

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук



На правах рукописи

ХОРОШИЛОВ АНДРЕЙ ДМИТРИЕВИЧ

АНАЛИЗ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КОВШЕВОЙ ОБРАБОТКИ
СВЕРХНИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ С ЦЕЛЮ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА
ПОВЕРХНОСТИ АВТОЛИСТОВОГО ПРОКАТА

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

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

**Научный руководитель:
академик РАН, д.т.н., профессор Григорович К.В.**

Москва, 2022 г.

Оглавление

Введение	6
Актуальность темы исследования	6
Степень научной разработанности	7
Цели и задачи исследования	8
Научная новизна	8
Практическая значимость	10
Методология и методы исследования	11
Положения, выносимые на защиту	11
Степень достоверности и апробация результатов	12
Глава 1. Обзор мирового опыта производства сверхнизкоуглеродистых сталей	15
1.1 Уровень качества сверхнизкоуглеродистых сталей различных производителей	15
1.2 Особенности технологии производства сверхнизкоуглеродистых сталей	18
1.2.1 Внедоменная обработка чугуна и выплавка полупродукта	18
1.2.2 Особенности ковшевой обработки расплавов сверхнизкоуглеродистых сталей	23
1.2.3 Особенности непрерывной разливки сверхнизкоуглеродистой стали	28
1.3 Природа поверхностных дефектов проката из сверхнизкоуглеродистых сталей	36
1.3.1 Методы анализа неметаллических включений в стали	36
1.3.2. Исследование неметаллических включений в сверхнизкоуглеродистых сталях	43
1.3.3 Механизмы загрязнения низкоуглеродистых сталей скоплениями неметаллических включений в процессе непрерывной разливки	50
1.4. Модифицирование неметаллических включений в раскисленных алюминием сталях	53
1.5 Моделирование изменения температуры расплава в процессе ковшевой обработки стали	63
Выводы к главе 1	65
Цели и задачи исследований.	66
Глава 2. Материал и методика исследования	68

2.1	Материал исследования	68
2.2	Методика определения природы поверхностных дефектов холоднокатаного проката	69
2.3	Методика анализа влияния параметров выплавки, ковшевой обработки и непрерывной разливки стали на отсортировку проката	71
2.4	Оценка загрязненности стали неметаллическими включениями	72
2.5	Методы физико-химического анализа	73
	Выводы к главе 2	74
Глава 3. Исследование природы образования поверхностных дефектов холоднокатаной полосы из сверхнизкоуглеродистых сталей		75
3.1	Основные механизмы образования дефектов	75
3.2	Лабораторные исследования природы образования дефектов поверхности проката из сверхнизкоуглеродистых сталей	77
3.3	Количественная классификация дефектов поверхности проката из IF-сталей в зависимости от природы их образования	81
	Выводы к главе 3	84
Глава 4. Разработка модели управления внепечной обработкой сверхнизкоуглеродистых сталей с целью минимизации отсортировки проката по дефектам поверхности слеплавильного происхождения		86
4.1	Прогнозирование целевого содержания кальция в расплаве стали для обеспечения модифицирования неметаллических включений до жидкого агрегатного состояния	86
4.1.1	Учет влияния изменения коэффициентов активности компонентов неметаллического включения на концентрацию кальция равновесного с жидким включением	91
4.1.2	Определение массы присадки кальция	93
4.2.	Влияние серы на модифицирование неметаллических включений кальцийсодержащими реагентами	95
4.2.1	Учет влияния изменения коэффициентов активности компонентов неметаллического включения на процесс формирования сульфидной оболочки вокруг включения	97
4.3	Оптимизация состава шлака при внепечной обработке IF-сталей	98
4.3.1	Влияние окисленности покровного шлака	101

4.4 Построение материально-тепловой математической модели расчета температуры расплава в 350 тонном ковше на УВС в условиях Череповецкого металлургического комбината	102
4.4.1 Результаты опробования материально-тепловой модели плавки	114
Выводы к главе 4	119
Глава 5. Результаты опробования разработанных технологических решений	120
5.1 Оптимизация состава шлака	120
5.1.1 Оптимизация отношения (CaO) к (Al ₂ O ₃) в покровном шлаке	120
5.1.2 Раскисление ковшевого шлака	122
5.2 Опробование модифицирования неметаллических включений кальцийсодержащими материалами	125
5.3 Результаты экспериментальных плавов, произведенных по новой технологии с использованием всех разработанных ранее технологических решений	131
Выводы к главе 5.	135
Глава 6. Оценка эффективности практического внедрения разработанной технологии внепечной обработки IF-сталей, направленной на снижение отсортировки проката по поверхностным дефектам сталеплавильного происхождения	136
6.1. Оценка эффективности проведенных мероприятий	136
6.2. Оценка уровня дефектности плавов, выполненных по РП 105-ТП-234-10 после внедрения разработанной технологии	138
6.3 Оценка уровня механических свойств холоднокатаной полосы, изготовленной из металла плавов IF-сталей, произведенных по базовой и разработанной технологиям	138
Выводы к главе 6.	145
ВЫВОДЫ	146
Библиографический список	148
Перечень сокращений и условных обозначений	156

Приложение 1. Производственные параметры для статистического анализа и примеры первичных данных	157
Приложение 2. Результаты анализа химического состава неметаллических фаз в области дефектов холоднокатаного проката IF-стали.	166
Приложение 3. Ключевые параметры производства плавок с дефектами поверхности исследованных образцов.	192
Приложение 4. Данные по усвоению кальция на экспериментальных плавках IF-стали.	193

Введение

Актуальность темы исследования

При производстве холоднокатаного проката сверхнизкоуглеродистых сталей, предназначенного для изготовления лицевых деталей автомобиля, предъявляются высокие требования к качеству отделки поверхности. Наличие в стали скоплений неметаллических включений провоцирует образование поверхностных дефектов – протяженных плен и точечных отслоений металла на поверхности проката, что делает его непригодным для использования по прямому назначению. Уровень отсортровки холоднокатаного проката по поверхностным дефектам на Череповецком металлургическом комбинате компании ПАО «Северсталь», в момент начала выполнения работы, достигал 14,3 %. Это обстоятельство существенно снижало экономическую привлекательность производства данного сортамента стали и ставило под угрозу дальнейшую целесообразность его производства комбинатом.

Рафинирование стали от неметаллических включений, при внепечной обработке сверхнизкоуглеродистого сортамента сталей, затруднено временным фактором. В силу проведения вакуум-кислородного обезуглероживания, раскисление металла происходит на последней стадии внепечной обработки, и на рафинирование расплава стали от неметаллических включений остается не более получаса. Повышенная загрязненность стали неметаллическими включениями является причиной зарастания огнеупорной сталь проводки, что приводит к снижению темпов производств и снижению качества непрерывнолитой заготовки.

Кроме того, усложняет задачу отсутствие возможности электродугового подогрева после вакуумирования. В силу существенного различия величины теплопотерь в период вакуумной обработки, вызывающей сложность прогнозирования температуры расплава, коррекция температуры твердым охладителем (ломом, слябом) происходила на каждой второй плавке, продувкой кислородом на каждой пятой плавке. Использование твердого охладителя или химического подогрева на последних минутах внепечной обработки делало неэффективным процесс рафинирования стали от неметаллических включений и становилось причинами случаев аномально высокой отсортровки прокатанного металла.

Таким образом, создание комплексной технологии внепечной обработки сверхнизкоуглеродистой стали, направленной на кратное снижение отсортровки проката по поверхностным дефектам сталеплавильного происхождения, являлось актуальной задачей на момент выполнения работы.

Степень научной разработанности

Вопрос природы происхождения поверхностных дефектов холоднокатаного проката низкоуглеродистых низколегированных сталей исследовался различными группами ученых из разных стран мира: Японии, Китая, России, Италии, США и пр. [17,19,36, 23]. Без сомнения, основными причинами появления подобных дефектов является загрязнение стали крупными скоплениями неметаллических включений. Однако на момент начала работы не были достоверно известны причины и механизмы образования скоплений НВ и попадания их в стальной прокат. Также не проводились специфические исследования природы поверхностных дефектов целевого сортамента – сверхнизкоуглеродистых автолистовых сталей.

Исследованием связи разливаемости стали и загрязненности неметаллическими включениями занимались следующие авторы:- S.R. Story, T.J. Piccone, R. J.Fruehan, M. Potter Katsuhiro SASAI, Yoshimasa Mizukami, Qiaoying Zhang, Litao Wan, Xinhua Wang [19,28,29] и др. В работе [28] изучен механизм отложения НВ на огнеупорных поверхностях сталь проводки. Показано, что основной причиной ухудшения разливаемости являются твердофазные мелкодисперсные НВ на основе оксида алюминия – продукты раскисления стали. В работе [30] рассмотрен механизм попадания скоплений неметаллических включений в разливаемую заготовку. В работе [28] показано, что рафинирование стали от НВ при модифицировании их фазового состава до жидкого состояния полностью устраняет данный негативный эффект. При этом в проведенных исследованиях не была показана взаимосвязь процесса отложения НВ на стенках огнеупорной разливочной фурнитуры и образованием дефектов поверхности проката.

В работах [35, 36, 38,39,40, 43] рассмотрены вопросы рафинирования раскисленных алюминием низкоуглеродистых сталей и управление составом НВ. Исследованы термодинамические аспекты взаимодействия кальция с неметаллическими включениями. Показана возможность модифицирования химического и фазового состава НВ, что дает возможность получения жидкофазных НВ. Показано, что жидкофазные НВ имеют на порядки большую скорость удаления из стали, что многократно снижает время необходимое для рафинирования расплава стали. Отмечена сложность термодинамического расчета подобных систем и предложены оригинальные подходы к моделированию данного процесса [39,40]. Коллективом Всероссийского научно-исследовательского геологического института им. А.П. Карпинского [42] рассчитаны и практически измерены активности компонентов целевых шлаковых систем, необходимых для моделирования процесса модифицирования НВ кальцием. В работе [39] рассчитаны необходимые термодинамические параметры взаимодействия кальция и кислорода в расплаве железа. Использование результатов работ этих коллективов позволило

рассчитать необходимые целевые диапазоны концентрации кальция в расплаве сверхнизкоуглеродистых сталей для модифицирования фазового состава НВ до жидкого агрегатного состояния.

Вклад в вопросы теплотехнического моделирования процесса внепечной обработки расплава внесли [57, 60]. Однако отсутствие прогнозирования количеств присадок материалов при внепечной обработке стали и их тепловых эффектов, не позволяло применить данные результаты при прогнозировании температуры расплава сверхнизкоуглеродистой стали при обработке на установке вакуумирования стали (УВС).

Цели и задачи исследования

Основная цель исследования – разработка технологии внепечной обработки сверхнизкоуглеродистых автолитовых сталей, обеспечивающей кратное снижение отсортировки проката по дефектам поверхности сталеплавленного происхождения.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- определить природу поверхностных дефектов и составить их количественную классификацию;
- выдвинуть и практически подтвердить гипотезы о механизмах образования дефектов;
- разработать комплекс мероприятий внепечной обработки стали, направленный на снижение загрязненности стали неметаллическими включениями и улучшение разливаемости стали;
- разработать модель прогнозирования температуры металла при внепечной обработке стали на вакууматоре;
- разработать подсистему тепловой модели для расчета количества присадок материалов на внепечной обработке;
- осуществить оптимизацию ключевых параметров производства;
- отработать на практике и внедрить результаты работы в производство;

Научная новизна

В результате выполненных исследований в рамках настоящей работы получены следующие новые научные результаты:

1. На основе проведенных экспериментальных исследований установлена природа образования дефектов поверхности плена на прокате IF-стали в условиях ПАО

«Северсталь». Составлена количественная классификация дефектов по природе образования. Установлено, что большая часть дефектов образуется вследствие раскаты крупных скоплений неметаллических включений, представляющих собой частицы шлакообразующей смеси кристаллизатора (ШОС) и скопления включений на основе оксида алюминия, присутствующие как в отдельности, так и совместно.

2. Предложен и подтвержден механизм попадания скоплений неметаллических включений на основе оксида алюминия и ШОС-кристаллизатора, приводящих к образованию дефектов поверхности проката, в разливаемую заготовку, связанный с налипанием эндогенных неметаллических включений на основе оксида алюминия на огнеупорные поверхности стальпроводки и последующим их срывом в кристаллизатор.
3. Предложена оригинальная термодинамическая модель, количественно описывающая процесс комплексного раскисления сверхнизкоуглеродистой стали алюминием и кальцием с учетом взаимодействия продукта реакции – алюмината кальция, с серой, растворенной в расплаве стали. Рассчитаны термодинамические условия модифицирования кальцием включений оксида алюминия до жидкого агрегатного состояния.
4. Предложен механизм модифицирования включений, на основе оксида алюминия, кальцием, находящимся в расплаве стали, в равновесии с высокоосновным, раскисленным шлаком. Показана возможность модифицирования включений оксида алюминия кальцием в зоне металл - шлак, без использования металлического кальция. Расчет термодинамических условий модифицирующей шлаковой обработки реализован на базе разработанной модели комплексного раскисления стали алюминием и кальцием.
5. Разработана оригинальная модель прогнозирования температуры расплава IF-стали при обработке на установке вакуумирования стали в условиях ПАО «Северсталь». Модель по входным данным параметров внепечной обработки позволяет рассчитывать необходимые присадки материалов для получения заданного состава шлака и содержания алюминия в расплаве стали, оценивать температуру расплава в конце обработки на УВС и давать рекомендации по охлаждению либо подогреву расплава стали, что позволяет перенести нежелательные, в конце ковшевой обработки, операции по корректировке температуры на ранние этапы обработки.

Практическая значимость

1. Внедрением разработанной технологии производства сверхнизкоуглеродистой стали в условиях ПАО «Северсталь» достигнуто более чем семикратное снижение отсортровки холоднокатаной полосы по дефектам поверхности с 14,3 до уровня менее 2%, при соответствующем снижении дефектности по данному автоматизированным систем с 2,7 до 0,28 дефектов на рулон.

2. Реализацией разработанной технологии удалось достичь увеличения выхода годной продукции за счет увеличения количества слябов, разлитых в стационарных режимах, приблизительно на треть, что стало возможно благодаря увеличению времени бесперебойной разливки – многократному снижению частоты случаев прокачек и замен погружных разливочных стаканов (ПРС) и т.п.

3. Прогнозирование температуры стали по разработанной модели, практически исключило возможность химического подогрева расплава и охлаждения металла твердым охладителем перед отдачей на разливку, что, в свою очередь, исключило случаи аномально высокой отсортровки проката по дефектам поверхности.

4. Расчет отдачи шлакообразующих материалов для получения шлака оптимального состава позволил отказаться от использования плавикового шпата для разжижения шлака, что снизило износ футеровки шлакового пояса сталковша и улучшило экологическую обстановку в цехе.

5. Использованный в тепловой модели алгоритм расчета суммарного расхода алюминия на плавку позволил увеличить точность получения заданного содержания алюминия в готовом металле и точность достижения необходимого химического состава шлака, что дало возможность снизить перерасход алюминия и шлакообразующих материалов, а также повысить глубину очистки стали от серы.

6. Реализация процесса раскисления шлака легковесным алюминий-содержащим раскислителем позволила увеличить степень очистки стали от серы на внепечной обработке (с 0 до 50%) и коэффициент усвоения титана (с 50 до 85%), а также стабильность распределения коэффициента усвоения титана. Этот пункт особенно важен для IF-сталей с ВН-эффектом, где требуется высокая степень и предсказуемость усвоения микролегирующих элементов.

7. Модифицирование неметаллических включений кальцием до жидкого агрегатного состояния позволило многократно увеличить стойкость погружных разливочных стаканов и других элементов огнеупорной разливочной фурнитуры.

Методология и методы исследования

Для исследования природы образования дефектов использованы методы оптической и электронной микроскопии. Составление гипотез образования дефектов и гипотез о механизмах образования скоплений НВ и методах управления данным процессом проведено с использованием общенаучных методов. Проверка выдвинутых гипотез осуществлялась методами математической статистики, в частности регрессионным анализом и описательной статистикой.

Для решения задач по выявлению условий и механизмов модифицирования НВ были применены методы термодинамического прогнозирования процессов формирования и эволюции неметаллических включений в ходе обработки жидкой стали.

Анализ механических и эксплуатационных свойств стали проводился специальными методами. Показатели штампуемости образцов проката стали определялись по методу Эриксона. Оценка загрязненности стали неметаллическими включениями проводилась методом автоматического подсчета удельной поверхности включений на шлифе с применением программного комплекса «SIAMS». Механические свойства образцов стального проката определялись методом испытания на растяжение тонких полос.

Положения, выносимые на защиту

1. Образование дефектов поверхности плена на прокате сверхнизкоуглеродистых автолистовых сталей происходит вследствие раскатки скоплений неметаллических включений сталеплавильного происхождения – включений на основе оксида алюминия и шлакообразующей смеси кристаллизатора.
2. Загрязнение стали скоплениями включений, приводящих к образованию поверхностных дефектов проката, происходит в силу развития процесса налипания эндогенных неметаллических включений на поверхности огнеупорной стальпроводки, с последующим их срывом в кристаллизатор.
3. Предотвращение процесса налипания эндогенных включений на огнеупорной стальпроводке возможно путем модифицирования состава включений до жидкого агрегатного состояния кальцием.
4. Составленная термодинамическая модель комплексного раскисления сверхнизкоуглеродистой автолистовой стали алюминием и кальцием с учетом

взаимодействия продукта реакции – алюмината кальция, с серой, растворенной в расплаве стали, позволяет рассчитать термодинамические условия модифицирования кальцием включений оксида алюминия до жидкого агрегатного состояния.

5. Модифицирование включений на основе оксида алюминия, кальцием, находящимся в равновесии с высокоосновным раскисленным шлаком, может протекать в зоне металл-шлак без использования металлического кальция.
6. Разработанная модель прогнозирования температуры расплава IF-стали при обработке на УВС в условиях ПАО «Северсталь» позволяет перенести нежелательные, в конце ковшевой обработки, операции по корректировке температуры на ранние этапы обработки.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных методов и методик исследования, большим количеством исследованного материала и выборкой экспериментальных статистических данных. Проведена апробация результатов работ в условиях кислородно-конвертерного цеха ПАО «Северсталь». Разработанная технология внедрена и используется при производстве IF-стали на ПАО «Северсталь».

Результаты работы доложены на 7 профильных конгрессах и конференциях:

1. 21-й Международный Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. «Термодинамические аспекты модифицирования неметаллических включений кальцием в низкоуглеродистых сталях раскисленных алюминием», г. Санкт-Петербург, 2019 г.
2. Международная научная конференция «Физико-химические основы металлургических процессов» им. академика Самарина. «Физико-химическое моделирование процесса обработки сверхнизкоуглеродистой автолистовой стали кальцием», г. Москва, ИМЕТ РАН, 2019 г.
3. 21-й, XIV Международный конгресс сталеплавильщиков и производителей металла., г. Электросталь, 2016 г.
4. I Международная научно-техническая конференция «Научно-технический прогресс в черной металлургии». 2013г., г. Череповец.

5. 12-й Международный конгресс сталеплавателей. «Разработка эффективных способов снижения отсортировки по дефектам поверхности холоднокатаного проката из IF-сталей в условиях конвертерного производства ЧерМК - дивизион «Северсталь Российская Сталь». 2012 г., г. Выкса.
6. 3-я Конференция молодых специалистов. Перспективы развития металлургических технологий. ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», 2012 г., г. Москва.
7. 2-я Конференция молодых специалистов. Перспективы развития металлургических технологий. ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», 2011 г. Москва.

Опубликованы в 4-х статьях, в журналах, рецензируемых ВАК:

1. А.Д. Хорошилов, К.В. Григорович. Термодинамические особенности модифицирования неметаллических включений кальцием в низкоуглеродистых сталях раскисленных алюминием // Известия ВУЗов. Черная металлургия. Москва, НИТУ МИСиС, 2019 г, №11, С.860-869
2. А.Д. Хорошилов, А.И. Зайцев, И.Г. Родионова, С.И. Ябуров, Ф.И. Мезин, Г.В. Семернин, А.Ю. Казанков. Разработка эффективных способов снижения отсортировки по дефектам поверхности холоднокатаного проката из IF-сталей // Журнал «Черная металлургия» 2013. №7. С. 38 – 41
3. Зайцев А.И., Родионова И.Г., Хорошилов А.Д., Мезин Ф.И., Семернин Г.В., Мишнев П.А., Жиронкин М.В., Бикин К.Б. Анализ природы возникновения поверхностных дефектов холоднокатаного проката из IF-сталей // Журнал «Электрометаллургия» 2012. №7. С. 36-40
4. Зайцев А.И., Родионова И.Г., Хорошилов А.Д., Мезин Ф.И., Семернин Г.В., Мишнев П.А., Жиронкин М.В., Бикин К.Б. Оптимизация сквозной технологии получения непрерывнолитых заготовок из IF-сталей – эффективный путь повышения качества поверхности холоднокатаного проката // Журнал «Электрометаллургия» 2012. №10. С. 36-42

Работа «Разработка эффективных способов снижения отсортировки по дефектам поверхности холоднокатаного проката из IF-сталей в условиях конвертерного производства ЧерМК - дивизион «Северсталь Российская Сталь» стала победителем на конкурсе научных работ «Молодые учёные 2012» в рамках выставки Металл-Экспо 2012г.

По результатам проведенных работ получен Патент Способ производства особонизкоуглеродистой стали: № RU 2 517 626 С1. / Мишнев П.А., Никонов С.В., Жиронкин М.В., Краснов А.В., Бикин К.Б., Петенков И.Г, Хорошилов А.Д., Мезин Ф.И., Зайцев А.И., Родионова И.Г., Семернин Г.В.; заявл. 09.01.2013 ;опубл. 27.05.2014.

Глава 1. Обзор мирового опыта производства сверхнизкоуглеродистых сталей

Изучение мирового опыта производства сверхнизкоуглеродистых сталей показывает, что залогом экономической эффективности производства автолиствого проката с высоким комплексом служебных и технологических свойств является обеспечение минимального содержания в сталях подобного класса примесей внедрения [C], [N], неконтролируемых примесей цветных металлов, обеспечение чистоты стали по неметаллическим включениям, а также точный расчет присадок микролегирующих элементов [Ti], [Nb], [V], [P]. В настоящее время, для достижения перечисленных требований, практически все передовые зарубежные производители сверхнизкоуглеродистых сталей, такие как Baosteel, Voestalpine, Nippon Steel, KawasakiSteel и др., предъявляют высокие требования к точности выполнения операций на всех этапах сталеплавильного передела, что выражается в достаточно узких интервалах допустимого изменения большинства технологических параметров.

1.1 Уровень качества сверхнизкоуглеродистых сталей различных производителей

Крупнейшими мировыми лидерами по производству сверхнизкоуглеродистых автолистовых сталей, компаниями Nippon Steel, Baosteel, Voestalpine, Kawasaki Steel и др., достигнуты значительные успехи в разработке технологий производств данного сортамента сталей. С конца 80-х годов XX века, в перечисленных компаниях, исследовательская работа была сконцентрирована на разработке собственных технологий для массового производства стали с низким содержанием примесей углерода, азота, серы, фосфора и неметаллических включений (прежде всего оксидных НВ, содержание которых косвенно оценивается общим уровнем кислорода в образцах стали). Содержание перечисленных вредных примесей, является общепринятым в мире критерием оценки качества автолиствого проката и эффективности технологии производства данного сортамента металлопродукции [2,46-49].

В таблице

Таблица 1 и на рисунке Рисунок 1 представлено сравнительное содержание в стали примесных элементов, которого удалось добиться в производстве сверхнизкоуглеродистых сталей в период с 1988 по 2015 год.

Таблица 1 - Содержание примесных элементов в IF-сталях различных производителей по годам, ppm.

Завод	Год	Сталь	C	Si	N	S	O	Источ- ник
JFE Steel	2004	A	20	200	29	50	100	45
Kawasaki Steel	1988	DX54 D	44	40-70	37-47	45-91		46
	1998	TH	15		22	20		
Nippon Steel	1994	T(Ti)	32		19	60	50	47
	1995		21		22	52		
	1995		21		24	53		
	2005		34	60	20			
	2007		27,1		31	75		
	2012	IF	34		16	31		
	2012	ULC	38		15	31	15	
Blue Scope Steel Limited	2011		30	70	10	50		
BaoSteel	1996		50		24		50	2
	1999		23		16		28	
	2003		16		15		19	
ПАО "НЛМК"	2011	01ЮТ	20-100	55	30-60	60-160		Ошибка ! Источни к ссылки не найден.
	2015		30	110	40	70		собств.
ПАО "Северсталь"	2008	01ЮТ	30-60	130-200	30-70	120	100	49
	2011		40	250	40	60	25	собств.
ПАО "ММК"	2012	006IF	35-70	47-115	30-60	50-100		собств.
	2015		46	100	55	73	50	собств.

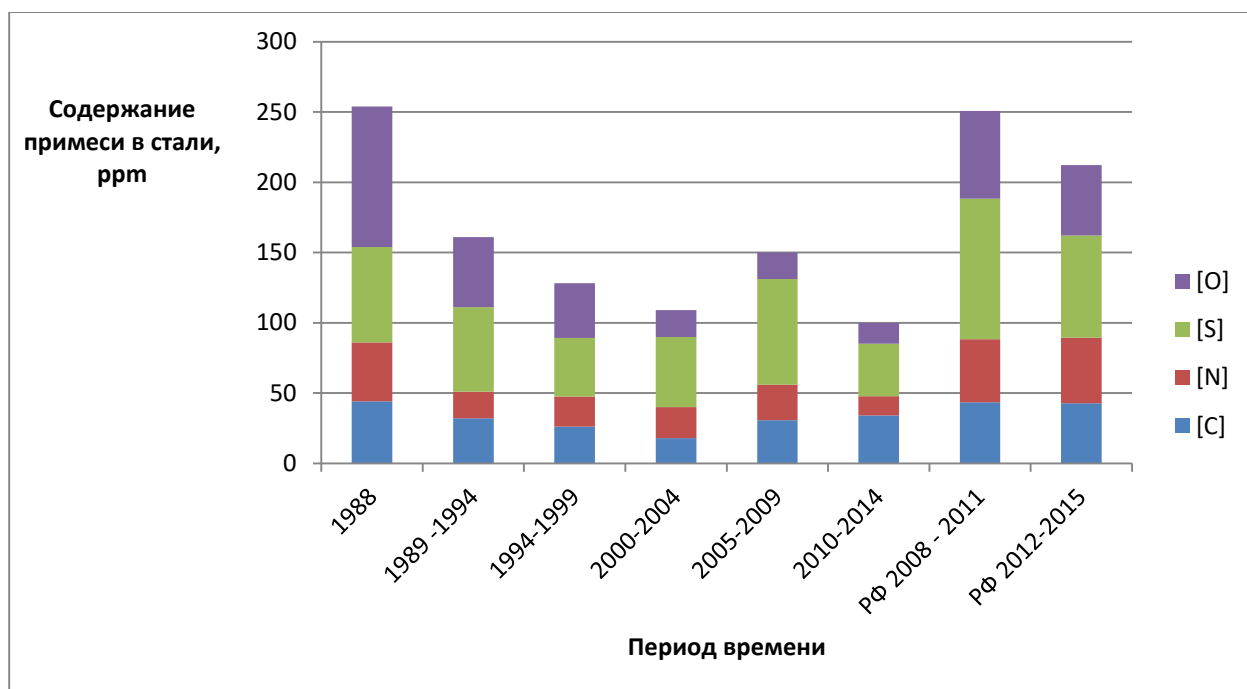


Рисунок 1 – Среднее содержание примесных элементов в IF-стали различных производителей по годам, ppm;

При этом следует понимать особенности влияния содержания тех или иных элементов на различные показатели качества металлопродукции из сверхнизкоуглеродистых сталей.

Так уровень [C], [N] – основных примесей внедрения, косвенно характеризует способность стали к глубокой вытяжке, а также выражает затраты микролегирующих элементов, необходимых для связывания [C], [N], [S].

Уровень суммарного кислорода (total oxygen) – [O], косвенно характеризует загрязненность стали оксидными неметаллическими включениями, в частности включениями на основе корунда (Al_2O_3). Данный класс НВ является преобладающим при производстве сверхнизкоуглеродистых сталей, что связано с особенностью химического состава (высокая чистота по [C], [S], [Si], повышенное содержание [Al] и д.р.) и особенностями технологии внепечной обработки сверхнизкоуглеродистых сталей (позднее раскисление расплава алюминием). Высокое содержание НВ может существенно снижать способность стали к глубокой вытяжки, затруднять условия разливки и быть причиной высокой отсортировки проката и НЛЗ по дефектам поверхности.

Содержание в стали неконтролируемых примесей цветных металлов вызывает непредсказуемое изменение механических свойств проката, в основном проявляющееся в повышении прочности и снижении пластичности и штампуемости стали. Кроме того, с

присутствием некоторых легкоплавких примесей цветных металлов (Sn, Zn, Pb, Cu и др.) связывают образование дефектов поверхности НЛЗ и проката [51].

В отличие от перечисленных мировых компаний, российские производители проката массового потребления начали освоение производства сверхнизкоуглеродистого сортамента автолистовых сталей в начале двухтысячных годов и, на момент выполнения данной работы, не достигли мирового уровня по содержанию основных вредных примесей [C], [N], [O], [Si] и др. Таким образом, целью настоящей главы явилось обобщение накопленного мирового опыта производства сверхнизкоуглеродистых сталей различными передовыми зарубежными компаниями, с целью совершенствования технологических приемов и нового оборудования в условиях кислородно-конвертерного цеха (ККЦ) ПАО «Северсталь».

1.2 Особенности технологии производства сверхнизкоуглеродистых сталей

1.2.1 Внедоменная обработка чугуна и выплавка полупродукта

Выплавка сверхнизкоуглеродистых автолистовых сталей обычно производится кислородно-конвертерным способом. В силу особенности шихтовки плавки, такой способ производства позволяет получать минимальное содержание в стали неконтролируемых примесей цветных металлов (Рисунок 2). По этой причине завалку формируют из максимально допустимого количества чугуна. В качестве охладителя используется чистые сорта металлического лома, в основном, обратная обрезь листопрокатных цехов. Доля лома в среднем составляет от 18 до 25 %.

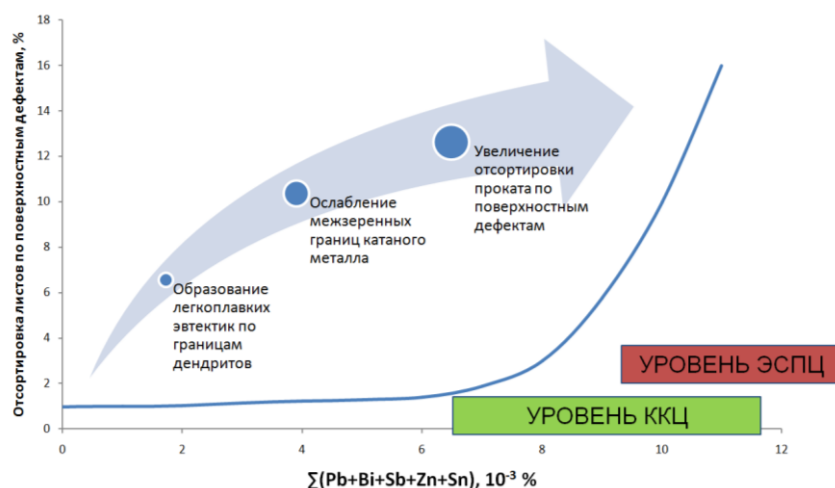


Рисунок 2 – Содержание легкоплавких примесей цветных металлов в расплаве стали ККЦ и ЭСПЦ (собственные данные с ПАО «Северсталь») в сопоставлении с уровнем отсортировки листового проката по дефектам поверхности [49]

Целью конвертерной выплавки является удаление из полупродукта таких примесей как Si, P, S, содержание которых на выпуске обычно составляет 0,005 – 0,010 %, 0,007 – 0,015 %, 0,02 – 0,05 % соответственно. При этом следует отметить, что содержание углерода в полупродукте во многом определяет ход последующего вакуумного обезуглероживания, затраты раскислителя и общий уровень неметаллических включений.

Данный параметр имеет важное значение по причине того, что в расплав на выпуске из конвертера не отдается никаких ферросплавов и раскислителей (исключением может быть металлический марганец). Таким образом, после проведения промывочной продувки содержание кислорода в расплаве будет определяться содержанием углерода по равновесию реакции ($[C] + [O] = \{CO\}$),

(1).



Для успешного проведения вакуумного обезуглероживания в расплаве должно быть достаточное количество кислорода. При этом, чем больше кислорода в расплаве, тем быстрее скорость процесса удаления углерода. С другой стороны, высокое содержание кислорода перед вакуумной обработкой вызывает проблему увеличения расхода раскислителя, а, следовательно, увеличивает количество первичных неметаллических включений (НВ). В условиях нехватки времени на рафинирования стали от НВ, существенная часть включений останется в разливаемой стали.

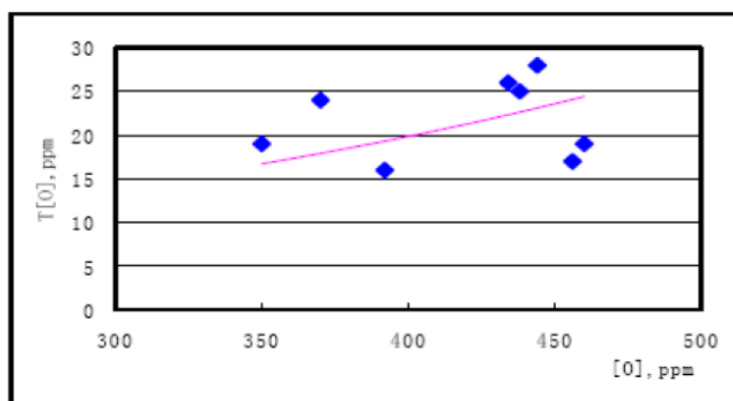


Рисунок 3 – Зависимость между $[O]$ в конце обезуглероживания и $T[O]$ в промковше [1];

Соотношение между $[O]$ в конце вакуумного обезуглероживания и $T[O]$ (суммарный кислород) в промковше, по данным Baosteel, показано на Рисунок 3. Как видно из рисунка, $T[O]$ в промковше увеличивается с увеличением $[O]$ в конце обезуглероживания. Таким образом, для

увеличения чистоты металла необходимо, чтобы уровень [O] в конце обезуглероживания (перед раскислением) был минимальным. При этом количество кислорода в металле перед вакуумированием должно быть достаточным для проведения вакуумного обезуглероживания.

Для обеспечения заданного содержания [C] на выпуске из кислородного конвертера, большинством производителей сверхнизкоуглеродистых сталей, используются различные модели прогнозирования. Как правило, подобные модели построены на принципах материального баланса конвертерной плавки. Для увеличения точности предсказания корректировка расчета кислородного дутья происходит при поступлении в программу промежуточных данных по температуре, окисленности, химическому составу, составу отходящих газов и т.п. Без использования подобных моделей прогнозирования содержание углерода в полупродукте на выпуске из КК может меняться в широких диапазонах от 0,02 до 0,05 %, что соответствует изменению содержания кислорода в расплаве от 1200 до 460 ppm. Это означает увеличение, в среднем, присадки алюминия с 1,1 до 2,7 кг/т стали и увеличение количества первичных включений Al_2O_3 приблизительно в три раза.

Серьезной проблемой конвертерного способа производства стали является попадание большого количества печного шлака при выпуске полупродукта в стальковш, что обуславливает восстановление части фосфора и кремния обратно в сталь, а также существенно увеличивает расход алюминия, необходимого для раскисления шлака. Для отсечки печного шлака при выпуске полупродукта применяются различные приемы и оборудование. Для отсечки первичных порций шлака используется специальная набивка или жестяной конус, помещаемые в выпускное отверстие. Отсечка же основной части шлака происходит, как правило, специальными устройствами. Так, например, на отечественных копаниях широкое распространение получили устройства поплавочного типа – «Моносон». Плотность используемых огнеупорных «поплавков» позволяет им оставаться на границе металл-шлак и обеспечивает запирание выпускного отверстия при поступлении первых порций шлака. Количество печного шлака, попадающее при этом в стальковш, составляет от 5 до 15 кг на тонну стали. Недостатком такого способа является необходимость точного и своевременного погружения поплавка в ванну расплава непосредственно над выпускным отверстием, что в ряде случаев не позволяет производить необходимую отсечку печного шлака.

Гораздо более надежный способ отсечки шлака является использование шиберных или стопорных затворов, оборудованных специальными оптическими устройствами, обеспечивающими своевременное закрытие выпускного отверстия. Такой способ отсечки шлака используется большинством передовых зарубежных компаний, производящих сверхнизкоуглеродистые стали (Таблица 2).

Однако даже использование передовых способов предотвращения попадания печного шлака в стальковш не обеспечивает полной отсечки. Таким образом, при производстве сверхнизкоуглеродистых автолистовых сталей, содержания кремния в которых нередко ограничено 0,02 %, фосфора 0,012 % (например, сталь 006/IF ТУ 14-101-496-2002), всегда существует риск восстановления данных элементов из шлака в металл выше марочных значений. Данное обстоятельство обуславливает применение рядом сталеплавильных компаний способов внедоменной дефосфорации и десиликонизации чугуна [52]. Данная обработка проводится в миксерных ковшах и подразумевает продувку расплава слабоокислительными смесями, что позволяет несколько понизить содержание фосфора и кремния в чугуне. В последнее время появляются публикации об опробовании на заводах NipponSteel интенсификации процесса дефосфорации и десиликонизации в кислородно-конвертерном процессе – LD-ORP процесс [53].

Использование данного вида внедоменной обработки чугуна, совместно с современными способами отсечки конвертерного шлака на выпуске и подбором чистых материалов, позволяет производить сверхнизкоуглеродистые стали с уровнем $[Si] < 0,007 \%$, $[P] < 0,003 \%$ [46,47].

На отечественных заводах широкое распространение при выплавке сверхнизкоуглеродистых сталей получил процесс внедоменной десульфурации чугуна. Суть данного метода заключается в продувке расплава металлическим магнием совместно с порошковой известью. В силу высокого физико-химического сродства магния к сере и высокой активности серы в присутствии углерода, достигается интенсивная десульфурация расплава.

Также, присутствие окисленного печного шлака негативно сказывается на загрязнении стали оксидными НВ. Суть данного явления заключается в длительном диффузионном раскислении стали алюминием по реакции $([Al] + (FeO) = Al_2O_{3\text{ ТВ}}$,

(2):



В

Для предотвращения вторичного окисления алюминия и титана многие сталеплавильные компании используют предварительное раскисление шлака. Так в компании Baosteel для этих целей используют алюминиевую сечку [2]. Данные по зависимости суммарного кислорода в пробах стали из промежуточного ковша от суммарного содержания железа в шлаке до вакуумирования представлены на Рисунок 4.

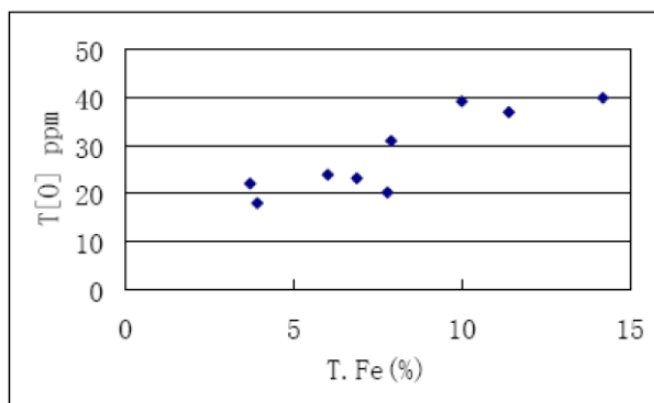


Рисунок 4– Зависимость между T.Fe (общее железо) в шлаке до вакуумирования и T[O] (общий кислород) в промковше [2];

Как видно из рисунка Рисунок 4 , содержание T[O] в промковше уменьшается по мере понижения содержания T.Fe в шлаке. Как правило, при производстве стали с низким содержанием кислорода ($T[O] < 30 \text{ ppm}$) предпочтительно иметь содержание T.Fe в шлаке в процессе вакуумного обезуглероживания менее 8%.

На заводах Voest-AlpineStahl для снижения содержания FeO в ковшевом шлаке перед вакуумированием производится присадка алюминиевых гранул или раскисление углеродом [4]. Установленная зависимость между окисленностью шлака и содержанием общего кислорода в пробах стали из промежуточного ковша представлена на Рисунок 5.



Рисунок 5 – Влияние окисленности шлака на содержание общего кислорода после вакуумирования [4];

Сводная информация по способам обработки и технологическим особенностям подготовки чугуна и конвертерной выплавки по различным заводам представлена в таблице Таблица 2.

Таблица 2 – Технологические приемы, используемые при внедоменной обработке и выплавке сверхнизкоуглеродистых сталей различными производителями [1-5,10,11,53,74];

Этап	Агрегат,	Цель	Наличие						
			Способы	ЧерМК*	ММК*	НЛМК*	Bao	Voest	Nippo
Внедом	Внедоменная	Удаление	Обработка	-	-	-	-	-	+
	Внедоменная	Удаление	Обработка	+	+	+	+	+	-
Конверт	Продувка	Удаление	Контроль	+	+	+	+	+	+
	Выпуск	Отсечка	Шибера/стопор	-	-	-	+	+	+
			Поплавковая	+	+	+	-	-	-
		Снижение	Предварительное	-	-	-	+	+	+

*

1.2.2

После

Перед

Установка

Ключевой целью вакуумирования сверхнизкоуглеродистых сталей является обезуглероживание расплава растворенным в расплаве кислородом. Как видно из уравнения

к

о

н

с

т

а

$$[C] = \frac{P_{CO}}{a_{[O]}f_{[C]}K}, \quad (3)$$

Таким образом, при понижении общего давления газа в вакуум камере удается добиться глубокого рафинирования железа от растворенного углерода (Рисунок 6). При этом, существенным фактором, лимитирующим процесс, является наличие непромешиваемого слоя продуктов реакции раскисления над расплавом [54].

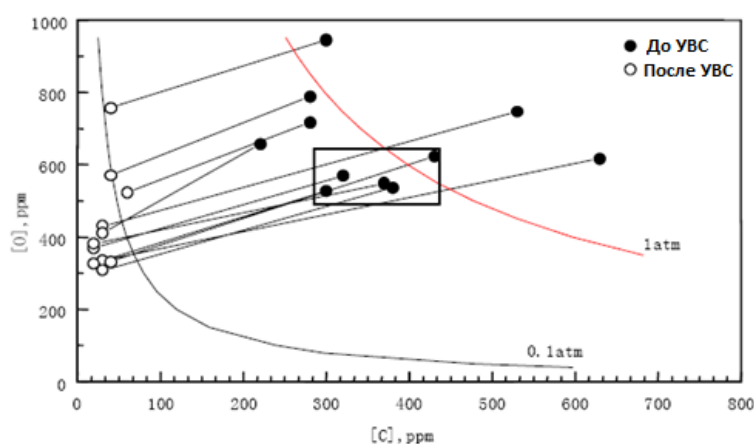


Рисунок 6 – Содержание [C] и [O] до и после RH-обезуглероживания. Данные компании Baosteel [1];

Кроме того, эффективность процесса вакуумного обезуглероживания на финальных стадиях лимитируется кинетическим фактором, а именно подводом атомов углерода к кислороду.

С учетом выше сказанного, очевидно, что интенсификации процесса вакуумного обезуглероживания способствует перемешивание расплава и продувка инертным газом [3]. По причине малого свободного борта и низкой интенсивности перемешивания расплава в ковшевых вакууматорах, большинство производителей сверхнизкоуглеродистых сталей используют вакууматоры циркуляционного или порционного типов. Наибольшее распространение получил вакууматор циркуляционного типа (RH – вакууматор).

Учет перечисленных особенностей процесса позволил специалистам Baosteel [3] существенно улучшить условия вакуумного обезуглероживания за счет предпринятых мер по увеличению циркуляции металла путем изменения конструкции циркуляционного вакууматора.

По данным [3], скорость циркуляции металла в RH-вакууматоре может быть выражена следующей формулой:

$$Q = 7,43 \cdot 10^3 G^{\frac{1}{3}} D^{\frac{4}{3}} \cdot \left(\ln \left[\frac{p_1}{p_2} \right] \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (4)$$

где: Q – скорость циркуляции металла (кг/мин.), G – скорость потока транспортирующего газа (мз/мин.), D – внутренний диаметр погружного патрубка (см), p_1 – атмосферное давление (мм рт. ст.), p_2 – давление в вакуумной камере (мм рт. ст.);

Очевидно, что скорость циркуляции может быть увеличена за счет увеличения скорости подачи транспортирующего газа и увеличения диаметра погружного патрубка, а также снижения давления в вакуумной камере. Среди всех этих условий изменение диаметра погружного патрубка оказывает наибольшее влияние на скорость циркуляции расплавленного металла. Параметры обычного циркуляционного вакууматора RH#1 и улучшенного RH#2 представлены в таблице Таблица 3. Содержание углерода в стали в зависимости от времени вакуумирования на установках RH#1 и RH#2 показаны на Рисунок 7.

Таблица 3 – Параметры установок RH в цехе №1 завода Baosteel [3];

Параметр		RH №1	RH №2
Обрабатываемое количество (т/плавка)		300	300
Диаметр погружного патрубка (мм)		500	750
Скорость подачи транспортирующего газа (Нл/мин.)		1200 ~ 1400	2000 ~ 3000
Продувка кислородом	Тип	ОВ	MFB
	Скорость потока (Нм ³ /час)	1000 ~ 1500	2000 ~ 2800
Мощность вакуумного насоса (кг/час) при давлении менее 0,5 мм рт. ст.		950	1100

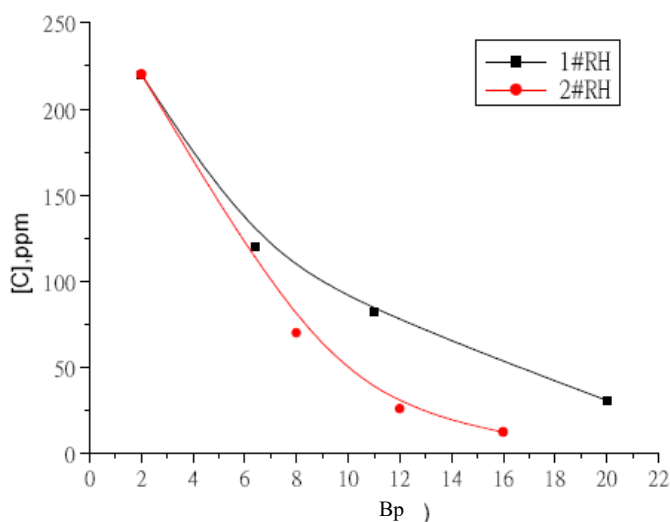


Рисунок 7 – Сравнение обезуглероживания в RH №1 и RH №2 в компании Baosteel [1];

Как видно из таблицы Таблица 3, диаметр погружного патрубка, скорость подачи газа, а также мощность вакуумного насоса в RH №2 значительно выше, чем в RH №1. Из сведений представленных компанией Baosteel (Рисунок 7) видно, что за счет этих преимуществ, может быть увеличена степень обезуглероживания, а время обработки сокращено. Применительно к ковшевому вакууматору конвертерного цеха ЧерМК ПАО «Северсталь» рассматриваемого результата можно добиться, увеличив интенсивность подачи аргона. Однако при этом, с большей скоростью, будет снижаться температура металла. Таким образом, для увеличения интенсивности процесса необходимо четко соблюдать температурные режимы обработки.

