}$);

iii. раскисление Al при $a_{Si} \approx 0,35 \text{ \%}$: кремнезем и гетерогенные силикаты Mn ($a_{Al} < 0,005 \text{ \%} / a_O > 40 \text{ ppm}$) → гетерогенные включения содержащие Al, Si и Mn ($a_{Al} = 0,006-0,010 \text{ \%} / a_O = 20-40 \text{ ppm}$) → алюмосиликаты ($a_{Al} = 0,010-0,020 \text{ \%} / a_O = 10-20 \text{ ppm}$) → корунд ($a_{Al} > 0,020 \text{ \%} / a_O < 10 \text{ ppm}$).

б. низколегированная марганцовистая сталь: при $a_{Al} = 0,005-0,012 \text{ \%} / a_O = 20-40 \text{ ppm}$ —

алюмосиликаты кальция, при $a_{Al} = 0,025-0,045 \text{ \%} / a_O < 9 \text{ ppm}$ — алюминаты кальция.

4. Впервые показано, что футеровка может влиять на окисленность металлического расплава. Механизм влияния заключается в том, что на первом этапе при взаимодействии с нераскисленным металлом футеровка аккумулирует легковосстановимые оксиды, и затем на следующем этапе ее взаимодействия с глубоко раскисленным металлом происходит разложение этих оксидов и их обратный переход в металл. Показано, что существенное влияние футеровки на окисленность металлического расплава проявляется в агрегатах с высокой удельной поверхностью футеровки. В промышленных ковшах влияние футеровки незначительно при производстве рядовых марок стали, однако в случае производства высокочистой стали подобное окисляющее действие футеровки следует нивелировать.

5. Установлены универсальные, применимые на любом предприятии, количественные функциональные зависимости между содержанием Al_2O_3 , SiO_2 и CaO в составе неметаллической фазы и количеством, соответственно, алюминия, кремния и кальция в металле:
 - а. хромистая сталь: $(Al_2O_3) = 96,8 - 0,41/a_{Al}$ и $(SiO_2) = 91,5 - 10,1/a_{Si}$.
 - б. низколегированная марганцовистая сталь:

$$(CaO) = 5 \cdot 10^{-5} \cdot [Ca]^3 - (0,0150 + 2,17 \cdot 10^{-4} \cdot \ln a_{Al}) \cdot [Ca]^2 + (1,14 + 6,52 \cdot a_{Al}) \cdot [Ca].$$
6. Получены количественные зависимости содержания Al_2O_3 и SiO_2 в составе неметаллической фазы от активности кислорода в хромистой стали:
 - а. для лабораторных условий:

раскисление алюминием: $(Al_2O_3) = 96,5 - 1,94 \cdot a_O$;

раскисление кремнием: $(SiO_2) = -0,149 \cdot a_O^2 + 1,63 \cdot a_O + 86,9$ (сталь с 9 % Cr);
 - б. для условий ООО "ОМЗ-Спецсталь":

раскисление алюминием: $(Al_2O_3) = (9,72 - 0,0484 \cdot a_O)^2$;

раскисление кремнием: $(SiO_2) = -0,0275 \cdot a_O^2 - 0,329 \cdot a_O + 92,1$.

Это позволило впервые разработать метод управления составом неметаллических включений по данным об окисленности металлического расплава с хромом, состоящий в сочетании обеспечения исходного порогового уровня активности кислорода в жидкой стали и последующего его регулирования присадками раскислителя.

7. Для условий ОАО "Северсталь" и получена зависимость, позволяющая по измеренной активности кислорода рассчитывать требуемое для формирования определенного типа алюминатов содержание кальция в низколегированной марганцовистой стали:

$$[Ca] = 1/\{-40,1 - 47,7/a_O + (0,873 - 0,420/a_O)/(CaO)\}.$$

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ В РАБОТАХ

- Ромашкин А. Н., Морозова Т. В. Перспективы использования информации об окисленности металла для совершенствования технологии производства низколегированных сталей. Металлургия XXI века. Сб. тр. 2-й междунар. конф. молодых специалистов. М.: ВНИИМЕТМаш, 2006. С. 54-62.
- Ромашкин А. Н., Морозова Т. В. Управление составом и количеством неметаллических включений в низколегированных марганцовистых сталях, раскисленных алюминием и кальцием. Металлургия XXI века. Сб. тр. 3-й междунар. конф. молодых специалистов. М.: ВНИИМЕТМаш, 2007. С. 124-150.
- Дуб А. В., Волков В. Г., Ромашкин А. Н. и др. Управление составом и количеством оксидных включений в хромистой стали // Электromеталлургия. 2006. № 12. С. 18-22.
- Дуб А. В., Ромашкин А. Н. Активность раскислителя и состав оксидной фазы в хромистой стали // Электromеталлургия. 2007. № 11. С. 11-18.