Помимо проведения обезуглероживания расплава, ключевой задачей обработки на УВС является раскисление и последующее рафинирование стали от НВ. Как было сказано выше, минимизации затрат раскислителя и уменьшению содержания НВ в стали способствует обеспечение минимального уровня кислорода в расплаве перед отдачей раскислителя.

Получение минимального уровня кислорода в стали в конце вакуумного обезуглероживания возможно, при контроле содержания [C] и [O] до начала вакуумирования [3]. Содержания [C] и [O] до и после RH-обезуглероживания показаны на рисунке Рисунок 6. Видно, что начальное содержание [C] и [O] в выделенной квадратом области является оптимальным для RH-обезуглероживания. В этом случае содержание [O] после RH-обезуглероживания и расход алюминия для проведения раскисления находятся на низком уровне, что способствует повышению чистоты стали.

Помимо перечисленных мер, для обеспечения стабильно низких содержаний углерода и кислорода в готовой стали при вакуумировании, используют различные приемы контроля [C] и

[O] в расплаве. Так в компании Voestalpine производят промежуточный замер окисленности металла после 16 минут вакуумирования. При этом проводят постоянный контроль химического состава отходящих газов на вакууматоре. Окончание вакуумирования осуществляют при остаточном содержании СО в отходящих газах менее 4 об. % [4].

Рафинирование расплава от НВ происходит путем продувки расплава инертным газом и флотации НВ к границе металл-шлак. При этом, для успешного удаления НВ в шлаковую фазу, к рафинировочному шлаку предъявляются жесткие требования по химическому и фазовому составу. Для успешной ассимиляции включений на основе оксида алюминия шлак должен быть однородный и иметь запас по возможности растворения в себе данного типа включений. Для предотвращения вторичного окисления алюминия и образования новых НВ, шлак должен содержать минимальное количество оксидов железа, марганца и кремния. Кроме хорошей ассимилирующей способности, для удаления НВ дополнительно можно использовать возможность шлака к модифицированию состава НВ в области на границе металл- шлак.

На конечных этапах обработки на УВС металл доводят по химическому составу и легируют карбидо- и нитридообразующими элементами такими как Ti, Nb, V. Для обеспечения необходимого связывания примесей внедрения содержание микролегирующих должно быть обеспечено с высокой точностью, что обуславливает применение различных расчетных моделей ввода микролегирующих с целью точного прогнозирования усвоения данных элементов в расплаве. Особо важное значение исследователи Voestalpine [10,11] придают повышению точности ввода и усвоению титана. В работе [4] показана ключевая роль формирования комплексных оксидных НВ титана и алюминия в образовании поверхностных дефектов на данном сортаменте. С целью минимизации доли подобных НВ, в Voestalpine регламентируют время и режим усреднительной продувки между последней присадкой алюминия и титана в расплав. Кроме того, для наиболее полного рафинирования в технологической схеме внепечной обработки обычно оговаривается время мягкой продувки расплава аргоном. В Voestalpine время промывочной обработки составляет от 4 минут [10].

С целью стабилизации температуры металла при непрерывной разливке в конце внепечной обработки на шлак может отдаваться некоторое количество утепляющей смеси [11].

Сводная информация по технологическим особенностям ковшевой обработки сверхнизкоуглеродистых сталей в различных компаниях представлена в таблице 4.

Таблица 4– Технологические приемы, используемые при ковшевой обработке
сверхнизкоуглеродистых сталей различными производителями;

Этап	Агрегат, процесс	Цель	Наличие на предприятиях						
			Способы	Ч е р М К	М М К	Н Л М К	B a o S t e e l	V o e s t A l p i n e	N i p r o n S t e e l
Внепечная обработка	Ковш	Предотвращение загрязнения стали и шлака	Требования к подготовке стальной	+	+	+	+	+	+
	RH-вакуумирование	Уменьшение количества корундовых включений Способствование флотации включений	Контроль активности кислорода перед раскислением Контроль времени рециркуляции	-	+	+	+	+	+
	Модифицирование НВ шлаком	Удаление первичных НВ	Регулирование состава шлака	-	-	-	-	+	+
	Модифицирование НВ кальцийсодержащими материалами	Удаление первичных и вторичных НВ	Обработка расплава кальцийсодержащими материалами	-	-	-	-	-	-

1.2.3 Особенности непрерывной разливки сверхнизкоуглеродистой стали

Высокая эффективность многих технологических операций, связанных с рафинированием металла от неметаллических включений, достигается при температуре, близкой к температуре начала кристаллизации. Важнейшим агрегатом для проведения такого рода операций является промежуточный ковш МНЛЗ, так как в нем протекают процессы, завершающие этап внепечной обработки и рафинирования металла. В этой связи, многими отечественными и зарубежными компаниями были предприняты меры по оптимизации условий рафинирования стали от НВ, а также меры, направленные на минимизацию прироста примесей внедрения С и N.

При непрерывной разливке, на стабильность технологического процесса, качество непрерывнолитой заготовки (НЛЗ) и готового проката, существенное влияние оказывает конструкция промежуточного ковша (ПК), полезный объем и высота металла в приемной и разливочных секциях ковша (Рисунок 8). Для обеспечения очистки ванны жидкого расплава в ПК от НВ одним из основных условий является обеспечение времени, необходимого для

всплытия частиц и их ассимиляции покровным шлаком. Решение этой задачи возможно только при определенной гидродинамике потоков расплава в ПК, обеспечиваемой конструкцией агрегата. В промежуточных ковшах обычной конструкции (Рисунок 8а) во время разливки образуются застойные и непромешиваемые зоны и короткозамкнутые потоки с весьма малым временем пребывания порции металла в ковше. Для решения этой задачи многими компаниями была изменена конструкция ПК, в результате чего осуществлено разделение перегородками с переточными каналами нижней части ковша на три секции – приемную и две разливочные. Использование таких перегородок позволило увеличить время пребывания металла в ковше в 2,0-2,5 раза. При этом, использование в качестве материала перегородок корунд-содержащих огнеупорных материалов, позволило гидродинамическим перегородкам выполнять роль осаждающих фильтров по отношению к эндогенным НВ в стали.

Важную роль в использовании фильтрационных перегородок отводится использованию гидродинамических особенностей истечения металла через разделительные отверстия. В работах [5-9] показано, что создание вынужденных «затопленных» струй металла в направлении, совпадающим с направлением всплытия частиц, благоприятно влияет на процесс ассимиляции НВ рафинировочным шлаком промежуточного ковша. Схема установки фильтрационных элементов выбирается таким образом, чтобы скопления включений не могли попасть в зону захвата скоростными потоками над стаканом-дозатором, а были направлены с помощью «затопленных» струй к поверхности жидкого металла (Рисунок 8б). В процессе перетока стали через каналы, за счет снижения скорости струи, происходит отложение НВ на стенках каналов. При анализе химико-минералогического состава таких отложений обнаружено значительное содержание Al_2O_3 , что свидетельствует о высокой адгезионной способности материала фильтрационных элементов, в особенности к глинозему – основному типу неметаллических включений в стали, раскисленной алюминием.

Отложения НВ приводят к постепенному уменьшению сечения переточного канала до критического значения, определенного по результатам гидравлического моделирования. В результате сужения переточного сечения создается избыточное давление столба металла со стороны приемной камеры, которое вызывает отрыв включений от поверхности огнеупорного фильтрационного элемента и всплытие включений в разливочной камере ковша к поверхности металла. При наведении на поверхности жидкой ванны специально жидкотекучего шлака, с высокой способностью к поглощению глиноземных включений, происходит ассимиляция алюмосодержащих оксидов.

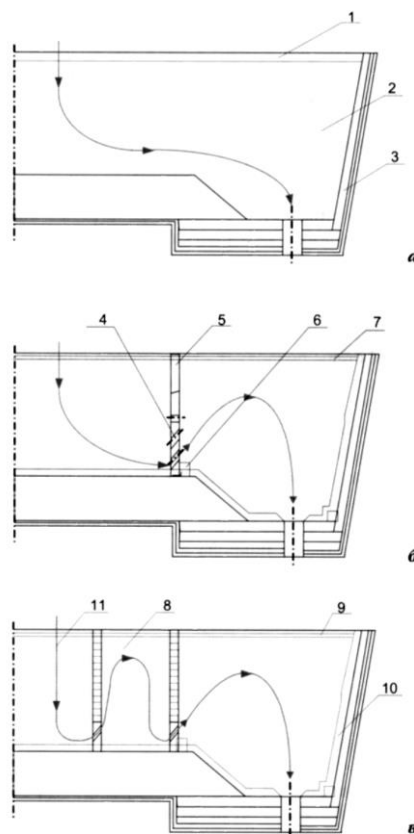


Рисунок 8 – Варианты конструкции промежуточного ковша:

1 - теплоизолирующая смесь; 2 - расплав металла; 3 - футеровка промежуточного ковша; 4 - фильтрационные элементы; 5 - фильтрационная перегородка; 6 - донная керамическая канальная фурма для продувки стали аргоном; 7 - слой засыпки, ассимилирующей неметаллические включения; 8 - рафинировочная камера; 9 - слой усовершенствованной ассимилирующей засыпки; 10 - торкрет-покрытие рабочего слоя; 11 - направление потока стали [8];

Исследования степени загрязненности стали НВ при использовании фильтрационных гидродинамических перегородок в промежуточном ковше в условиях конвертерного цеха ОАО «Азовсталь» [8], показали, что количество строчечных и точечных оксидов, хрупких и недеформированных силикатов, а также сульфидов по сравнению с традиционной технологией разливки стали через ПК (без деления его внутренней полости на камеры) уменьшилось в 1,5-2,0 раза.

Применение технологии разливки стали с использованием промежуточных ковшей, оснащенных перегородками с гидравлическими фильтрационными элементами, позволяет наиболее полно удалять включения размерами от 20 мкм и более. Удаление включений меньших размеров, доля которых в общем балансе составляет свыше 50%, возможно лишь при создании

дополнительной подъемной силы, что в условиях ОАО «Азовсталь» было достигнуто за счет разработки и внедрения устройства газовой завесы в ванне ПК, с помощью разработанных донных фурм специальной конструкции.

Снижение содержания НВ по сечению НЛЗ приведено на Рисунок 9. Зоны 1 и 5 соответствуют подповерхностным участкам НЛЗ со стороны малого и большого радиусов сляба соответственно, 2 и 4 – на расстоянии 25-35 мм от поверхности, 3 – центральной части НЛЗ.

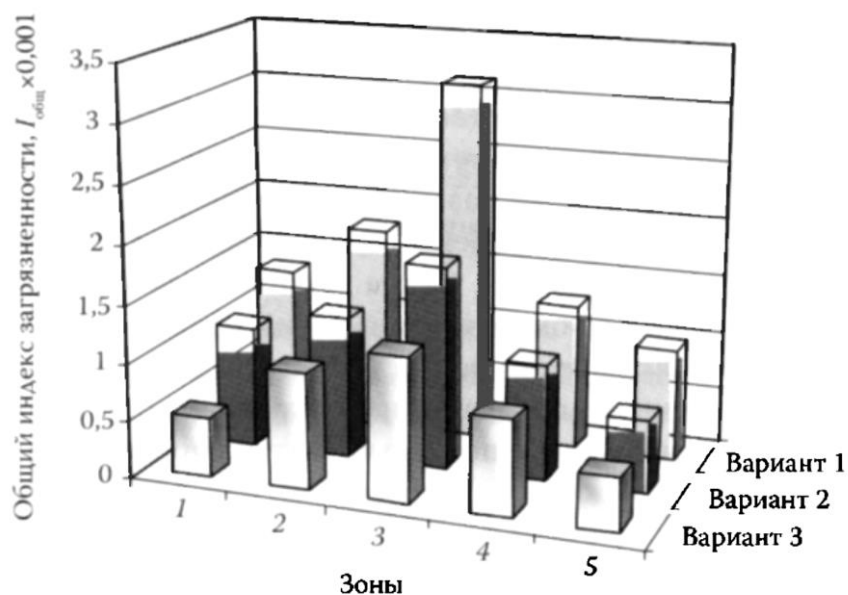


Рисунок 9 – Загрязненность металла неметаллическими включениями при использовании ковшей различной конструкции: вариант 1 - ковш обычной конструкции; вариант 2 - ковш с фильтрационными элементами в перегородках; вариант 3 — ковш с фильтрационными элементами, донной продувкой и торкрет-покрытием [8];

По данным авторов [8] разработанная комплексная технология рафинирования стали в ПК позволяет существенно снизить загрязненность металла включениями размером 10 мкм и выше. Так, по данным авторов, при общем снижении загрязненности опытного металла в 2,0-2,5 раза количество сульфидных включений уменьшается в среднем на 65%, оксидных - на 40%, нитридных - на 60% (Рисунок 9). Их удаление достигается за счет высокой адгезии на поверхности раздела «пузырек аргона - включение» и способности шлака ассимилировать неметаллические частицы [5-9].

Схожие результаты влияние геометрических характеристик промежуточного ковша на содержание неметаллических включений в стали представлены компанией Baosteel [1,3]. На рисунке Рисунок 10 показана эффективность удаления макровключений, уменьшения общего

кислорода и микровключений различными элементами контроля потоков металла. Эффективность варианта А (две перегородки и один порог с фильтром), являющегося наилучшим, в промковше по трем перечисленным параметрам составляет 80%, 54% и 25% соответственно. Результаты промышленных испытаний показывают высокую эффективность удаления микровключений с помощью фильтра. Степень удаления микровключений без фильтра составляет 10%, с фильтром – 22%.

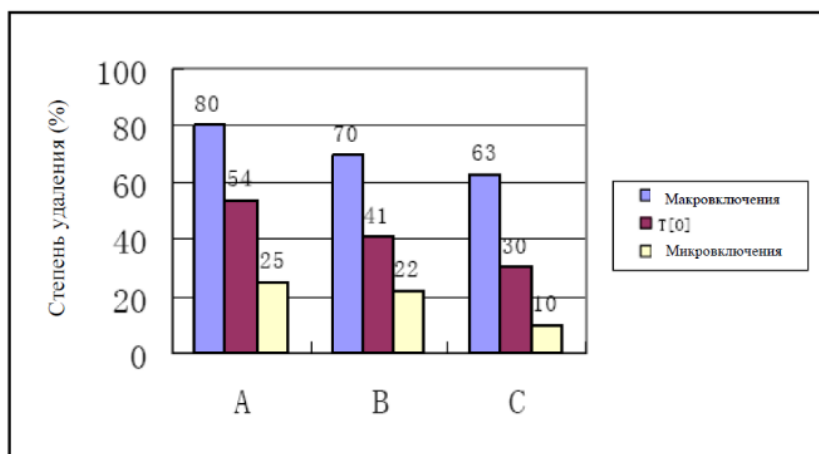


Рисунок 10 – Влияние конструкции промковша на эффективность раскисления и удаления включений.

А – 2 перегородки и 1 порог с фильтром, В – 1 перегородка и 1 порог с фильтром, С – 1 перегородка и 1 порог без фильтра [1];

Как было сказано выше, эффективное удаление НВ в промежуточном ковше зависит от состава используемого рафинировочного шлака. На рисунке Рисунок 11 и Рисунок 12 показано содержание включений на единицу площади шлифа исследуемой пробы в зависимости от основности покровного шлака в промковше (Рисунок 11), а также % площади включений (Рисунок 12) по данным компании Baosteel. Как видно из представленных графиков, соотношение количества включений на единицу площади тем ниже, чем выше основность покровного шлака. И если общее количество включений существенно различается лишь в конце разливки, то их размер, при использовании шлаков с повышенной основностью, снижается намного эффективнее. От количества макровключений во многом зависит бесперебойность непрерывной разливки.

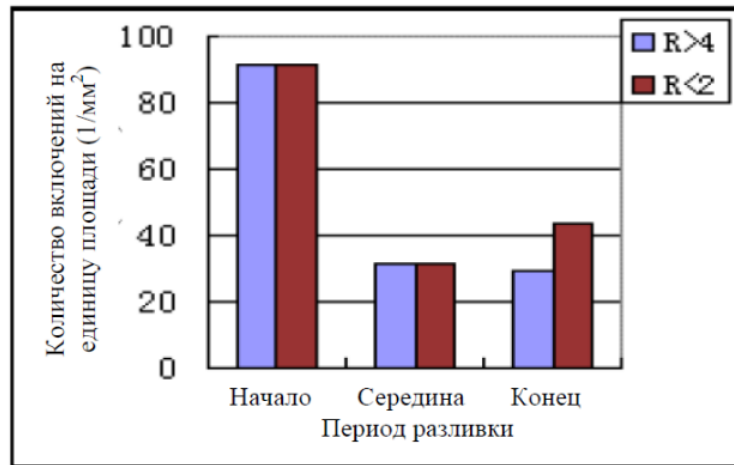


Рисунок 11 – Количество включений на единицу площади в процессе разливки металла, в зависимости от основности ШОС промежуточного ковша [1];

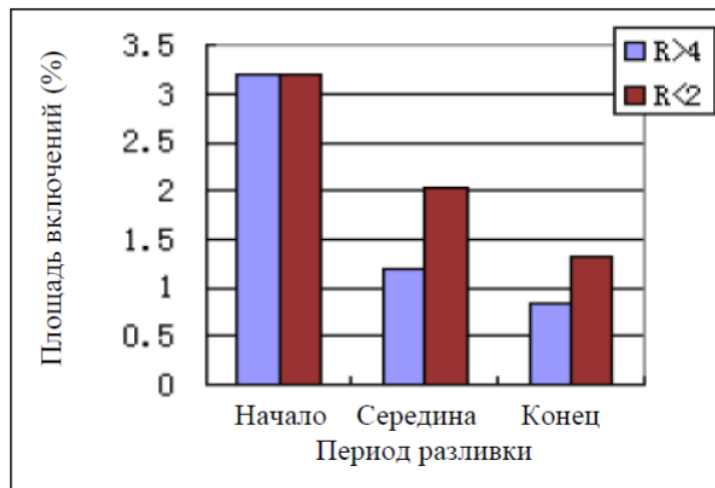


Рисунок 12 – Площадь включений, в зависимости от основности ШОС промежуточного ковша [1];

На рисунке Рисунок 13 показаны изменения содержания $T[O]$ в металле в процессе разливки в зависимости от основности применяемых в промковше покровных шлаков. Как видно из рисунка, содержание $T[O]$ в металле в промковше может быть значительно уменьшено за счет повышения основности покровного шлака.

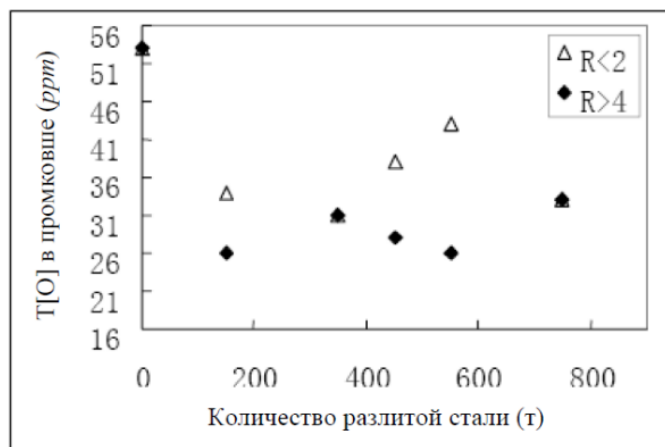


Рисунок 13 – Уровень T[O] в металле в промковше в процессе разливки в зависимости от основности покровного шлака ($R = \text{CaO}/\text{SiO}_2$) [1];

Кроме перечисленных мероприятий, для повышения стабильности непрерывной разливки, снижения содержания НВ и уменьшения прироста вредных примесей, компанией NipponSteel использованы следующие технологические приемы. Для снижения вторичного окисления металла используют промежуточные ковши закрытого типа, открытие шиберного отверстия промежуточного ковша происходит строго после полной установки разливочной огнеупорной трубы. Для улучшения условий ассимиляции НВ в промежуточном ковше применяют флюсы, не содержащие SiO_2 . Максимальное время пребывания струй металла в ПК обеспечивается специальной Н-образной формой промежуточного ковша. Для снижения эффекта отложений НВ на стенках погружных разливочных стаканов и используются стаканы системы $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$, не содержащие оксидов кремния. Для предотвращения эмульгирования шлакообразующей смеси (ШОС) кристаллизатора в подповерхностные слои НЛЗ используются ШОС повышенной вязкости. Постоянная температура разливки и, как следствие отсутствие перепадов скорости разливки, обеспечивается плазменным или индукционным подогревом металла. Оптимальные условия формирования структуры и минимизация поверхностных дефектов НЛЗ обеспечивается наличием вертикального участка МНЛЗ.

В процессе непрерывной разливки тщательному автоматизированному контролю подвержены такие параметры как уровень металла в кристаллизаторе, положение штока ПК, скорость разливки, расход аргона и др.

Технологические особенности непрерывной разливки сверхнизкоуглеродистой стали различных компаний представлены в таблице Таблица 5.

Таблица 5 – Технологические приемы, используемые при непрерывной разливке свехнизкоуглеродистых сталей различными производителями;

Этап	Агрегат, процесс	Цель	Наличие на предприятиях						
			Способы	ЧерМК	ММК	НЛМК	BaoSteel	Voestalpine	NipponSteel
Непрерывная разливка	Закрытый перелив из стальной ванны в промковш	Предотвращение окисления стали, прироста [N] Предотвращение попадания шлака из стальной ванны	Открытие шибера при установленной защитной трубе	+	+	+	+	+	+
			Детектор определения шлака	-	-	Н/Д	-	-	+
	Промковш	Предотвращение окисления воздухом	Закрытый промковш	-	-	-	+	Н/Д	+
		Рафинирование от неметаллических включений	Использование ассимилирующей шлаковой смеси	-	-	Н/Д	+	+	+
		Предотвращение окисления покровным шлаком	Не содержащая SiO ₂ ШОС	-	-	Н/Д	+	+	+
		Постоянная температура разливки	Подогрев в промковше	-	-	-	Н/Д	Н/Д	+
		Флотация включений	Специальный дизайн промковша	+	+	Н/Д	+	+	+
	Погружные стаканы	Предотвращение захвата металлом шлакообразующей смеси	Контроль скорости продувки аргоном и давления	+	+	+	+	+	+
		Предотвращение проникновения включений, предотвращение образования отложений НВ	Использование стаканов из ZrO ₂ - CaO и (или) не содержащих SiO ₂ огнеупоров	-	-	Н/Д	+	+	+
	Кристаллизатор	Предотвращение эмульгирования ШОС Предотвращение образования поверхностных дефектов	Применение ШОС с высокой вязкостью	-	-	-	+	Н/Д	+
			Контроль уровня металла, частоты и амплитуды качания	+	+	+	+	+	+
			Электромагнитное перемешивание, МНЛЗ с вертикальным кристаллизатором	-	-	-	Н/Д	Н/Д	+

1.3 Природа поверхностных дефектов проката из сверхнизкоуглеродистых сталей

Изученный мировой опыт в области исследования природы поверхностных дефектов проката из сверхнизкоуглеродистых сталей свидетельствует о ключевой роли неметаллических включений и, прежде всего, скоплений включений (кластеров) крупных размеров. Данный раздел посвящен изучению форм присутствия неметаллических включений, механизмов их образования и влияния на потребительские свойства готовой продукции из сверхнизкоуглеродистых автолистовых сталей.

1.3.1 Методы анализа неметаллических включений в стали

Следует отметить, что на сегодняшний день существует огромное количество различных методов измерения количества, составов, форм и размеров (морфологии) неметаллических включений. Методы исследования неметаллических включений можно разделить на прямые и косвенные. В настоящее время известно около двадцати методов прямого анализа неметаллических включений [76,18], применяющихся для контроля чистоты металла на производстве, а также при проведении научно-исследовательских работ.

Металлографические исследования (Metallographical Microscope Observation – **ММО**) – метод основан на исследовании микрошлифов при помощи оптического микроскопа. Широко используется при аттестации и контроле НВ на большинстве предприятий, например, по таким стандартам как ГОСТ 1778-70 [79], ISO 4967 [80], ASTM E45 [81], DIN 50602-1985 [82]. Существующие металлографические методы используют преимущественно бальную оценку. Основными недостатками метода являются ограничения по размерам включений, а также невозможность точной классификации по химическому составу. Хотя названия классов включений, определяемых металлографическими методами, соответствуют названиям химических соединений, используемые при описании включений названия связаны с историческим обнаружением включений определенных форм, размеров и составов, и плохо описывают химический состав включений в современном сталеплавильном производстве [81]. Еще одним существенным недостатком данного метода является затруднение классификации форм включений. Например, крупные дендритные включения, на шлифе, могут быть классифицированы как россыпь мелких включений. Кроме того, метод требует большого времени для оценки количества мелких включений, а также не позволяет оценить загрязненность стали крупными, редко встречающимися НВ.

Анализ изображения (Image Analysis – **IA**). Это более совершенный и высокоскоростной метод по сравнению с визуальной оценкой. Он основан на компьютерном сканировании изображения

поверхности микрошлифа, получаемого на микроскопе. Идентификация включений осуществляют по геометрическим параметрам - aspect ratio и по градации серого. Данный метод позволяет обрабатывать большую площадь шлифов (полей зрения). Недостатком его является относительно невысокая точность из-за ошибок, возникающих при сканировании и идентификации изображений. Метод и программное обеспечение для анализа HB, такое как, Thixomet [84], Leica Steel Expert 2.0[85], Inclusion Expert, LAS X Steel Expert [86], IA-32, Image X Pro и т.д. широко используют как для оптических так и для электронных микроскопов практически везде, где есть соответствующие методики и стандарты, например, стандарт ASTM E-1245 [83].

Серный отпечаток (Sulfur Print – SP). Это распространенный и малозатратный метод, позволяющий выявлять крупные включения и макро-дефекты вытравливанием участков, обогащенных серой. Недостатком данного метода является ограничения по размеру исследуемых включений и содержанию серы, от 0,01 % [87].

Выделение включений (Slime Electrolysis) Точный, но длительный метод. Образец металла растворяют в специальном растворе. Оставшиеся неметаллические включения анализируют по размерному ряду и составу. Ранее в качестве растворителя использовали сильные кислоты (например, HCl). Для сохранения включений, растворимых в кислоте, например, FeO, образец растворяют электролитическим способом. Для IF сталей подобран специальный реактив и методика электрохимического осаждения включений, описанные в работе [88]. Образцы массой от 0,15 до 0,29 г растворяли в электролите-растворителе 10%АА (с составом 10 об.% ацетилацетон-1 масс.% тетраметиламмоний хлорид-метанол). Неметаллические включения, после фильтрации раствора через специальный фильтр с размером пор 0,4 мкм, исследовали на сканирующем электронном микроскопе с рентгеновским микроанализом.

Электронно-лучевое плавление (Electron Beam melting – EB). Образец металла расплавляется электронным пучком в вакууме. Включения всплывают на верхнюю поверхность и коагулируют, образуя бляшку. Обычный EV индекс – величина, определяемая площадью бляшки. Улучшенный метод (EB-EV – ExtremeValue) был разработан для оценки распределения включений по размерам. Он основан на измерении максимального размера включений на нескольких участках бляшки и экстраполяции результатов на всю площадь [89]. Данный метод сейчас практически не используют.

Плавка в «холодном тигле» (Cold Crucible melting – CC). Так же, как при электронно-лучевой плавке, включения концентрируются на поверхности расплавленного образца. После охлаждения, поверхность образца растворяют, а выделенные включения отфильтровывают от раствора для анализа. Этот способ позволяет значительно сократить количество металла,

который необходимо растворять для выделения из него включений. Так в работах [90,91], описан метод анализа включений в отраженном рентгенофлуорисцентном излучении на поверхности образца металла после плавки в холодном тигле во взвешенном состоянии. Время анализа образца составило всего 2,5 минуты при массе образца около 100 г. Отмечено, что через 5 минут после расплавления образца металла, примерно 70% включений располагаются в подповерхностном слое образца глубиной 70 мкм. При этом размер и состав включений, после расплавления металлической части образца, существенно не меняется. Данный метод также не получил практического распространения.

Сканирующая электронная микроскопия (Scanning Electron Microscopy – SEM). Этот метод, основанный на облучении образца в вакуумной камере электронами и дальнейшем анализе вторичного и отраженного излучений различными датчиками, позволяет с высоким разрешением получать 2-х и даже 3-х мерные изображения неметаллических включений и определять состав неметаллической (и металлической) фаз. Для проведения элементного анализа обычно используются датчики на принципе энергодисперсионной (EDS) [101] или Оже-электронной спектроскопии (AES) [88]. Промышленным развитием данного метода стала система автоматизированного контроля чистоты стали ASCAT, позволяющая менее чем 30 минут обработать сотни включений, определить их размерное распределение, химический состав и дать заключение о возможности назначения еще разливаемой плавки на прокат определенной категории. Такая система позволяет прогнозировать качество готовой продукции и заведомо отсортировать или переводить в пониженную категорию качества плавки с неоптимальным содержанием и составом неметаллических включений [19,20]. Применительно к сверхнизкоуглеродистым сталям, где основной проблемой, влияющей на качество поверхности готовой продукции, является отложение продуктов раскисления алюминием на огнеупорных поверхностях стальной проводки и связанные с этим операции по прокачкам и заменам погружных разливочных стаканов, система ASCAT способна предсказать разливаемость стали до отдачи ковша на УНРС.

Оптическая эмиссионная спектроскопия с импульсным избирательным анализом (Optical Emission Spectrometry with Pulse Discrimination Analysis – OES-PDA).

Анализ по данному способу проводят следующим образом. Шлифованный образец помещают на искровой штатив, продуваемый аргоном, воздействуя последовательными искровыми разрядами. Эмиссионное излучение раскладывается в спектр полихроматором. На длинах волн выбранных линий регистрируют интенсивность излучения. Среднее значение фонового сигнала, соответствует содержанию элемента в растворе, а вспышки, включениям. Определение размера включения производится из предположения, что интенсивность сигнала от элемента,

пропорциональна его массе, испаренной искровым разрядом. Практический предел обнаружения, соответствует размеру включения 1 мкм [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. В настоящее время, данный способ определения содержания НВ получили широко практическое использования, в том числе при определении содержания включений в IF-сталях [92, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Спектрометры, основанные на OES-PDA выпускают такие производители спектрального оборудования как OBLF, Bruker, Fisher Scientific, Spectra и т.д. Преимуществом данного способа является его экспрессность. Усовершенствованный метод OES-PDA, используемый компанией OvacoSteel, позволяет получить результат по содержанию общего кислорода, составу включений и их размерному распределению, в течение 10 минут после отбора пробы [18]. Недостатками данного метода, является отсутствие стандартных образцов для калибровки, плохая воспроизводимость результатов для различных марок сталей и отсутствие аттестованных методик, что обуславливает использование данного метода как вспомогательного при проведении исследований.

Лазерная масс-спектрометрия (Laser Microprobe Mass Spectrometry – LAMMS). Еще одна разновидность OES-PDA метода, где вместо искры, в качестве источника излучения используется неодимовый лазер. Преимуществ и недостатки метода аналогичные вышеописанному OES-PDA.

Маннесманн – ультразвуковой метод определения включений на поверхности образца (Mannesmann Inclusion Detection by Analysis Surfboards – MIDAS). Образцы металла предварительно прокатывают для удаления пористости и затем сканируют ультразвуком для определения включений (размером более 20-30 мкм) или скоплений включений. Преимуществом данного метода является анализ большого количества металла, порядка 25 кг, и возможность обнаружения макровключений на образцах, отобранных от жидкой стали, что делает данный способ хорошим дополнением к традиционным способам контроля микровключений. Усовершенствованная разновидность этого метода – **LSHR (Liquid Sampling Hot Rolling)**, по сути включает в себя комбинацию нескольких методов контроля – MIDAS (определение включений от 20 мкм), ММО (определение включений до 20 мкм), FTD (содержание общего кислорода), SEM-EDS (составы включений), позволяющих достаточно полно описать картину загрязненности стали неметаллическими включениями [96].

Еще одним способом, основанном на УЗК является **сканирование конического образца (Cone Sample Scanning – CSS).** Изготавливается конический образец исследуемого металла (например – непрерывно-литой заготовки). Поверхность образца-конуса сканируется специальной системой ультразвукового контроля, выявляя неметаллические включения и дефекты по всему объему – от

поверхности до центра заготовки. Данный способ не получил практического применения в промышленности.

Лазерный дифракционный анализатор размеров частиц (Laser-Diffraction Particle Size Analyzer – LDPSA). Способ позволяет произвести оценку распределения по размерам включений, выделенных из металла. Оптическим устройством, имеющим лазер и сенсор, регистрируются размеры и количество включений, проходящих через него в потоке растворителя или в струе несущего газа [95]. Недостатком такого способа является невозможность химической классификации неметаллических включений. Однако простота, скорость и надежность делают данный способ хорошим дополнением для других методов.

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой с лазерной абляцией (laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). В данном методе, образец металла помещается в камеру, продуваемую аргоном, и облучается лазером. Образованная аэрозоль, с частицами образца транспортируется потоком газа к факелу индукционно-связанной плазмы, где ионизируется. Далее ионизированные частицы анализируются масс-спектрометром. Как показано в работе [94], данный способ подходит для определения общего и нерастворенного содержания элементов, а также фазового анализа включений. При необходимости, данный метод позволяет проводить изотопный анализ элементов пробы. Недостатком метода является невозможность определения размерного распределения неметаллических включений.

Фракционный газовый анализ (Fractional Thermal Decomposition – FTD). Метод позволяет определить общее содержание кислорода в металле путем нагрева образца в восстановительных условиях. Образец металла, массой 1-2 г, нагревают в углеродном тигле. Взаимодействуя с неметаллическими включениями, углерод восстанавливает их с образованием монооксида углерода, количество которого фиксируется и пересчитывается на содержание кислорода в пробе. Таким образом, метод позволяет достаточно быстро оценить загрязнённость стали оксидными неметаллическими включениями. Время выполнения анализа по данным [88], 10 – 15 минут. Усовершенствования данного метода, представленные в работах [97 - 99], разработка специального программного обеспечения OxSeP Pro для приборов компании LECO и использование монотонного режима нагрева, позволили разделять температурные пики восстановления различных оксидов. Таким образом, стало возможно, количественное определения загрязнённости образца стали различными типами оксидных неметаллических включений. Также, по различию температур диссоциации нитридов, способ позволяет определять содержание азота в различных нитридных включениях [48]. Метод ФГА является обязательным для определения загрязнённости рельсовой стали НВ на территории Евразийского Экономического Сообщества [100].

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (X-ray Photoelectron Spectroscopy – **XPS**). Этот метод, также называется электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА), использует рентгеновские лучи для создания «карты» элементов во включениях размером более 10 мкм. Позволяет определять валентное состояние элементов. В силу своей дороговизны, может использоваться только при проведении исследований. Для анализа НВ не получил широкого практического распространения.

Исходя из существенной стоимости прямых методов контроля чистоты металла и времени, необходимого на их проведение, в сталеплавильном производстве широко используют косвенные методы.

Содержание общего кислорода. Как известно, анализ на общий кислород характеризует суммарное количество кислорода в металле. Однако если $[Al] = 0,03-0,06 \%$, то количество свободного кислорода ничтожно мало – 3-5 ppm. В этом случае анализ на общий кислород является непрямым методом измерения количества оксидных включений. Как показали исследования [16], общее содержание кислорода коррелирует с количеством макровключений и, может характеризовать чистоту металла, в том числе по макровключениям (Рисунок 14). В работах [16,17] представлена зависимость индекса дефекта типа плена от содержания общего кислорода (Рисунок 15). Данная зависимость однозначно дает понять, что одним из основных направлений повышения качества поверхности проката из свехнизкоуглеродистых сталей должно стать снижение уровня общего кислорода в металле перед разливкой.

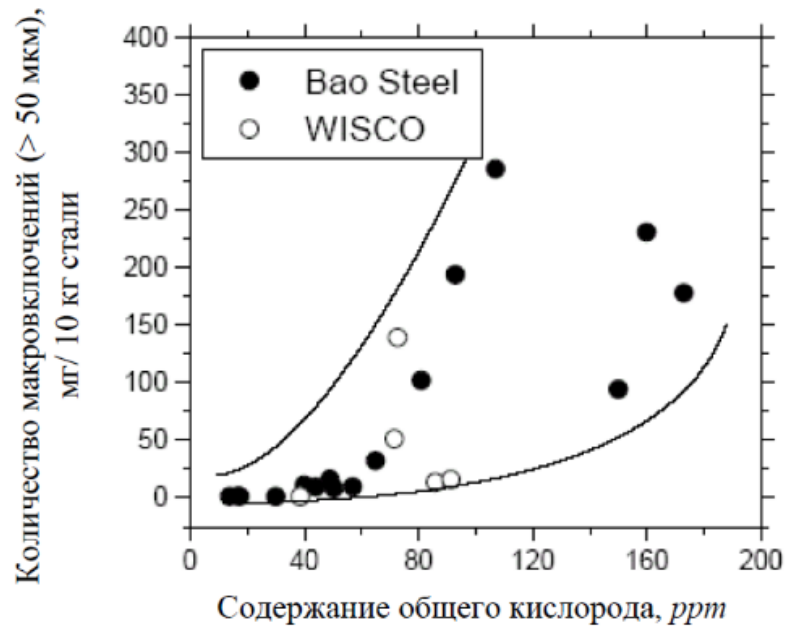


Рисунок 14 – Взаимосвязь между содержанием общего кислорода и количеством макровключений [16];

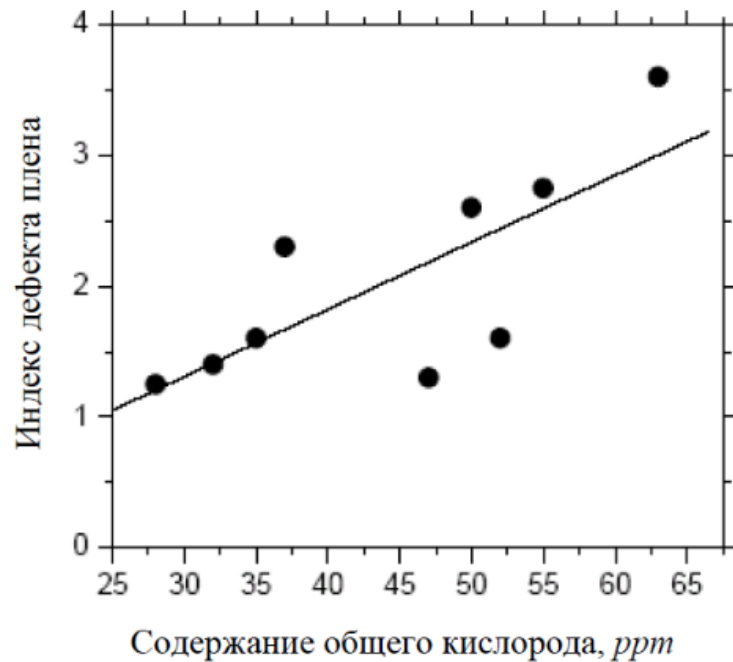


Рисунок 15 – Взаимосвязь между содержанием общего кислорода в промковше и количеством дефектов типа плена [16];

Прирост азота. Разница между содержанием азота в агрегатах внепечной обработки и разливки (особенно в стальковше и промковше) может служить индикатором вторичного окисления в течение перелива металла. Например, требования в компании Weirton ограничивают

при производстве «чистой» стали прирост азота при переливе из сталковша в промковш величиной 10 *ppm*. Необходимо отметить, что сера, как поверхностно активный элемент, уменьшает прирост азота и вторичное окисление. Поэтому предпочтителен выпуск металла в сталковш без раскисления. Выполненные замеры показали, что прирост азота при выпуске с раскислением составляет 10-20 *ppm*, а при выпуске с последующим раскислением – 5 *ppm*.

Заращение погружных стаканов. Быстрое заращение погружных стаканов является индикатором низкой чистоты стали по неметаллическим включениям. Поэтому частота замены стаканов может служить грубым методом для оценки чистоты разливаемой стали.

Таким образом, можно сделать вывод, что не существует одного простого универсального метода для оценки чистоты стали. Одни методы лучше для мониторинга качества продукции, другие – для исследовательских целей. Причем, для решения каждой из этих задач также необходимы различные методы.

1.3.2. Исследование неметаллических включений в сверхнизкоуглеродистых сталях

В работе [17], методом SEM-EDS анализа, исследовано содержание неметаллических включений в поверхностном слое непрерывно литой заготовки IF-стали. Установлено, что большинство крупных включений (>10 мкм) располагаются на расстоянии 0,5 – 3,5 мм от поверхности заготовки по внутреннему радиусу УНРС. Крайне незначительным содержание макровключений становится уже на расстоянии более 4,5 мм от поверхности заготовки (рисунок 16).

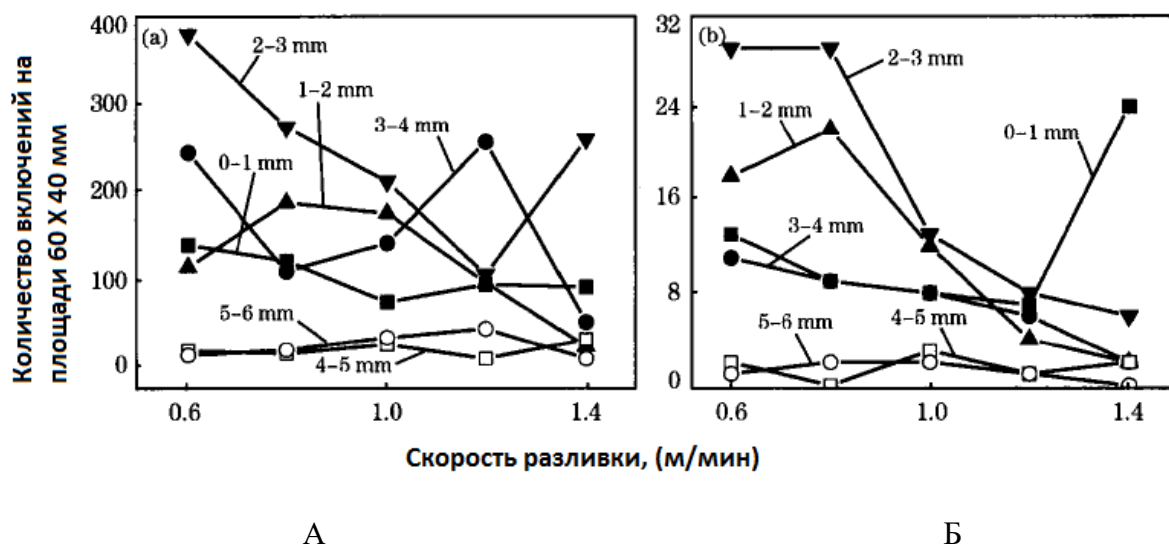
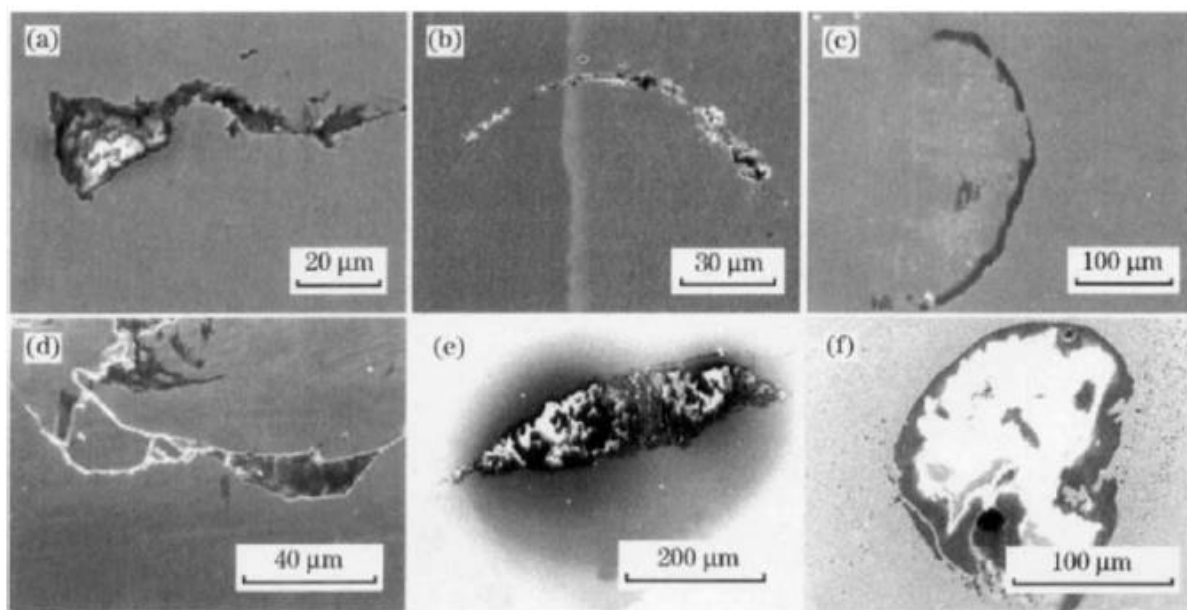


Рисунок 16 – Зависимость содержания макровключений от скорости разливки на различных расстояниях от поверхности сляба (А – от 10 до 20 мкм, Б– более 20 мкм) [17];

Также из рисунка Рисунок 16 видно, что количество включений максимально, при малых скоростях разливки (0,6 – 0,4 м/мин) и снижается с увеличением скорости. Тем не менее, при скорости разливки 1,4 м/мин, наблюдается тенденция к увеличению количества включений.

Данные приведенные в работе [17] показывают ключевую роль повышенной загрязненности подповерхностных слоев НЛЗ сверхнизкоуглеродистых сталей НВ в формировании поверхностных дефектов проката. Схожие результаты также получены в работе [36].



No.	Al	Ca	Si	K	Mg	Na	Mn	S	Fe	Расстояние от поверхности
a	4.42	37.03	18.75	0.97	1.08	17.99	1.50	18.24	0	3–4 mm
b	68.14	0	0.30	9.49	0.26	5.44	6.89	9.49	0	3–4 mm
c	0	14.02	0	32.81	10.81	40.12	0	2.24	0	2–3 mm
d	22.79	5.69	31.70	13.28	0	20.54	0	6.00	0	1–2 mm
e	11.08	5.54	12.93	0.71	13.02	9.34	4.47	0	42.95	1.5 mm
f	2.35	32.06	23.61	0	2.26	9.68	3.71	0	26.33	1.7 mm

Рисунок 17 – Микрофотография и составы включений, полученные методом SEM-EDS с подповерхностного слоя непрерывнолитой заготовки [17];

Как видно из данных EDS анализа включений, представленных на рисунке Рисунок 17, большинство из них содержат значительное количество Ca, Si, Na, K, что свидетельствует об участии в их формировании шлакообразующей смеси кристаллизатора. Также, в большинстве исследованных включений содержится Al – основной компонент продуктов раскисления стали. Очевидно, что этап непрерывной разливки, является ключевым звеном, определяющим чистоту готового проката по поверхностным дефектам.

Хорошо известно, что вовлечение крупных включений при разливке стали происходит, в основном, в моменты колебания уровня металла в кристаллизаторе. Амплитуда колебаний уровня металла наиболее велика в так называемые нестационарные режимы разливки: замена либо прокатка погружного стакана, перековшовка, начало и конец серии разливки, затягивание шибера стальковша и т.п. Как было сказано выше, основной причиной внепланового выхода разливки в нестационарный режим является отложение продуктов раскисления стали на огнеупорной подложке стальпроводки. Твердые частицы Al_2O_3 имеют высокую склонность к отложению на огнеупорных изделиях. Откладываясь на стенках стакана-дозатора и погружного стакана, препятствуют разливки стали. Количество подобных эндогенных включений зависит от множества параметров внепечной обработки. Так, например, в работе [22] показано однозначное влияние разницы содержания $[Al]$ в последней ковшевой пробе и $[Al]$ в пробе из промковша на содержание Al в неметаллических включениях (Рисунок 33 – Пример исследования образца проката IF-стали с дефектом поверхности. А – фотография карты проката с дефектом. Б – SEM изображение в области дефекта;). Данный параметр отражает угар алюминия при переливе металла из стальковша в промковш. Это явление происходит в результате вторичного окисления алюминия растворенного в стали, прежде всего, вследствие подсоса атмосферного кислорода в зазор между шиберным отверстием и защитной огнеупорной трубой.

Таким образом, становится ясно, что основным направлением улучшения качества поверхности является минимизация процесса отложения неметаллических включений на стенках огнеупорных изделий промковша. С этой целью в работе [23], изучены эндогенные включения, присутствующие при разливке автолистовой низкоуглеродистой алюминий-раскисленной стали (LCAK). На рисунке Рисунок 19 представлены микрофотографии и составы неметаллических включений LCAK стали на различных этапах металлургического передела. При обработке на УПК сталь содержит в основном оксидные включения, потому сульфидный компонент при расчете составов не учитывался (рисунок Рисунок 19А). Видно, что после раскисления стали при выпуске основу составляют включения корунда. Однако уже после 7 – 20 минут обработки на УПК, состав включений изменятся в сторону образования алюмо-магниевого шпинели. Этот факт связан с протеканием восстановительных процессов с участием MgO -содержащей футеровки и шлака при высоком восстановительном потенциале системы, а также с процессом эрозии футеровки [19,23-25]. Исследование включений после 30-60 минут с начала обработки на УПК показало, что часть включений трансформируются во включения типа $CaO-Al_2O_3$, однако большая часть включений имеет состав близкий к магниевой шпинели с повышенной долей Al_2O_3 . После обработки расплава кальцием и мягкой продувки, богатые Al_2O_3 включения

преобразовываются в комплексные включения тройной системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ со средним содержанием кальция выше 30 %. В результате оценки состава данных композиций, авторы работы [23] предполагают, что получение неметаллических включений данного состава в значительной мере должно способствовать улучшению разливаемости стали.

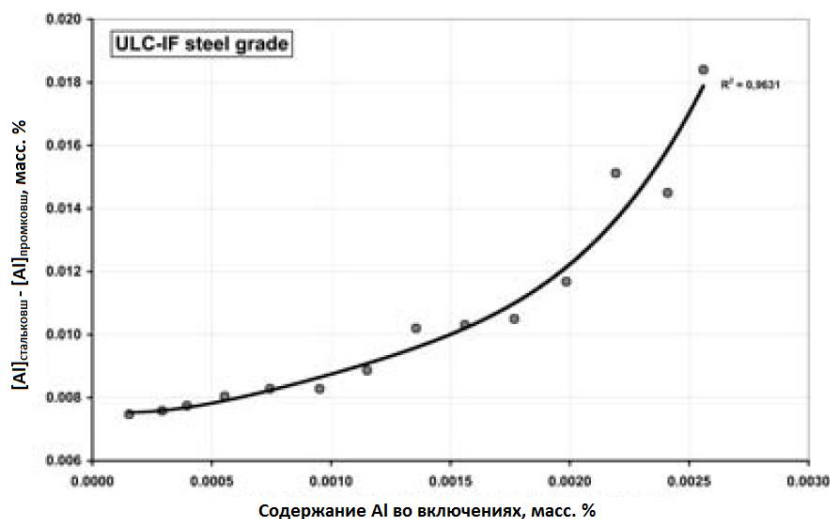


Рисунок 18 – Зависимость содержания оксидных включений на основе оксида алюминия от угара алюминия на стадии стальковш-проковш [22];

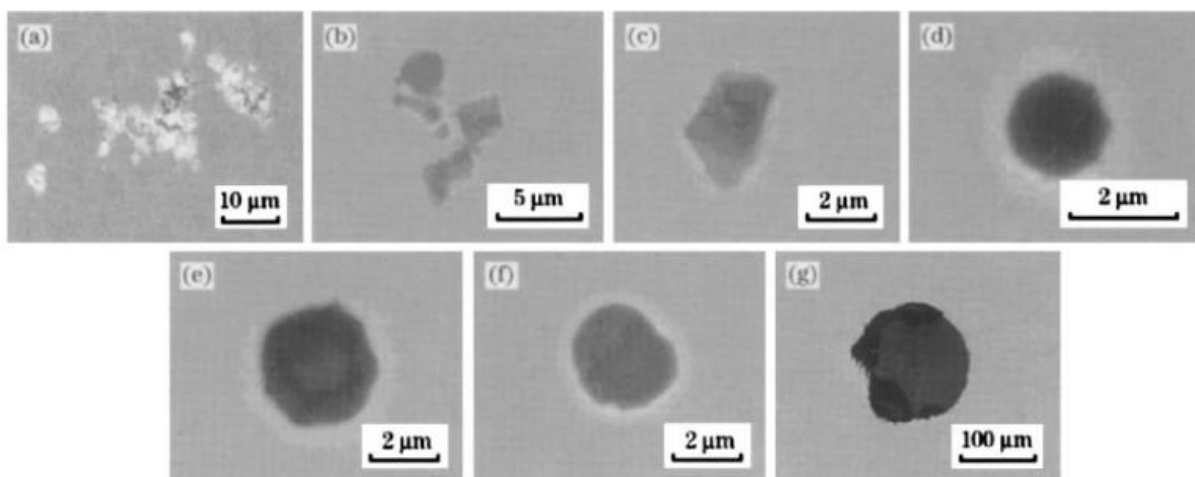


Рисунок 19– Микрофотографии SEM типичных включений LCAK стали на разных этапах металлургического передела (а–после выпуска, б–начальная стадия обработки на установке печь-ковш (УПК), с – середина внепечной обработки, д–после обработки Ca, е – в проковше, f,g – в слябе) [23];

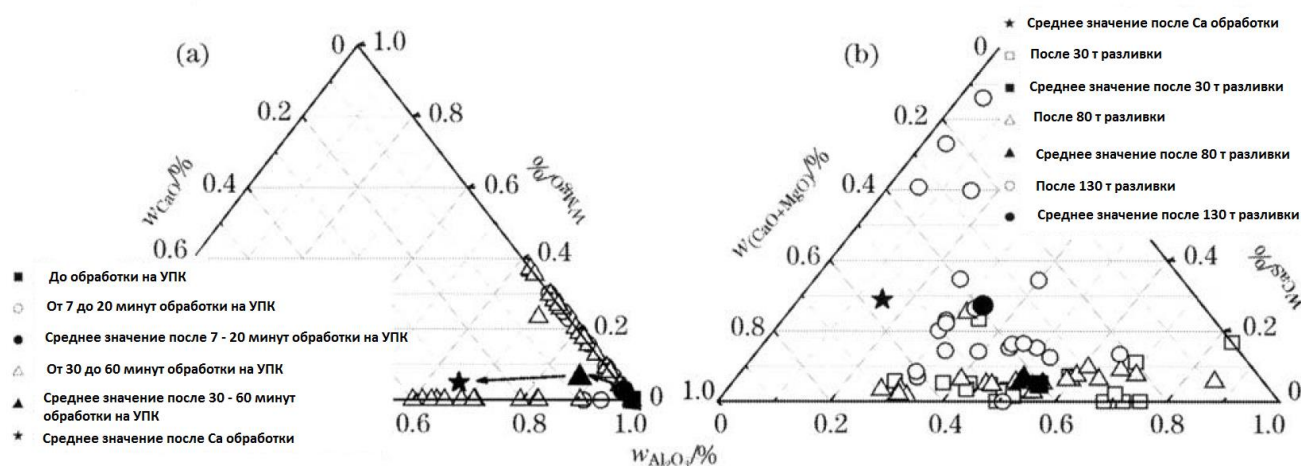


Рисунок 20– Составы включений на различных этапах металлургического передела (а – на УПК, б – в промковше) [23];

На рисунке Рисунок 20 показан химический состав включений в пробах металла до и после кальциевой обработки. Как видно из рисунка Рисунок 20а, до обработки кальцием, неметаллические включения представляют собой соединение типа алюмо-магниевого шпинели, с равномерным распределением Al и Mg. После обработки расплава кальцием образуется внешняя оболочка включения, состоящая из сульфида кальция. Ядро включения состоит из равномерно распределенного Al_2O_3 , а также MgO и CaO (рисунок Рисунок 20). При этом, содержание магния в центре включения выше, чем на периферии, содержание кальция в центре, напротив, ниже.

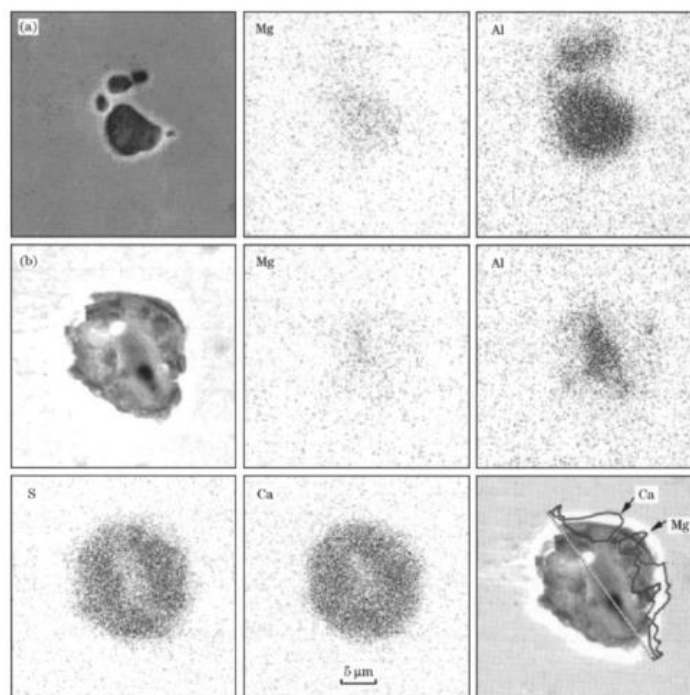


Рисунок 21– SEM-EDS. Карты распределения элементов в неметаллическом включении (а–середина обработки на УПК, б–после кальциевой обработки) [23];

В работе [23], методами термодинамического анализа, подробно изучены механизмы модифицирования алюмо-магниевого включений. Схематическое представление процесса модифицирования приведено на рисунке 22. Растворенный в металле кальций реагирует с включением алюмо-магниевого шпинели с восстановлением Al и, частично, Mg. Далее образовавшаяся CaO диффузионным путем перемещается в центральную часть включения, обедненную CaO. Образующийся раствор CaO-MgO-Al₂O₃, пересыщается MgO, с выделением твердого MgO, который, в свою очередь, за счет диффузионных сил перемещается к границе включения.

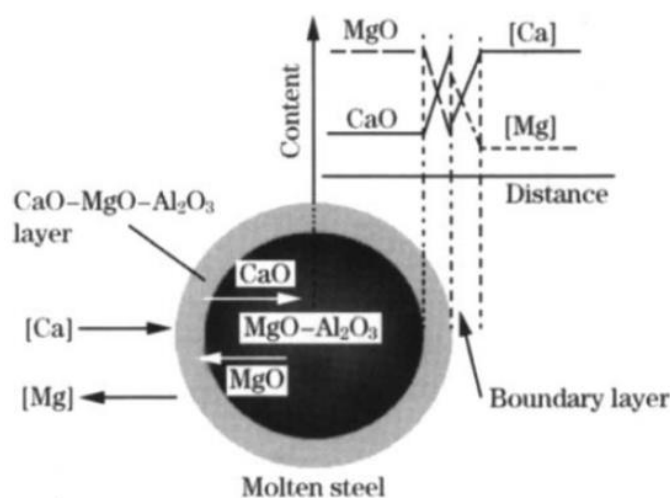
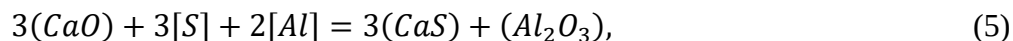


Рисунок 22 – Схематическое представление процесса модифицирования включений типа Al₂O₃-MgO [23];

Процесс обогащения включений корунда имеет важное значение для последующего модифицирования НВ, например, кальцийсодержащими материалами. Повышенное содержание MgO в НВ затрудняет и в ряде случаев делает невозможным модифицирование включений до жидкого состояния. Однако, как показано в работе [23], существенное количество MgO переходит во включения корунда не ранее чем через 20 минут после полного раскисления стали. В силу особенностей технологии производства сверхнизкоуглеродистой стали, раскисление расплава алюминием осуществляют на последних этапах внепечной обработки, что несколько облегчает возможность последующего успешного модифицирования НВ.

Важную роль в ходе эволюции НВ имеет взаимодействие включений с серой, растворенной в расплаве стали. Образование внешней оболочки сульфида кальция происходит в результате взаимодействия модифицированного включения CaO-MgO-Al₂O₃ с серой, растворенной в металле. Вследствие высокой сульфидной емкости включения CaO-MgO-Al₂O₃ ($a_{\text{CaO}} = 0,526$ [26]) имеет место следующая реакция:



Таким образом, на включениях, с высокой активностью CaO в поверхностном слое может образовываться оболочка сульфида кальция, блокирующая дальнейшее поступления [Ca]. Описанный механизм объясняет несоответствие расчетного состава включения от фактического, имеющего отклонения в сторону меньших концентраций кальция, чем требуется для получения жидких продуктов модифицирования.

Из рисунка Рисунок 23 следует, что фактические концентрации алюминия и серы выше равновесной кривой образования CaS, что делает термодинамически возможным образование сульфидного слоя на поверхности неметаллических включений системы CaO-MgO-Al₂O₃. Данный результат является чрезвычайно важным для практического применения и позволяет сделать вывод о том, какое количество серы и алюминия необходимо иметь в расплаве для получения хорошей разливаемости и низкой загрязненности стали неметаллическими включениями.

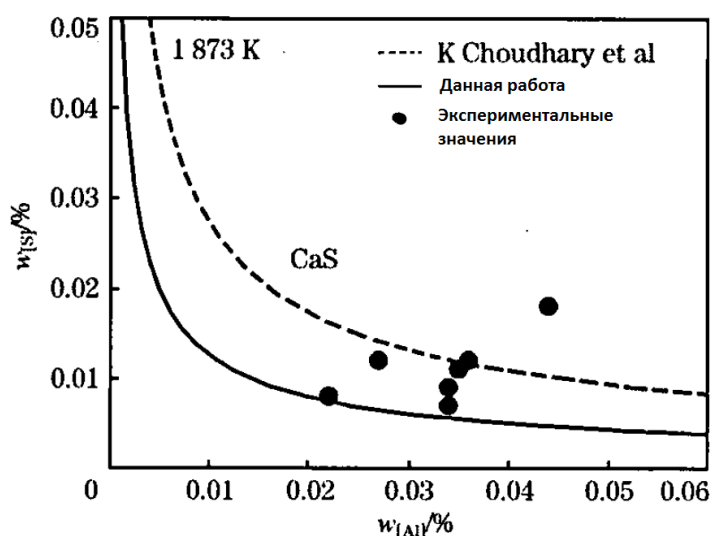


Рисунок 23 – Равновесие между расплавом стали и жидкими включениями при температуре 1873 K [23];

В работе [26] отдельная роль отведена изучению Ti-содержащих включений образующихся в IF-сталях. Титан вводится в IF-сталь для связывания C, N, S на конечной стадии выпечной обработки. Однако возможное образование титансодержащих включений резко ухудшает разливаемость стали. При добавке Ti в недораскисленную сталь возможно образование твердых комплексов системы Al₂O₃-Ti₂O₅, имеющих повышенную адгезию к огнеупорным стенкам стальпроводки. Процесс модифицирования алюминатных включений

интенсифицируется при контакте металла с атмосферой при плохой защите струи, а также при повышенном содержании FeO и MnO в шлаке. Таким образом, из результатов работы [27], следует, что предотвращение образования Ti-содержащих включений возможно при соблюдении следующих условий:

- 1) ввод Ti необходимо осуществлять после полного раскисления и легирования стали алюминием
- 2) время после ввода Ti и разливкой должно быть минимальным
- 3) должна быть обеспечена удовлетворительная изоляция струи металла от атмосферы
- 4) FeO и MnO в печном шлаке должны на уровне близком к равновесному с [Al];

1.3.3 Механизмы загрязнения низкоуглеродистых сталей скоплениями неметаллических включений в процессе непрерывной разливки

В работе [29], проводились эксперименты по выявлению влияния колебаний скорости разливки на загрязненность металла неметаллическими включениями. Из рисунка 24 видно, что даже плавный перепад скорости с 0,6 до 1,4 в течение 10 минут вызывает значительный прирост количества неметаллических включений в поверхностном слое непрерывно литой заготовки. В качестве основной причины перепада скорости авторы работы называют переход разливки в нестационарный режим, в частности вызванный зарастанием погружных разливочных стаканов.

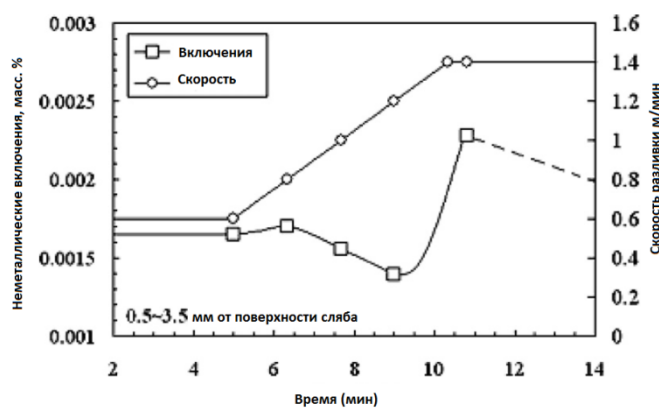


Рисунок 24– Влияние перепада скорости разливки на уровень включений [29];

Механизмы попадания скоплений неметаллических включений рассмотрены в работе [30]. На рисунке Рисунок 25 – Кристаллизатор УНРС [30]; показан кристаллизатор УНРС. Стрелками указаны направление потоков истекающей из погружного разливочного стакана (ПРС) стали. Операция непрерывной разливки является завершающей стадией, на которой возможно как удаление неметаллических включений в слой шлакового расплава, образованного

шлакообразующей смесью (ШОС), так и вовлечение самого ШОС в расплав. Эмульгирование ШОС в металл наиболее вероятно в период колебания скорости и уровня металла. При этом попавшая у края кристаллизатора в металл частица ШОС, вовлекается фронтом кристаллизации и остается в разливаемой заготовке.

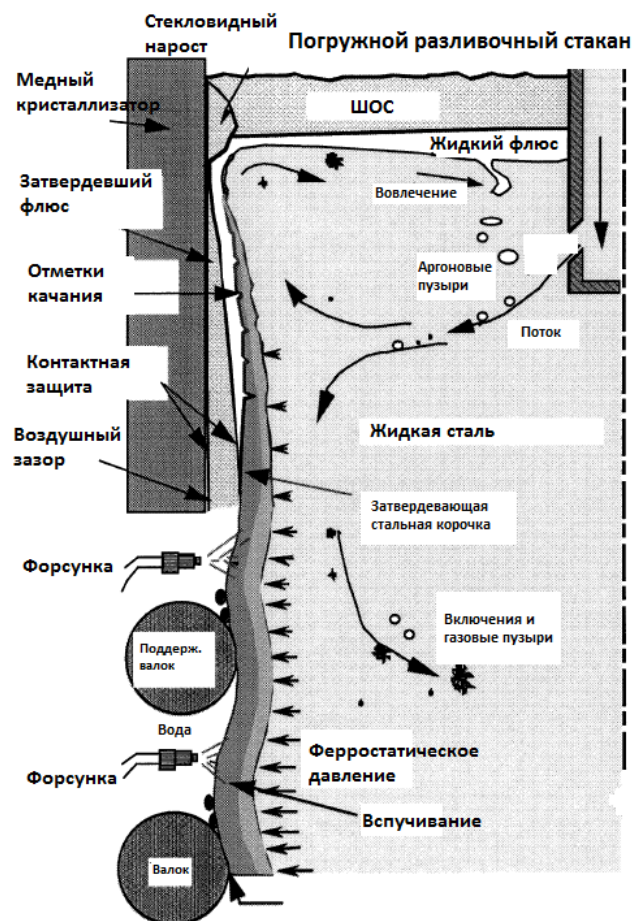


Рисунок 25 – Кристаллизатор УНРС [30];

На рисунке 26 показано резкое увеличение количества включений в разливаемой заготовке при переходе в нестационарный режим разливки. Перепады скорости разливки и уровня металла в кристаллизаторе происходят как в плановом порядке, вследствие перековшовки, в начале и в конце серии, так и экстренно, по причине зарастания огнеупорной стальной проводки.

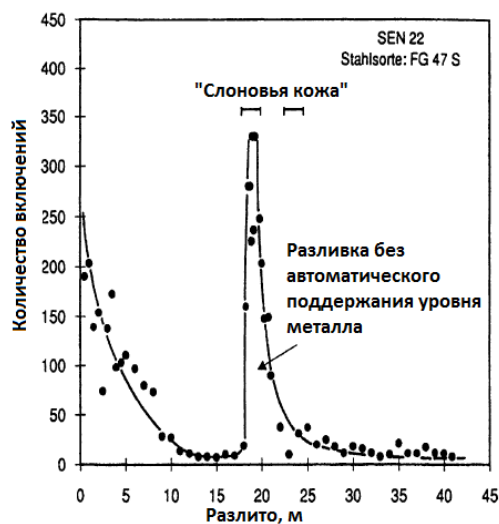


Рисунок 26 –Количество неметаллических включений по длине НЛЗ [30];

Наиболее подвержены отложению неметаллических включений огнеупорные изделия, изготовленные из корунд-содержащих материалов, такие как: стакан дозатор, погружной разливочный стакан, шток промковша, шиберный затвор стальнойковша, разливочный стакан). Налипание частиц корунда происходит вследствие низкой их смачиваемости сталью и высокой энергии адгезии между огнеупорной поверхностью стальнойпроводки и НВ. Ключевую роль в прилипании НВ к огнеупорным элементам играет наличие небольшого количества жидкой фазы в равновесии с твердофазными НВ и/или с материалами огнеупорных изделий. Прослойка жидкой фазы значительно увеличивает смачиваемость между НВ и огнеупором слоем. По данным работы [28], легкоплавкие оксидные компоненты, содержащиеся в составе НВ, служат прослойкой между корунд-содержащими включениями (Рисунок 27), что значительно увеличивает интенсивность процесса отложения и коалесценции включений.

В момент прокачки ПРС подъемом стопора промковша возможен отрыв отложений корунда и попадание этих отложений в НЛЗ. Часть попавших в кристаллизатор отложений взаимодействует с флюсом, в значительной мере изменяя его состав и поверхностные свойства, что также облегчает его вовлечение в разливаемую НЛЗ. Часть слитка, разлитого при замене или прокачке ПРС вырезается и направляется в переплав. Зачастую НЛЗ, разлитые после замены и прокачки ПРС переназначаются на прокат с пониженными требованиями к качеству поверхности.

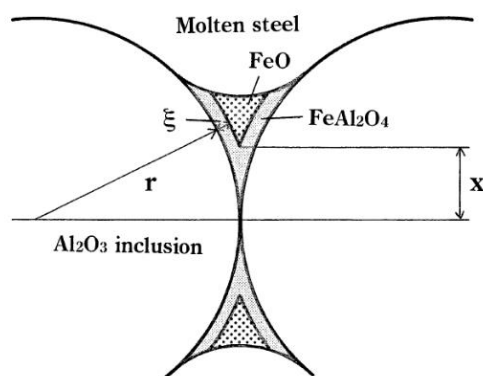


Рисунок 27 – Включения корунда с прослойкой FeAl_2O_4 фазы [28];

1.4. Модифицирование неметаллических включений в раскисленных алюминием сталях

1.4.1 Взаимодействие Ca-Al-O в жидком железе

Как было сказано выше, основной причиной повышенной дефектности проката сверхнизкоуглеродистых сталей является попадание в подповерхностные слои разливаемого металла большого количества скоплений крупных экзогенных неметаллических включений. Данное обстоятельство является, зачастую, следствием существенных колебаний скорости разливки и уровня металла в кристаллизаторе, вызванных, как правило, отложением неметаллических включений на поверхности огнеупорной стальной проводки промежуточного ковша. Отложение неметаллических включений происходит по причине высокой адгезии эндогенных включений, образованных при раскислении стали по реакции:

$$\text{Al}_2\text{O}_{3\text{ТВ}} = 2[\text{Al}] + 3[\text{O}], \lg K = -\frac{62680}{T} + 31,85[33], \quad (6)$$

Образованные в результате раскисления стали неметаллические включения на основе Al_2O_3 тугоплавкие и имеют микронный и субмикронный размеры. Данные включения практически не удаляются из стали в процессе внепечной обработки. Повышенное содержание недеформируемых включений корунда является причиной снижения штампуемости стали и резкого снижения ресурса деталей, работающих при циклических нагрузках.

Также, высокая склонность к отложению на огнеупорной подложке подобных включений является одной из причин зарастания погружных разливочных стаканов, что препятствует нормальному ходу непрерывной разливки.

Для снижения загрязненности стали неметаллическими включения, при производстве сталей раскисленных алюминием широко известен способ обработки расплава кальцийсодержащими модификаторами, такими как порошковые проволоки с наполнителем из железа и кальция, силикокальция, алюмокальция и т.п. Подобная обработка расплава происходит с целью изменения химического состава включений корунда при взаимодействии с растворенным в расплаве кальцием проходящем преимущественно по реакции $(x + \frac{4y}{3})Al_2O_{3_{TB}} + y[Ca] = (Al_2O_3)_x \cdot (CaO)_y + \frac{2y}{3}[Al]$, (7),

$$(x + \frac{4y}{3})Al_2O_{3_{TB}} + y[Ca] = (Al_2O_3)_x \cdot (CaO)_y + \frac{2y}{3}[Al], \quad (7)$$

представляющей собой реакцию частичного восстановления алюминия из включения корунда с образованием комплексного продукта раскисления системы $Al_2O_3 - CaO$ приведенной на рисунке Рисунок 28.

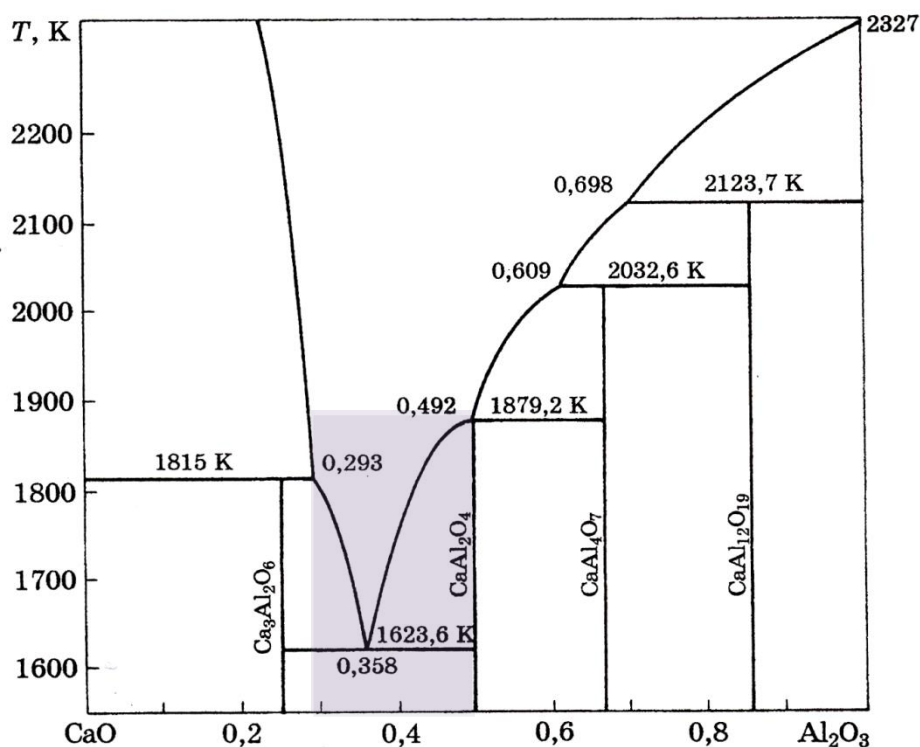


Рисунок 28 – Расчетная диаграмма состояния $Al_2O_3 - CaO$. Закрашенная область – диапазон состава включений, соответствующий жидкой фазе при температурах модифицирования и разливки (1600 – 1550 °C) IF-стали [28];

Из рисунка Рисунок 28 видно, что при различных содержаниях CaO в составе алюмината кальция возможно образование 7-ти различных фаз, которые по мере насыщения CaO будут располагаться в следующем порядке: Al_2O_3 , $CaAl_{12}O_{19}(CA_6)$, $CaAl_4O_7(CA_2)$, $CaAl_2O_4(CA)$, жидк., $Ca_3Al_2O_6(C_3A)$, CaO .

Как видно из фазовой диаграммы, представленные фазы имеют различную температуру плавления. Наличие включений в жидкой фазе предпочтительно для того, чтобы избежать эффектов зарастания при разливке и предотвратить появления крупных кластеров Al_2O_3 в готовой продукции. Таким образом, расчет присадки кальция следует производить из условия получения мольной доли Al_2O_3 во включениях в диапазоне 29,3 – 49,2 мол. % или 43,02 – 63,82 масс.% (рисунок Рисунок 28). Как видно из диаграммы состояния, наименьшая температура плавления включений $Al_2O_3 - CaO$ 1623,6 К достигается при $x_{Al_2O_3} = 0,358$. Получение продуктов раскисления с составом в указанном диапазоне позволит многократно увеличить скорость укрупнения и всплытия неметаллических включений, что снизит общую загрязненность расплава НВ и улучшит условия непрерывной разливки стали [39].

Для определения концентрации кальция в расплаве стали, равновесной с жидкими включениями, необходимо определить условия равновесия реакции $((Al_2O_3)_x \cdot (CaO)_y + 2z[Al] = (Al_2O_3)_{x+z} \cdot (CaO)_{y-z} + z[Ca]$, (8), задавшись составами шлаковой фазы и концентрацией алюминия в стали.

$$(Al_2O_3)_x \cdot (CaO)_y + 2z[Al] = (Al_2O_3)_{x+z} \cdot (CaO)_{y-z} + z[Ca], \quad (8)$$

Поскольку для получения жидкофазного включения в металле должно находиться равновесное с этим включением содержание кальция, верно и обратное утверждение. Жидкой шлаковой фазе, схожей по составу с жидкими включениями $Al_2O_3 - CaO$, будет соответствовать равновесное содержание кальция в металле. Иными словами, при наведении синтетического шлака, близкого к составу включений системы $Al_2O_3 - CaO$ будет происходить частичное восстановление в металл некоторого количества кальция. Этот эффект также может быть описан реакцией $(Al_2O_3)_x \cdot (CaO)_y + 2z[Al] = (Al_2O_3)_{x+z} \cdot (CaO)_{y-z} + z[Ca]$, (8). На данном принципе основано модифицирование неметаллических включений шлаком.

Для расчета равновесия комплексного раскисления стали кальцием и алюминием, реакцию $(Al_2O_3)_x \cdot (CaO)_y + 2z[Al] = (Al_2O_3)_{x+z} \cdot (CaO)_{y-z} + z[Ca]$, (8) удобно

представить в виде реакций $(Al_2O_3)_{ж} = 2[Al] + 3[O]$, (9) и

$(CaO)_{ж} = [Ca] + [O]$, (10, которые можно записать в виде

двух протекающих параллельно реакций с образованием общего продукта раскисления:

$$(Al_2O_3)_{ж} = 2[Al] + 3[O], \quad (9)$$

$$(CaO)_{ж} = [Ca] + [O], \quad (10)$$

где: круглые скобки означают, что компонент находится в растворе (в шлаке либо в виде неметаллического включения). Таким образом, зная химический состав расплава и активности компонентов шлака (включения) можно вычислить содержание кальция, равновесное с жидким шлаком (включением).

Однако основной трудностью при проведении подобных расчетов является отсутствие точных термодинамических данных по константе равновесия реакции $(CaO)_{ж} = [Ca] + [O]$,

(10. По данным ряда авторов [38,39], значение константы равновесия реакции $(CaO)_{ж} = [Ca] + [O]$, (10, полученное расчетным путем имеет порядок 10^{-12} - 10^{-11} . Подобные значения плохо согласуются с экспериментальными данными.

Объяснение данного явления изложено в работе [40]. По данным авторов работы значительные отрицательные отклонения от закона Рауля и большие отрицательные энергии Гиббса и энтальпии образования соединений в системах металлургических шлаков свидетельствуют об интенсивном химическом взаимодействии между компонентами расплава. Подобное взаимодействие в жидком состоянии приводит к образованию химического ближнего порядка. Жидкость занимает промежуточное состояние между твердым кристаллическим состоянием и газом. Поэтому подход авторов [40] в описании ближнего порядка в жидком состоянии базируется на предположении образования в растворе молекулярных (атомных) комплексов, кластеров или ассоциатов, время жизни которых, на много порядков превышает период молекулярных колебаний. При этом, подразумевается, что ассоциаты в жидкости, подобно сложным молекулам в газовой фазе, находятся в динамическом равновесии с исходными компонентами раствора. Теория ассоциированных растворов предполагает, что ковалентная составляющая химической связи предопределяет образование ассоциированных группировок, которые возникают в результате протекания реакций между разнородными или одноименными частицами. Поэтому структурными единицами ассоциированного раствора являются гетеромолекулярные комплексы, комплексы, образованные одноименными молекулами и не вступившими в реакции комплексообразования с молекулами исходных компонентов (мономерные частицы).

В работе [38] представлены энергии Гиббса образования ассоциированных комплексов -1600°C :

$$\Delta g_{[CaO]} = -305\,828 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}, \Delta g_{[AlO]} = -108\,614 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}, \Delta g_{[Al_2O]} = -179\,912 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Найденные при их использовании концентрации мономеров, позволили адекватно трактовать реакцию $(CaO)_{ж} = [Ca] + [O]$, (10 с исходной $K_{CaO} = 6,026 \cdot 10^{-11}$.

Таким образом, стало возможным с достаточной точностью предсказать активности компонентов оксидных растворов CaO – Al₂O₃. На рисунке Рисунок 29 показана диаграмма активностей компонентов в данной системе, рассчитанная с применением теории регулярных ассоциированных растворов. Представленное сравнение рассчитанных и измеренных величин активностей компонентов свидетельствует о высокой сходимости результатов.

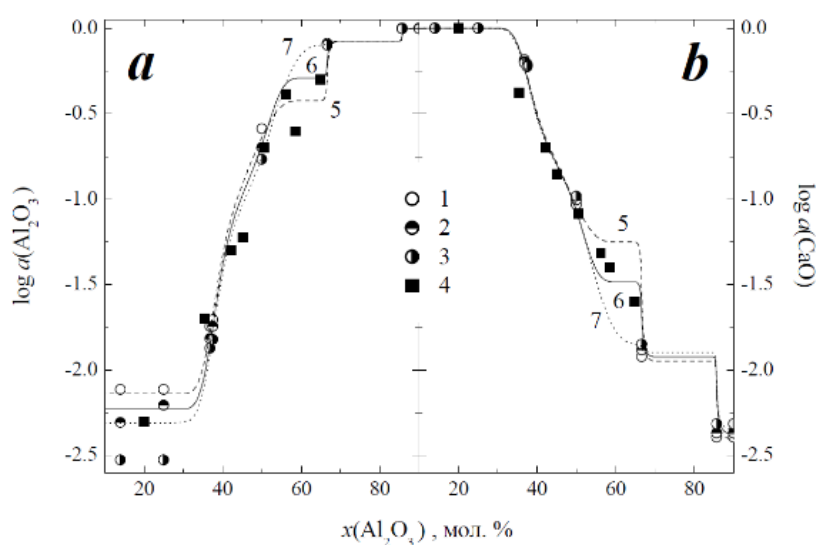


Рисунок 29 – Активности Al₂O₃ (a), CaO (b) и энергия Гиббса образования расплавов системы CaO-Al₂O₃ (c) при температурах 1833 [61, 62], 1933 [63, 64], 2033 [65, 66] и 2060 К [67,68], определенные масс-спектрометрическим методом (1-3 – в [7], 4 – в [8]) и рассчитанные в работе [42] (5-8);

Для снятия противоречия при расчете коэффициентов активностей элементов в расплаве железа с использованием формализма Вагнера, рядом авторов получены значения константы равновесия реакции $(CaO)_{ж} = [Ca] + [O]$, (10) и параметра взаимодействия кальция на кислород e_O^{Ca} позволяющие получить удовлетворительную сходимость результатов. Глубокая экспериментальная проработка данного вопроса проведена в работе [39]. При этом получены различные значения $lg(K_{CaO})$, e_O^{Ca} для трех различных концентрационных участков [O] + [Ca] таблица Таблица 6.

Таблица 6 – Значения $lg(K_{CaO})$ и e_O^{Ca} по данным работы [39];

Диапазон	[Ca]+2,51[O]	$lg(K_{CaO})$	e_O^{Ca}
I	<8 ppm	-10,3	-5000
II	от 8 до 30 ppm	-7,6	-600
III	> 30ppm	-5,8	-60

1.4.2 Роль серы при модифицировании неметаллических включений кальцием

Как было сказано выше, для определения величины присадки кальция необходимо определить термодинамические условия существования жидкой фазы в системе CaO-Al₂O₃. Однако рядом авторов показано [43,35,36], что при проведении модифицирующей обработки кальцийсодержащими реагентами следует учитывать возможность образования сульфидной (CaS) тугоплавкой составляющей включения.

Повышенная активность CaO во включении обуславливает возможность протекания реакции десульфурации между расплавом стали и включением:



$$\Delta G_{CaS}^0 = 109519 - 30,17T \quad [6]$$

Вследствие низкой растворимости (CaS) в системе Al₂O₃-CaO-CaS (порядка 4 %), сульфид кальция может выделяться в виде самостоятельной фазы в форме оболочки вокруг включения алюмината. При этом образованный слой CaS блокирует процесс модифицирования включения до жидкого состояния. Глобулярные оксисульфидные включения – практически не деформируются при прокатке, что вызывает напряжения и микроразрушения матрицы металла вокруг включения. Наличие подобных включений вызывает снижение относительного удлинения, штампуемости, усталостных свойств, провоцирует зарождение процессов язвенной коррозии. Таким образом, образование подобных включений недопустимо при производстве сверхнизкоуглеродистых автолистовых сталей.

1.4.3 Влияние продуктов модифицирования НВ кальцием на разливаемость стали.

Для определения, связано ли поведение стали при разливке с присутствующими после модифицирования включениями, в работе [19], был проведен анализ 14 обработанных Ca и раскисленных Al плавок произведенных на заводе Gary (США). На данных плавках были

отмечены эффекты, связанные с зарастанием стаканов, эрозией и стабильностью процесса разливки. Для изучения включений на данных типах сталей была разработана методика, при которой состав включения отображается на тройной диаграмме Ca-Al-S. В общем случае включение представляет собой двухфазное соединение, состоящее из фазы алюминатов кальция и фазы сульфидов кальция. После того, как было определено, что включение оксидов содержит данные элементы, состав включения пересчитывали в % от их содержания. Границы оксидных включений в жидкой фазе представлены на рисунке Рисунок 30.

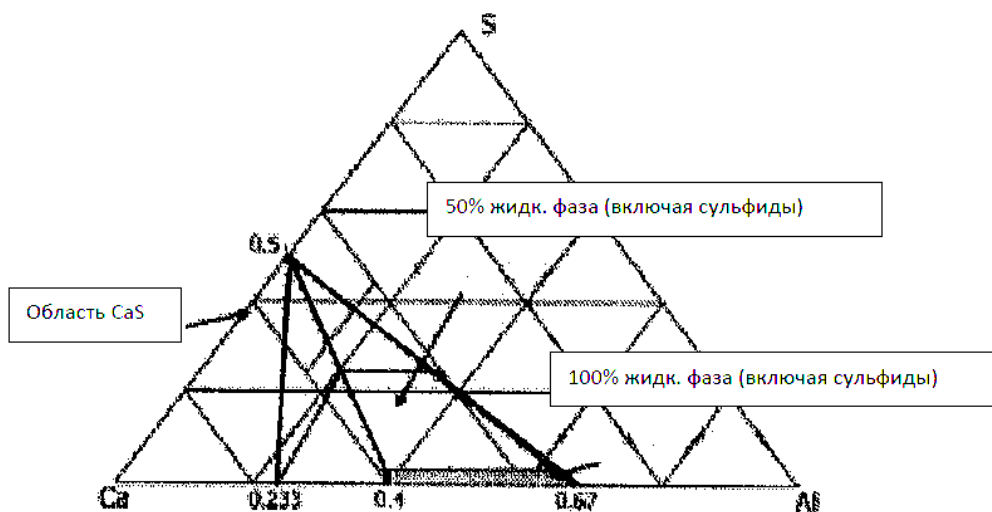


Рисунок 30 – Тройная диаграмма Al-Ca-S [19];

Левая граница приведена при значении мольной доли Al 0,4. По данным авторов, если состав включения смещен к правой границе, проявляются эффекты засорения или зарастания, если смещен влево – эффекты эрозии. В области жидкой фазы разливка происходит стабильно. Предполагается, что богатые CaO включения приводят к эрозии по причине протекания реакции растворения Al_2O_3 на корундовых стаканах. CaS часто находят при анализе материала, который приводит к зарастанию стаканов. Авторы [20] предполагают, что данный эффект встречается в случае высокого содержания серы в стали раскисленной алюминием ($>0.01\%$), когда смесь твердых алюминатов кальция и CaS-включений забивает погружные стаканы. В случае, когда содержание серы невысоко, как правило, менее $0,003\%$, вследствие высокого содержания Ca в сочетании с низкой концентрацией серы, образуются богатые CaO алюминаты, обладающие способностью к растворению корунд-содержащих футеровок.

1.4.4 Результаты определения термодинамических условий протекания процесса модифицирования неметаллических включений кальцием

На основе выше приведенных знаний о термодинамических аспектах взаимодействия в системе Fe-Al-S-Ca-O, при температурах металлургических процессов, рассмотрим основные результаты, термодинамического анализа модифицирования неметаллических включений кальцием.

Равновесное содержание растворенного кислорода в раскисленной алюминием стали (содержание Al 0,02-0,03 %, масс.) при температурах сталеплавильного передела находится на уровне 4 ppm [O]. Вследствие необходимости иметь минимальные концентрации кремния и кислорода, основным раскислителем для сверхнизкоуглеродистых сталей является алюминий. Раскисление стали алюминием происходит по реакции $(Al_2O_{3_{\text{ТВ}}} = 2[Al] + 3[O], \lg K = -\frac{62680}{T} + 31,85[33],$ (6)).

Раскисление стали кальцием, имеющее место при модифицировании неметаллических включений, протекает по реакции $((CaO) = [Ca] + [O], \log K^{1873K} = -9,08, \Delta G^0_{1873} = 326000 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}, [34]$ (12)):

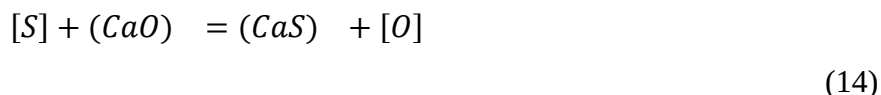
$$(CaO) = [Ca] + [O], \log K^{1873K} = -9,08, \Delta G^0_{1873} = 326000 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}, [34] \quad (12)$$

Реакция образования сульфида кальция представлена по данным работы [34]:

$$CaS_{(T)} = [Ca] + [S], \log K(1873K) = -8,91, \Delta G^0_{1873} = 319000 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \quad (13)$$

Также, по данным [35], при модифицировании неметаллических включений кальцием могут протекать следующие реакции:

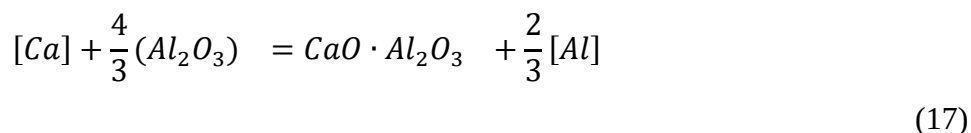
Реакция десульфурации стали включениями алюмината кальция:



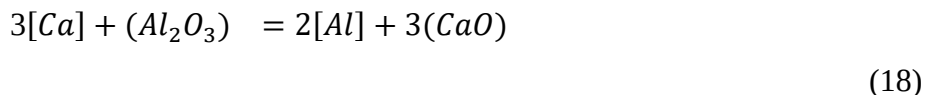
Реакции (15) – (17) представляют собой реакции модифицирования включений оксида алюминия кальцием с образованием твердых алюминатов кальция различного состава:

$$[Ca] + 6\frac{1}{3}(Al_2O_3) = CaO \cdot 6Al_2O_3 + 2\frac{2}{3}[Al] \quad (15)$$

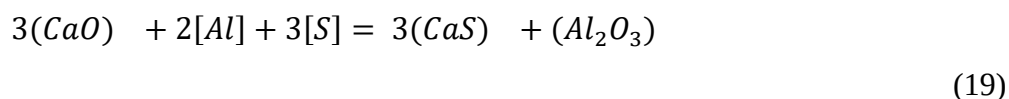
$$[Ca] + 2\frac{1}{3}(Al_2O_3) = CaO \cdot 2Al_2O_3 + \frac{2}{3}[Al] \quad (16)$$



Реакция (18) это реакция модифицирования в общем виде. Когда превращение проходит реакцию (18) образуются жидкие алюминаты кальция.



Реакции (19) и (20) отражают взаимодействие серы между сталью и включениями и образование/растворение сульфидов:



Когда раскисленные алюминием стали, содержащие, в основном, включения оксида алюминия, модифицируют кальцием, происходит превращение включений оксида алюминия по реакции (17). Кальций вступает в реакцию с включениями Al_2O_3 , алюминий восстанавливается в расплав, и образованный CaO растворяется во включениях оксида алюминия проходя дальнейшие превращения в жидкое включение по реакциям (18), рисунок Рисунок 31. Однако наличие в стали большого количества серы может создать условия для протекания реакции десульфурации стали неметаллическими включениями алюмината кальция (19).

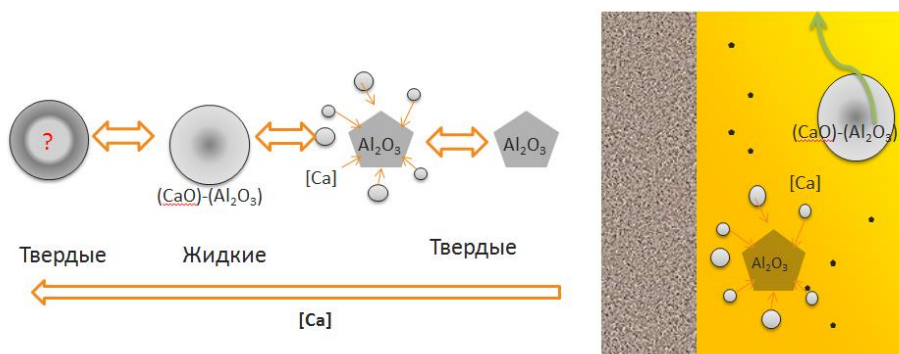


Рисунок 31 – Иллюстрация процесса модифицирования НВ кальцием;

В работе [36] рассчитана диаграмма фазового равновесия для системы Fe-Al-Ca-O-S при температуре 1600°C, представленная на рисунке Рисунок 32. Равновесные условия были рассчитаны при объединении уравнений $CaS_{(T)} = [Ca] + [S]$, $\log K(1873K) = -8,91$, $\Delta G^0_{1873} =$

$319000 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$ (13) и (18). Значения термодинамических параметров при 1600°C были взяты из литературы [36]:

$$a_{\text{Al}}^2 \cdot a_{\text{O}}^3 = 4.3 \times 10^{-14}, a_{\text{Ca}} \cdot a_{\text{O}} = 9 \times 10^{-7}, a_{\text{Ca}} \cdot a_{\text{S}} = 1.7 \times 10^{-5}$$

На левой части диаграммы показаны условия образования сульфида кальция как функция содержания кальция и серы. Правая часть диаграммы иллюстрирует последовательность изменения состава включения системы (CaO)-(Al₂O₃) в зависимости от содержания [Al] и [Ca]. Когда содержание Ca увеличивается, включения оксида алюминия сначала превращаются в твердые алюминаты, а затем в жидкие алюминаты с увеличивающимся содержанием CaO, до тех пор, пока не будет достигнуто предельное насыщение.

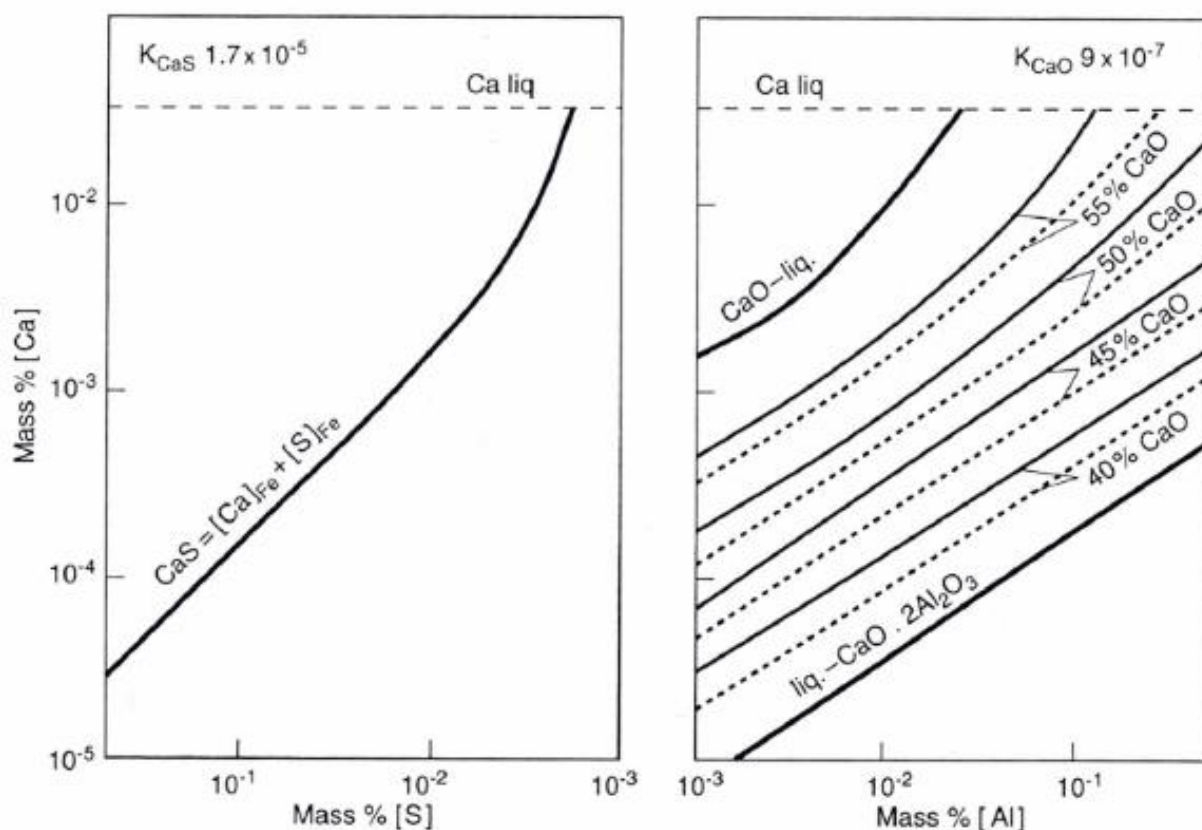


Рисунок 32 - Диаграмма фазового равновесия для системы Fe-Al-Ca-O-S при 1600°C [36], пунктирной линией показаны фазы алюминатов кальция, содержащие 5% SiO₂ [33];

Включения оксида кальция, чье образование было бы теоретически возможно при Al 0,02% и очень высокой активности кальция, фактически невозможно получить в условиях промышленного производства.

1.5 Моделирование изменения температуры расплава в процессе ковшевой обработки стали

Практика металлургического производства и глубокая теоретическая проработка процессов, происходящих при непрерывной разливке стали, убедительно доказывают необходимость точного прогнозирования и обеспечения температуры жидкой стали. Даже небольшие колебания температуры ($10 - 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) в процессе непрерывной разливки способны вызвать существенное ухудшение качества НЛЗ [60] и быть причинами технологических аварий на производстве.

Особую актуальность данный вопрос имеет при производстве сверхнизкоуглеродистых сталей. Поздняя отдача раскислителя и шлакообразующих материалов, невозможность использования электродугового подогрева после проведения вакуумного обезуглероживания, существенно затрудняют точное прогнозирование температуры расплава к моменту передачи стальной ванны на разливку. Таким образом, в отсутствие средств предсказания температуры металла, для обеспечения заданной температуры разливки, на поздних этапах внепечной обработки, сталеварам приходится прибегать к нежелательным, с точки зрения получения качества поверхности проката, мерам по корректировке температуры расплава в стальной ванне. Для охлаждения расплава, как правило, применяют стальную обрезь, либо производят охлаждение расплава слабом. Нагрев, осуществляют путем продувки расплава кислородом на УВС. Также, кислородная продувка, может быть использована для экстренного регулирования окисленности расплава перед вакуумным обезуглероживанием. Все перечисленные операции сводят на нет предпринятые ранее меры по обеспечению низкой загрязненности расплава НВ, и, как правило, становятся причиной существенного снижения выхода годного металла. Собственные исследования показали, что на момент начала проведения данной работы на ЧерМК, при производстве сверхнизкоуглеродистой стали, охлаждение расплава твердым охладителем осуществлялось в 48 % случаев, продувка кислородом в 17 % случаев. При этом, как минимум на 10 % плавов, охлаждение расплава твердым охладителем производилось менее чем за 5 минут до передачи стальной ванны на УНРС. Прокат металла подобных плавов имел аномальные значения показателей отсортровки (от 20 до 100 %) по поверхностным дефектам.

Из выше сказанного следует, что при проведении работы по улучшению условий рафинирования стали от НВ, направленной на достижение высокого выхода годного проката по поверхностным дефектам, первоначально необходимо решить вопрос прогнозирования температуры расплава в сталеплавильном ковше при внепечной обработке.

Авторы работ [60,57], с целью прогнозирования температуры стали на различных этапах внепечной обработки, разработали физическую модель прогнозирования потерь тепла. Используя геометрические параметры стальной ковша, данные о массе стали, степени черноты металла и шлака, исходной температуре расплава и т.п. полученная модель с высокой точностью определяет изменение температуры расплава на этапе выпуска стали из кислородного конвертера, транспортировки стальной ковша на агрегаты внепечной обработки, на этапах обработки инертным газом. Точность прогнозирования физической модели, полученной в работе [60] составляет $\pm 3,34\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Достоинством такого метода моделирования является высокая точность прогнозирования теплопотерь и возможность применения данной модели адаптивно к условиям других цехов и оборудованию. Недостатком же является, отсутствие прогнозирования масс присадок используемых материалов и, соответственно, тепловых эффектов, вносимыми данными материалами. Кроме того, подобная модель требует точных данных о начальной температуре футеровки сталеразливочного ковша, степени черноты шлака и металла и т.п., что является затруднительным в условиях металлургического производства.

Принципиально иной подход к вопросу моделирования теплопотерь металла при внепечной обработке стали представлен в работе [57]. Показано, что удовлетворительной точности в предсказании температуры при внепечной обработке стали возможно добиться методами статистического анализа. Оценивая влияние различных технологических параметров на величину теплопотерь, авторы работы построили статистическую модель предсказания температуры стали в ковше для всего цикла внепечной обработки, включая обработку расплава на УПК и РН-вакууматоре.

Подобный метод моделирования имеет ряд преимуществ для практического использования, так как в короткие сроки позволяет построить модель прогнозирования теплопотерь с учетом частных особенностей применяемого оборудования и технологии производства, обладающую достаточной точностью предсказания и не требующей проведения дополнительных замеров и приобретения нового оборудования. Недостатком же такой модели, как и в предыдущем случае, является необходимость входных данных по расходам раскислителей, легирующих и шлакообразующих материалов и теплопотерь, вызванных их добавками. Еще одним явным недостатком метода, является не универсальность, что требует повторного построения модели при изменении технологии и применяемого оборудования. Кроме того, для построения статистической модели необходимо наличие большого и полного массива уже наработанных данных, что делает невозможным использовать подобную модель при

моделировании агрегатов внепечной обработки и разработке новых технологий производства стали.

Из сказанного выше следует, что существует несколько различных путей прогнозирования изменения температуры стали в процессе ковшевой обработки стали, обладающих своими достоинствами и недостатками. Общим же недостатком существующих моделей является отсутствие прогнозирования масс присадок различных материалов и, следовательно, тепловых эффектов, вызванных их добавками. Объединение модулей расчета тепловых потерь и предсказания масс раскислителей, шлакообразующих и легирующих добавок, позволит избавиться от необходимости проведения охлаждения расплава твердым охладителем на последних стадиях внепечной обработки и проведения химического подогрева расплава кислородом, что исключит случаи получения аномально высокой отсортировки проката по поверхностным дефектам.

Выводы к главе 1

1. Сверхнизкоуглеродистые стали (IF-стали) – группа сталей, применяемых для производства холоднокатаного проката высоких категорий вытяжки. Данный прокат используется для создания деталей кузовов автомобилей методом холодной вытяжки. Производится ведущими мировыми компаниями с конца 80-х годов. Освоение производства в России началось в 2000-х годах.
2. Одним из ключевых факторов экономически эффективного производства IF-сталей, является уровень качества проката по дефектам поверхности. Наиболее распространенным дефектом на холоднокатаном прокате IF-сталей является дефект плена.
3. Анализ мирового опыта показывает, что причиной поверхностных дефектов типа плена, зачастую становятся неметаллические включения. Так, основной тип неметаллических включений в сверхнизкоуглеродистых сталях - продукты раскисления стали алюминием. Имея высокую адгезионную способность к огнеупорным материалам сталепроводки, данные включения откладываются на их поверхности, создавая крупные скопления.
4. Отрыв скоплений включений в кристаллизатор опасен попаданием части этих включений в затвердевающий слиток, а, также, выводит разливку в

нестационарное состояние. Раскатка крупных скоплений неметаллических включений приводит к появлению поверхностных дефектов проката.

5. Эффективным способом рафинирования расплава сталей, раскисленных алюминием, от неметаллических включений, является модифицирование кальцийсодержащими материалами. Данный способ позволяет модифицировать состав НВ до жидкого состояния и многократно увеличить чистоту стали и ее разливаемость, но требует тщательного физико-химического прогнозирования и контроля параметров сталеплавильных процессов.
6. Невозможность регулирования температуры расплава стали после вакуумного обезуглероживания электродуговым подогревом, приводит, в ряде случаев, к необходимости химического подогрева расплава кислородом, либо охлаждению твердым охладителем (лом, сляб). Все это сводит к нулю усилия по рафинированию расплава от НВ и является причиной случаев высокой отсортировки проката по поверхностным дефектам.
7. Для решения этой задачи требуется превентивное регулирование температуры на ранних этапах внепечной обработки. В мировой практике известны два ключевых подхода к данной проблеме. Первый – физическое моделирование теплотехнических процессов. Второй – статистический анализ тепловых потерь. Оба этих метода имеют преимущества и недостатки. Однако потенциально, каждый из них позволяет решить задачу прогнозирования температуры расплава стали лишь в комбинации с физико-химическим прогнозированием количества присадок и их тепловых эффектов.

Цели и задачи исследований.

1. Определить природу поверхностных дефектов холоднокатаного проката сверхнизкоуглеродистых автолистовых сталей с составлением количественной классификации.
2. Проверить гипотезу о влиянии эндогенных неметаллических включений на стабильность процесса разливки и связь данного явления с образованием поверхностных дефектов проката металла.
3. Определить оптимальные термодинамические условия модифицирования НВ кальцием до жидкого состояния при внепечной обработки IF-стали марки 01ЮТ – [Ca], [Al], [S].

4. Определить состав шлака и иные параметры внепечной обработки для обеспечения оптимальных условий модифицирования неметаллических включений кальцием.
5. Разработать модель, прогнозирующую изменение температуры расплава стали и рассчитывающую массы присадок раскислителя и шлакообразующих материалов в процессе внепечной обработки IF-стали на вакууматоре.
6. Опробовать, скорректировать и внедрить результаты исследований в производство.

Глава 2. Материал и методика исследования

2.1 Материал исследования

Основной объем исследований выполнен на металле опытно-промышленных партий стали типа IF (марка 01ЮТ и аналоги DC05, DX56D), выплавленных в 350 тонных кислородных конверторах, в количестве 188 плавок, в конвертерном цехе ЧерМК ПАО «Северсталь». В таблице Таблица 6) представлены требования к химическому составу сталей указанных марок.

Таблица 7 – Требования к химическому составу IF сталей в соответствии с ТУ 14-105-675-2002;

Наименование	Массовая доля элементов, %										
	Марка	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Cu	N	Al
		не более			не более						
Прокат тонколистовой холоднокатаный из низкоуглеродистой качественной стали для холодной штамповки	01ЮТ	0,007	0,02	0,1-0,18	0,01	0,012	0,03	0,03	0,05	0,007	0,03-0,06
Примечание	Микролегирование IF-стали проводится по двум вариантам - титаном или титаном и ниобием. Содержание вводимых микролегирующих элементов – титана и ниобия рассчитывается в зависимости от фактического содержания в стали углерода, серы и азота в соответствии с формулами: - микролегирование титаном: $Ti = (4C + 1,5S + 3,43N) + 0,03, \%$; - микролегирование титаном и ниобием: $(Ti) = (2,4 * S + 3,43 * N) \% + 0,03\%$; ниобий (Nb) = $(7,75 * C) \% + 0,02\%$.										

Технология производства холоднокатаного проката из сверхнизкоуглеродистой стали в условиях ПАО «Северсталь» включает следующие переделы: конвертерную выплавку, ковшевую обработку, в том числе на установке вакуумирования стали (УВС), непрерывную разливку в слябы (КП), горячую прокатку на стане «2000» (ЛПЦ-2), травление, холодную прокатку, отжиг в колпаковых печах и дрессировку (ПХЛ). Во время проведения исследований, технические требования к прокату определялись в соответствии с ТУ 14-105-675-2002 «Прокат тонколистовой холоднокатаный из низкоуглеродистой качественной стали типа 01ЮТ для холодной штамповки». Производство осуществлялось в соответствии с маршрутной картой по производству холоднокатаного проката из особо низкоуглеродистой стали типа IF МК 105-16-244-05.

Ниже приведены, регламентированные технологической документацией, параметры сталеплавильного передела, которые согласно имеющимся данным и существующим представлениям, а также результатам выполненного анализа, могут оказать существенное влияние на загрязненность металла включениями и отсортировку проката по дефектам поверхности:

- Толщина шлака в стальковше должна быть не более 80 мм;
- Окисленность металла перед вакуумным обезуглероживанием должна быть не более 800 ppm. В случае более высокой окисленности производится ввод алюминия;
- Допускается применение продувки кислородом с расходом не более 200 м³. Химический подогрев после ввода Ti и Nb не допускается;
- Промывочный период должен составлять 8-10 мин (после усреднительной продувки 2-4 мин, после отдачи последней порции ферросплавов, охладителя). Оголение зеркала металла не допускается;
- Продувка металла аргоном верхней фурмой после вакуумирования – не допускается;
- Химический состав шлака на УВС: отношение (CaO)/(Al₂O₃) – 0,8-1,2; содержание (FeO) перед УНРС не более 3%;
- Скорость разливки для ширины сечения сляба < 1450мм -0,8-1,1 м/мин, ≥ 1450мм -0,7-1,0 м/мин;
- Температура металла в промежуточном ковше $t = t_{\text{ликв}} + 10 \div 25$ °С для металла, разливаемого в серию (допуск +5 °С), $t = t_{\text{ликв}} + 10 \div 30$ °С для металла, разливаемого на новый промежуточный ковш (допуск +5 °С);
- Слябы, разлитые без защиты струи металла, с изменением скорости разливки более 0,1 м/мин в течение 1 метра разливки и разлитые первыми на промежуточный ковш – не допускаются;
- Прирост азота в процессе разливки не более 0,0015%.

2.2 Методика определения природы поверхностных дефектов холоднокатаного проката

Анализ природы поверхностных дефектов проводился на металле плавок текущего производства ЧерМК ПАО «Северсталь». Образцы проката отбирали от участков поверхностных

дефектов, идентифицируемых как плена, либо как скопления неметаллических включений. Размер первичных образцов – карт, был приблизительно 150x150 мм (Рисунок 33А). Далее от участка дефектной области вырезали три образца для исследования: поверхности, поперечного и продольного направлений проката. Образец поверхности исследовался в нешлифованном состоянии после протирки этиловым спиртом. Поперечные и продольные образцы проходили шлифовку и полировку в лабораторном центре «Металлтест» ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина». Далее, после протирки этиловым спиртом, образцы исследовали на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM 6610 LV, оборудованном энергодисперсионным микроанализатором IncaX-act (Oxford Instruments).

По составу неметаллических фаз залегающих в области микротрещин (Рисунок 33Б) составлялся список гипотез возможных причин образования данного дефекта. Окончательные выводы делались при подтверждении гипотез методами регрессионного статистического анализа, путем выявления корреляций между дефектностью проката и параметрами сталеплавильного передела.

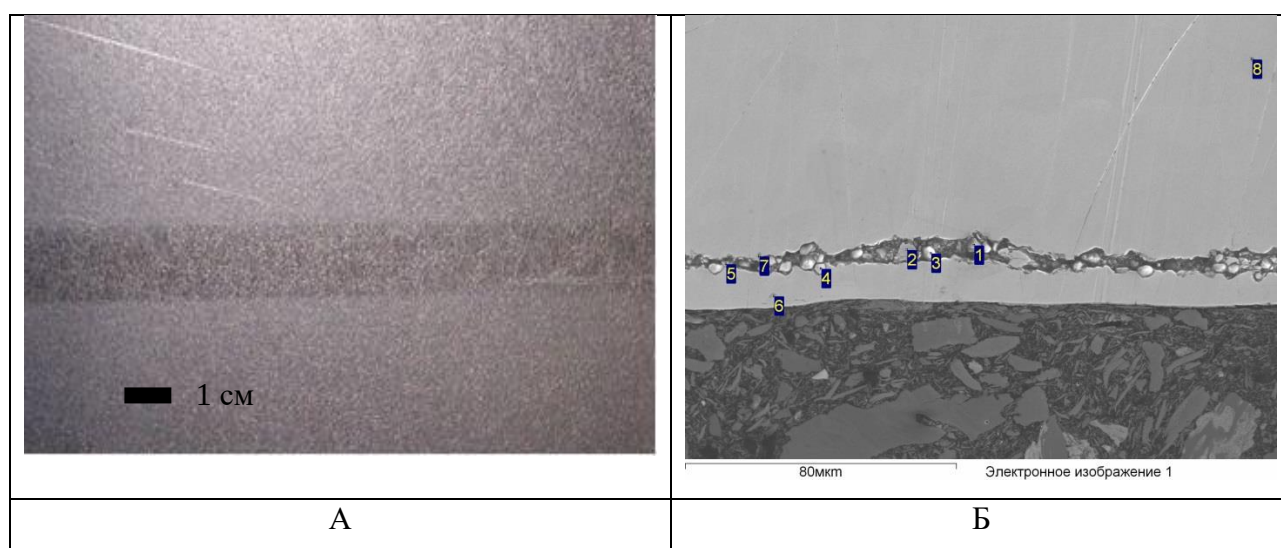


Рисунок 33 – Пример исследования образца проката IF-стали с дефектом поверхности.

А – фотография карты проката с дефектом. Б – SEM изображение в области дефекта;

Ниже представлена пошаговая методика проведения анализа образцов на сканирующем электронном микроскопе.

Подготовка образцов.

- 1) Резка, шлифовка, полировка, травление (протирка этиловым спиртом);
- 2) Дегазация и дегидратация;
- 3) Закрепление образцов на держателях с помощью двухсторонней токопроводящей клейкой ленты;

Наблюдение и измерение с помощью СЭМ.

- 1) Накачка азотом камеры для образцов микроскопа, открытие камеры;
- 2) Помещение держателя с образцами на столик микроскопа, закрытие камеры;
- 3) Откачка рабочей камеры микроскопа до рабочего давления;
- 4) Открытие задвижки для электронного пучка. Установка ускоряющего напряжения;
- 5) Получение изображения пучка с помощью детектора вторичных электронов;
- 6) Размагничивание колонны и центрирование электронного пучка. Удаление астигматизма изображения;
- 7) Получение и сохранение изображения поверхности образцов в месте скопления дефектов и контрольных (чистых) зонах;
- 8) Проведение измерения химического состава в области дефекта и контрольной области при помощи энергодисперсионного микроанализатора IncaX-act;
- 9) Накачка азота в камеру для образцов микроскопа, открытие камеры, извлечение держателя с образцами;

2.3 Методика анализа влияния параметров выплавки, ковшевой обработки и непрерывной разливки стали на отсортировку проката

Анализ влияния параметров обработки металла на отсортировку и эксплуатационные свойства продукции проводился методом регрессионного статистического анализа и описательной статистики в программных средах Microsoft Excel 2007 и Statistica. И использованные параметры брались из заводских паспортов плавок. Данные об отсортировке проката предоставлены заводским ОТК. Данные о дефектности проката анализировались автоматизированными системами анализа изображения «Parsytec». Определение состава стали производилось в соответствии с ГОСТ Р ИСО 14284-2009 «Сталь и чугун. Отбор и подготовка образцов для определения химического состава». Механические свойства определяли по ГОСТ 11701-84 «Методы испытания на растяжение тонких полос». Определение штампуемости проводили по ГОСТ 10510-80 «Метод испытания на выдавливание листов и лент по Эриксену».

Для составления первичного массива данных, обрабатывались электронные паспорта выплавки (Приложение 1, Рисунок 78), внепечной обработки (Приложение 1, Рисунок 79), по различным агрегатам – УПК,УВС,УДМ, непрерывной разливки (Приложение 1, Рисунок 83), данные по химическому составу металла и шлака (Приложение 1, Рисунок 86), а также графики

вакуумирования (Приложение 1, Рисунок 80), донной продувки аргоном на внепечной обработке (Приложение 1, Рисунок 81), по каждой линии, и многопараметрические графики непрерывной разливки (Приложение 1, Рисунок 84), по каждому ручью. Для каждой плавки регистрировалось: количество прокатанного металла, отсортировка, в том числе с разбивкой по группам качества поверхности, а также дефектность, по данным автоматических систем. Первичный массив статистических данных включал в себя 77 параметров (Приложение 1, параметры 1 – 77). Для построения температурно-временной модели стали на УВС дополнительно использовались еще 34 параметра (Приложение 1, параметры 78-112). Химический состав стали фиксировали по сдаточной пробе с УНРС из паспорта Химия плавки (Приложение 1, Рисунок 86, параметры 113-127). Механические свойства проката фиксировались по данным, предоставленным заводской лабораторией (Приложение 1, Таблица 19, параметры 128-137).

Данные сталеплавильного передела подвергали поиску корреляционных зависимостей путем оценки парных корреляций методом наименьших квадратов, с данными по качеству проката и разливаемости.

Данные для построения температурно-временной модели обработки расплава на УВС использовались для определения функций корреляционных зависимостей скоростей охлаждения на различных этапах обработки методами линейной и множественной регрессии и квадратичной модели, от времени обработки расплава, межплавочного простоя ковша, режима электродугового подогрева расплава на УПК и пр.

Данные по механическим свойствам оценивались методами описательной статистики с определением, соответствующих методу, параметров (см. раздел 4.6) и построением гистограмм частотных распределений.

2.4 Оценка загрязненности стали неметаллическими включениями

Оценка загрязненности стали неметаллическими включениями проводилась специалистами металлографической лаборатории ЧерМК методом автоматического подсчета удельной поверхности включений на шлифе. В отличие от общепринятого метода бальной оценки по ГОСТ 1778 «Сталь. Металлографические методы определения неметаллических включений», не дающего представления о химическом составе и размерном распределении включений, образующихся в современном сталеплавильном производстве, используемый способ позволяет с высокой точностью оценить эффективность реализуемых технологических решений, направленных на управление составом, формой, размером и количеством НВ.

Вышеописанным способом, была произведена оценка составов и размерного распределения неметаллических включений проб от жидкого металла с внепечной обработки, НЛЗ и образцов проката. Местами отбора проб, для определения загрязненности неметаллическими включениями были:

1. Стальковш – проба после отдачи титана, перед обработкой кальцием;
2. Стальковш – перед разливкой, после отдачи кальция;
3. Промковш – середина разливки;
4. Кристаллизатор – середина разливки;

Объемная доля определялась как отношение площади всех включений к суммарной площади полей зрения. Оценка проводилась при увеличении 100 крат по 132 полям зрения с общей площадью полей зрения 100,5 мм². Для расчетов применялся программно-аппаратный комплекс «SIAMS». Качественный анализ неметаллических включений производили на микроанализаторе растрового электронного микроскопа LEO 1455VP с энергодисперсионной приставкой INCA Energy 350 X-MAX с использованием программы INCA.

2.5 Методы физико-химического анализа

Для решения задач по выявлению условий и механизмов модифицирования НВ были применены методы термодинамического прогнозирования процессов формирования и эволюции неметаллических включений в ходе обработки жидкой стали, основанные на современных подходах к трактовке комплексного раскисления, десульфурации, других процессов взаимодействия в системе металл-шлак-газ. Равновесное содержание кальция и серы в зависимости от параметров расплава вычисляли при помощи решения переопределенной системы уравнений, методом итерационного перебора, при помощи составленного компьютерного алгоритма. Уравнения были составлены на основе закона действующих масс. Для расчета активностей компонентов металлического расплава использовались параметры взаимодействия Вагнера 1-го порядка. Активности компонентов шлаковой фазы, рассчитывали при помощи литературных данных о коэффициентах активности соответствующих компонентов в подходящих шлаковых системах, определенных из теории регулярных ассоциированных растворов и подтвержденных данными масс-спектрометрических измерений.

Выводы к главе 2

1. Исследованием образцов проката, отобранных в местах поверхностных дефектов типа плена, на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM 6610 LV, оборудованном энергодисперсионным микроанализатором IncaX-act (Oxford Instruments) в лабораторном центре «Металлтест» ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», установлена природа образования дефектов.
2. Методом регрессионного статистического анализа и описательной статистики в программных средах Microsoft Excel 2007 и Statistica, проведен анализ влияния параметров обработки металла на отсортировку и эксплуатационные свойства продукции.
3. Методом автоматического подсчета удельной поверхности включений на шлифе с применением программного комплекса «SIAMS», специалистами металлографической лаборатории ЧерМК, проведена оценка загрязненности стали неметаллическими включениями.
4. Качественный анализ неметаллических включений выполнен на микроанализаторе растрового электронного микроскопа LEO 1455VP с энергодисперсионной приставкой INCA Energy 350 X-MAX с использованием программы INCA.
5. Определение условий модифицирования НВ проведено методом термодинамического моделирования, при составлении компьютерного алгоритма, процесса комплексного раскисления стали алюминием и кальцием, с использованием актуальных термодинамических данных.

Глава 3. Исследование природы образования поверхностных дефектов холоднокатаной полосы из сверхнизкоуглеродистых сталей

Задача определения природы появления дефектов на прокате сверхнизкоуглеродистых сталей решалась путем энергодисперсионного (EDS) анализа химического состава неметаллических фаз, залегающих в дефектных областях образцов, исследованных на сканирующем электронном микроскопе (Рисунок 34). Полученные результаты исследования позволили составить ряд гипотез о природе возникновения дефектов холоднокатаного проката. Проверка полученных гипотез была проведена путем поиска регрессионных зависимостей между отсортировкой (дефектностью) и ключевыми параметрами производства сверхнизкоуглеродистых сталей, способных оказать значимое влияние на процесс дефектообразования. Итогом исследования стало составление количественной классификации дефектов по природе образования, что позволило сфокусировать ход дальнейшей работы в направлении корректирующих воздействий на наиболее значимые технологические факторы, влияющие на образование поверхностных дефектов.

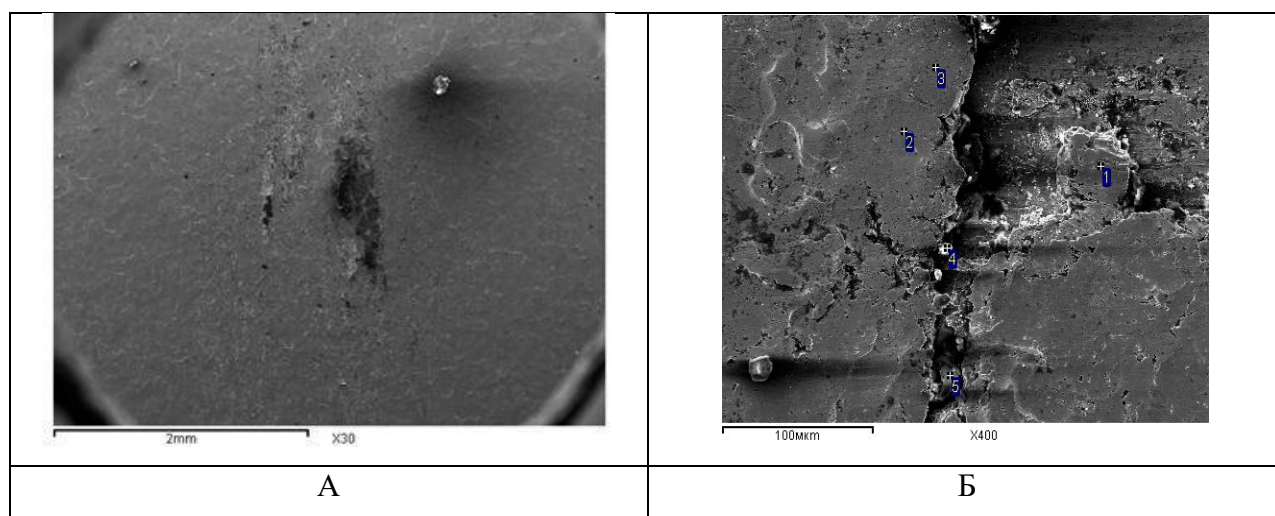


Рисунок 34 – SEM-фотографии дефекта «Плена» поверхности IF-стали; А – увеличение x30; Б – увеличение x400;

3.1 Основные механизмы образования дефектов

Трактовка полученных результатов EDS-анализа опиралась на результаты мирового опыта, представленного в литературном обзоре. В качестве основных рабочих гипотез формирования дефектов были приняты следующие:

Повышенная загрязненность стали неметаллическими включениями (НВ), которая может приводить к появлению дефектов по следующим механизмам, показанных на Рисунок 35:



Рисунок 35 – Схематичное изображение механизмов загрязнения стали экзогенными неметаллическими включениями, приводящими к появлению дефектов поверхности;

1. Переход в жидкий слой ШОС частиц Al_2O_3 и других типов неметаллических включений, которые, в зависимости от их количества и физико-химических характеристик, могут в той или иной степени изменять физико-химические свойства рабочего слоя ШОС. Это способствует затягиванию частиц и капель ШОС в поверхностные слои кристаллизующегося стального слитка в виде неметаллических включений, содержащих Al_2O_3 (и другие типы неметаллических включений), а также компоненты ШОС. При прокатке, такие включения приводят к появлению дефектов на поверхности стали.

2. Другой механизм влияния повышенной загрязненности НВ на образование дефектов может быть связан с зарастанием сечений погружных стаканов в процессе разливки. Образовавшиеся в стали продукты раскисления, а также продукты вторичного окисления алюминия откладываются на огнеупорной подложке погружных разливочных стаканов, тем самым уменьшая разливочное сечение. Операции, связанные с ликвидацией затягиваний погружных стаканов (прожиг кислородом выпускного отверстия стальковша, прокачки и смены погружных стаканов) приводят к попаданию неметаллических отложений в металл (**Ошибка! Источник ссылки не найден..** Частично, такие включения, могут реагировать с ШОС, изменяя ее состав и свойства.

При этом, для сверхнизкоуглеродистых сталей, микролегированных титаном, следует отдельно обозначить возможность формирования комплексных оксидных включений с высоким

содержанием оксидов титана. Подобные включения имеют повышенную склонность к отложению на огнеупорных материалах разливочных припасов, что обуславливает экстремально высокую скорость затягивания погружных разливочных стаканов и шиберов при разливке сталей, содержащих подобные включения. Образование таких НВ связывают с нарушением регламента отдачи титана.

3. Третий механизм образования дефектов связан с возможностью захвата металлом частиц ШОС, что наиболее вероятно при сильных колебаниях уровня металла в кристаллизаторе. Для сверхнизкоуглеродистых сталей характерно низкое содержание легирующих и примесных элементов, что обуславливает высокую температуру кристаллизации при малой разнице между точками ликвидус и солидус, а, следовательно, высокую скорость затвердевания расплава. Это создает благоприятные условия для захвата затвердевающей коркой металла частиц ШОС.

4. Еще одной причиной поверхностных дефектов могут быть частицы огнеупорной футеровки, размываемой в процессе эксплуатации сталеплавильных агрегатов.

3.2 Лабораторные исследования природы образования дефектов поверхности проката из сверхнизкоуглеродистых сталей

Как было сказано выше, вероятной причиной появления плен на прокате сверхнизкоуглеродистых сталей являются неметаллические включения, природа и механизм загрязнения стали которыми различен. Установление причин образования конкретных дефектов возможно путем исследования химического состава неметаллических фаз, оставшихся в месте дефекта.

Определение химического состава поверхности образцов в области локализации дефектов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM 6610 LV, оборудованного энергодисперсионным микроанализатором Inca X-act (Oxford Instruments). Для сохранения неметаллических композиций в дефектных областях образцы холоднокатаного металла не подвергали травлению, а лишь производили обезжиривание поверхности образцов этиловым спиртом. Изучение неметаллических включений, непосредственно в подповерхностных слоях металла производили на продольных шлифах и шлифах поверхности холоднокатаной полосы.

Микрофотографии типичных дефектных участков, исследованных образцов, сделанные при помощи электронного микроскопа, представлены на Рисунках Рисунок 36 - Рисунок 40. Остальные результаты анализа природы образования дефектов, представлены в приложении 2.

При рассмотрении областей дефектов уже при небольшом увеличении отчетливо видны неровности и расслоения на поверхности холоднокатаной полосы. Проведенный энергодисперсионный микроанализ составов этих областей показал наличие в большинстве из них остатков соединений F, Na, K, Ca, Si, Al, O и других элементов.

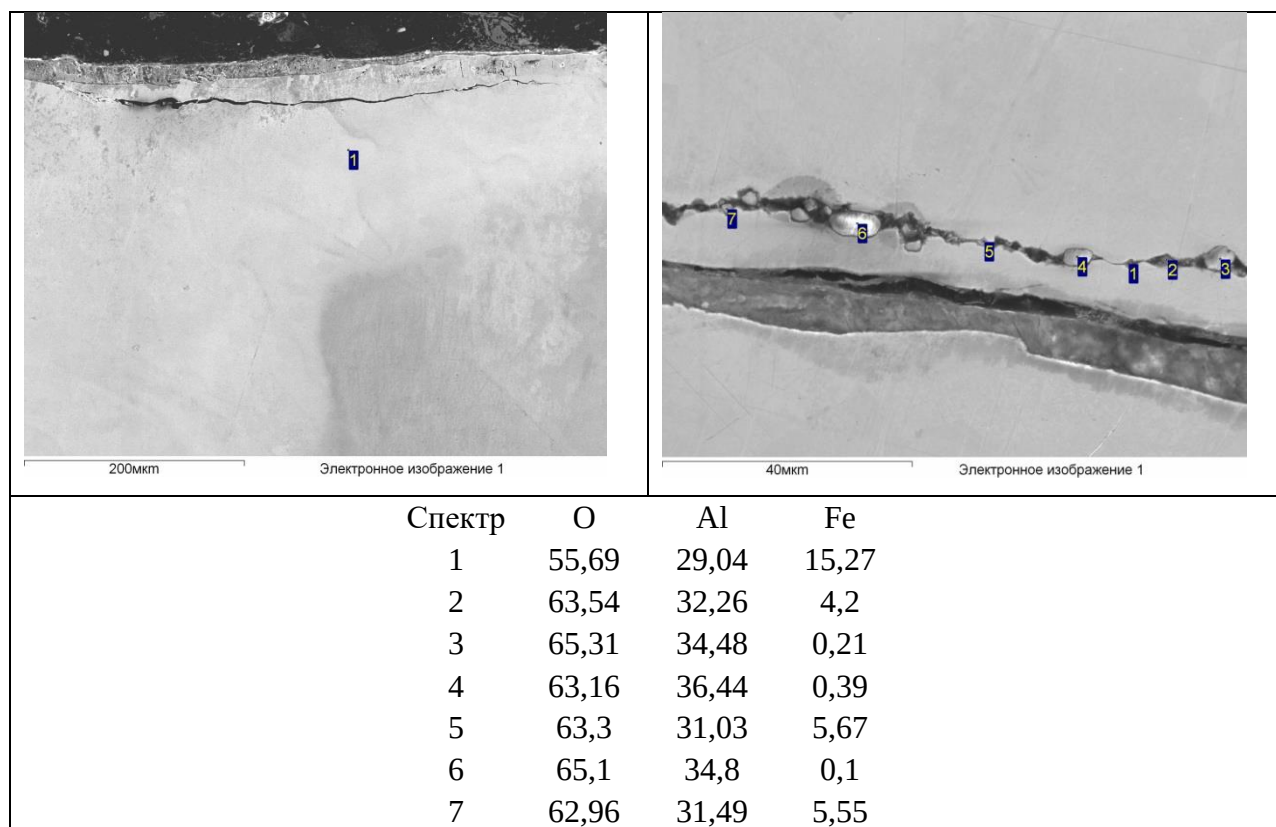
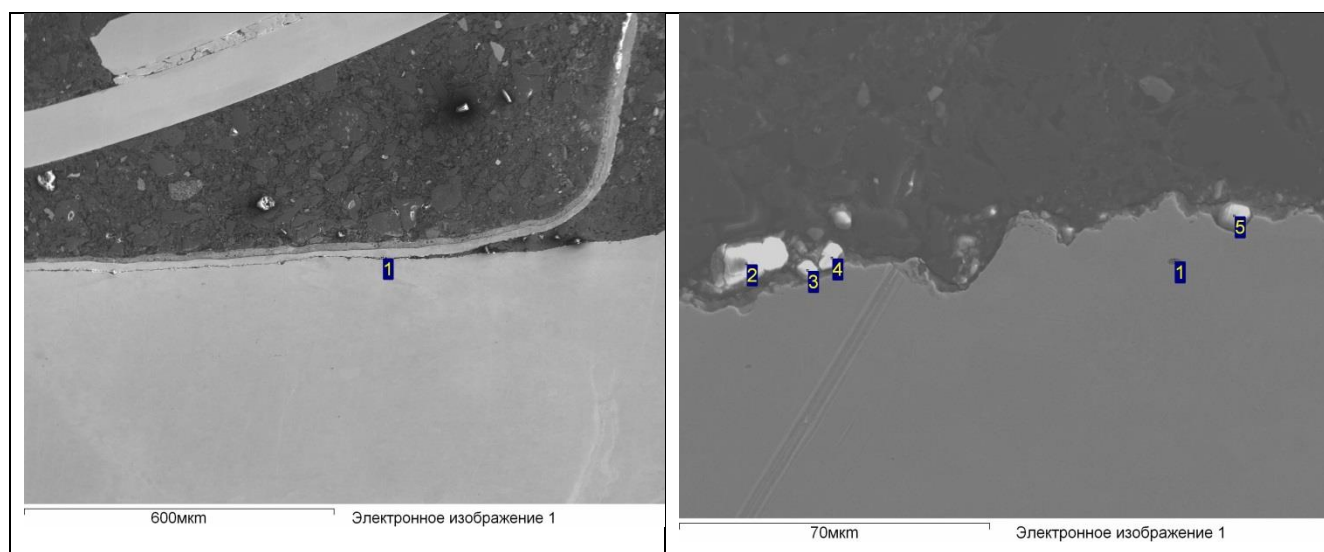


Рисунок 36 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в атомных %;



Спектр	O	Al	Ti	Fe
1	64,29	33,82	0,22	1,67
2	65,98	33,95	0,06	0
3	65,85	33,95	0	0,2
4	65,42	33,66	0,79	0,12
5	65,36	33,86	0,49	0,29

Рисунок 37 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в атомных %;

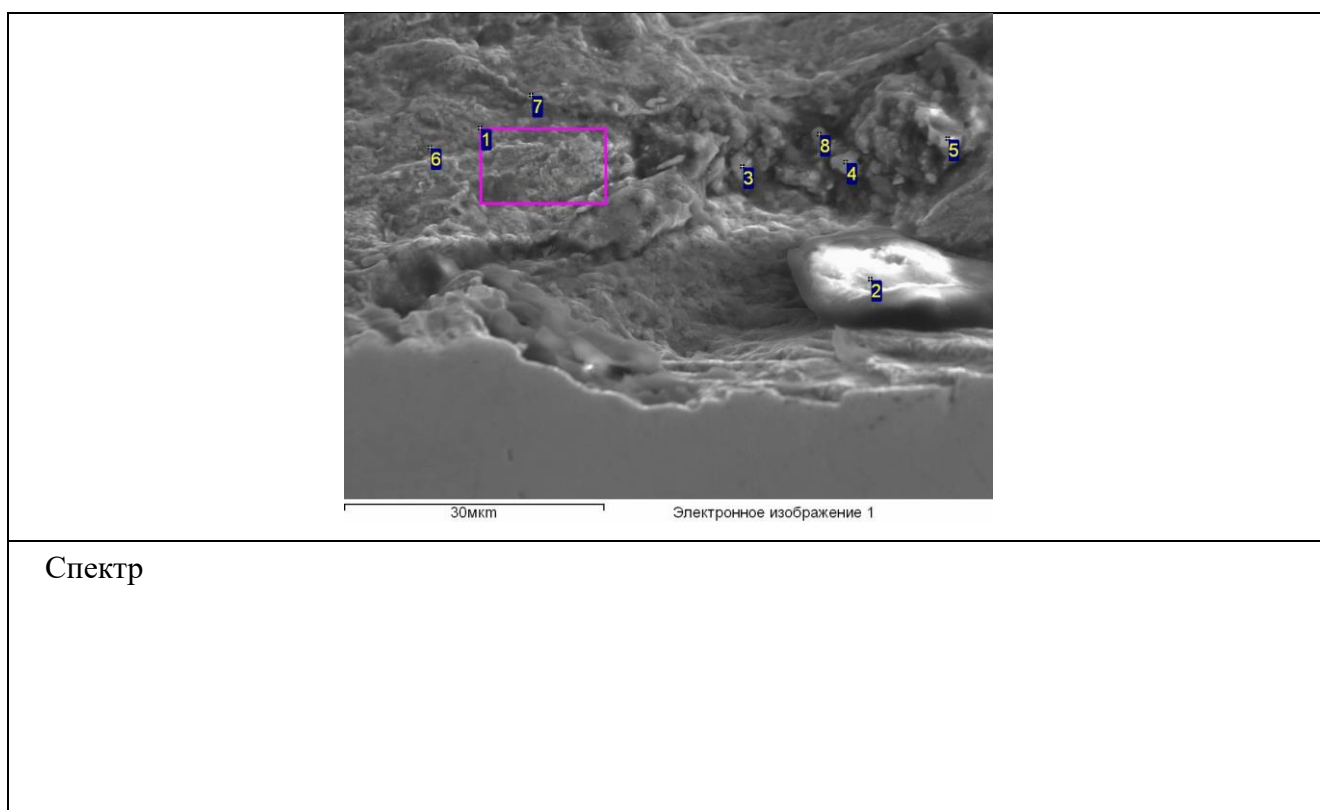


Рисунок 38 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в атомных %;

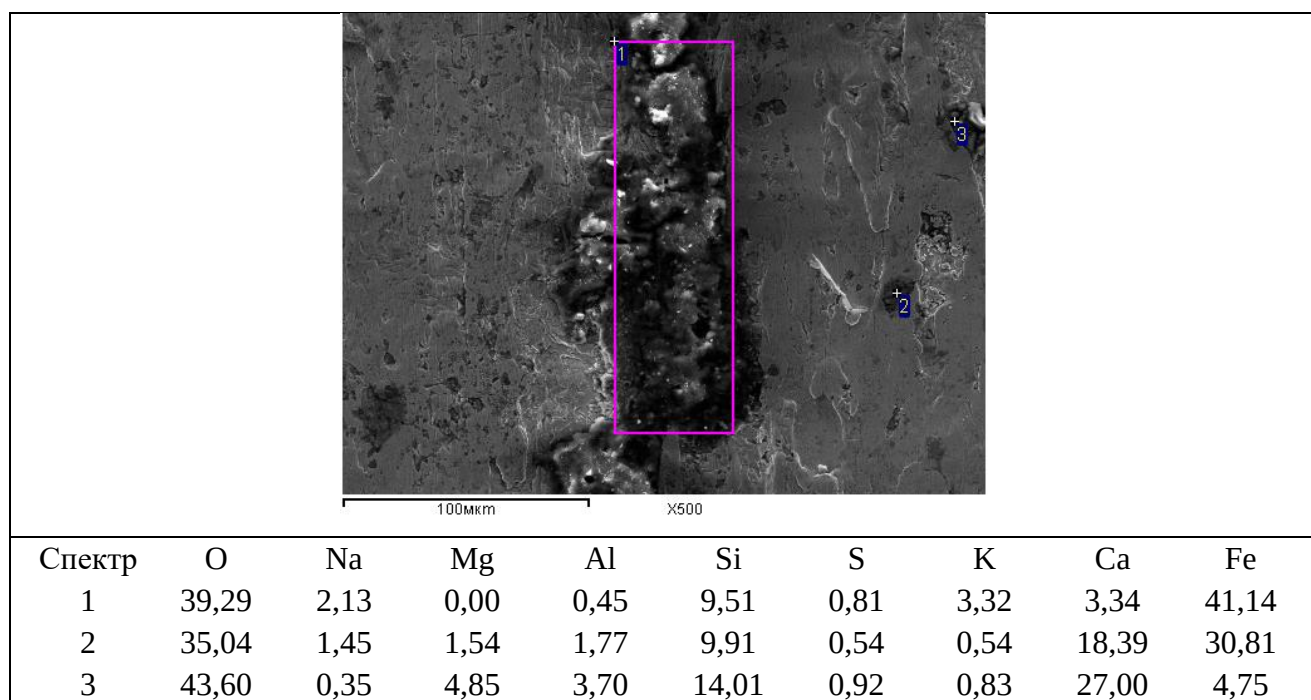
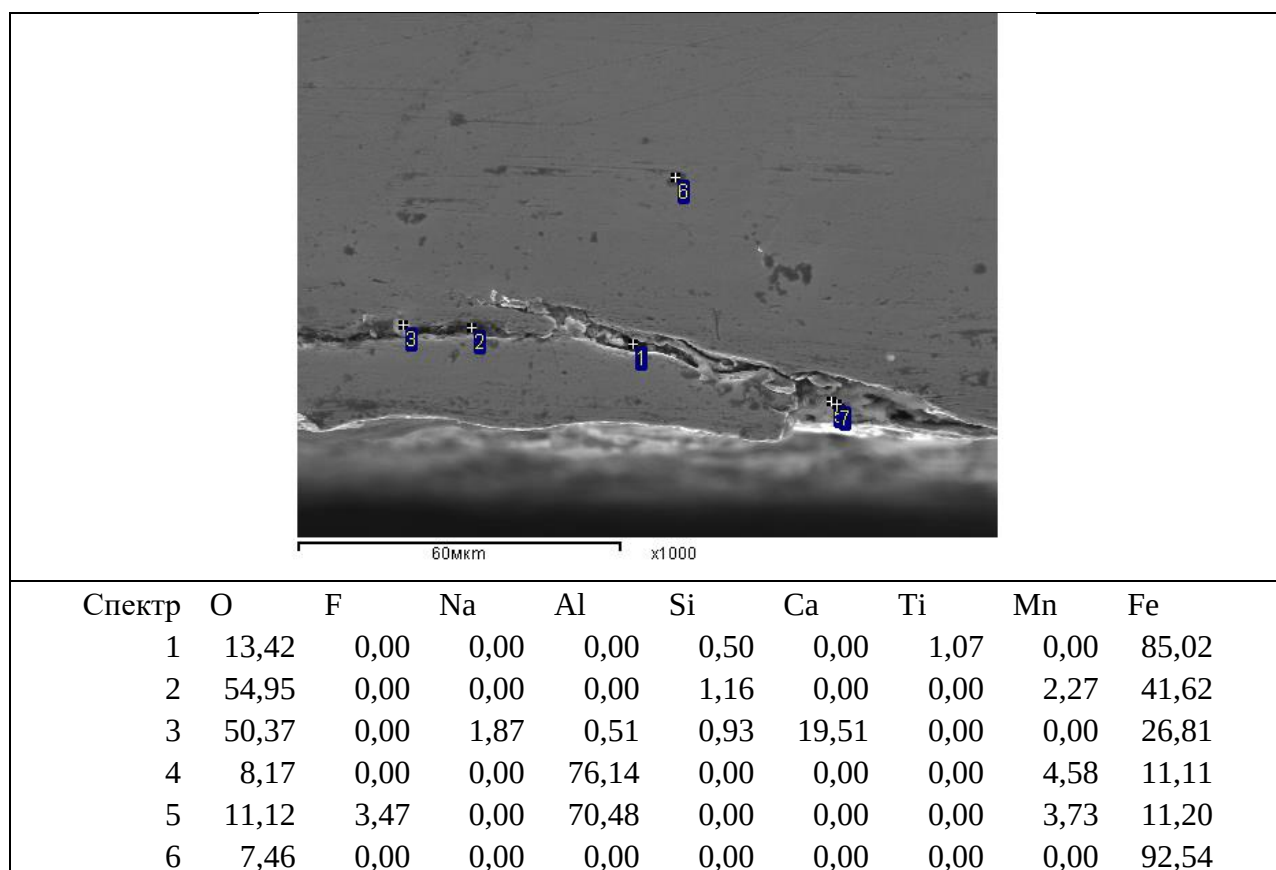


Рисунок 39 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в массовых %;



7	12,24	3,92	0,00	83,84	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
---	-------	------	------	-------	------	------	------	------	------

Рисунок 40 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в массовых %;

Проведенные исследования позволили составить количественную классификацию дефектов в зависимости от природы их образования.

3.3 Количественная классификация дефектов поверхности проката из IF-сталей в зависимости от природы их образования

По полученным данным лабораторных исследований дефектных участков 30-ти образцов проката 11-ти плавок сверхнизкоуглеродистых сталей: №№ 208539, 208391, 209021, 207689, 208392, 108276, 208521, 207721, 208963, 208964, 207483, составлена количественная классификация данных дефектов по предположительной природе их образования. В образцах проката встречаются 3 основные типа дефектов сталеплавленного происхождения, на долю которых приходится 90% всех исследованных случаев. 7% дефектов не содержали неметаллических соединений сталеплавленного происхождения и, вероятно, имели прокатное происхождение. Распределение дефектов по группам в общем массиве представлено на Рисунок 41 – Структура исследованных дефектов по природе их образования [21];

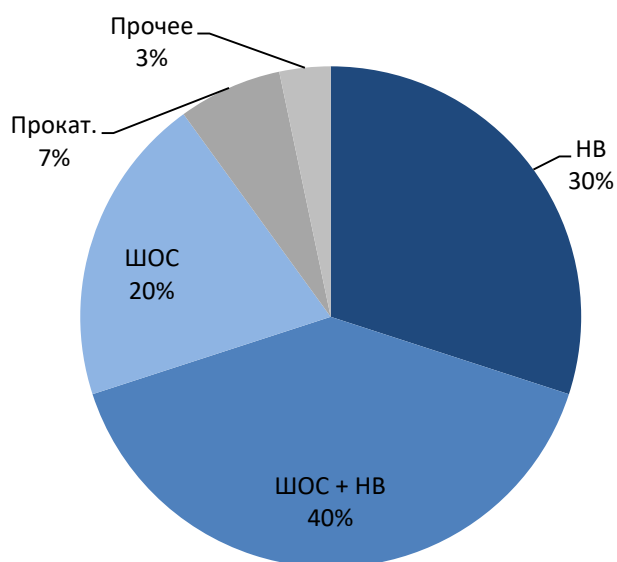


Рисунок 41 – Структура исследованных дефектов по природе их образования [21];

В 30% случаев, в области дефектов были обнаружены скопления неметаллических включений, на основе оксида алюминия (Рисунок 42).

В 20 % случаев, были обнаружены частицы шлакообразующей смеси, характерными маркерами которой является наличие Ca, Si, F, Na, K.

В 40 % дефектов были обнаружены сочетания частиц включений первого и второго типа.

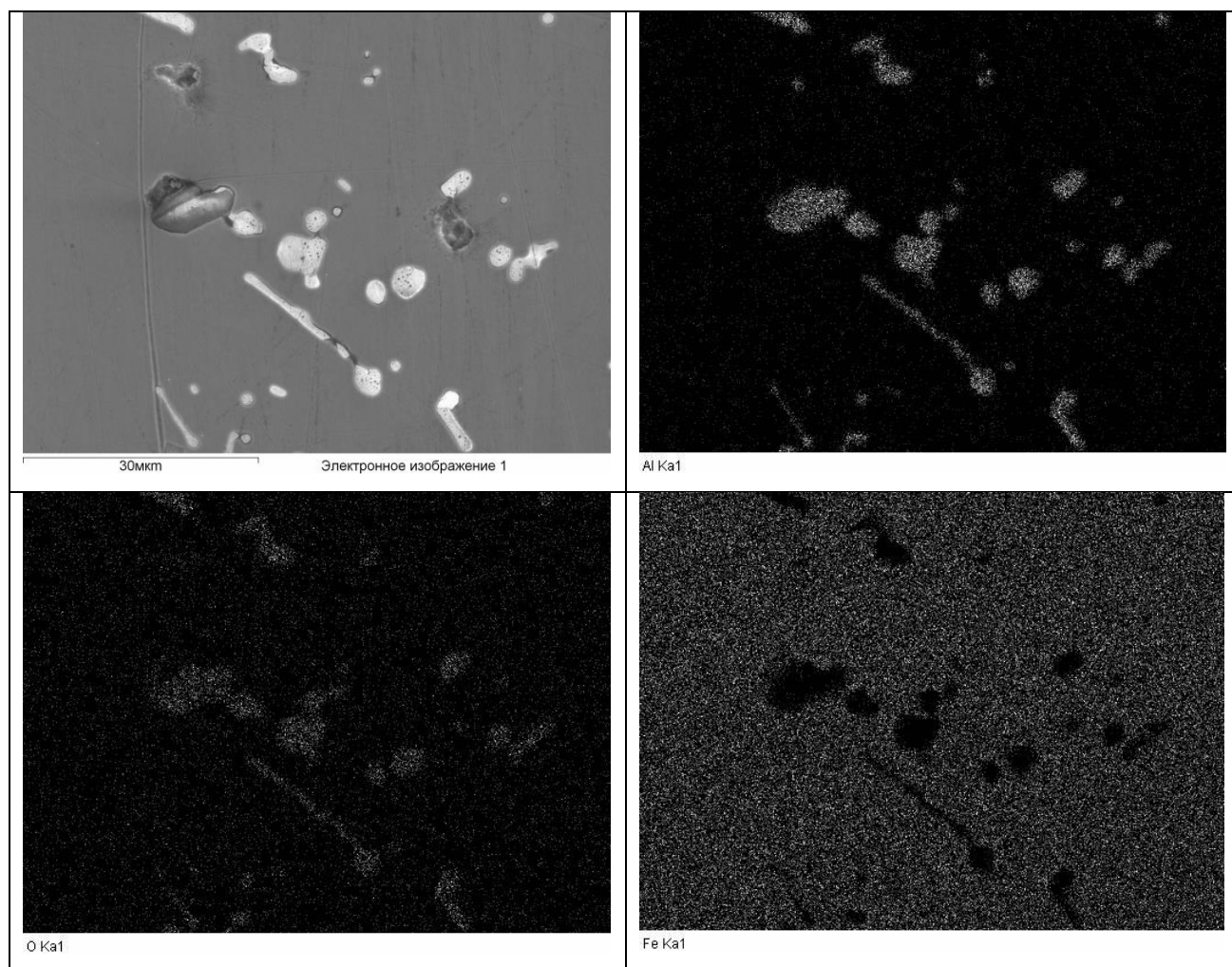


Рисунок 42 – Химическое картирование включений Al_2O_3 , в пробе отобранной от жидкой стали в конце ВПО, сделанное методом SEM-EDS

Анализ технологических параметров непрерывной разливки стали выявил, что при разливке заготовок, из которых был получен холоднокатаный прокат с поверхностными дефектами типа «плена», наблюдались существенные колебания уровня металла в кристаллизаторе, вызванные операциями по устранению затягиваний погружных разливочных стаканов (ПРС). Полученная статистическая зависимость влияния подобных операций на

дефектность проката представлена на Рисунок 43. Высокий коэффициент детерминации регрессионной модели, близкий к 1, свидетельствует о наличии единого механизма образования исследованных типов дефектов сталеплавильного происхождения, связанного с процессом зарастания погружных ПРС неметаллическими включениями.

В момент критического зарастания разливочного сечения, происходит вынужденная «прокачка» ПРС, при которой образованный нарост состоящий преимущественно из эндогенных неметаллических включения, попадает в кристаллизатор. Зачастую процесс отрыва скоплений НВ со стенок ПРС происходит самопроизвольно, под нарастающим давлением разливаемой стали.

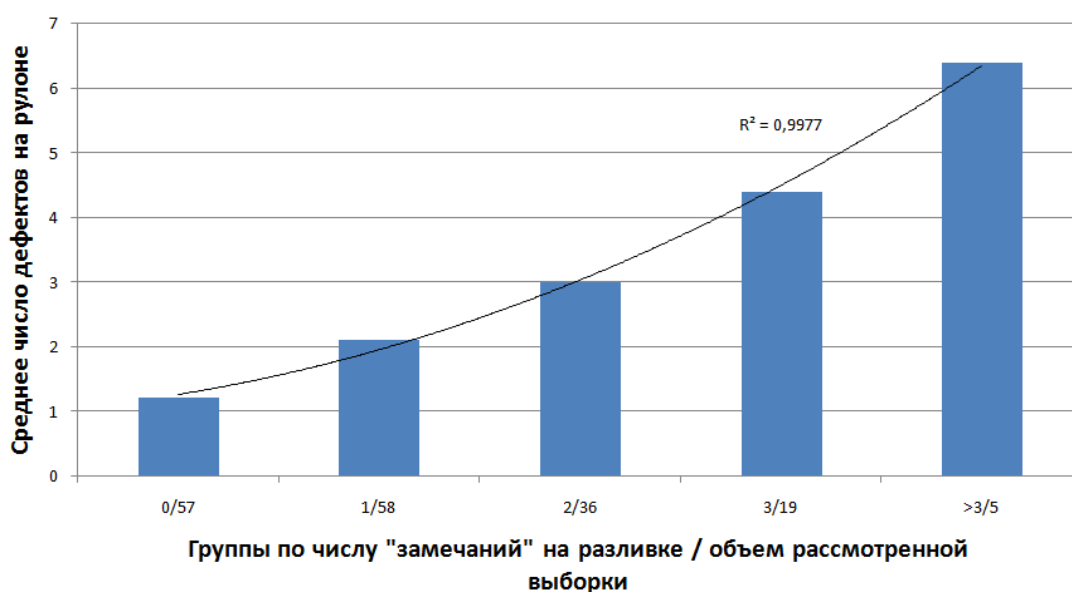


Рисунок 43 – Зависимость дефектности проката от суммарного числа «замечаний» (прокачек, смен погружных стаканов и т.п.), clogging index, связанных с зарастанием погружных разливочных стаканов НВ, при непрерывном литье соответствующей заготовки.

Возможность захвата металлом частиц ШОС, при проведении операций по ликвидации затягиваний разливочных стаканов, связана, прежде всего, с колебания уровня металла в кристаллизаторе и дополнительно стимулируется попаданием в жидкий слой ШОС тугоплавких включений Al_2O_3 , изменяющих его функциональные характеристики. Об этом свидетельствуют обнаруженные в местах дефектов поверхности проката включения Al_2O_3 совместно с компонентами ШОС. Схожие результаты были получены в работе [71] при исследовании природы дефектов плена на холоднокатаном прокате низкоуглеродистых раскисленных алюминием сталях.

Сопоставление данных о величине дефектности, полученных системой «Парситек» и отсортировки проката, показывают, что для снижения отсортировки по поверхностным дефектам до уровня менее 2 % необходимо обеспечить дефектность подката менее 1,2 дефектов на рулон, что соответствует группе НЛЗ, отлитых без «замечаний», т.е. лишь 32 % от разлитых заготовок. Таким образом, оптимизацией технологических параметров в рамках существующей технологии невозможно добиться низких показателей отсортировки проката сверхнизкоуглеродистых сталей по дефектам поверхности. Решение данной задачи требует применения нового подхода к управлению составом, количеством, морфологией и распределением неметаллических включений на данном сортаменте сталей.

Выводы к главе 3

1. Для определения природы образования дефектов поверхности на прокате сверхнизкоуглеродистых IF-сталей на сканирующем электронном микроскопе методом микрорентгеноспектрального анализа было проанализировано 30 образцов 11-и плавов отобранных от холоднокатаного проката, отсортированного ОТК по качеству поверхности. Были установлены составы неметаллических фаз в области дефектов. Составлена классификация дефектов по природе образования.
2. Было показано, что 30% образцов содержали неметаллические включения на основе Al_2O_3 , 20 % частицы ШОС кристаллизатора, в 40 % образцов было обнаружено совместное присутствие включений на основе Al_2O_3 и частиц ШОС, 7 % были отнесены к дефектам прокатного происхождения.
3. Для подавляющего большинства дефектов сталеплавильного происхождения предложен общий механизм загрязнения, связанный с процессом отложения эндогенных НВ на огнеупорной разливочной фурнитуре промковша и кристаллизатора, и последующим их срывом в кристаллизатор.
4. Данное предположение подтверждено статистическим анализом влияния разливаемости стали на уровень дефектности проката.
5. Было установлено, что лишь 32% от разливаемых заготовок, обладают нулевым индексом разливаемости. При этом качество проката из данных НЛЗ соответствует уровню отсортировки менее 2% и уровню дефектности по «Парситек» менее 1,2 дефекта на рулон.

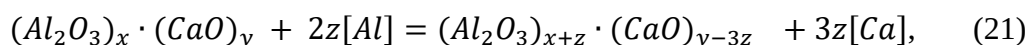
6. По результатам проведенных исследований было сформулировано, что задача по снижению отсортровки проката сверхнизкоуглеродистых IF-сталей по дефектам поверхности, преимущественно сводится к улучшению разливаемости НЛЗ, а, следовательно, к повышению чистоты стали по неметаллическим включениям.

Глава 4. Разработка модели управления внепечной обработкой сверхнизкоуглеродистых сталей с целью минимизации отсортировки проката по дефектам поверхности сталеплавильного происхождения

Исследования природы дефектов поверхности проката из сверхнизкоуглеродистой стали свидетельствуют о ключевой роли неметаллических включений, сталеплавильного происхождения. Эффективным способом удаления неметаллических включений является модифицирование их химического состава до жидкого агрегатного состояния. Жидкие включения имеют расчетную скорость всплытия в несколько раз выше твердых включений корунда [69]. Одним из наиболее рациональных способов модифицирование включений на основе (Al_2O_3) является обработка кальций содержащими материалами. При сверхмалых концентрациях кальция в расплаве стали, возможно, преобразование состава неметаллических включений в широком диапазоне. Однако подобный способ требует весьма точного прогнозирования и тонкой регулировки основных параметров внепечной обработки.

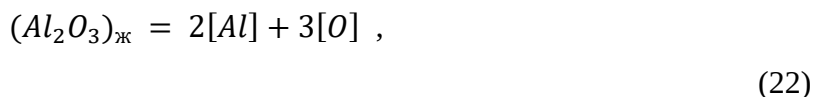
4.1 Прогнозирование целевого содержания кальция в расплаве стали для обеспечения модифицирования неметаллических включений до жидкого агрегатного состояния

В начале, следует определить, какое количество кальция в расплаве обеспечивает модифицирование неметаллических включений до жидкого состояния. Получение продуктов раскисления с составом в диапазоне соответствующим области жидкости, при температуре внепечной обработки, позволит многократно увеличить скорость укрупнения и всплытия неметаллических включений и практически исключит эффект отложения НВ на огнеупорных поверхностях разливочной футеровки. Поскольку для получения жидкофазного включения в металле должно находиться равновесное с этим включением содержание кальция, из жидкой шлаковой фазы, схожей по составу с жидким включением $Al_2O_3 - CaO$, будет происходить частичное восстановление в металл некоторого количества кальция по реакции $(Al_2O_3)_x \cdot (CaO)_y + 2z[Al] = (Al_2O_3)_{x+z} \cdot (CaO)_{y-3z} + 3z[Ca]$, (21).



Также реакцию $(Al_2O_3)_x \cdot (CaO)_y + 2z[Al] = (Al_2O_3)_{x+z} \cdot (CaO)_{y-3z} + 3z[Ca]$, (21)

можно записать в виде двух протекающих параллельно реакций:



где: круглые скобки означают, что компонент находится в растворе (в шлаке либо в виде неметаллического включения). Таким образом, зная химический состав расплава и активности компонентов шлака (включения) можно вычислить содержание кальция, равновесное с жидким шлаком (включением). Для этого запишем выражения для константы равновесия реакций (22),(23):

$$K_{Al_2O_3} = \frac{a_{[Al]}^2 \cdot a_{[O]}^3}{a_{(Al_2O_3)}}, \quad (24)$$

$$K_{CaO} = \frac{a_{[Ca]} \cdot a_{[O]}}{a_{(CaO)}}, \quad (25)$$

где: $a_{[i]}$ и $a_{(j)}$ – активности i -го элемента в металле и j -го компонента в шлаке

Представим активности элементов в металле в виде:

$$a_{[i]} = [i] \cdot f_i, \quad (26)$$

где: $[i]$ – содержание i -го элемента в стали в массовых процентах, f_i – коэффициент активности i -го элемента по Генри

Активности компонентов шлака запишем в следующем виде:

$$a_{(j)} = x_{(j)} \cdot \gamma_j, \quad (27)$$

где: $x_{(j)}$ - мольная доля j -го компонента шлака, γ_j – коэффициент активности по Раулю;

Подставив $a_{[i]} = [i] \cdot f_i$, (26 и $a_{(j)} = x_{(j)} \cdot \gamma_j$,

γ_j ,

(27 в уравнения (24 и (25 получим:

$$K_{Al_2O_3} = \frac{[Al]^2 \cdot f_{[Al]}^2 \cdot [O]^3 \cdot f_{[O]}^3}{x_{(Al_2O_3)} \cdot \gamma_{(Al_2O_3)}} \quad (28)$$

$$K_{CaO} = \frac{[Ca] \cdot f_{[Ca]} \cdot [O] \cdot f_{[O]}}{x_{(CaO)} \cdot \gamma_{(CaO)}} \quad (29)$$

Из уравнений (28 и (29 выразим мольные доли компонентов шлака. С учетом, что их сумма равна единицы, получим систему уравнений:

$$\begin{cases} x_{(Al_2O_3)} = \frac{[Al]^2 \cdot f_{[Al]}^2 \cdot [O]^3 \cdot f_{[O]}^3}{K_{Al_2O_3} \cdot \gamma_{(Al_2O_3)}} \\ x_{(CaO)} = \frac{[Ca] \cdot f_{[Ca]} \cdot [O] \cdot f_{[O]}}{K_{CaO} \cdot \gamma_{(CaO)}} \\ x_{(Al_2O_3)} + x_{(CaO)} = 1 \end{cases} \quad (30)$$

Из системы уравнений (30 следует, что:

$$\frac{[Al]^2 \cdot f_{[Al]}^2 \cdot f_{[O]}^3}{K_{Al_2O_3} \cdot \gamma_{(Al_2O_3)}} \cdot [O]^3 + \frac{[Ca] \cdot f_{[Ca]} \cdot f_{[O]} \cdot [O]}{K_{CaO} \cdot \gamma_{(CaO)}} - 1 = 0, \quad (31)$$

Для определения ориентировочного состава шлака (включения), в нулевом приближении, примем все коэффициенты активности равными 1. Тогда уравнение $\frac{[Al]^2 \cdot f_{[Al]}^2 \cdot f_{[O]}^3}{K_{Al_2O_3} \cdot \gamma_{(Al_2O_3)}} \cdot [O]^3 + \frac{[Ca] \cdot f_{[Ca]} \cdot f_{[O]} \cdot [O]}{K_{CaO} \cdot \gamma_{(CaO)}} - 1 = 0,$

$$[O]^3 + \frac{[Ca] \cdot f_{[Ca]} \cdot f_{[O]} \cdot [O]}{K_{CaO} \cdot \gamma_{(CaO)}} - 1 = 0, \quad (31 \text{ примет вид:})$$

$$\frac{[Al]^2}{K_{Al_2O_3}} \cdot [O]^3 + \frac{[Ca]}{K_{CaO}} \cdot [O] - 1 = 0, \quad (32)$$

Содержания элементов в металле являются заданными величинами.

$$\text{Решение уравнения } \frac{[Al]^2}{K_{Al_2O_3}} \cdot [O]^3 + \frac{[Ca]}{K_{CaO}} \cdot [O] - 1 = 0, \quad (32, \text{ при } [Ca] =$$

0,0005 % и $[Al] = 0,05\%$, в этом случае будет $[O] = 1,53\text{ppm}$. Подставив это значение в ((30) найдем мольные доли компонентов шлака (включения): $x_{(Al_2O_3)} = 0,9515$, $x_{(CaO)} = 0,0485$.

Зная ориентировочной состав включения, и приняв коэффициенты активности $\gamma_{(Al_2O_3)}$, $\gamma_{(CaO)}$ равными найденными масс-спектрометрическим методом в работе [42] для системы CaO–Al₂O₃. Для состава $x_{(Al_2O_3)}^{min}=0,5$, $\gamma_{(Al_2O_3)}=0,63$, $\gamma_{(CaO)} = 0,22$. Таким образом, активности компонентов шлака будут равны: $a_{(Al_2O_3)} = 0,60$ и $a_{(CaO)} = 0,11$.

Активности элементов растворенных в железе найдем используя параметры взаимодействия первого порядка (Таблица 8) при помощи уравнения:

$$\log(f_i) = \sum_j e_i^j \cdot [j] \quad (33)$$

Результаты расчета коэффициентов активности элементов в расплаве в первом приближении представлены в таблице Таблица 9.

Таблица 8 – Параметры взаимодействия первого порядка $e_i^j \cdot 100$ [78,39];

[i]/[j]	[C]	[Mn]	[P]	[S]	[Ti]	[Al]	[Ca]	[O]
[C]	14,25	-1,2	5,1	4,6	0	4,3	-9,7	-34
[Mn]	-7	0	-0,35	-4,8	0	0	0	-8,3
[P]	13	0	6,2	2,8	0	0	0	13
[S]	11	-2,6	29	-2,8	0	3,5	0	-27
[Ti]	0	0	0	-11	1,3	0	0	-180
[Al]	9,1	0	0	3	0	4,46	-4,7	-659,78
[Ca]	-34	0	0	0	0	-7,2	-0,2	-15300
[O]	-45	-2,1	7	-13,3	-60	-390	-6000	-20,033

Таблица 9 – Химический состав и вычисленные в первом приближении коэффициенты активности элементов в IF-стали;

	[i],%	lg(fi)	fi
[C]	0,004	-0,00264	0,9939
[Mn]	0,5	-0,00057	0,9987
[P]	0,01	0,0013	1,0030
[S]	0,005	-0,00809	0,9815
[Ti]	0,05	-0,00018	0,9996
[Al]	0,05	0,001708	1,0039
[Ca]	0,0005	-0,02848	0,9365
[O]	0,00015	-0,2673	0,5404

Подставляя найденные коэффициенты активности в систему уравнений (30, получим уточненное содержание кислорода в стали и уточненный состав неметаллических включений.

Повторяем цикл расчета до тех пор, пока химический состав не перестанет существенно изменяться. Результаты проведенных расчетов для различных концентраций кальция представлены в таблице

Таблица 10.

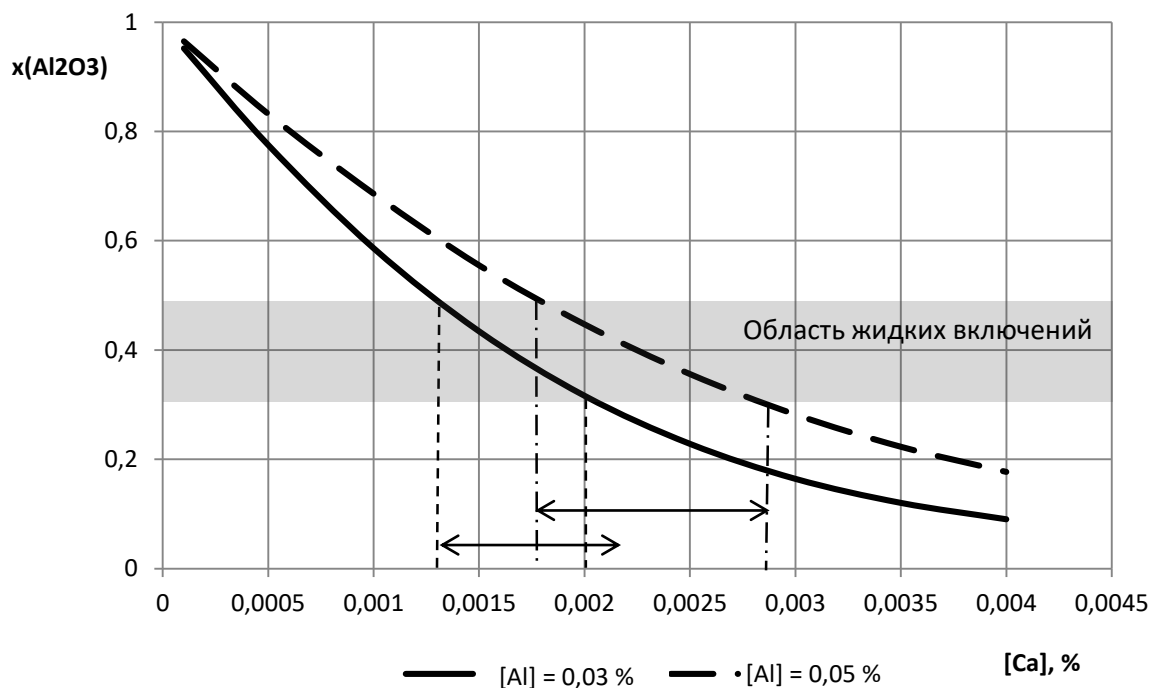


Рисунок 44 – Граница существования жидких включений $Al_2O_3 - CaO$ при различных концентрациях алюминия в IF-стали полученные расчетным путем при

$$T = 1873K, \gamma_{(Al_2O_3)} = 0,63, \gamma_{(CaO)} = 0,22 ;$$

Таблица 10 – Равновесные составы включений системы $Al_2O_3 - CaO$ и концентрации кислорода при различных содержаниях кальция и алюминия в металле. $[Ca]$ в масс.%, $[O]$, масс. ppm. Данные для построения рисунка Рисунок 44;

$[Al] = 0,03 \%$			$[Al] = 0,05 \%$		
$[Ca]$	$X(Al_2O_3)$	$[O]$	$[Ca]$	$X(Al_2O_3)$	$[O]$
0,0001	0,952	2,685	0,0001	0,965	1,917
0,0005	0,775	2,506	0,0005	0,832	1,824
0,001	0,586	2,28	0,001	0,686	1,709
0,0015	0,434	2,065	0,0015	0,555	1,594
0,002	0,316	1,858	0,002	0,447	1,482
0,0025	0,228	1,665	0,0025	0,356	1,374
0,003	0,164	1,483	0,003	0,282	1,272
0,0035	0,12	1,341	0,0035	0,223	1,176
0,004	0,09	1,21	0,004	0,177	1,09

Из полученных данных, представленных на рисунке 48 и в таблице

Таблица 10, видно, что для полного модифицирования НВ до жидкого состояния, при $[Al] = 0,03 \%$, необходимо поддерживать содержания кальция в металле на уровне 13–20 ppm, а при $[Al] = 0,05 \%$, содержание кальция должно находиться в диапазоне 18 – 38 ppm. Таким образом,

следует учитывать, что с повышением содержания алюминия в металле диапазон содержания кальция, равновесного с жидким составом включений, сдвигается в сторону повышенных содержаний кальция, при этом величина допустимого интервала возрастает.

4.1.1 Учет влияния изменения коэффициентов активности компонентов неметаллического включения на концентрацию кальция равновесного с жидким включением

В силу особенностей системы (CaO)-(Al₂O₃) активности компонентов системы в области жидкого раствора имеют сильные отклонения от закона Рауля [40]. При этом коэффициенты активности обоих компонентов существенно изменяются в зависимости от состава включения (Рисунок 45).

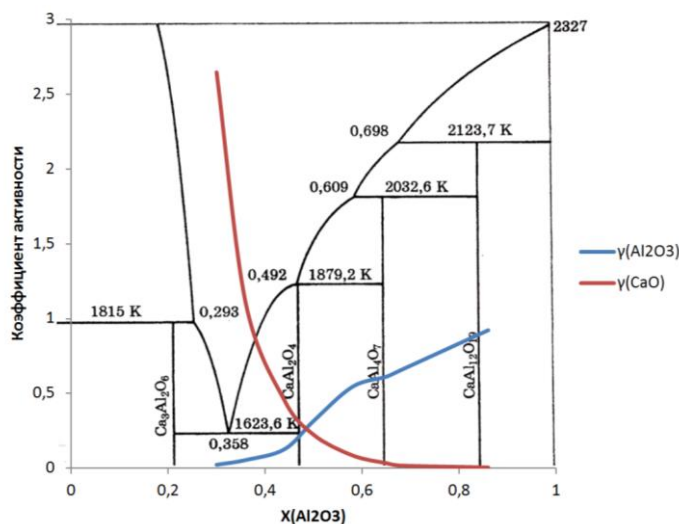


Рисунок 45 – Коэффициенты активности компонентов системы (CaO)-(Al₂O₃)

1873 К. Обработка данных работы [42];

Наиболее стремительное изменение коэффициента активности CaO происходит в области эвтектической реакции $X(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,36$, что делает невозможной широкую экстраполяцию полученного ранее результата для точки $X(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,5$. Для уточнения допустимого интервала содержания кальция в расплаве стали проведем серию расчетов, аналогичных представленным в разделе 4.1 для всего концентрационного диапазона жидкой фазы ($X(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,3 - 0,5$) с учетом изменяющегося коэффициента активности. Полученные результаты представлены ниже (Рисунок 46) и существенно отличаются от результатов, полученных с постоянными коэффициентами активности компонентов включения.

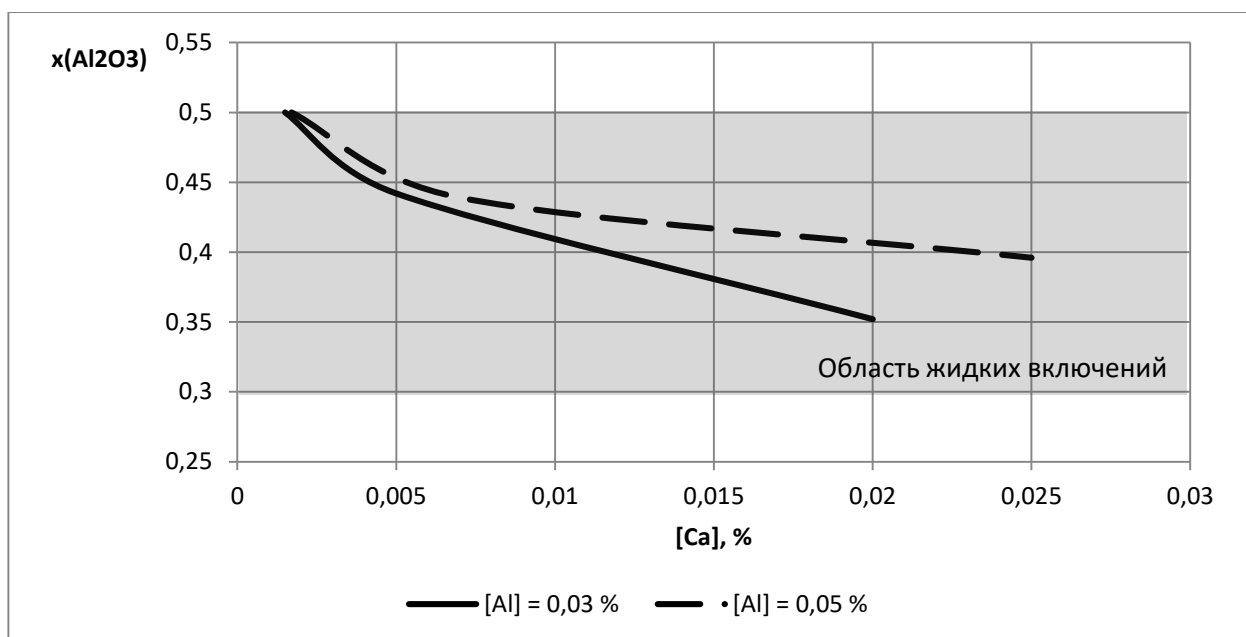


Рисунок 46 – Равновесный состав жидких включений (CaO)-(Al₂O₃) в зависимости от содержания кальция в расплаве стали с учетом изменений коэффициентов активности компонентов включения от его состава. При $T = 1873\text{K}$, $\gamma_{(Al_2O_3)}, \gamma_{(CaO)} = f(x_{(Al_2O_3)})$;

Существенным отличием является отсутствие верхней границы по содержанию кальция равновесного с жидким составом неметаллического включения. Стремительно возрастающая активность CaO и падающая активность Al₂O₃ (Рисунок 47) обеспечивают крайне медленный рост концентрации CaO в составе жидкого включения алюмината кальция с ростом концентрации кальция в расплаве стали. Фактически, с учетом предела растворимости кальция в расплаве стали при атмосферном давлении на уровне не более 189 ppm [70], состав жидкого включения алюмината кальция, равновесного с растворенным кальцием в расплаве стали, находится в диапазоне $X(Al_2O_3) = 0,4 - 0,5$. Для эвтектической точки $X(Al_2O_3) = 0,36$ решение системы уравнения находится на уровне 200-250 ppm, что существенно выше предела растворимости кальция. Для крайней точки диапазона жидкой фазы $X_{(Al_2O_3)}^{max} = 0,3$ математического решения системы уравнения (30 по кальцию не существует вовсе.

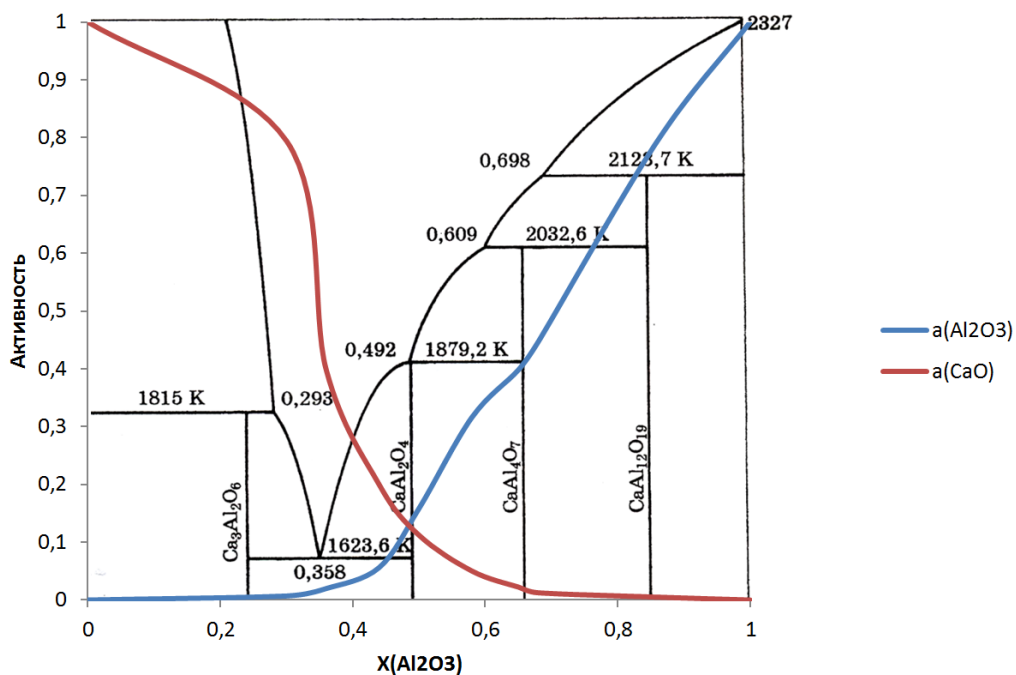


Рисунок 47 – Активности компонентов системы (CaO)-(Al₂O₃) 1873K, рассчитанные методом идеальных ассоциированных растворов. Обработка данных [42];

Полученные результаты имеют широкое практическое применение и свидетельствуют о том, что для полного модифицирования неметаллических включений – продуктов раскисления стали алюминием, достаточно поддержание концентрации кальция в расплаве стали на уровне выше 13-18 ppm. При этом, дальнейшее повышение содержания кальция в расплаве стали не приводит к существенному изменению состава жидкого включения вплоть до предела растворимости кальция в расплаве стали и, тем более, не приводит к получению твердофазных включений системы (CaO)-(Al₂O₃) обогащенных по CaO.

4.1.2 Определение массы присадки кальция

В результате проведенных выше вычислений установлено, что концентрация кальция, в расплаве IF-стали, равновесная с жидкими неметаллическими включениями, выше 13-18 ppm. При этом дальнейшее повышение концентрации кальция не приводит к образованию тугоплавких алюминатов кальция, переобогащенных по (CaO), вплоть до предела растворимости кальция в железе. В свою очередь, повышенное содержание кальция в стали нецелесообразно по ряду причин. Таким образом, количество присадки кальция определим исходя из гарантированного обеспечения содержания кальция в конце внепечной обработке на уровне выше 18 ppm.

Присадку кальцийсодержащего материала определим по формуле $M_{Ca} = \frac{[Ca]_{цель}}{k_{Ca} \cdot a} \cdot M_{ст}$

(34:

$$M_{Ca} = \frac{[Ca]_{цель}}{k_{Ca} \cdot a} \cdot M_{ст} \quad (34)$$

где, M_{Ca} – масса присадки кальций содержащего материала, кг; $[Ca]_{цель}$ – целевое содержание кальция в расплаве, %; k_{Ca} – коэффициент усвоения кальция; a – содержание кальция в наполнителе, %; $M_{ст}$ – масса стали, кг;

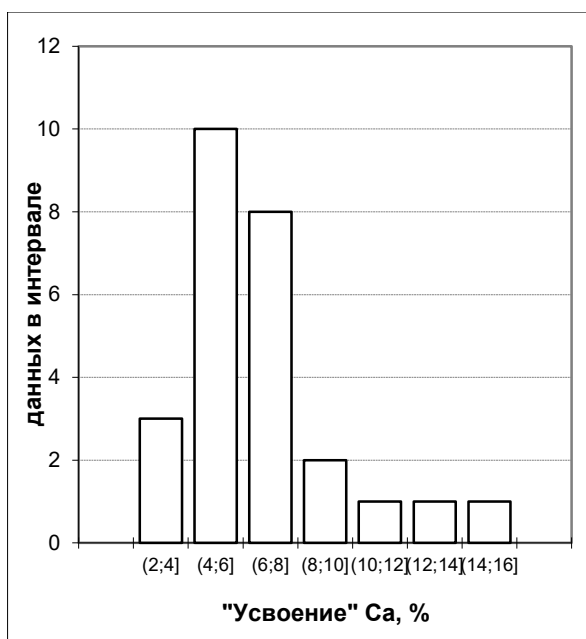
Так как кальций имеет малую растворимость в железе, высокую упругость паров при температурах внепечной обработке, а также высокую восстановительную способность по отношению к компонентам металла и шлака его расход практически невозможно спрогнозировать теоретическим путем. Таким образом, воспользуемся практическими данными об усвоении кальция, полученными в рамках настоящей работы. Данные получены на промышленных плавках IF-стали при отработке технологии модифицирования неметаллических включений кальцийсодержащими материалами.

На рисунке Рисунок 48 показаны частотные распределения усвоения кальция по анализу последней пробы с УВС и сдаточной пробы с УНРС. При обработке данных использовались плавки, произведенные по одной технологии, с отдачей феррокальция с содержанием кальция 30%.

Из представленных данных видно, что кальций имеет достаточно низкое усвоение из материала. По данным последней пробы с УВС – 6,6 %, со стандартным отклонением 2,7. При непрерывной разливке наблюдается дальнейшая, хотя и не столь значительная убыль кальция, связанная, по всей видимости, со всплыванием неметаллических включений и ассимиляцией их шлаком. Усвоение кальция по данным сдаточной пробы с УНРС – 6,0 %, стандартное отклонение 2,2.

Для определения количества присадки кальция, зададимся усвоением кальция на уровне, соответствующем верхней доверительной границы распределения – 7,7%, с доверительной вероятностью 95 %. Подставим это значение в формулу $M_{Ca} = \frac{[Ca]_{цель}}{k_{Ca} \cdot a} \cdot M_{ст}$

(34, получим массу целевой присадки феррокальция – 280 кг.

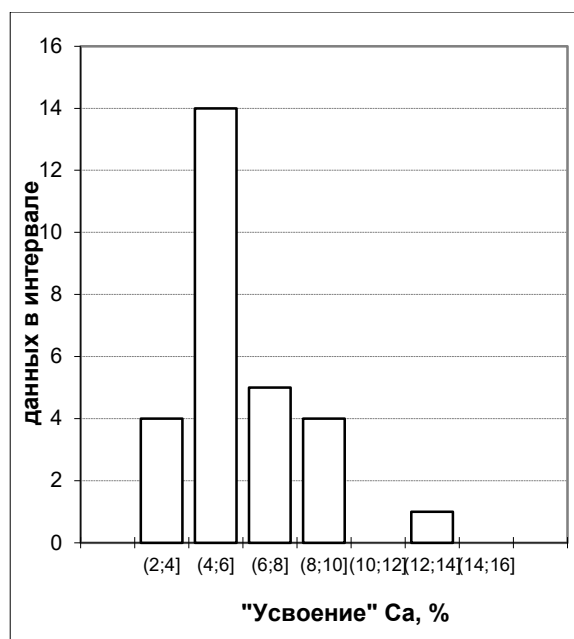


данных	26
среднее	6,61
стандартное отклонение	2,65
дисперсия	7,03
коэффициент асимметрии	1,58
относит. станд. откл. (коэффициент вариации)	0,401

минимум	3,43
максимум	14,72
размах	11,29

доверительная вероятность	0,95
полуширина доверительного интервала	1,071
нижняя доверительная граница	5,54
верхняя доверительная граница	7,68

А



данных	28
среднее	5,97
стандартное отклонение	2,22
дисперсия	4,93
коэффициент асимметрии	1,20
относит. станд. откл. (коэффициент вариации)	0,37

минимум	2,57
максимум	12,79
размах	10,21

доверительная вероятность	0,95
полуширина доверительного интервала	0,86
нижняя доверительная граница	5,11
верхняя доверительная граница	6,83

Б

Рисунок 48 – Практические данные по усвоению кальция при внепечной обработке расплава IF-стали. А – по анализу последней пробы с УВС; Б – по анализу сдаточной пробы с УНРС;

4.2. Влияние серы на модифицирование неметаллических включений кальцийсодержащими реагентами

Хотя с увеличением содержания кальция в расплаве стали не происходит образования твердых фаз системы $(\text{CaO})-(\text{Al}_2\text{O}_3)$, увеличение активности CaO во включении может стать причиной протекания реакции десульфурации стали между включением и сталью [71]. По

причине низкой растворимости CaS во включении (CaO)-(Al₂O₃) и высокой скорости процесса, в силу размера включения и температуры реакции, активность (CaO) включения выше равновесного значения образования CaS, неизбежно вызовет проблему образования тугоплавкой сульфидной оболочки вокруг включения алюмината кальция.

Для расчета равновесного с сульфидом кальция содержания серы в расплаве, (при температуре 1873K), запишем уравнение для константы реакции десульфурации стали включением алюмината кальция (14):

$$K_{CaS} = \frac{a_O}{a_{(CaO)} \cdot [S] \cdot f_{[S]}}, \quad (35)$$

Выразив из (35) концентрацию серы получим:

$$[S] = \frac{a_O}{a_{(CaO)} \cdot K_{CaS} \cdot f_{[S]}}, \quad (36)$$

Численное значение константы равновесия реакции (14) найдем по формуле:

$$\log (K_{CaS}) = -\frac{\Delta G_{CaS}^0}{2,3RT} = -1,48, \quad (37)$$

Активность кислорода примем из условия комплексного раскисления расплава
алюминием и кальцием (

Таблица 10). Максимальная активность CaO в жидком алюминате кальция, по результатам расчета, представленного выше, 0,39. Коэффициент активности серы в нулевом приближении примем равный единице. Получив ориентировочное содержание серы в расплаве, повторим расчет, уточнив коэффициент активности серы по формуле $\log (f_i) = \sum_j e_i^j \cdot [j]$

(33) используя параметры взаимодействия из таблицы Таблица 8. Полученные результаты представлены на рисунке Рисунок 49 – Линии концентрации серы в металле равновесной с твердым CaS и жидким алюминатом кальция с максимальной активностью ($a_{(CaO)} = 0,39$) при $[Al] = 0,03 \%$ и $0,05 \%$.

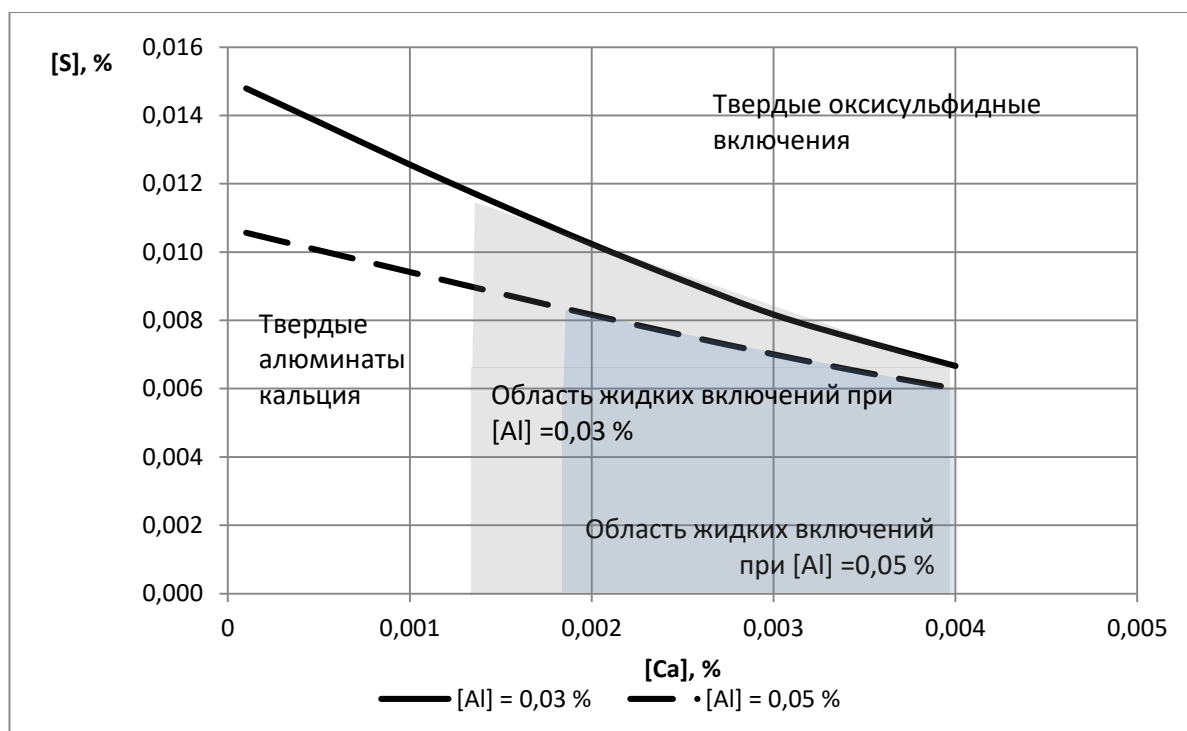


Рисунок 49 – Линии концентрации серы в металле равновесной с твердым CaS и жидким алюминатом кальция с максимальной активностью ($a(\text{CaO}) = 0,39$) при $[Al] = 0,03\%$ и $0,05\%$

Из Рисунок 49 видно, что для гарантированного обеспечения отсутствия образования твердой оболочки из CaS на жидком включении алюмината кальция, $[Ca] = 20 \text{ ppm}$ и $[Al] = 0,03\%$, концентрация серы в металле должна быть ниже $0,010\%$. При $[Al] = 0,05\%$ и $[Ca] = 20 \text{ ppm}$ допустимая максимальная концентрация серы снижается до $0,008\%$.

При ограничениях по содержанию серы $[S] < 0,008\%$ для $[Al] = 0,03\%$ и $[S] < 0,006\%$ для $[Al] = 0,05\%$, верхней границей содержания кальция в расплаве будет 30 и 40 ppm соответственно. Таким образом, вследствие малого допустимого интервала концентрации кальция и сложности прогнозирования усвоения кальция в стали, расчет массы присадки кальцийсодержащего модификатора должен происходить с учетом фактического содержания $[Al]$ и $[S]$ в металле.

4.2.1 Учет влияния изменения коэффициентов активности компонентов неметаллического включения на процесс формирования сульфидной оболочки вокруг включения

Предыдущий расчет был выполнен для максимальной активности CaO в жидком включении алюмината кальция. Это справедливо для процесса модифицирования неметаллических включений вводом в расплав металлического кальция, в силу переобогащения расплава стали по кальцию. Однако если проводить процесс модифицирования без переобогащения расплава по кальцию, следует учесть влияние изменения активностей

компонентов включения в диапазоне существования области жидкости $X(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,5 - 0,36$. Результаты данного расчета представлены ниже (Рисунок 50).

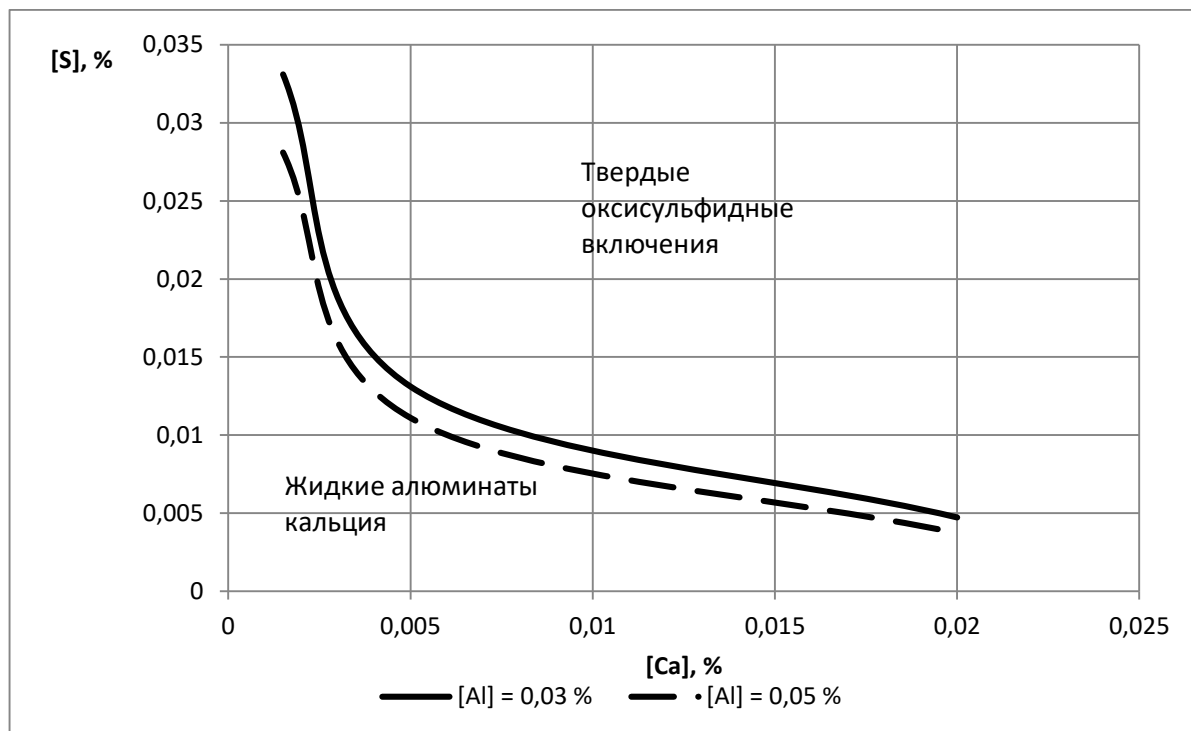


Рисунок 50 – [S] равновесное с твердым CaS с учетом изменяющихся коэффициентов активности компонентов системы (CaO)-(Al₂O₃);

Важным практическим выводом из полученных результатов является, то, что в отсутствии переобогащения расплава стали по кальцию и при поддержании [Ca] на уровне 20-30 ppm, максимально допустимая концентрация серы в расплаве существенно выше и находится на уровне 0,020 %, что без проблем достигается в условиях современного производства сверхнизкоуглеродистой стали даже без применения внедоменной десульфурации чугуна. Подобные условия могут быть созданы, например, при модифицировании неметаллических включений шлаком, без ввода металлического кальция в расплав.

4.3 Оптимизация состава шлака при внепечной обработке IF-сталей

Как было сказано выше, при образовании жидкого включения алюмината кальция, в равновесии с данным включением находится некоторое количество кальция, растворенного в стали. Таким образом, при формировании покровного шлака, близкого по составу к жидким алюминатам кальция, можно ожидать перехода некоторого количества кальция из шлака в металл по реакции $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{CaO})_y + 2z[\text{Al}] = (\text{Al}_2\text{O}_3)_{x+z} \cdot (\text{CaO})_{y-3z} + 3z[\text{Ca}]$, (21).

Таким образом, в образованном поле повышенной концентрации кальция в металле, на границе со шлаком, можно ожидать протекания реакции модифицирования диспергированных в стали включений корунда. Образующиеся при этом жидкие включения алюминатов кальция должны иметь достаточную скорость всплытия, для эффективного удаления в шлаковую фазу. Умеренное перемешивание расплава стали аргоном, должно обеспечивать условия для подвода новых включений корунда в околосшлаковую зону. Данный механизм представлен на Рисунок 51.

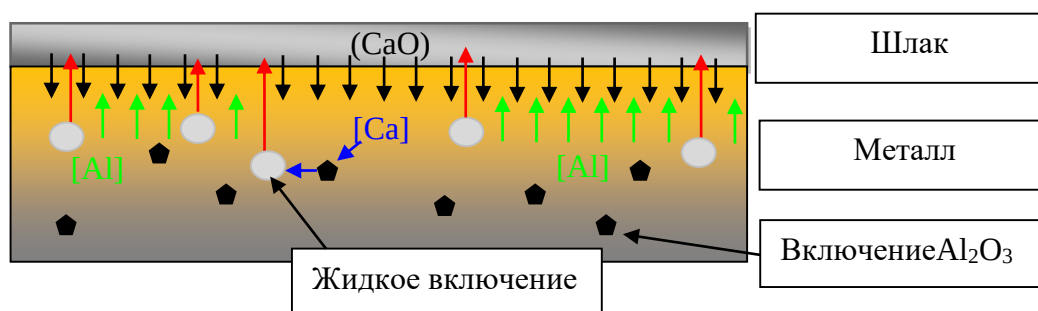


Рисунок 51 – Механизм модифицирования неметаллических включений шлаком на основе $(\text{CaO})-(\text{Al}_2\text{O}_3)$;

Обычно состав ковшевого шлака конца обработки IF-стали в сталковше изменяется в следующих пределах: (CaO) от 31,3 до 55,1 среднее 42 %, (Al_2O_3) от 11,1 до 42 среднее 32,6 %, (MgO) 5 – 14 % среднее 9 %, (FeO) от 0,7 до 5,5 % (среднее 3 %) , (MnO) от 0,1 до 3 % среднее 0,4 %. Так как основными составляющими данного шлака являются (CaO) и (Al_2O_3) можно ожидать, что при оптимизации его состава, может быть увеличена степень рафинирования стали от неметаллических включений на основе Al_2O_3 по механизму модифицирования НВ описанному в разделе 4.1. Проведенные в работе [44] исследования по рафинированию стали от неметаллических включений корунда шлаками системы $(\text{CaO})-(\text{Al}_2\text{O}_3)-(\text{MgO})$ показали, что состав включений корунда при наведении шлака, стремиться к составу шлака (Рисунок 52).

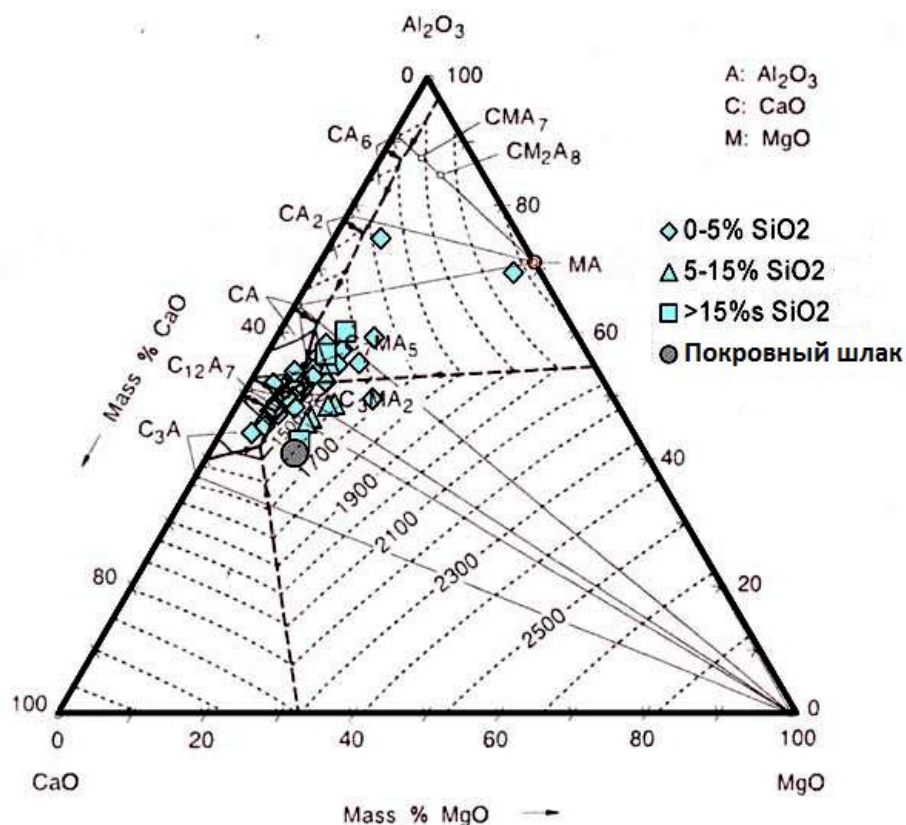


Рисунок 52 – Состав неметаллических включений при обработке расплава стали, раскисленной алюминием, шлаком $(\text{CaO})-(\text{Al}_2\text{O}_3)-(\text{MgO})$ [44];

Имея данные об активности CaO и Al_2O_3 в ковшевом шлаке можно оценить модифицирующее воздействие шлака по методу, описанному в разделе 4.1. Однако вследствие многокомпонентности шлаковой фазы, прогнозирование активности компонентов шлака затруднительно и может иметь существенную погрешность. Также в шлаке присутствует большое количество легковосстановимых оксидов (FeO , MnO , SiO_2), снижающих модифицирующее воздействие шлака. Вследствие этих обстоятельств оптимизацию состава шлака проводили путем статистической обработки зависимости отсортировки металла от состава покровного шлака.

Для проверки данной гипотезы был проведен статистический анализ влияния отношения основных составляющих покровного шлака $(\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ конца внепечной обработки на уровень отсортировки проката по поверхностным дефектам сталеплавильного происхождения. Результаты обработки массива данных 82 плавок IF-стали, выплавленных в период с января 2009 года по май 2011 года в ККЦ ЧерМК, представлены на Рисунок 53. Из полученных результатов следует, что в области состава шлака $(\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1,25 - 1,45$ отсортировка проката минимальна.

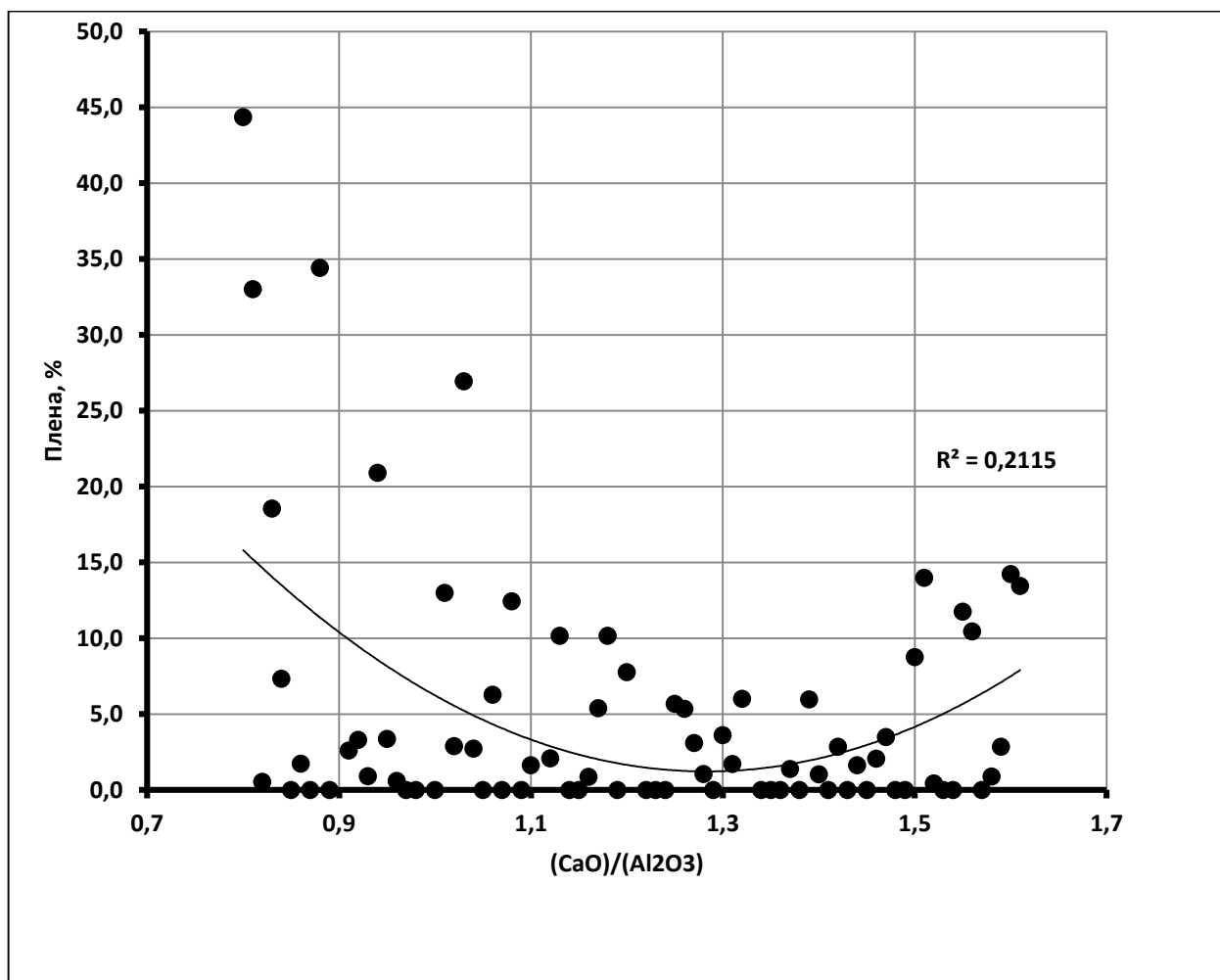


Рисунок 53 – Зависимость отсортировки холоднокатаной полосы из IF-стали 2й категории отделки поверхности от отношения $(\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ в покровном шлаке 82 плавов выполненных с января 2009 года по май 2011 года

4.3.1 Влияние окисленности покровного шлака

Как было сказано выше, наличие в шлаке окислов FeO, MnO, SiO₂ вызывает протекание конкурирующих реакций восстановления Fe, Mn и Si в расплав, что препятствует протеканию процесса восстановления Ca. Данные компоненты шлака существенно снижают модифицирующее воздействие шлака и приводят к развитию реакции восстановления оксидов железа из шлаковой фазы алюминием с образованием твердофазных включений на основе Al₂O₃. Таким образом, для достижения удовлетворительного рафинирования расплава от неметаллических включений, шлак должен быть хорошо раскислен. Влияние уровня окисленности шлака на уровень дефектности проката из IF-сталей показан на Рисунок 54.

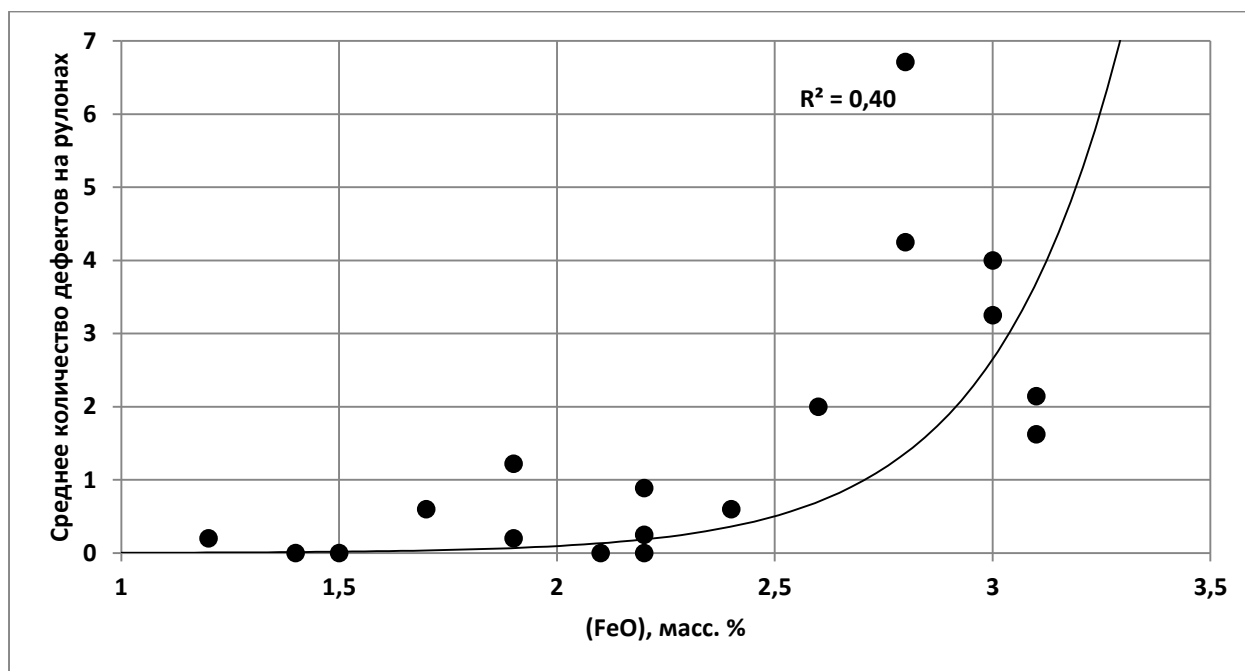


Рисунок 54 – Зависимость дефектности проката из IF-стали по дефекту «плена» (количество дефектов на рулоне по данным «Парситек») от содержания FeO в покровном шлаке перед отдачей плавки на УНРС при $(\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1,2 - 1,4$;

Из графика видно, что уровень окисленности шлака, в том числе при оптимальном соотношении основных компонентов $(\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1,2 - 1,4$, во много определяет получение низкой дефектности по качеству поверхности проката. Оптимальный уровень окисленности шлака $(\text{FeO}) < 1,5 \%$.

4.4 Построение материально-тепловой математической модели расчета температуры расплава в 350 тонном ковше на УВС в условиях Череповецкого металлургического комбината

Изучение технологических параметров производства металла плавов с аномально высокой отсортировкой (выше 20%), что общим для всех случаев, является наличие операций, связанных с принудительным изменением температуры на УВС. К таким операциям относятся: охлаждение расплава вводом стальной обрезки либо погружением в расплав стального сляба, а также химический подогрев расплава окислением компонентов стального расплава

газообразным кислородом. На момент начала работы охлаждения расплава твердым охладителем производилось почти на каждой второй плавке, химический подогрев на каждой шестой плавке. Нередко операции по нагреву и охлаждению проводились при обработке одной плавки, что связано с нестабильной скоростью охлаждения металла в стальковше, особенно в период вакуумирования, и, реже, с необходимостью увеличения окисленности металла перед вакуумным обезуглероживанием. Анализ параметров плавов IF-сталей, с проведением подобных операций, показал, что критичным, с точки зрения получения аномально высокой отсортировки проката, является отдача охладителя менее чем за 20 минут до отдачи стальковша на разливку или химический подогрев с расходом кислорода выше 100 м^3 . Доля подобных плавов составляла порядка 20 % от общего объема.

Очевидно, что проведение химического подогрева расплава недопустимо, при производстве IF-сталей, а операции по охлаждению расплава необходимо проводить до начала вакуумирования. Для реализации данных рекомендаций, необходимо точно прогнозировать температуру расплава в конце внепечной обработки. Тогда из разницы заказанной температуры отдачи металла на разливку и прогнозируемой температуры легко можно высчитать количество охладителя либо рассчитать необходимый перегрев металла на УПК при недостатке теплового запаса металла. Таким образом, необходимо было разработать модель, позволяющую по входным параметрам с предыдущих этапов внепечной обработки, оперативно и точно прогнозировать температуру металла перед отдачей стальковша на разливку.

Основной целью создания тепловой модели, являлся перенос опасных, с точки зрения загрязнения металла дополнительными включениями, операций по охлаждению расплава твердым охладителем или химическому подогреву на ранние этапы внепечной обработки (или вовсе избежать данных операций). Для выполнения поставленной цели нужно было решить следующие задачи:

- Прогнозирование скоростей снижения температуры расплава в ковше на разных этапах обработки металла на УВС;
- Установление численных зависимостей скоростей снижения температуры расплава от различных влияющих параметров;
- Прогнозирование тепловых эффектов от ввода ферросплавов, раскислителей и шлакообразующих;
- Расчет масс присадок соответствующих материалов;
- Расчет присадок шлакообразующих материалов для достижения необходимого состава шлака;

Физическое моделирование скоростей снижения температуры расплава в ковше, особенно на этапе вакуумирования, представляется достаточно трудоемкой задачей по причине многофакторности системы формирования тепловых потерь. Вследствие этого, данная задача решалась путем статистического анализа данных о температурно-временных параметрах обработки металла на УВС. Для расчета «чистой» скорости остывания расплава учитывали рассчитанные, по данным о теплоемкостях и тепловых эффектах протекающих реакций и превращений, тепловые эффекты от ввода раскислителей и шлакообразующих:

$$V_{\text{охлаждения}} = \frac{t_{\text{конечная}} - t_{\text{начальная}} + \Delta t_{\text{извести}} + \Delta t_{\text{алюминия}}}{\tau_{\text{конечная}} - \tau_{\text{начальная}}}; \quad (38)$$

где: $V_{\text{охлаждения}}$ - скорость охлаждения металла в ковше, град./мин, $t_{\text{начальная}}$ - замер температуры металла в ковше в начале обработки на УВС, град. С°, $t_{\text{конечная}}$ - замер температуры металла в ковше перед отдачей на разливку, град. С°, τ - время замера температуры, $\Delta t_{\text{извести}}$ - изменение температуры расплава при нагреве извести, $\Delta t_{\text{алюминия}}$ - изменение температуры расплава при вводе алюминия.

Теплоты затраченные на нагрев и плавление легирующих материалов, при этом, не рассматривались, так как на этапе обработки расплава IF-стали на УВС количество вводимых легирующих практически постоянно.

Изменение температуры расплава при нагреве извести может быть найдено по формуле:

$$\Delta t_{\text{извести}} = \frac{Q_{\text{извести}}}{c_{\text{ст}} \cdot M}; \quad (39)$$

где: $Q_{\text{извести}}$ - теплота необходимая для нагрева извести, кДж; $c_{\text{ст}}$ - теплоемкость жидкой стали (при 1873 К $c_{\text{ст}} = 0,67 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$), M - масса стали в стальковше (переменная величина), кг;

Теплоту для нагрева извести можно вычислить по формуле:

$$Q_{\text{извести}} = c_{\text{изв}} \cdot m_{\text{изв}} \cdot (T_{\text{цеха}} - T_{\text{ст}}); \quad (40)$$

где: $m_{\text{изв}}$ - масса отданной извести (вычисляется из необходимости получения желаемого состава шлака), кг; $c_{\text{изв}}$ - удельная теплоемкость извести ($c_{\text{ст}} = 0,84 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$); $T_{\text{ст}}$ - температура стали, К; $T_{\text{цеха}}$ - температура окружающей среды в цехе, К;

Изменение температуры расплава при вводе алюминия будет складываться из теплоты необходимой на нагрев и плавление алюминия, а также теплоты, выделившейся при раскислении металла и шлака:

$$\Delta t_{Al} = \frac{Q_{\text{нагрева } Al} + Q_{\text{плавления } Al} + Q_{\text{раскисления } [O]} + Q_{\text{раскисления } (FeO)}}{c_{ст} \cdot M}; \quad (41)$$

Теплоту, пошедшую на нагрев отданного алюминия, вычисляли по аналогии расчета для извести с учетом изменения теплоемкости алюминия при фазовом переходе:

$$Q_{\text{нагрева } Al} = m_{Al} \left(c_{Al_{тв}} \cdot (T_{\text{цеха}} - T_{\text{плавления } Al}) + c_{Al_{ж}} \cdot (T_{\text{плавления } Al} - T_{ст}) \right); \quad (42)$$

где: $c_{Al_{тв}}$ – удельная теплоемкость твердого алюминия ($c_{ст} = 0,90 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$);
 $c_{Al_{ж}}$ – удельная теплоемкость жидкого алюминия ($c_{ст} = 1,09 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$); m_{Al} – масса присадки алюминия, кг;

Теплоту, затраченную на плавление алюминия, находили из уравнения (40):

$$Q_{\text{плавления } Al} = -m_{Al} \cdot \lambda_{Al}; \quad (43)$$

где: λ_{Al} – удельная теплота плавления алюминия, $\lambda_{Al} = 0,0004 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$;

Теплоту, выделившуюся при протекании реакции раскисления стали, находили по формуле:

$$Q_{[O]} = -\frac{\Delta H_{Al}^{[O]}}{Ar_{Al}} \cdot m_{Al}^{[O]}; \quad (44)$$

где: $Q_{[O]}$ – теплота, выделившаяся при раскислении стали алюминием; $\Delta H_{Al}^{[O]}$ – энтальпия реакции раскисления стали алюминием на моль алюминия, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$; Ar_{Al} – атомная масса алюминия; $m_{Al}^{[O]}$ – масса алюминия, пошедшая на взаимодействие с растворенным в расплаве кислородом, кг;

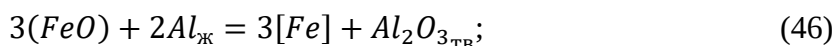
Массу алюминия на раскисление стали находили по данным замера окисленности и стехиометрии продуктов реакции (30):

$$m_{Al}^{[O]} = \frac{54}{48} \cdot \frac{[O] \cdot M_{ст}}{100}; \quad (45)$$

где: $[O]$ – концентрация кислорода в стали, %; $\frac{54}{48}$ – отношение стехиометрических коэффициентов;

Теплоту, выделившуюся при протекании реакции раскисления шлака $3(FeO) + 2Al_{ж} = 3[Fe] + Al_2O_{3_{ТВ}}$; (46) вычисляли по аналогии с формулой $Q_{[O]} =$

$$-\frac{\Delta H_{Al}^{[O]}}{Ar_{Al}} \cdot m_{Al}^{[O]}; \quad (44):$$



$$Q_{(FeO)} = -\frac{\Delta H_{Al}^{(FeO)}}{Ar_{Al}} \cdot m_{Al}^{(FeO)}; \quad (47)$$

где: $Q_{(FeO)}$ – теплота, выделившаяся при раскислении шлака алюминием по реакции (45), кДж; $\Delta H_{Al}^{(FeO)}$ – энтальпия реакции $3(FeO) + 2Al_{ж} = 3[Fe] + Al_2O_{3_{ТВ}}$; (46)

на моль алюминия, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$;

Ar_{Al} – атомная масса алюминия; $m_{Al}^{(FeO)}$ – масса алюминия пошедшая на взаимодействие с растворенным в расплаве кислородом, кг;

Массу алюминия, необходимого для раскисления шлака, рассчитывали по данным о количестве шлака (пересчетом через измеренную высоту шлака), при исходном и конечном содержании оксида железа в шлаке:

$$m_{Al}^{(FeO)} = \frac{16}{72} \cdot \frac{54}{48} \cdot \frac{(FeO)_{исх} \cdot m_{шлака}^{исх} - (FeO)_{кон} \cdot m_{шлака}^{кон}}{100\%}; \quad (48)$$

где: $(FeO)_{исх}$, $(FeO)_{кон}$ – исходное и конечное содержание оксида железа в шлаке, масс. %; $m_{шлака}^{исх}$, $m_{шлака}^{кон}$ – исходная и конечная масса шлака, кг; $\frac{16}{72}$, $\frac{54}{48}$ – стехиометрические коэффициенты;

Конечная масса шлака будет складываться из начальной массы, за вычетом восстановленного из него железа, массы алюминия, пошедшего на раскисление шлака, массы оксида алюминия, образовавшегося при раскислении шлака и массы извести, отданной для обеспечения оптимального состава шлака:

$$m_{шлака}^{кон} = m_{шлака}^{исх} - m_{Fe} + m_{Al}^{(FeO)} + m_{изв} + m_{Al}^{[O]} \cdot \left(1 + \frac{48}{54}\right); \quad (49)$$

Где: m_{Fe} – масса восстановленного из шлака железа, кг; $m_{изв}$ – масса отданной извести, кг;

При этом масса восстановленного из шлака железа равняется:

$$m_{Fe} = \frac{56}{72} \cdot \frac{(FeO)_{исх} \cdot m_{шлака}^{исх} - (FeO)_{кон} \cdot m_{шлака}^{кон}}{100}; \quad (50)$$

Подставляя уравнения $m_{Al}^{(FeO)} = \frac{16}{72} \cdot \frac{54}{48} \cdot \frac{(FeO)_{исх} \cdot m_{шлака}^{исх} - (FeO)_{кон} \cdot m_{шлака}^{кон}}{100\%}$,

(48) и (50) в (49), и выразив конечную массу шлака, получим:

$$m_{шлака}^{кон} = \frac{m_{шлака}^{исх} \cdot \left(1 - \frac{0,53(FeO)_{исх}}{100}\right) + m_{изв} + 1,89m_{Al}^{[O]}}{1 + \frac{0,53(FeO)_{кон}}{100}}; \quad (51)$$

Массу присадки извести находили из условия достижения конечного отношения (CaO) к (Al₂O₃) на середину рассчитанного ранее оптимального диапазона с учетом материального баланса шлака:

$$\frac{(CaO)_{кон}}{(Al_2O_3)_{кон}} = 1,3; \quad (52)$$

$$(CaO)_{кон} = \frac{\frac{(CaO)_{исх}}{100} \cdot m_{шлака}^{исх} + (CaO)_{изв} m_{изв}}{m_{шлака}^{кон}} \cdot 100; \quad (53)$$

$$(Al_2O_3)_{кон} = \frac{\frac{(Al_2O_3)_{исх}}{100} \cdot m_{шлака}^{исх} + m_{Al_2O_3}}{m_{шлака}^{кон}} \cdot 100; \quad (54)$$

где: $(CaO)_{кон}$ и $(Al_2O_3)_{кон}$ – конечные концентрации соответствующих компонентов в шлаке, масс.%; $(CaO)_{изв}$ – содержание оксида кальция в шлаке, масс. доля; $m_{Al_2O_3}$ – масса оксидов алюминия, образованных при раскислении шлака и металла;

Подставив (53) и (54) в (52) получим:

$$\frac{\frac{(CaO)_{исх}}{100} \cdot m_{шлака}^{исх} + (CaO)_{изв} \cdot m_{изв}}{\frac{(Al_2O_3)_{исх}}{100} \cdot m_{шлака}^{исх} + m_{Al_2O_3}} = 1,3; \quad (55)$$

Выразим из полученного уравнения искомую массу извести:

$$m_{изв} = \frac{1,3 \cdot \left(\frac{(Al_2O_3)_{исх}}{100} \cdot m_{шлака}^{исх} + m_{Al_2O_3} \right) - \frac{(CaO)_{исх}}{100} \cdot m_{шлака}^{исх}}{(CaO)_{изв}}; \quad (56)$$

Массу образовавшегося Al_2O_3 можно представить как:

$$m_{Al_2O_3} = \left(1 + \frac{48}{54} \right) \cdot \left(m_{Al}^{[O]} + m_{Al}^{(FeO)} \right); \quad (57)$$

$$\text{Подставив } m_{Al}^{(FeO)} = \frac{16}{72} \cdot \frac{54}{48} \cdot \frac{(FeO)_{исх} \cdot m_{шлака}^{исх} - (FeO)_{кон} \cdot m_{шлака}^{кон}}{100\%}; \quad (48) \text{ в } (56)$$

получим:

$$m_{Al_2O_3} = 1,89 \cdot \left(m_{Al}^{[O]} + 0,25 \frac{(FeO)_{исх} \cdot m_{шлака}^{исх} - (FeO)_{кон} \cdot m_{шлака}^{кон}}{100\%} \right); \quad (58)$$

Уравнения (56), (54), (51), образуют систему с тремя неизвестными, решая которую вычисляли массу присадки извести, массу конечного шлака и массу оксидов алюминия, образованных при раскислении шлака. Соответственно, можем рассчитать массу алюминия на раскисление шлака. Подставив $m_{Al}^{(FeO)}$ в $Q_{(FeO)} = -\frac{\Delta H_{Al}^{(FeO)}}{Ar_{Al}} \cdot m_{Al}^{(FeO)}$;

(47) вычислим теплоту, выделившуюся при раскислении шлака алюминием.

Подставив найденные значения теплот нагрева, плавления, и раскисления металла и шлака в уравнение (41) вычислим изменение температуры стали в результате отдачи алюминия.

Сложив количества алюминия на раскисление стали и шлака и добавив массу алюминия необходимого для легирования вычислим общую массу присадки алюминия.

Вследствие сильного различия в особенностях формирования теплотерь на разных этапах обработки стали на УВС скорости остывания расплава не будет постоянной. Для учета

данных особенностей, модельное прогнозирование производилось для трех условных периодов обработки. Схематично процесс обработки расплава на УВС представлен на рисунке Рисунок 55.

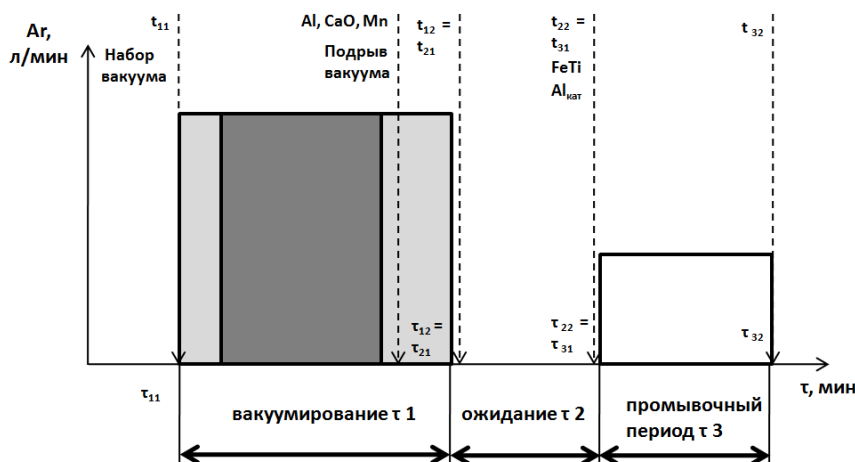


Рисунок 55 – Условное деление обработки стали на УВС на этапы;

Первый – период вакуумирования. С теплотехнической точки зрения для этого периода характерна повышенная доля потерь тепла излучением, вследствие оголения зеркала ванны металла при интенсивном кипении и аргонной продувке, а также повышенного уноса тепла отходящими газами. В период вакуумирования происходит окисление углерода, растворенного в стали с выделением некоторого количества тепла. Существенный вклад в изменение температуры расплава вносят отдаваемые при подрыве вакуума присадки: алюминий, известь и марганец. При этом, если количество отдаваемого марганца практически постоянно, в силу стабильного его усвоения в раскисленном металле, масса присадок алюминия и извести могут сильно варьироваться в зависимости от количества и окисленности печного шлака в стальковше и окисленности металла перед вводом алюминия.

Второй – период ожидания. Наличие данного периода необязательно и зависит от наличия времени до отдачи стали на разливку. Для периода ожидания характерна низкая интенсивность донной продувки и, следовательно, медленная скорость остывания расплава. В конце периода ожидания состав стали доводят по содержанию алюминия вводом катанки, после чего, легируют порошковой проволокой ферротитана.

Третий – период промывочной обработки расплава аргоном. Продолжительность данного периода строго фиксирована и обусловлена необходимостью усреднения химического состава стали после ввода легирующих материалов и рафинирования стали от НВ перед разливкой.

Так как продолжительность первого и третьего периодов обработки стали на УВС жестко регламентирована нормативной документацией, продолжительность второго периода можно вычислить до прихода стальной ковша на УВС по известному времени отдачи ковша на разливку:

$$\tau_2 = \tau_{\text{до разливки}} - \tau_1 - \tau_3; \quad (59)$$

где: τ_1 – регламентированное время вакуумирования, мин; τ_2 – продолжительность периода ожидания, мин; τ_3 – регламентированное время промывочной обработки, мин; $\tau_{\text{до разливки}}$ – время от начала обработки на УВС до отдачи ковша на разливку;

Таким образом, зная исходную температуру металла, скорости охлаждения на трех этапах обработки расплава на УВС, их продолжительность, массы присадок алюминия и извести можно вычислить температуру расплава перед отдачей стальной ковша на разливку:

$$t_{\text{отдачи}}^{\text{прогноз}} = t_{\text{исходная}} - V_1 \cdot \tau_1 - V_2 \cdot \tau_2 - V_3 \cdot \tau_3 + \Delta t_{\text{добавок}}; \quad (60)$$

где: $t_{\text{отдачи}}^{\text{прогноз}}$ – прогнозируемая температура расплава перед отдачей стальной ковша на разливку, °C; V_i – скорости охлаждения расплава при соответствующих периодах обработки, $\frac{^\circ\text{C}}{\text{мин}}$; $\Delta t_{\text{добавок}}$ – изменение температуры расплава при вводе извести и алюминия, °C;

Тогда разница между заказанной и прогнозируемой температурами отдачи на разливку:

$$\Delta t_{\text{отдачи}} = t_{\text{отдачи}}^{\text{прогноз}} - t_{\text{отдачи}}^{\text{заказ}}; \quad (61)$$

где: $\Delta t_{\text{отдачи}}$ – разница между заказанной и прогнозируемой температурами отдачи на разливку, °C; $t_{\text{отдачи}}^{\text{заказ}}$ – заказанная температуры отдачи металла на разливку, °C;

Данный параметр показывает, на какую температуры необходимо охладить либо нагреть расплав для достижения заказанной температуры металла на разливку. Зная параметр $\Delta t_{\text{отдачи}}$ можно вычислить массу необходимой присадки охладителя, либо объем кислорода для химического подогрева расплава. При малых значениях $\Delta t_{\text{отдачи}}$ модель выдает рекомендацию по достижению заказанной температуры путем регулирования интенсивности аргонной

продувки, что позволяет, в ряде случаев, избежать проведения операций по нагреву/охлаждению расплава.

Однако величины V_i , даже с учетом тепловых эффектов от ввода различных материалов и при разбиении процесса обработки расплава на УВС на подэтапы, не являются постоянными величинами и сильно зависят от прогретости и средней температуры футеровки стального ковша. Наиболее важным параметром, влияющим на прогретость футеровки стального ковша, является время его межплавочного простоя.

Межплавочный простой это время пребывания стального ковша в отсутствии жидкого металла. В случае малого времени между выпуском металла из кислородного конвертера и началом обработки на УВС температурное поле по толщине футеровки далеко от стационарного режима, что обуславливает существенное различие в скоростях остывания расплава, особенно в период вакуумирования стали. Однако, зависимость, данного параметра, представленная на рисунке Рисунок 56, строго выполняется лишь для ограниченного числа плавов, что связано с влиянием еще одного параметра – времени между выпуском металла из конвертера и началом обработки расплава на УВС.

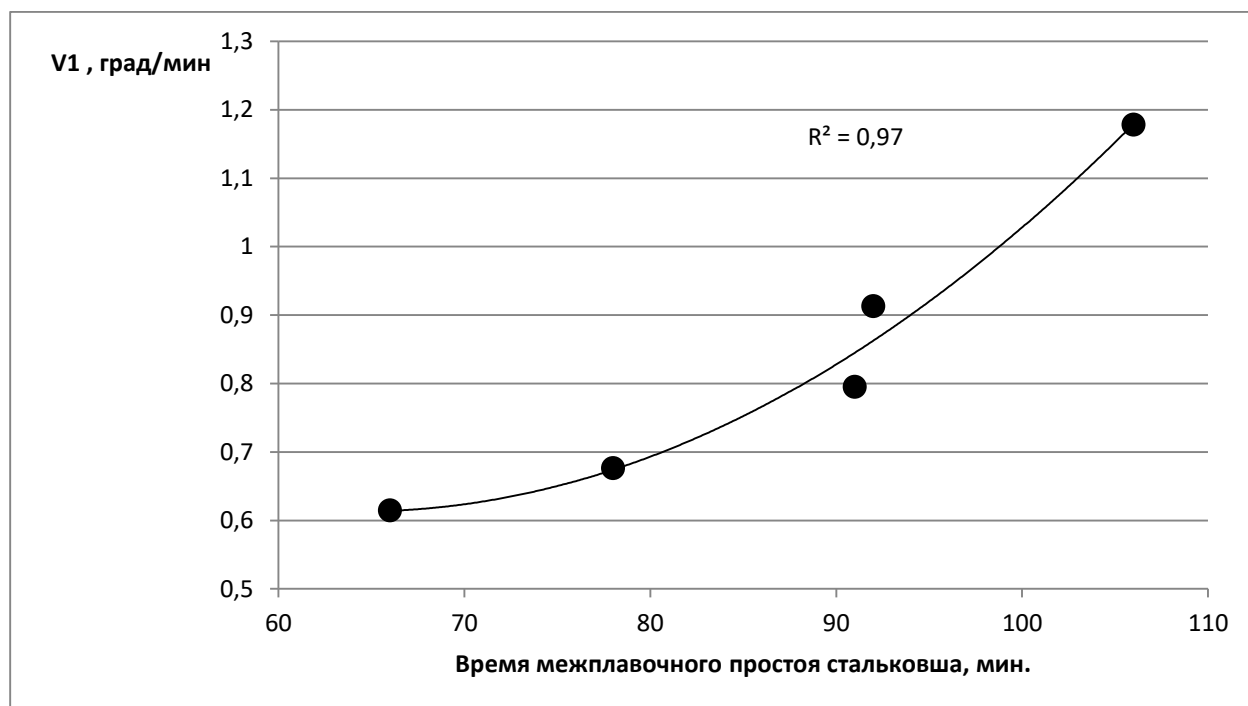


Рисунок 56 – Зависимость скорости остывания расплава в период вакуумирования от межплавочного простоя ковша плавов без обработки на УПК при фиксированном времени от выпуска до начала обработки на УВС;

Таким образом, совместно с межплавочным простоем, необходимо учитывать время между окончанием выпуска стали из конвертера и началом обработки на УВС. Учет данного параметра позволил более точно рассчитывать плавки, имеющие аномальные значения этого параметра. Полученная зависимость скорости остывания металла от межплавочного простоя T_k и времени между окончанием выпуска и началом обработки на УВС ΔT (Рисунок 57), описывается уравнением:

$$V_1 = 0,0065 * T_k - 0,0033 * \Delta T + 0,8 \quad (62)$$

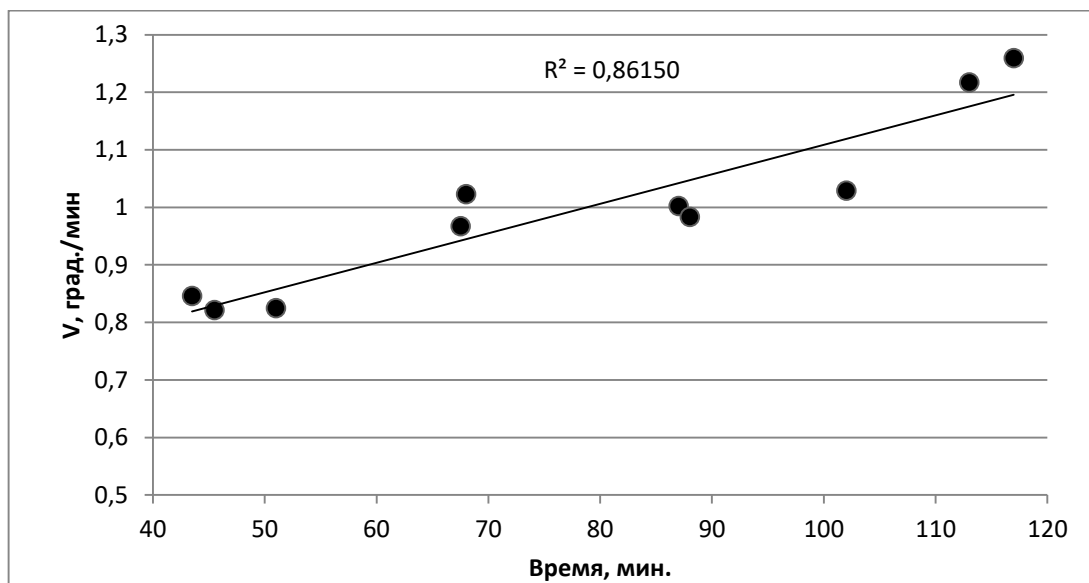


Рисунок 57 – Зависимость скорости остывания металла в период вакуумирования от времени межплавочного простоя ковша и временного интервала между выпуском металла и началом обработки на УВС;

Полученная зависимость (Рисунок 57) показывает, что прогретость сталковша тем больше, чем меньше время межплавочного простоя и больше время пребывания металла в ковше от выпуска до начала обработки на УВС.

В силу дополнительного подвода тепла электродуговым подогревом металла, обрабатываемого на УПК, данная группа плавков рассматривалась отдельно. Скорость остывания, в период вакуумирования, металла плавков прошедших обработку на УПК, не имеет явно выраженной зависимости от параметра ΔT . Напротив, влияние этого параметра в ряде случаев противоречиво. Анализ расширенного массива данных для построения модели позволил выявить

значимое влияние на скорость охлаждения металла на УВС времени длительного, свыше 10 минут, нагрева стали на УПК при высоких, выше 90 минут, значениях межплавочного простоя.

$$V_1 = -0,0113 * T_{\text{УПК}} + 1,18 \quad (63)$$

Полученная зависимость показывает, что при длительной обработке расплава на УПК, прогретость и средняя температура огнеупорной футеровки стальной ковша преимущественно зависят от длительности электродугового подогрева.

Для остальных плавов, прошедших обработку на УПК, имеет место следующая зависимость скорости охлаждения металла в период вакуумирования от времени межплавочного простоя:

$$V_1 = -0,00488 * T_k + 0,6751 \quad (64)$$

Полученная зависимость представлена на Рисунок 58.

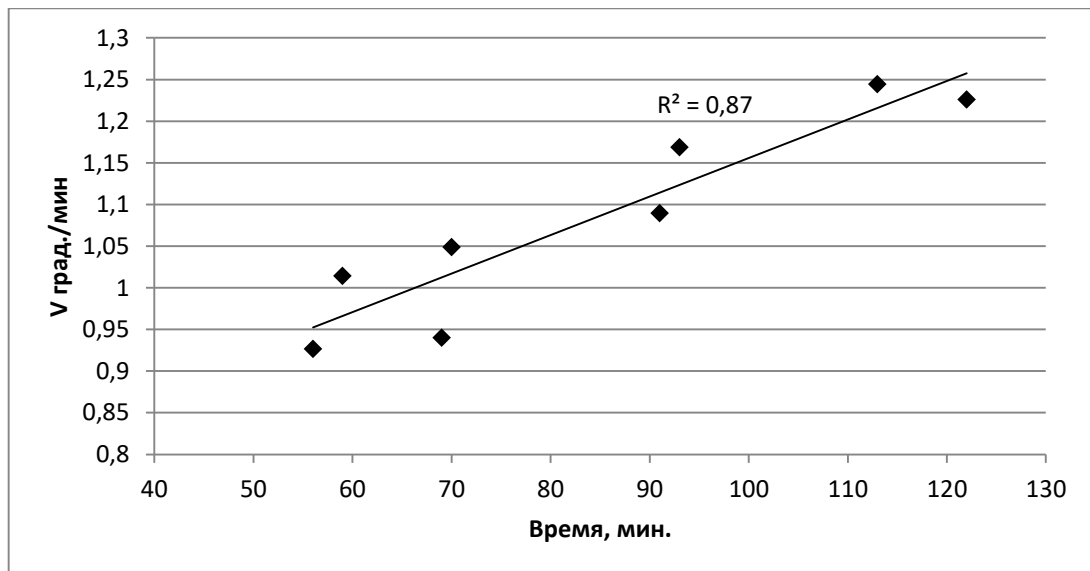


Рисунок 58 – Зависимость скорости остывания металла в период вакуумирования от межплавочного простоя ковша для плавов без аномально длительного нагрева на УПК;

Статистическая обработка данных о скоростях охлаждения расплава на дальнейших этапах обработки не выявила значимых зависимостей от перечисленных параметров. Более того,

темпы снижения температуры металла в стальковше имеют минимальное отклонение от среднего значения для каждого из этапов. По всей видимости, данный факт свидетельствует о полном прогреве футеровки и выходе температурного поля по толщине огнеупорного материала в стационарный режим.

В этом случае, изменение скорости остывания расплава будет определяться, в первую очередь, особенностями теплоотвода через зеркало металла/шлака и с отходящими газами. Ввиду того, что основные особенности аргонной продувки уже учтены моделью при делении процесса обработки на УВС на подэтапы, а толщина шлака на данных этапах изменяется незначительно, скорости остывания расплава в периоды ожидания и при промывочной обработке приняты средними по анализируемому массиву данных.

Изложенные принципы построения тепловой модели обработки металла на УВС позволили с высокой точностью прогнозировать температуру расплава в конце внепечной обработки. Расчет массы присадки охладителя, проделанный на основе модельного прогнозирования, дал возможность перенести операцию по охлаждению расплава на период начала обработки на УВС, а в случае недостатка тепла, для достижения требуемой температуры отдачи металла на разливку, провести дополнительный подогрев на УПК. Промышленное опробование разработанной модели дало возможность избежать случаев получения аномально высокой отсортировки металлопроката в силу загрязнения расплава экзогенными включениями при использовании химического подогрева либо при вводе охладителя перед отдачей стальковша на разливку.

4.4.1 Результаты опробования материально-тепловой модели плавки

Основной целью создания тепловой модели, являлся перенос опасных, с точки зрения загрязнения металла дополнительными включениями, операций по охлаждению расплава обреза/слябом или химическому подогреву на время до начала вакуумирования. Первая версия модели проверялась на плавках текущего производства представленных в таблице

Таблица 11. Рассчитанные при помощи модели данные по количеству охладителя, кислорода, алюминия и извести сообщались сталевару. Перенос химического подогрева на время начала обработки на УВС осуществляли на плавках 113745, 213894, 214326, 114208, 214367, 214387, 114369, 114370, 114406, 114413, 215287, т.е. в 11 случаях из 13. Охлаждения расплава стальной обреза на время начала обработки на УВС было перенесено при обработке металла плавков 213216, 214364, 214014, 214570, 214751, т.е. в 5-и из 10-ти случаев.

Оценка точности модели прогнозирования температуры расплава по 37 плавкам текущего производства представлена в таблице Таблица 12.

Таблица 11 – Результаты расчета по модели для плавок текущего производства;

№	№ плавки	фактическая температура, °C	расчетные температура по модели, °C	разница расчетной и фактической температур, °C	примечание
1	213656	1580	1582	2	с УПК
2	113547	1576	1582	6	с УПК
3	213659	1590	1576	14	с УПК
4	313764	1578	1583	5	с УПК
5	113581	1579	1580	1	с УПК
6	113582	1578	1584	6	с УПК
7	113745	1582	1581	1	без УПК
8	213894	1582	1577	5	без УПК
9	213895	1573	1581	8	без УПК
10	113772	1573	1577	4	без УПК
11	113888	1588	1576	12	без УПК
12	214014	1581	1580	1	без УПК
13	114065	1585	1579	6	без УПК
14	114067	1578	1583	5	без УПК
15	214215	1574	1573	1	без УПК
16	114068	1577	1582	5	с УПК
17	214216	1588	1578	10	с УПК
18	214361	1578	1674	4	без УПК
19	214364	1577	1577	0	без УПК
20	114208	1567	1569	2	без УПК
21	114209	1575	1579	4	без УПК
22	214367	1575	1550	25	без УПК
23	114224	1581	1578	3	без УПК
24	214386	1570	1579	9	без УПК
25	214387	1578	1569	8	без УПК
26	114369	1580	1576	4	без УПК
27	114370	1576	1578	2	с УПК
28	214537	1574	1578	4	без УПК
29	214470	1578	1582	4	без УПК
30	114406	1578	1575	3	с УПК
31	214577	1580	1578	2	с УПК
32	114413	1574	1570	4	с УПК
33	214580	1578	1583	5	с УПК
34	214581	1575	1568	7	с УПК
35	114582	1575	1574	1	с УПК
36	214751	1574	1578	4	с УПК
37	214752	1576	1576	0	с УПК

Таблица 12 – Погрешность расчета по температурной модели

погрешность расчета	$\leq 1^{\circ}\text{C}$	$\leq 2^{\circ}\text{C}$	$\leq 4^{\circ}\text{C}$	$\leq 5^{\circ}\text{C}$	$\leq 6^{\circ}\text{C}$	$\leq 9^{\circ}\text{C}$	$\leq 10^{\circ}\text{C}$	$\leq 25^{\circ}\text{C}$
% плавков с погрешностью	14	35	57	70	78	89	92	100

Для учета дополнительных параметров, влияющих на точность прогнозирования модели, был проведен анализ расширенного массива данных. Установлено, что при расчете скорости остывания металла при вакуумировании для плавков без УПК наряду с межплавочным простоем, необходимо учитывать время между окончанием выпуска стали из конвертера и началом обработки на УВС.

Скорость остывания металла плавков, прошедших обработку на УПК, в период вакуумирования, не имеет явно выраженной зависимости от параметра ΔT . Напротив, влияние этого параметра в ряде случаев противоречиво. Анализ расширенного массива данных для построения модели позволил выявить значимое влияние на скорость охлаждения металла на УВС времени длительного, свыше 10 минут, нагрева стали на УПК при высоких, выше 90 минут, значениях межплавочного простоя. Таким образом, полученная ранее зависимость скорости остывания металла от T_k была уточнена.

Учет перечисленных факторов позволил значительно увеличить точность прогнозирования модели (Таблица 13).

Таблица 13 – Погрешность расчета по модели с учетом внесенных изменений

погрешность расчета	$\leq 1^{\circ}\text{C}$	$\leq 2^{\circ}\text{C}$	$\leq 4^{\circ}\text{C}$	$\leq 5^{\circ}\text{C}$	$\leq 6^{\circ}\text{C}$	$\leq 9^{\circ}\text{C}$	$\leq 10^{\circ}\text{C}$	$\leq 25^{\circ}\text{C}$
% плавков с погрешностью	56	72	77	89	89	89	94	100

Частотное распределение погрешностей расчета по модели прогнозирования температуры, для случая с использованием подогрева на УПК и без подогрева представлено на

рисунке Рисунок 59, суммарное распределение погрешностей для всего обработанного массива представлено на рисунке Рисунок 59 и в таблице Таблица 14. Из приведенных гистограмм видно, что уточненные регрессионные зависимости позволили значительно повысить точность прогнозирования модели. Доля плавков с погрешностью меньше 4 градусов возросла с 57 до 76 %, а с погрешностью менее 6 градусов с 78 до 92 %. Достигнутая точность прогнозирования позволяет использовать модель на плавках текущего производства.

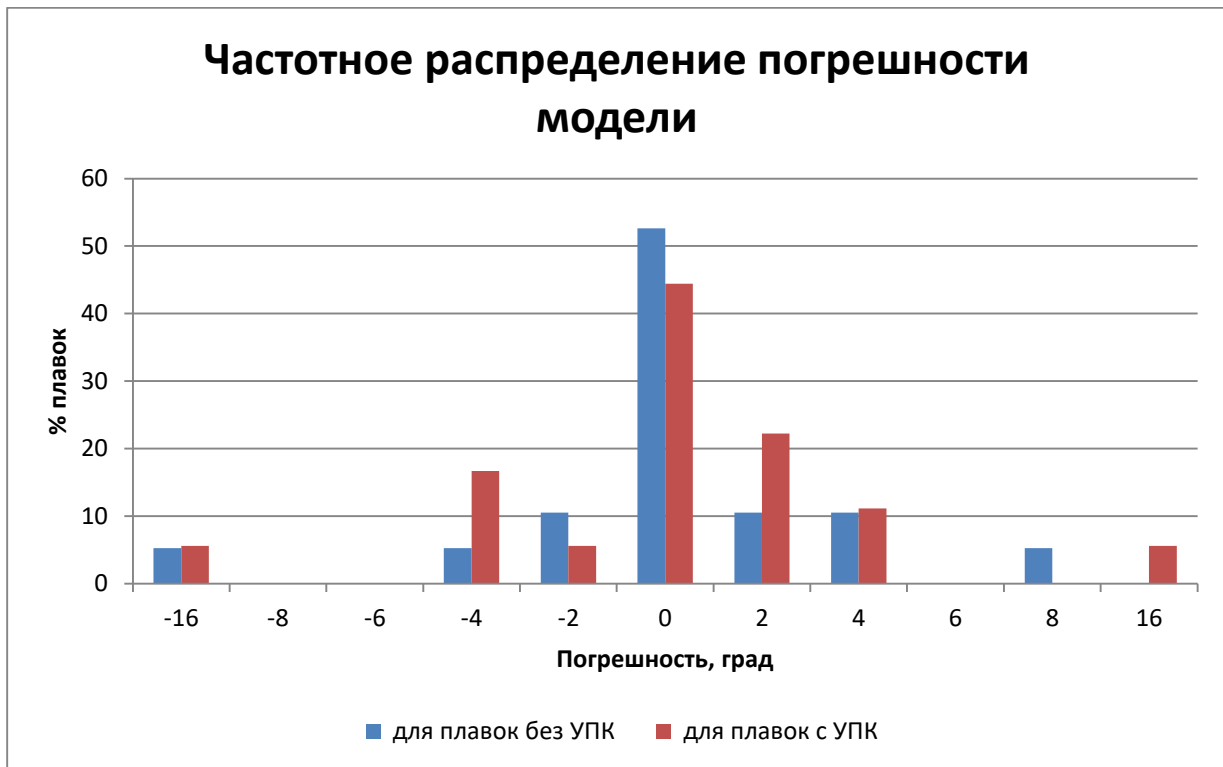


Рисунок 59 - Частотное распределение погрешности модели для плавков с и без обработки на УПК;

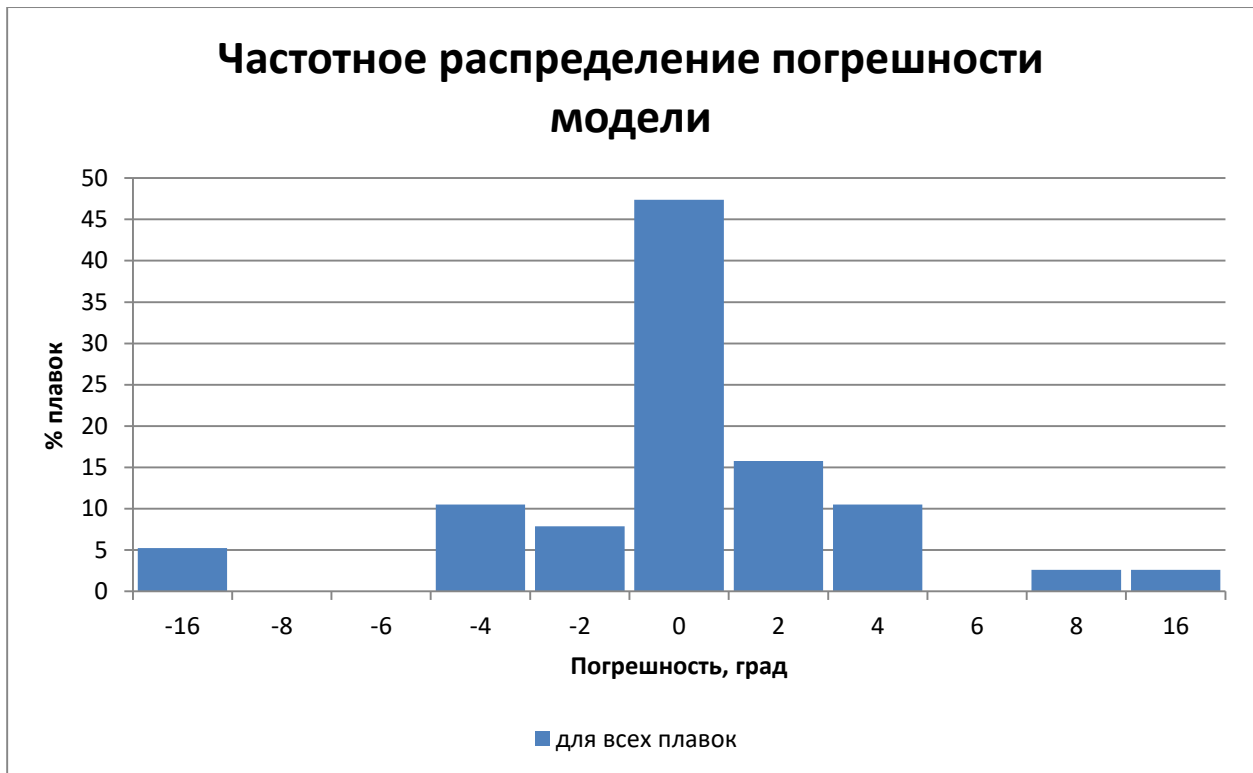


Рисунок 60 - Частотное распределение погрешности модели по всему массиву плавков

Таблица 14 – Погрешность модели после внесения изменений по всему массиву плавков

погрешность расчета	$\leq 1^{\circ}\text{C}$	$\leq 2^{\circ}\text{C}$	$\leq 4^{\circ}\text{C}$	$\leq 5^{\circ}\text{C}$	$\leq 6^{\circ}\text{C}$	$\leq 9^{\circ}\text{C}$	$\leq 10^{\circ}\text{C}$	$\leq 25^{\circ}\text{C}$
% плавков с погрешностью	46	54	76	86	92	92	92	100
количество плавков с погрешностью	17	20	28	32	34	34	34	37

Порядка 8 % плавков имеют достаточно высокую погрешность прогнозирования ($\pm 12,5^{\circ}\text{C}$) по разработанной модели, что связано с невозможностью учесть некоторые отклонения в технологии ввиду статистического характера модели. Исключение случаев неточного прогнозирования возможно при выполнении следующих условий:

1. соблюдения требования по использованию оборотных ковшей (использовать ковши без газового разогрева)
2. общий межплавочный простой стальной ковшей не превышает 100 минут;
3. стойкость ковша не менее 3х плавков;
4. обеспечивается общая выдержка металла в стальной кошке не более 3 часов;

5. соблюдается технология в части окисленности металла 500 – 700 ppm, количество шлака в стальковше не более 70 мм
6. обеспечивается удовлетворительная продуваемость пробок;
7. отсутствует оголения металла в промывочный период;

Выводы к главе 4

1. На основе современных представлений о физическо-химических закономерностях процессов комплексного раскисления, была составлена модель модифицирования неметаллических включений кальцием.
2. Модель рассчитывает основные условия успешного модифицирования включений Al_2O_3 кальцием: количество $[Ca]$, равновесное с жидкими включениями алюминатов кальция заданного состава и равновесное содержание $[S]$ с твердыми включениями сульфида кальция.
3. Рассчитаны оптимальные интервалы концентраций $[Ca]$ для обеспечения получения жидких включений алюминатов кальция при различных содержаниях $[S]$ и $[Al]$. Показано, что с увеличением содержания $[Al]$ в расплаве для получения жидких алюминатов кальция требуется большее содержание $[Ca]$, при этом минимально допустимое количество серы уменьшается. Увеличение $[S]$ приводит к уменьшению максимального допустимого $[Ca]$ – сужает технологическое окно.
4. При расчете термодинамики процесса модифицирования включений учтена зависимость коэффициентов активности компонентов в системе $(CaO) - (Al_2O_3)$ от их концентрации. Показано, что при увеличении $[Ca]$ свыше точки получения жидкофазного включения $X(Al_2O_3) = 0,5$, изменение состава включений замедляется с ростом $[Ca]$. Вплоть до предела растворимости кальция, включения остается жидкими, что обуславливает невозможность получения пересыщенных по CaO включений алюминатов кальция при атмосферном давлении.
5. Показана теоретическая возможность модифицирования неметаллических включений при повышенном, в несколько раз, содержании $[S]$, что практически важно для разработки технологии производства сталей без внедоменной десульфурации чугуна, с повышенным содержанием серы в шихте, либо для сталей, легированных серой.

6. При анализе плавков с аномально высокой отсортировкой, выше 20%, было установлено, что металл данных плавков проходил операции по принудительной корректировке температуры на конечных этапах внепечной обработки.
7. Установлено, что отдача твердого охладителя (лом, сляб) в расплав стали, менее чем за 20 минут до отдачи стали на разливку, либо химический подогрев расплава на этапе обработки стали на УВС с высоким (выше 100м^3) расходом кислорода, являются причинами аномально высокой дефектности проката по поверхностным дефектам.
8. С целью избежать подогрева и охлаждения расплава стали на финальном этапе внепечной обработки, была разработана модель прогнозирования температуры стали при обработке на УВС.
9. Для прогнозирования температуры установлены «чистые»* скорости охлаждения расплава на различных стадиях обработки на УВС, а также их статистические зависимости от параметров, связанных с прогретостью и средней температурой футеровки стальной ковша.
10. На 37 плавках опробовано прогнозирование температуры на УВС при помощи разработанной материально-тепловой модели. Температура окончания обработки расплава на УВС на 92 % плавков была предсказана с точностью $\pm 6\text{ }^\circ\text{C}$, что позволило избежать на данных плавках нежелательных операций по принудительному нагреву/охлаждению расплава на конечных этапах внепечной обработки. Оставшиеся 8% плавков обрабатывались в стальной ковше после газового подогрева (что является нарушением технологии и не учитывалось нами) и имели недостаточную сходимость с моделью.

* - чистая скорость охлаждения расплава – скорость охлаждения за вычетом тепловых эффектов от ввода материалов.

Глава 5. Результаты опробования разработанных технологических решений

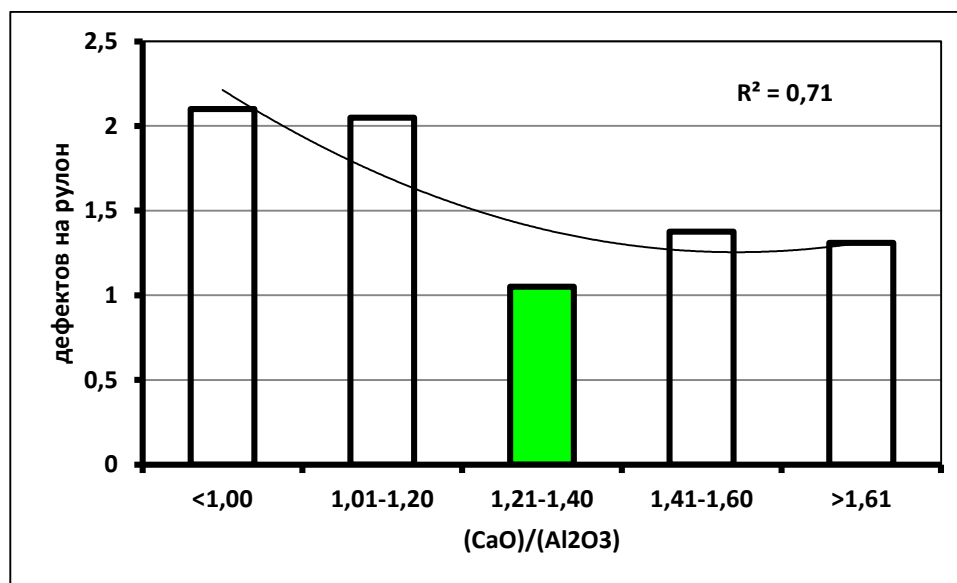
5.1 Оптимизация состава шлака

5.1.1 Оптимизация отношения (CaO) к (Al_2O_3) в покровном шлаке

Как было сказано в 4 главе, для образования легко удаляемых жидкофазных включений, целесообразно не только проводить обработку расплава кальцийсодержащими модификаторами,

но и оптимизировать состав покровного шлака. Данная мера должна обеспечить возможность для модифицирования НВ в поверхностных слоях расплава и создать благоприятные условия для удаления их в шлаковую фазу. При длительном пребывании расплава под жидкофазным шлаком системы $Al_2O_3 - CaO$ с высокой активностью CaO и низким окислительным потенциалом, можно ожидать существенного удаления включений корунда, что должно привести к улучшению условий разливаемости стали и благоприятно повлиять на снижение уровня поверхностных дефектов проката.

В результате проведенного статистического анализа влияния состава шлака на уровень отсортровки проката из IF-сталей была дана рекомендация уделить особое внимание регулированию содержания основных составляющих шлака путем расчета присадки извести для достижения отношения $(CaO)/(Al_2O_3) = 1,2 - 1,4$. Результаты опробования изменения целевого интервала $(CaO)/(Al_2O_3)$, прослеженные на 70 плавках, представлены на рисунке Рисунок 61. Видно, что дефектность подката из металла плавков, обработанных под шлаком с рекомендованным отношением $(CaO)/(Al_2O_3)$ на 38,6 %, ниже дефектности металла выплавленного с отклонением данного параметра от рекомендованного диапазона.



$(CaO)/(Al_2O_3)$	<1,00	1,01-1,20	1,21-1,40	1,41-1,60	>1,61
данных	6	13	28	15	8
деф./рулон	2,1	2,05	1,05	1,375	1,31

Рисунок 61 – Дефектность проката в зависимости от отношения $(CaO)/(Al_2O_3)$ в покровном шлаке на 70-ти плавках выполненных по РП 234 с января 2011 по март 2012 года;

5.1.2 Раскисление ковшевого шлака

Несмотря на эффективность модифицирующего воздействия покровного шлака на Al_2O_3 -содержащие НВ, время нахождения расплава в стальковше недостаточно для полного удаления всех продуктов раскисления. Во многом, низкая степень рафинирования расплава стали от неметаллических включений шлаком связана с повышенной окисленностью шлака. Кусковой алюминий или алюминиевая катанка, используемые при выплавке ИФ-стали для раскисления и легирования, не позволяют достаточно быстро снизить окисленность шлака до требуемого уровня. Быстрое растворение данных материалов в стальном расплаве обуславливает диффузионный механизм раскисления шлака (вторичное окисление растворенного в стали алюминия). Для интенсификации процесса раскисления шлака было предложено использовать предварительное раскисление покровного шлака.

К материалу-раскислителю, предназначенному для снижения окисленности шлака, предъявляли следующие требования:

1. Низкая насыпная плотность, ниже либо равная плотности шлака;
2. Высокая раскислительная способность, равновесное содержание $(FeO) < 1 \%$;
3. Низкая стоимость;
4. Пониженное усвоение сталью;
5. Низкое содержание вредных для ИФ-стали примесей;

В качестве такого материала изначально рассматривался коксовый бой, либо карбид кальция. Применение углеродсодержащего раскислителя, особенно эффективно в условиях вакуумирования, так как продукты раскисления удаляются в газовую фазу.



$$K = \frac{p_{CO}}{a_{(FeO)}} = \frac{p_{CO}}{(FeO) \times \gamma_{(FeO)}} \Rightarrow \text{при } \downarrow p_{CO}, (FeO) \downarrow \quad (66)$$

Таким образом, снижение общего давления, понижает парциальное давление продуктов реакции и сдвигает равновесие вправо, значительно увеличивая сродство раскислителя к кислороду.

Однако эффективная реализация углеродного раскисления в условиях конвертерного цеха ПАО «Северсталь» затруднена в связи с использованием ковшевого вакууматора. Небольшой свободный борт, вызывает опасность попадания вспененного шлака в вакуум-камеру и поломки

насосов. Небольшие порции отданного на УПК кокса (порядка 50 кг) не привели к сильному снижению окисленности шлака.

Использование алюминия для раскисления шлака представляется предпочтительным с точки зрения его высокого сродства к кислороду при относительно невысокой стоимости. Однако, небольшая удельная поверхность и относительно высокая насыпная плотность алюминия обуславливают его интенсивное взаимодействие с расплавом стали, что снижает эффективность раскисления шлака. В силу этого обстоятельства, для раскисления шлака было предложено использовать «легковесный» алюминий (сечку, крупку и т.п.). В качестве такого материала был выбран отход алюминиевой промышленности АВК-50(65ф) (Таблица 15), обладающий насыпной плотностью 1800 кг/м³, меньшей плотности шлака, и малой стоимостью (на 15 % ниже стоимости в пересчете на чистый вторичный алюминий).

Таблица 15– Химический состав алюминий содержащего материала использованного для раскисления шлака;

Марка	Металлической части	Сумма алюминия и магния в металлической части, не менее	Массовая доля, %							
			Примесей в металлической части, не более							
			Магний	Железо	Медь	Цинк	Кремний	Свинец	Олово	Всего примесей
АВК-50ф	50,0±2,0	88,0	0,3	2,5	2,0	2,0	5,0	0,1	0,1	12,0
АВК-65ф	65,0±4,0									

Расчет количества АВК следует производить по формуле:

$$m_{\text{АВК}} = \frac{\frac{2}{3} \times ((\text{FeO})_1 - (\text{FeO})_2) \times \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{M_{\text{FeO}}} \times G_{\text{ш}}}{a \times b} \quad (67)$$

где: $(\text{FeO})_{1,2}$ – разница концентрации $(\text{FeO})\%$ масс. до и после раскисления шлака (примем 4%), M_i – молекулярная масса вещества, $G_{\text{ш}}$ – масса шлака в кг (10мм – 500 кг шлака), a – количество Al в АВК, b – коэффициент «использования» алюминия (0,5);

$$m_{\text{АВК}} = 4,63 \times h_{\text{ш}} \quad (68)$$

где: $h_{\text{ш}}$ – высота шлака в мм;

Так как (FeO) шлака служит одним из источников кислорода для окисления углерода в период вакуумного обезуглероживания, пониженная окисленность шлака в течение вакуумирования нежелательна и может привести к ухудшению условий обезуглероживания. Таким образом, отдачу АВК целесообразно осуществлять после подрыва вакуума до 20мм и до отдачи чистого алюминия, с целью его экономии.

Раскисление шлака материалом АВК-65ф было опробовано на трех плавках одной серии: 213895 (отдано 116 кг АВК), 113772 (отдано 149 кг АВК), 113888 (отдано 120 кг АВК). Раскислитель отдавался на шлак после ввода основной массы металлического алюминия. Содержание (FeO) замеряли до и через 10 минут после раскисления шлака.

Шлак плавки 213895 до раскисления содержал 5,7 % (FeO). После отдачи 116 кг АВК содержание оксида железа в шлаке уменьшилось до 3,2 %, а в пробе шлака в конце обработки на УВС содержание (FeO) составило 0,94 %. При обработке металла шлаком имела место десульфурация со степенью 50 %. При непрерывном литье заготовок на плавке было зафиксировано затягивание шиберного отверстия сталеразливочного ковша.

Шлак плавки 113772 до раскисления содержал 2,7 % (FeO). После отдачи 149 кг АВК содержание оксида железа в шлаке уменьшилось до 1,3 %. При обработке и разливке металла данной плавки также имела место десульфурация и затягивание шиберного отверстия сталеразливочного ковша.

Шлак плавки 113888 до раскисления имел аномально высокое содержание (FeO) 9%. В силу чего, после отдачи 120 кг АВК содержание оксида железа в шлаке уменьшилось только лишь до 3 %. На металле данной плавки не наблюдали десульфурации и затягивания шиберного отверстия.

Очевидно, что отдача АВК, в количестве большем 120 кг после присадки кускового алюминия, является эффективной мерой для снижения окисленности покровного шлака. Однако протекающая при пониженной окисленности десульфурация металла, препятствует нормальному ходу непрерывной разливки. Формирующиеся при удалении серы твердые неметаллические включения с сульфидной составляющей, имеют большую адгезию к огнеупорным корунд-содержащим материалам, чем непосредственно сами включения корунда, что обуславливает затягивание защитного разливочного стакана (трубы) стальковша. Таким образом, модифицирование неметаллических включений кальцийсодержащими материалами, до жидкого состояния в расплаве IF-стали при ковшевой обработке, становится необходимым условием производства высококачественного автолистового проката.

5.2 Опробование модифицирования неметаллических включений кальцийсодержащими материалами

С целью опробования технологии модифицирования неметаллических включений кальцийсодержащими материалами выполнено 4 опытных плавки: №№ 214577, 114582, 215287 и 215288, ключевые параметры которых приведены в Таблица 16. К плавкам под обработку кальцием предъявлялись следующие требования:

- Высота слоя попавшего конвертерного шлака не должна превышать 80 мм
- Интервал времени обработки металла на УВС должен быть достаточным для отдачи кальцийсодержащих материалов и проведения промывочного периода (85 минут и более)
- Работа донных продувочных блоков должна быть на удовлетворительном уровне для проведения промывочного периода
- Температура металла не должна быть слишком низкой (плавки без химического подогрева)
- Получение шлака с высокой ассимилирующей способностью, целевой диапазон (CaO) / (Al₂O₃) = 1,2 – 1,4

Выполнение этих требований было направлено на обеспечение химического состава выплавляемой марки, прежде всего, по кремнию, предсказуемость расчета количества присадки кальция и обеспечение необходимых режимов промывочного периода с целью наиболее полного удаления модифицированных неметаллических включений.

Металл плавки 214577 на момент начала обработки на УВС имел содержание кислорода 552 ppm, температуру 1654°C, толщину слоя шлака 80 мм. После подрыва вакуума и отдачи основной порции раскислителя на шлак было отдано 300 кг АВК. Тем самым, была достигнута окисленность шлака (FeO) = 1,3 % и десульфурация металла с 0,013 % до 0,007 %. Кальций вводили в металл в виде проволоки FeCa30 в количестве 300кг, из расчета 90 кг чистого кальция, после ввода всех шлакообразующих и легирующих. После ввода кальция был проведен промывочный период продолжительностью 5 минут с интенсивностью продувки аргоном через донные пробки 300 л/мин и взята проба на химический анализ металла, после чего ковш был отдан на разливку. Содержание серы в металле последней пробы уменьшилось до 0,003%, т.е. суммарная степень десульфурации составила 77 %. Несмотря на высокую степень десульфурации, металл плавки 214577 разливался без замечаний, колебаний уровня металла или скорости разливки, что говорит об эффективности модифицирования неметаллических включений (Рисунок 62).

Металл плавки 214577 был назначен на нанесение антикоррозионного покрытия в цехе «Севергал». Дефектность на 8-ти прокатанных рулонах, по данным системы Парситек составила 0 деф./рул.

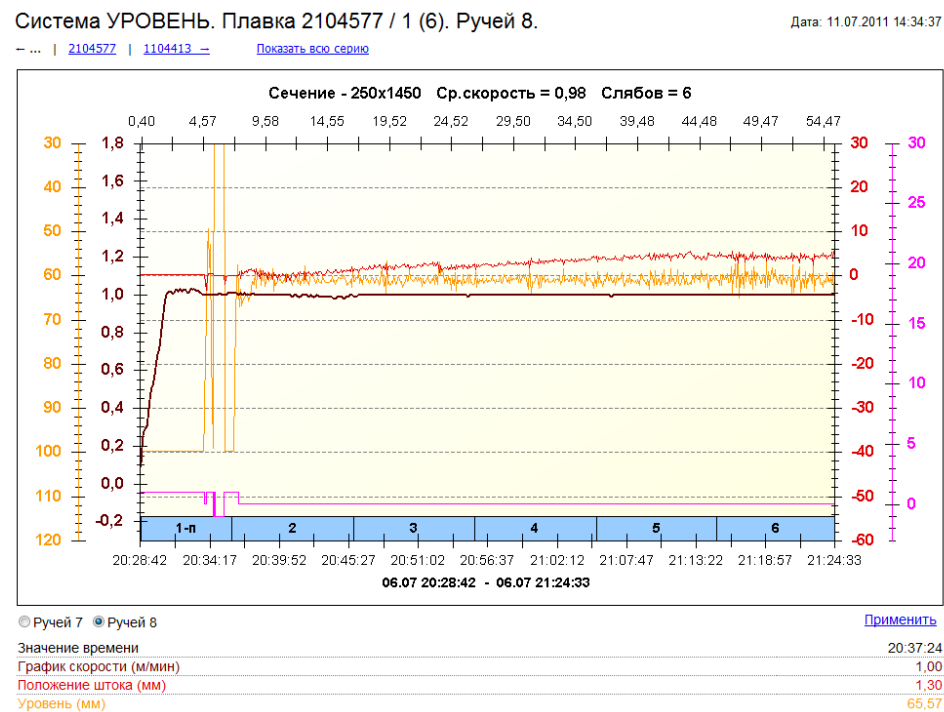


Рисунок 62— График ключевых параметров разливки металла плавки 214577 АСУ «УРОВЕНЬ»

Режим обработки металла плавки 114582 схож с режимом обработки плавки 214577. Окисленность металла составила 590 ppm, температура 1637°C, толщина слоя шлака 80 мм. После подрыва вакуума и отдачи основной порции раскислителя на шлак было отдано 275 кг АВК. Кальций вводили в металл в виде проволоки FeCa30 в количестве 330 кг, после ввода всех шлакообразующих и легирующих. После отдачи кальция был проведен промывочный период продолжительностью 5 минут с интенсивностью дутья аргоном 100 л/мин и взята проба на химический анализ металла, после чего ковш был отдан на разливку. Степень десульфурации данной плавки 30%, ниже предыдущий, что объясняется слабой аргонной продувкой после отдачи шлакообразующих. Металл плавки 114582 разливался без замечаний и без существенных колебаний уровня металла в кристаллизаторе и скорости разливки, что говорит об эффективном модифицировании неметаллических включений до жидкого состояния (Рисунок 63).

Металл плавки 215282 был назначен на нанесение антикоррозионного покрытия в цехе «Севергал». Дефектность на 10-ти прокатанных рулонах, по данным системы Парситек составила 1 деф./рул.

Система УРОВЕНЬ. Плавка 1104582 / 1 (3). Ручей 1.

Дата: 13.07.2011 12:00:27

- ... | 1104582 | 2104751 -

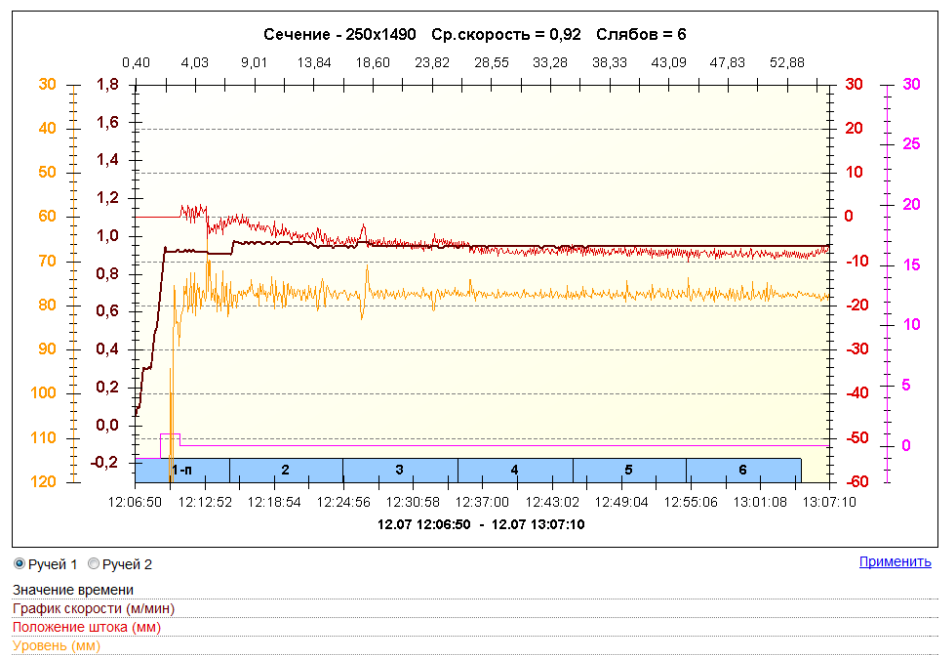
[Показать всю серию](#)

Рисунок 63- График ключевых параметров разливки металла плавки 114582 АСУ «УРОВЕНЬ»;

Содержание кислорода в металле плавки 215287, в отличие от двух предыдущих, характеризовалось низким уровнем - 475 ppm, что обусловило необходимость продувки расплава 86 м³ кислорода. Температура начала обработки на УВС 1635°C, высота слоя шлака 50 мм. После подрыва вакуума и отдачи основной порции раскислителя на шлак было отдано 300 кг АВК, в результате достигнуто содержание (FeO) равное 1,3 %. Кальций присаживали в металл в виде проволоки с наполнением в виде порошка металлического кальция в количестве 70 кг после добавки всех шлакообразующих и легирующих компонентов. Продолжительность промывочного периода, с интенсивностью дутья аргоном 300 л/мин, составила 10 минут. Степень десульфурации 50 % (с 0,010 % до 0,005 %). Плавку разлили без замечаний.

Дефектность по данным системы «Парситек» на 9-ти прокатанных рулонах составила 0,89 деф./рул.

Система УРОВЕНЬ. Плавка 2105287 / 1 (30). Ручей 9.

Дата: 03.08.2011 12:09:02

— ... | 2105287 | 1105124 —

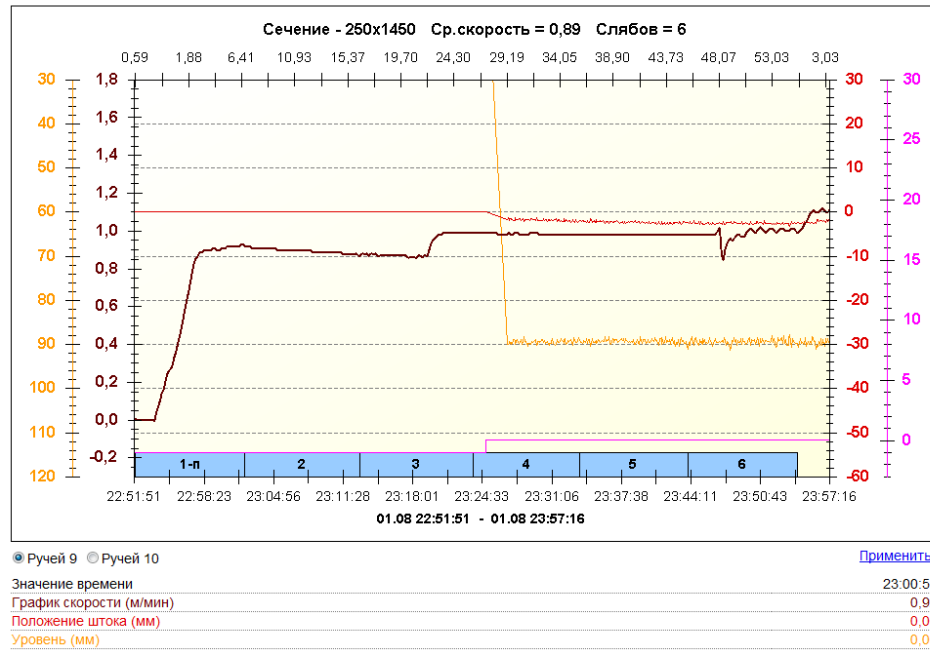
[Показать всю серию](#)

Рисунок 64 - График ключевых параметров разливки металла плавки 215287 АСУ «УРОВЕНЬ»

Плавка 215288 перед обработкой на УВС имела повышенную окисленность металла 784 ppm, высота шлака составила 50 мм, температура 1632°C. После подрыва вакуума и отдачи основной порции раскислителя на шлак было отдано 300 кг АВК, в результате достигнуто содержание (FeO) равное 1,3 %. Кальций присаживали проволокой с наполнителем в виде металлического кальция в количестве 60 кг после ввода всех шлакообразующих и легирующих. Степень десульфурации 50 % (с 0,008 % до 0,004 %). Плавка разлита без замечаний.

Металл плавки 215288 был назначен на нанесения антикоррозионного покрытия в цехе «Севергал». Дефектность на 12-ти прокатанных рулонах составила 0 дефект./рул.

Система УРОВЕНЬ. Плавка 2105288 / 3 (30). Ручей 9.

Дата: 03.08.2011 12:40:31

= 1105124 | 2105288 | 1105126 =

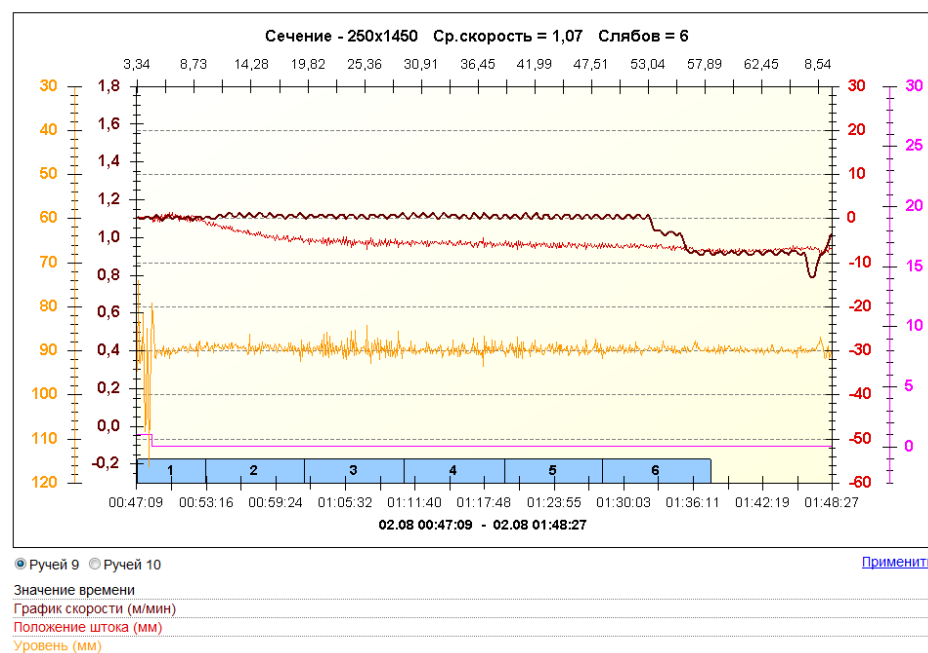
[Показать всю серию](#)

Рисунок 65 - График ключевых параметров разливки металла плавки 2105288 АСУ «УРОВЕНЬ»

Таблица 16– Ключевые параметры плавки с обработкой кальцием. Красным отмечены отклонения значений технологических параметров от рекомендованных, зеленым выполнения рекомендаций. Расшифровка обозначений дана в разделе 2.4;

№ плавки			214577	114582	215287	215288
УДМ/ УПК/ УВС	h, мм	<70(50)	80	80	50	50
	T, C с УДМ		1654	1637	1635	1632
	T, C после вакуум		1618	1600	1610	1602
	T, C перед МНЛЗ		1580	1581	1584	1575
	a [o]УВС, ppm	500-700	552,4	590,3	472,1	784,6
	АВК		300	300	301	278
	обрезь	0	0	0	0	0
УВС	САГЕ/кальций		300	330	70	57
	FeO	<3	1,7	1,9	1,3	1,3
	MgO	<8	9,7	10,2	9,4	7,3
	CaO/Al ₂ O ₃	1,2-1,4	1,33	1,54	1,09	1,09
УНРС	расх. O ₂	<100	0	0	86	0
	Интенсив1, л/мин	>600	391	189	224	120
	t после добавок, мин	10-20 мин	5,33	6,48	13,31	6,24
	Интенсив2, л/мин	<300	330	130	150	100
	t Al-FeTi70, мин	>5	2,1	37,34	13,59	18,2
	Σ доп. "замечаний"		0	0	0	0
	отсортровка 1, %		-	-	-	-
	отсортровка 2, %		-	-	3,65	-
	отсортровка сумм, %		-	-	3,65	-
	дефектность, деф/рул		0	1	0,89	0

Для определения изменения количества неметаллических включений по ходу внепечной обработки и непрерывной разливки стали, от металла плавов 214577 и 113028, были отобраны по четыре пробы: до ввода кальция (проба 1), после ввода кальция (проба 2), из промежуточного ковша (проба 3) и из кристаллизатора (проба 4). В таблице Таблица 17 представлены полученные данные по объемным долям и размерам неметаллических включений в каждой пробе. В обоих случаях степень удаления включений составила более 80 %, а средний размер включений незначительно уменьшился. Доля включений в разлитом металле, выпущенном с модифицирующей обработкой кальцием, была кратно ниже, чем доля включений в металле, произведенном по базовой технологии (плавка № 284486, доля включений в НЛЗ 0,0954 %, плавка №284487, доля включений 0,0378 %). Исследования размерного распределения включений произведены в заводской лаборатории на оптическом микроскопе автоматизированным способом с использованием специального программного обеспечения по стандарту ASTM E1245.

Таблица 17 – Объемные доли и размеры включений исследованных образцов

Плавка	Номер пробы	Число частиц включений	Объемная доля включений, %	Максимальное значение диаметра включений, мкм	Минимальное значение диаметра включений, мкм	Среднее значение диаметра включений, мкм
214577	1	59	0,011	107,972	3,004	4,884
	2	77	0,004	17,159	1,097	5,361
	3	84	0,002	11,462	3,731	4,770
	4	77	0,002	22,187	3,789	4,376
114582	1	68	0,020	20,169	1,492	4,987
	2	53	0,014	124,466	1,097	5,037
	3	97	0,004	44,454	2,402	3,789
	4	40	0,001	15,755	3,789	4,376

Таким образом, разработанная технология раскисления шлака и модифицирования неметаллических включений, при получении содержания кальция в металле в оптимальном диапазоне, согласно приведённой в разделе 4 модели, позволяет значительно повысить чистоту стали, улучшить условия разливки и избавиться от нежелательных операций по ликвидации застоя в разливочных каналах, что должно значительно увеличить выход годной продукции (количество нестационарных слябов может быть уменьшено со среднего значения 3,5 на плавку, до уровня менее 0,5). Также становится возможна разливка серии из более чем 5-и плавов без прокачек и смен погружных стаканов. Расчет массы присадки кальция на плавку в зависимости

от графика высоты уровня штока даст возможность поддерживать уровень отложений неметаллических включений на приемлемом уровне, в результате чего, срок службы погружного стакана будет лимитироваться лишь его стойкостью на уровне шлакового пояса.

5.3 Результаты экспериментальных плавов, произведенных по новой технологии с использованием всех разработанных ранее технологических решений

По предложенной технологии, с использованием всех разработанных ранее технологических решений (тепловая модель, раскисление шлака, модифицирование кальцием, ключевые параметры внепечной обработки, изложенные в РП-234) было проведено 6 установочных плавов. Практически на всех плавках соблюдены рекомендации РП-234 по большинству ключевых параметров внепечной обработки. Ключевые параметры плавов и данные по дефектности проката приведены в таблице Таблица 18.

Плавка № 116141 имела удовлетворительную высоту шлака 70 мм и несколько повышенную окисленность металла – 766 ppm в начале обработки на УВС. На шлак, после вакуумирования, отдано 300 кг АВК-65Ф, получена окисленность шлака (FeO) = 1,5%. За пять минут до отдачи на разливку плавку обрабатывали кальцием в количестве 100 кг. Кальций в металле получен 0,0026%, плавка разливалась хорошо. В металле данной плавки, после отдачи кальция наблюдался большой прирост азота, что, скорее всего, связано с оголением металла при вводе кальция (в силу интенсивного испарения чистого кальция) и устранением кинетического барьера для поступления азота в металл при десульфурации (т.к. сера является поверхностно-активным элементом). В связи с этим, на последующих плавках расход кальция снижали до 90 и 80 кг на плавку. Основным замечанием на данной плавке, является низкая интенсивность аргонной продувки в период замешивания легирующих и шлакообразующих материалов. Дефектность проката металла данной плавки 0,5 деф./рул.

Плавка № 216694 в начале обработки на УВС имела удовлетворительную высоту шлака 60 мм и окисленность металла 610 ppm. На шлак, после вакуумирования, отдано 250 кг АВК-65Ф, получена окисленность шлака (FeO) = 1,2%. Металл обрабатывали кальцием в количестве 90 кг. Кальций в металле получен 0,0029%, плавка разливалась хорошо. Основным замечанием на данной плавке являлась высокая интенсивность продувки аргоном промывочный период, 460 л/мин. Прокат металла этой плавки, по данным «Парситек», не имел поверхностных дефектов.

Плавка № 116145, после выпуска из конвертера, имела высоту шлака 50 мм, окисленность металла 652 ppm. На шлак, после вакуумирования, отдано 250 кг АВК-65Ф, получена

окисленность в конечном шлаке (FeO) = 1,4%. Плавку обрабатывали кальцием в количестве 80 кг. Кальций в металле получен 0,0011%, плавка разливалась хорошо. Основным замечанием на данной плавке являлась повышенная интенсивность продувки аргоном в промывочный период, 360 л/мин. Прокат металла этой плавки, по данным «Парситек», не имел поверхностных дефектов.

Стоит отметить, что плавки №216694 и №116145, первые выпущенные по разработанной технологии разлитые в серию. Из графиков разливки (Рисунок 66) этих плавков видно, что после замены погружного стакана в начале разливки плавки № 216694 замен и прокачек стаканов не производилось, что показывает возможность увеличения срока службы разливочных огнеупорных припасов промковша на данном сортаменте.

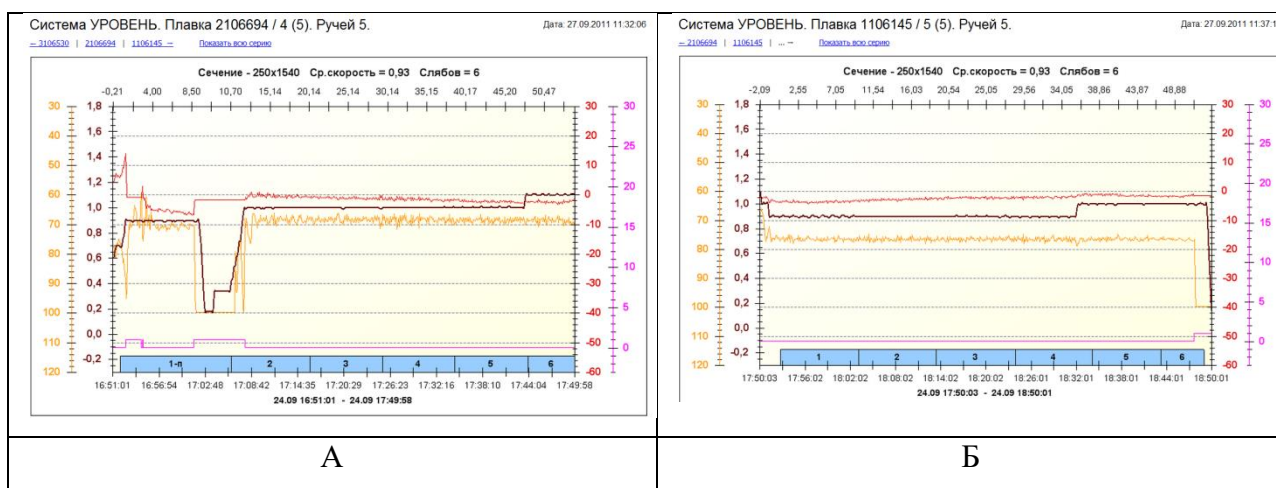


Рисунок 66 – Графики разливки АСУ «Уровень» А – плавка №216694, Б – плавка №116145

Плавка № 116173, после выпуска из конвертера, имела удовлетворительную высоту шлака 50 мм и окисленность металла 539 ppm. Температура металла в начале обработки на УВС составила 1661°C. Для охлаждения расплава, по расчету тепловой модели, под вакуумом отдали 1570 кг стальной обрезки. На шлак, после вакуумирования, отдано 200 кг АВК-65Ф, получена окисленность шлака (FeO) = 2,6%. Плавку обрабатывали кальцием в количестве 41 кг. Кальций получен 0,0023%, плавка разливалась хорошо. Основными замечания на данной плавке являлось получение шлака с высоким отношением основных шлакообразующих компонентов $(\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1,75$ и низкая интенсивность аргонной продувки в период замешивания легирующих и шлакообразующих добавок.

Плавка № 116174 имела хорошую отсечку конвертерного шлака, высота шлака в начале обработки на УВС составила 50 мм. Окисленность металла была незначительно ниже рекомендованного РП диапазона, 483 ppm. На шлак, после вакуумирования, отдано 250 кг АВК-

65Ф, получена окисленность шлака (FeO) = 3,3%. Плавку обрабатывали кальцием в количестве 80 кг. Кальций в металле получен 0,0012%. Плавка разливалась удовлетворительно, что, скорее всего, вызвано интенсивным вторичным окислением алюминия ввиду повышенной окисленности шлака на фоне малой остаточной концентрации кальция. Дефектность проката металла данной плавки 0,20 деф./рул.

Плавка № 116176 имела повышенную величину параметра высоты шлака 80 мм, окисленность металла 644 ppm. Вследствие повышенной температуры начала обработки на УВС 1645°C, по расчету тепловой модели под вакуумом отдали 1300 кг охладителя. После вакуумирования отдано на шлак 200 кг АВК-65Ф. В конце обработки на УВС металл обрабатывали кальцием в количестве 80 кг. Кальций получен 0,0019%, плавка разливалась хорошо. Основным замечанием по данной плавке, являлась низкая (165 л/мин) интенсивность аргонной продувки в период замешивания легирующих и шлакообразующих материалов. Дефектность проката металла данной плавки 0,38 деф./рул.

Таблица 18 – Ключевые параметры плавов выпущенных по разработанной технологии в сентябре 2011 г.;

Параметр*	Рекомендация	116141	216694	116145	116173	116174	116176
Т,С с УДМ		1648	1639	1652	1661	1637	1645
Т,С после вакуум		1603	1603	1605	1609	1596	1611
Т,С перед МНЛЗ		1572	1575	1576	1580	1575	1577
а [о]УВС, ppm	500-700	766,4	710,8	652,8	539,3	483,8	644,4
АВК, кг		300	259	258	206	258	207
обрезь	нет				1570		1303
САФЕ, кг		100	90	79	41	79	313**
FeO	<3	1,5	1,2	1,4	2,6	3,3	
MgO	<8	8,7	8,1	7,8	7,9	7,7	
CaO/Al ₂ O ₃	1,2-1,4	1,34	1,28	1,33	1,75	1,25	
расх. O ₂	<100						
Интенсив1, л/мин	>600	234	496	290	118	286	165
т после добавок, мин	10-20 мин	6,43	4,1	7,02	4,51	6,35	4,42
Интенсив2, л/мин	<300	170	460	360	150	210	260
т Al-FeTi70	>5	34,37	5,17	25,48	50	8,22	20,33
Σ доп. "замечаний"		2	1	0	0	4	1
дефектность, деф/рул		0,50	0,00	0,00	0,60	0,20	0,38

* - Расшифровки обозначений даны в Приложении 1

** - Масса наполнителя присадки феррокальция FeCa30, прочие плавки – масса чистого кальция из кальциевой порошковой проволоки;

Из таблицы видно, что все плавки имеют дефектность менее 0,6 деф./рул. Средняя дефектность 42 рулонов 6-ти плавов 0,28 деф./рулон, что более чем в 8 раз меньше средней дефектности рулонов, выпущенных по базовой технологии.

Для подтверждения полученных результатов было дополнительно, по данной технологии, произведено 4 плавки. Совместные результаты производства 84 рулонов IF-стали из металла опытных плавок представлены на Рисунок 67.

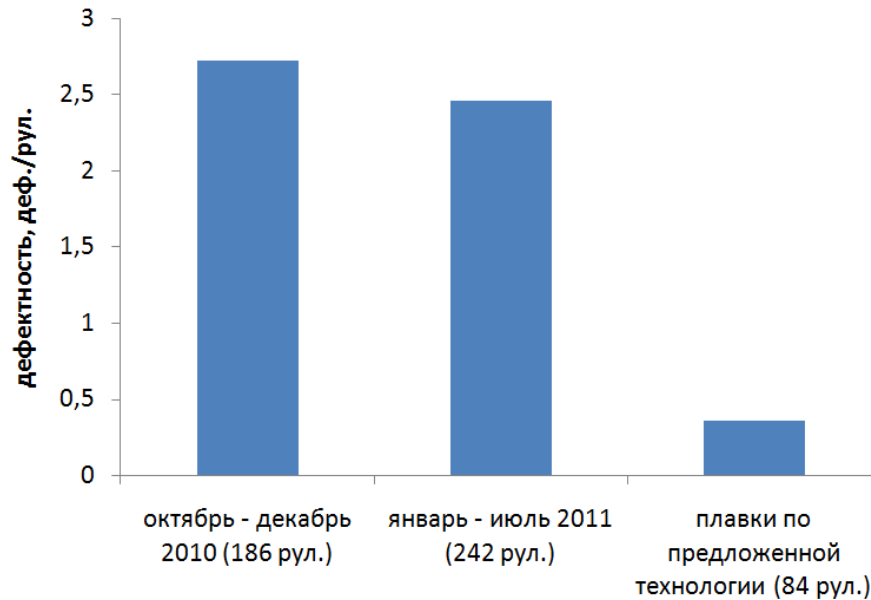


Рисунок 67 – Дефектность проката по данным системы «Парситек»

Еще одним важным положительным эффектом от реализации разработанной технологии является увеличение выхода годной продукции за счет увеличения количества стационарных слэбов. В среднем с одной плавки произведенной по базовой технологии назначены на прокат по прямому назначению 6,2 слэба, по новой технологии 8,4.

Выводы к главе 5.

1. В данной главе представлены результаты промышленных испытаний отдельной и совместной отработки разработанных технологических решений, направленных на снижение отсортировки проката IF-сталей по поверхностным дефектам сталеплавильного происхождения.
2. Опробовано регулирование состава шлака по основным компонентам – (CaO) и (Al₂O₃) путем добавки извести по разработанной модели. Практически подтвержден тезис, что оптимальным соотношением (CaO) / (Al₂O₃) находится в диапазоне 1,2 – 1,4. Прокат плавов, обработанных под шлаком в заданном диапазоне составов, в среднем имел на 38,6 % меньшую дефектность, по отношению к прокату других плавов.
3. Опробована технология раскисления шлака легковесным раскислителем, основными компонентами которого были Al₂O₃ и Al. При средней отдаче 128 кг материала АФК 65-ф, наблюдалось снижение окисленности шлака с 5,8 до 1,7 % в среднем.
4. Опробована технология обработки расплава IF-стали кальцием. В качестве кальцийсодержащих материалов были использованы порошковые проволоки феррокальция (FeCa30) и монолитного кальция. Средний расход в пересчете на чистый кальций составил 80 кг на плавку. Все опытные плавки, выплавленные с обработкой кальцием, имели хорошую разливаемость – без затягиваний, смен и прокачек погружных разливочных стаканов, при разливке в серию до 4-х плавов. Количество нестационарных слябов в среднем на плавку было получено 0,75 против 3,5 по базовой технологии. Десульфурация на внепечной обработке 52 % против 0 %. Количество включений на сдаточной пробе в среднем 0,0015% площади образца, что на порядок меньше, чем на металле, произведённом по базовой технологии. Отсортировка холоднокатаного проката была 3,65 % против 14 %. Дефектность проката составила 0,47 дефекта на рулон, против 2,7.
5. В итоговых промышленных испытаниях были опробованы все данные технологические рекомендации в комплексе. По результатам выплавки и прокатки металла 10 установочных плавов, получена дефектность проката на уровне 0,28 дефекта на рулон, что в 8 раз ниже средней дефектности металла, произведенного по базовой технологии.
6. Еще одним не менее значимым результатом опробования комплексной технологии стало увеличение выхода годных разлитых НЛЗ, направленных на прокат по прямому назначению более чем на 35% по сравнению с разлитыми по базовой технологии.

Глава 6. Оценка эффективности практического внедрения разработанной технологии внепечной обработки IF-сталей, направленной на снижение отсортировки проката по поверхностным дефектам сталеплавильного происхождения

6.1. Оценка эффективности проведенных мероприятий

Оценка эффективности разработанных технологических решений проводилась по показателям отсортировки холоднокатаного проката и дефектности горячекатаного подката, полученных автоматической системой «Парситек». После внедрения в июле 2011 года комплекса разработанных технологических решений, направленных на снижение отсортировки проката по поверхностным дефектам, большая часть НЛЗ из IF-стали назначалась на прокат с покрытием. Поэтому данных по отсортировке холоднокатаной полосы, полученной из металла плавов, проведенных по экспериментальной технологии, существенно меньше, чем данных по дефектности проката. В силу данного обстоятельства, оценка эффективности разработанной технологии проводилась по данным о дефектности проката, полученным автоматической системой «Парситек». Для подтверждения прямой зависимости отсортировки холоднокатаной полосы от показателя дефектности по данным «Парситек», был проведен статистический анализ, некоторые из результатов которого приведены на Рисунок 68, Рисунок 69. На Рисунок 68 представлена зависимость отсортировки холоднокатаной полосы от дефектности проката. Показатель дефектности плавки (I), или, как принято в зарубежной литературе – «индекс плен»,

вычислялся по формуле
$$I = \frac{\sum i_{\text{рулона}}}{n} \quad (69).$$

$$I = \frac{\sum i_{\text{рулона}}}{n} \quad (69)$$

где: i - число дефектов на рулоне, n - количество рулонов одной плавки, прошедших анализ системой «Парситек».

В свою очередь, для групп плавов с различными уровнями дефектности были вычислены средние значения отсортировки холоднокатаной полосы. Из Рисунок 68 видно, что отсортировка холоднокатаного проката по дефектам поверхности сталеплавильного происхождения линейно возрастает с увеличением показателя I. Однако при подсчете I отмечено, что основной вклад в формирование отсортировки холоднокатаной полосы вносят рулоны, обладающие высокой (выше 2) дефектностью по данным «Парситек». Взаимозависимость уровня дефектности рулона

и отсортировки холоднокатаной полосы, представлена на Рисунок 69. Очевидно, что рулоны горячекатаного подката, на которых системой «Парситек» не было отмечено наличие поверхностных дефектов, имеют минимальную отсортировку. В частности, по анализу 68 рулонов, обладающих нулевой дефектностью по данным «Парситек», отсортировка холоднокатаной полосы составила 1,87 %.

Вычисленное регрессионное уравнение (70) позволяет прогнозировать уровень отсортировки холоднокатаной полосы при известном уровне дефектности рулона I.

$$Y = 1,82 * I^2 - 1,05 * I + 1,61 \quad (70)$$

где Y – прогнозируемый уровень отсортировки по сталеплавиальным дефектам холоднокатаной полосы

Таким образом, достижение отсортировки холоднокатаной полосы на уровне менее 2% возможно при обеспечении дефектности горячекатаного подката менее 0,81 дефект./рул.

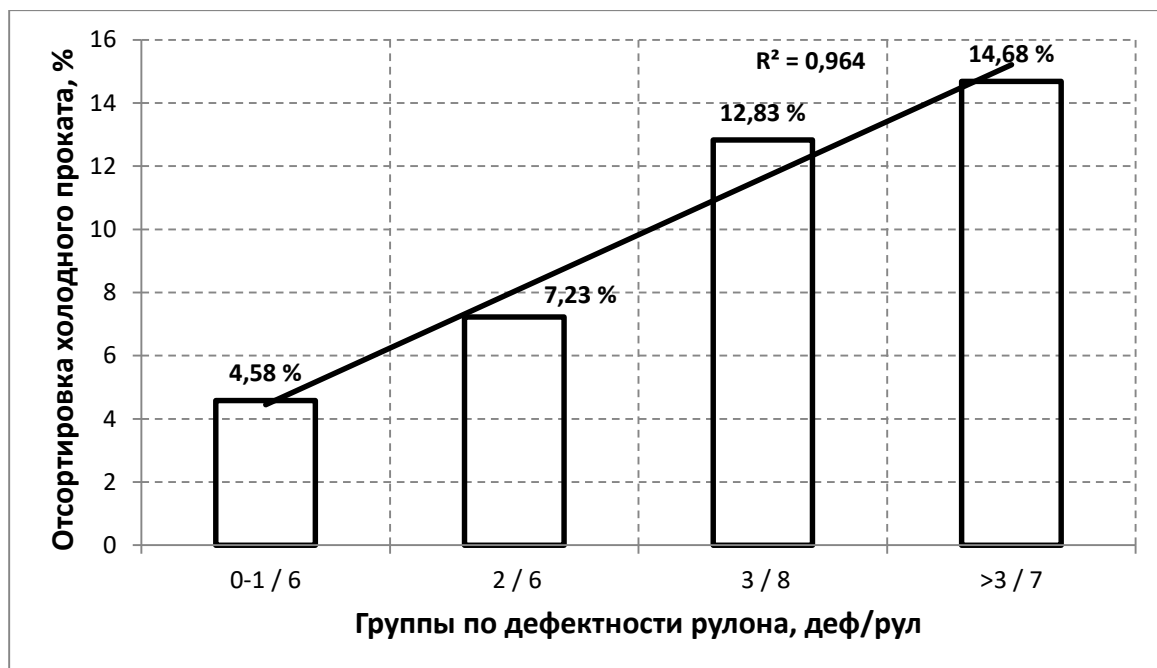


Рисунок 68 – Зависимость отсортировки холоднокатаного проката по дефектам поверхности сталеплавиального происхождения от дефектности проката по данным автоматической системы «Парситек» (через « / » количество плавок в массиве);

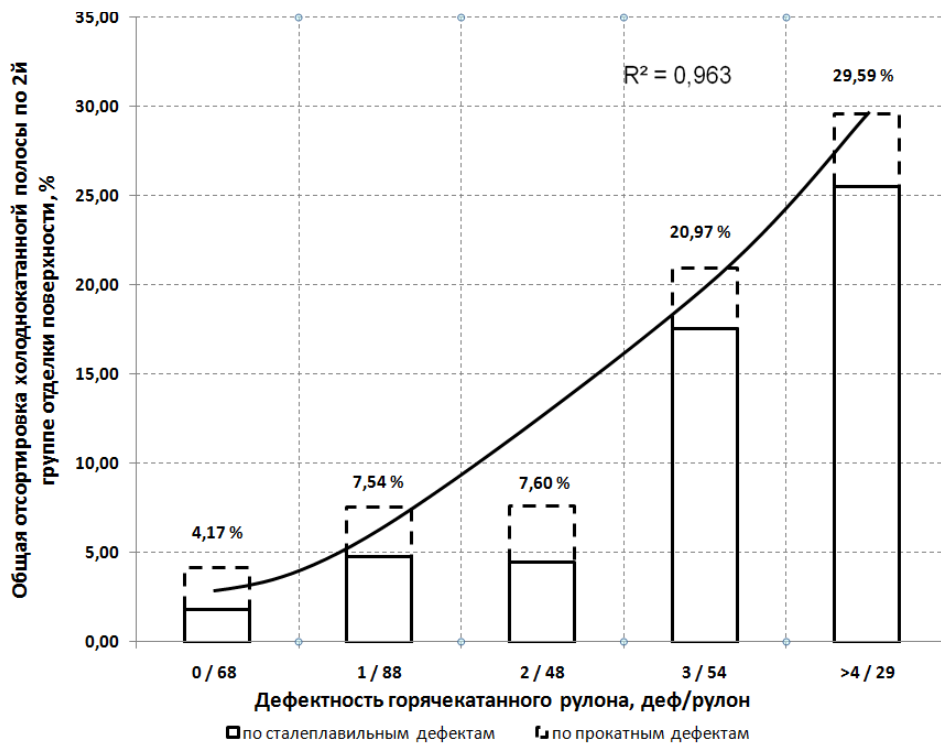


Рисунок 69 – Зависимость отсортировки холоднокатаной полосы по дефектам поверхности от дефектности горячекатаного подката по данным автоматической системы «Парситек» (через « / » количество рулонов в массиве);

6.2. Оценка уровня дефектности плавок, выполненных по РП 105-ТП-234-10 после внедрения разработанной технологии

С ноября 2011 г по март 2012 г в соответствии с рабочим планом РП 105-ТП-234-10, было выпущено 58 опытных плавок стали типа IF. По данным системы «Парситек», с более чем 9000 т прокатанного металла, средняя дефектность одного рулона составила 0,8 дефекта на рулон, что по формуле (2) соответствует отсортировке менее 2 %. При этом, большая часть металла предназначалась для нанесения антикоррозионного покрытия, поэтому сведения по отсортировке для нее отсутствуют. В ПХЛ прокатано 2269,56 т металла. Отсортировка холоднокатаной полосы по сталям (степлявильным) дефектам составила 3,07 %.

6.3 Оценка уровня механических свойств холоднокатаной полосы, изготовленной из металла плавок IF-сталей, произведенных по базовой и разработанной технологиям

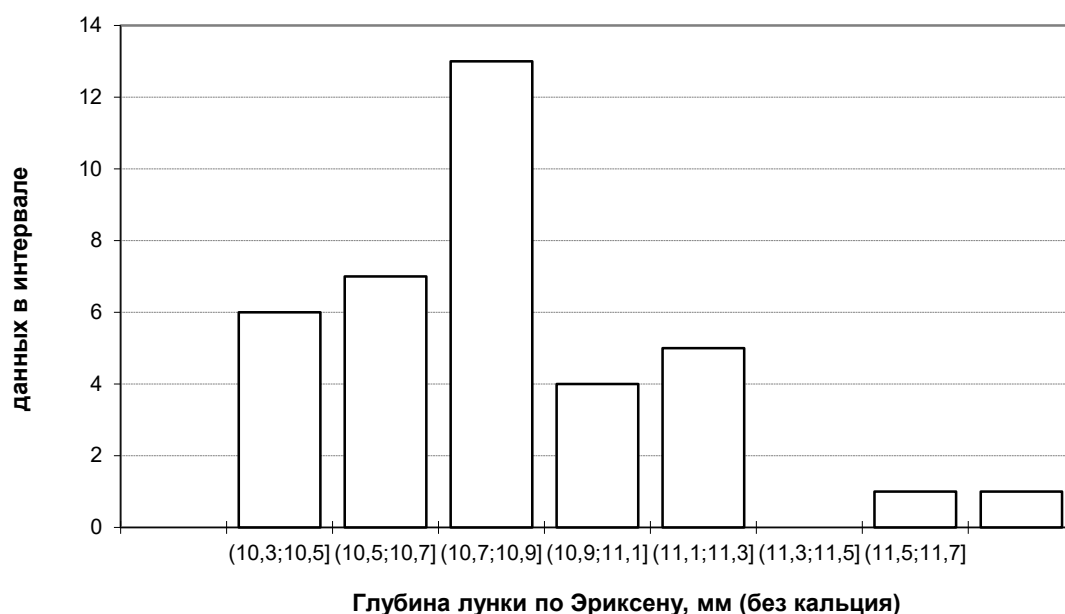
Некоторые технологические решения, предложенные в оптимизированной технологии производства IF-сталей, привели к изменению типов и морфологии присутствующих

неметаллических включений. В частности, использование обработки расплава умеренным количеством кальцийсодержащего материала привело к модифицированию включений корунда и сульфидов марганца и появлению глобулярных алюминатных включений, в том числе с сульфидной составляющей. Также изменилось общее количество и размерное распределение неметаллических включений. В комплексе, эти факторы могли повлиять механические свойства проката IF-стали. Для проверки влияния модифицирующей обработки стали кальцийсодержащими материалами, было проведено сравнение механических свойств проката IF-сталей, произведенных по разработанной и базовой технологиям.

Показатели штампуемости определялись по методу Эриксона на образцах проката от 23 опытных плавов, металл которых обрабатывался кальцийсодержащими материалами (Рисунок 71) и на образцах проката 37 плавов, выполненных без модифицирующей обработки (Рисунок 70)

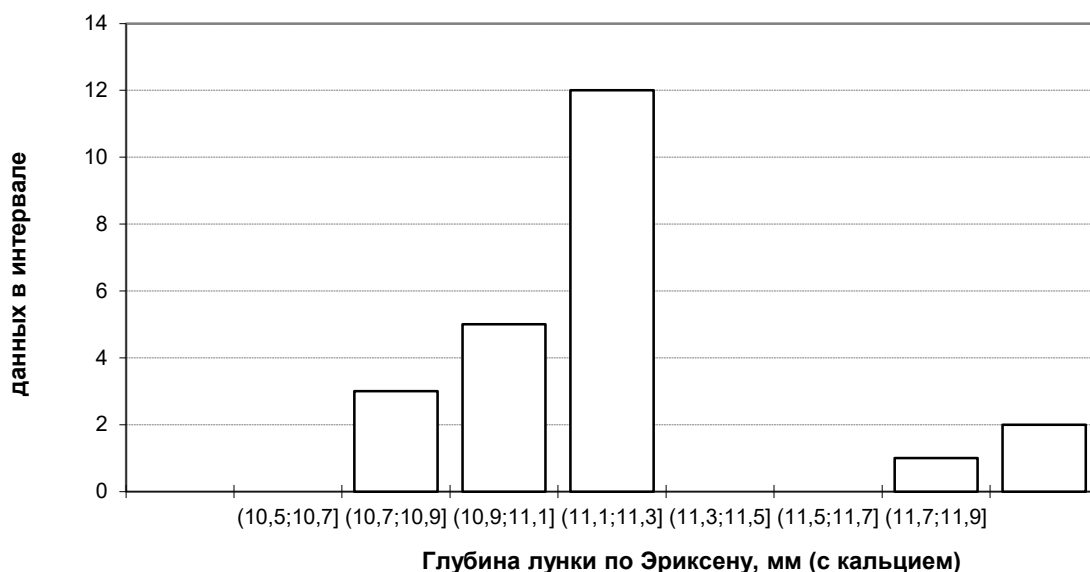
дан.	средн.	стан. откл.	дисп.	коэфф. асимм.	мин.	макс.	дов. вер	полушир дов. инт.	нижняя дов.гран.	верхняя дов. гран.
37	10,83	0,31	0,10	1,14	10,40	11,75	0,95	0,10	10,73	10,94

Рисунок 70). Полученные результаты показали, что образцы проката от металла, прошедшего модифицирующую обработку кальцием, отличаются несколько большей средней величиной параметра глубины лунки – лучшей штампуемостью.



дан.	средн.	стан. откл.	дисп.	коэфф. асимм.	мин.	макс.	дов. вер	полушир дов. инт.	нижняя дов.гран.	верхняя дов. гран.
37	10,83	0,31	0,10	1,14	10,40	11,75	0,95	0,10	10,73	10,94

Рисунок 70 – Глубина лунки при проведении оценки штампуемости проката из IF-стали по методу Эриксона (плавки без обработки кальцийсодержащими материалами).



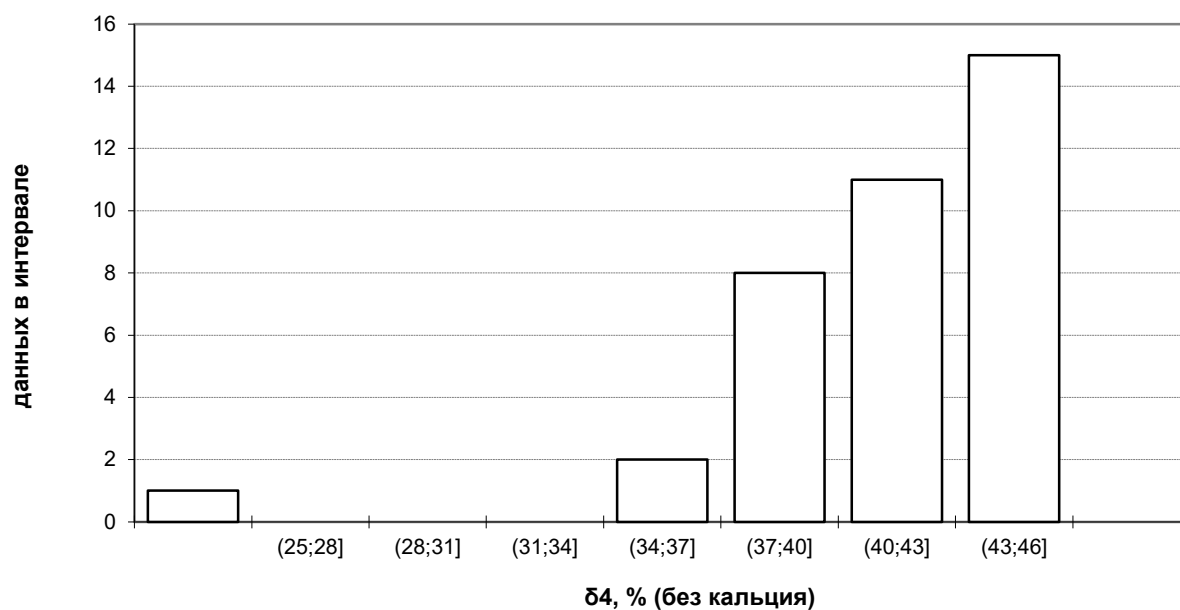
дан.	сред.	стан.откл.	дисп.	коэф. асим.	мин.	макс.	дов. вер.	полушир. дов. инт.	нижняя дов.гран.	Верхняя дов. гран.
23	11,20	0,41	0,17	2,09	10,75	12,55	0,95	0,18	11,02	11,38

Рисунок 71 – Глубина лунки при проведении оценки штампуемости проката из IF-стали по методу Эриксона (плавки с обработкой кальцийсодержащими материалами).

* дан. – количество данных, средн.-среднее значение, стан.откл – стандартное отклонение, коэф.асимм. – коэффициент асимметрии, мин. – минимальное значение, макс. максимальное значение, дов.вер. – доверительная вероятность, полушир. дов. инт. – полуширина доверительного интервала, нижняя дов.гран. – нижняя доверительная граница, верхняя дов.гран. – верхняя доверительная граница

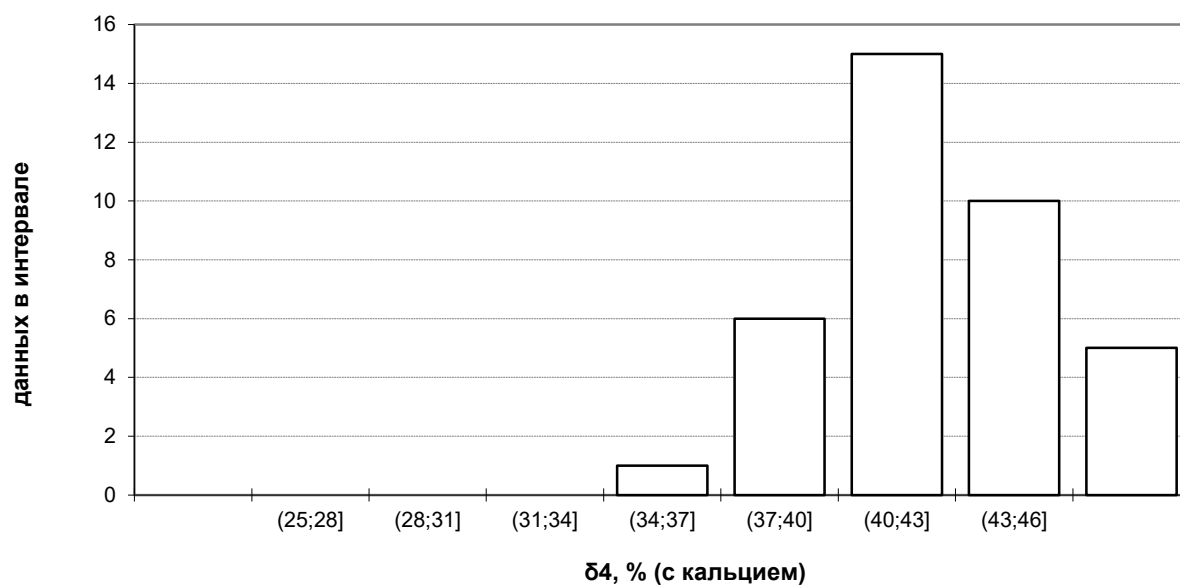
Для оценки результатов испытаний на относительное удлинение образцов проката, произведенного из металла плавов, выпущенных с модифицирующей обработкой, использован массив из 39 плавов (Рисунок 73). Аналогичная оценка проведена для массива из 50 плавов, выполненных без модифицирующей обработки (

Рисунок 72). Из представленных гистограмм частотного распределения механических свойств проката видно, что средние значение для обоих случаев практически одинаковы, что позволяет сделать вывод об отсутствии снижения относительного удлинения проката, связанного с внедрением модифицирующей обработки.



дан.	сред.	стан.отк.	дисп.	коэф. асим.	мин.	макс.	дов. вер.	полуш. дов. инт.	нижняя дов.гран	верхняя дов. гран.
50	42,94	4,31	18,58	-1,86	23,75	49,50	0,95	1,22	41,72	44,17

Рисунок 72 – Показатели относительного удлинения холоднокатаной полосы из IF-стали в группе плавок, произведенных без модифицирующей обработки.



дан.	сред.	стан.отк.	дисп.	коэф. асим.	мин.	макс.	дов. вер.	полуш. дов. инт.	нижняя дов.гр.	верхняя дов. гран.
39	42,83	3,24	10,47	-0,04	34,75	49,00	0,95	1,05	41,79	43,88

Рисунок 73 – Показатели относительного удлинения холоднокатаной полосы из IF-стали в группе плавок, произведенных с применением модифицирующей обработки.

Полученные результаты свидетельствуют, что проведенные мероприятия, направленные на снижение отсортировки проката по поверхностным дефектам, не привели к снижению его пластических свойств. Напротив, показатель глубины лунки увеличился на 3,5 %, а характер распределения, отражающий стабильность получаемых результатов, улучшился в обоих случаях. Прочностные свойства, такие как σ_t , σ_b , практически не изменились (рисунки 75 – 78).

дан.	сред.	стан.отк.	дисп.	коэф. асим.	мин.	макс.	дов. вер.	полушир дов. инт.	нижняя дов.гра.	верхняя дов. гран.
49	155,4	24,37	594	1,25	124	240	0,95	1,05	41,79	43,88

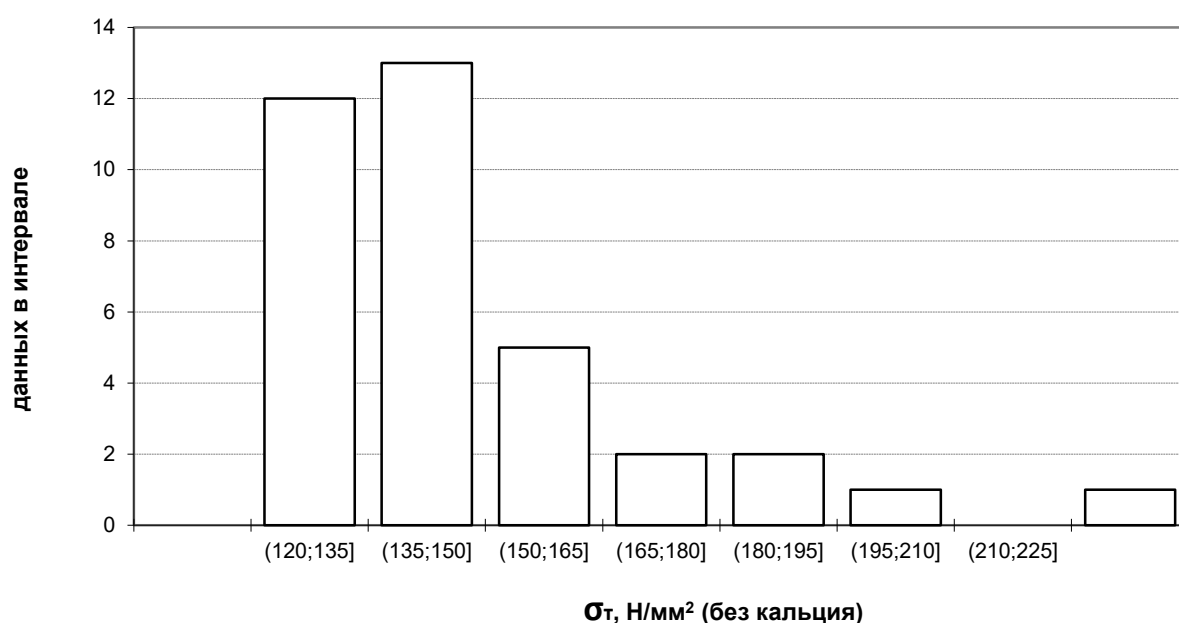


Рисунок 74 – Показатели предела текучести в образцах холоднокатаной полосы из IF-стали в группе плавок, произведенных без применения модифицирующей обработки.

дан.	сред.	стан.отк.	дисп.	коэф. асим.	мин.	макс.	дов. вер.	полуш. дов. инт.	нижняя дов.гран.	верхняя дов. гран.
39	164,97	38,28	1465,33	2,48	122,50	317,50	0,95	12,41	152,56	177,38

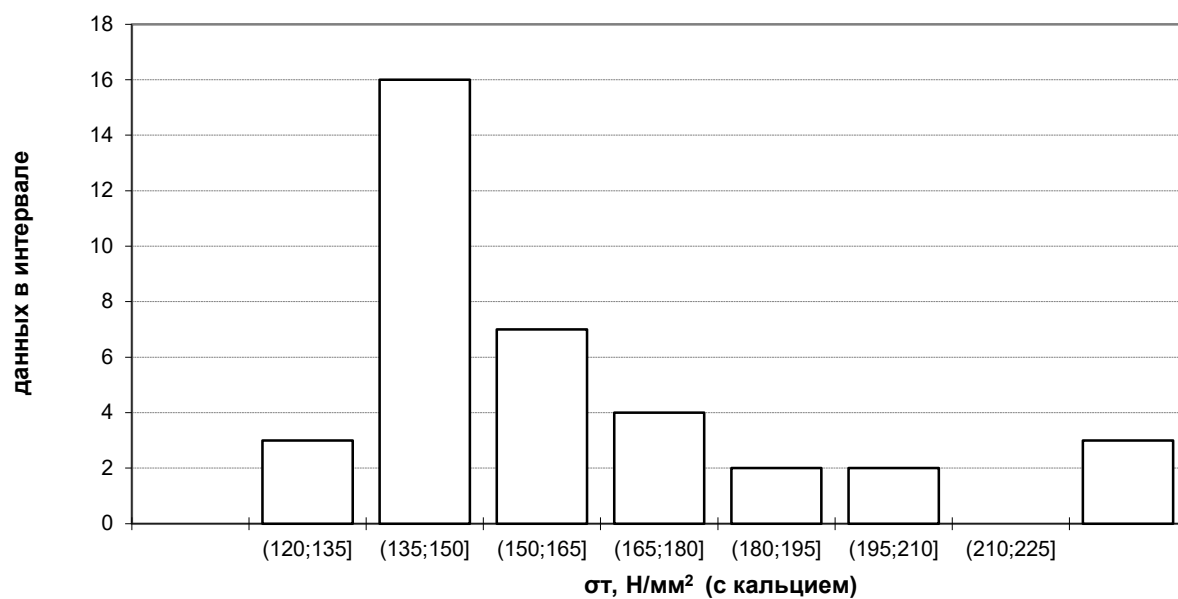


Рисунок 75 – Показатели предела текучести в образцах холоднокатаной полосы из IF-стали в группе плавок, произведенных с применением модифицирующей обработки;

дан.	средн.	стан.откл.	дисп.	коэфф. асимм.	мин.	макс.	дов. вер.	полушир. дов. инт.	нижняя дов.гран.	верхняя дов. гран.
50	293,45	25,78	664,49	-4,40	138,75	331,25	0,95	7,33	286,12	300,77

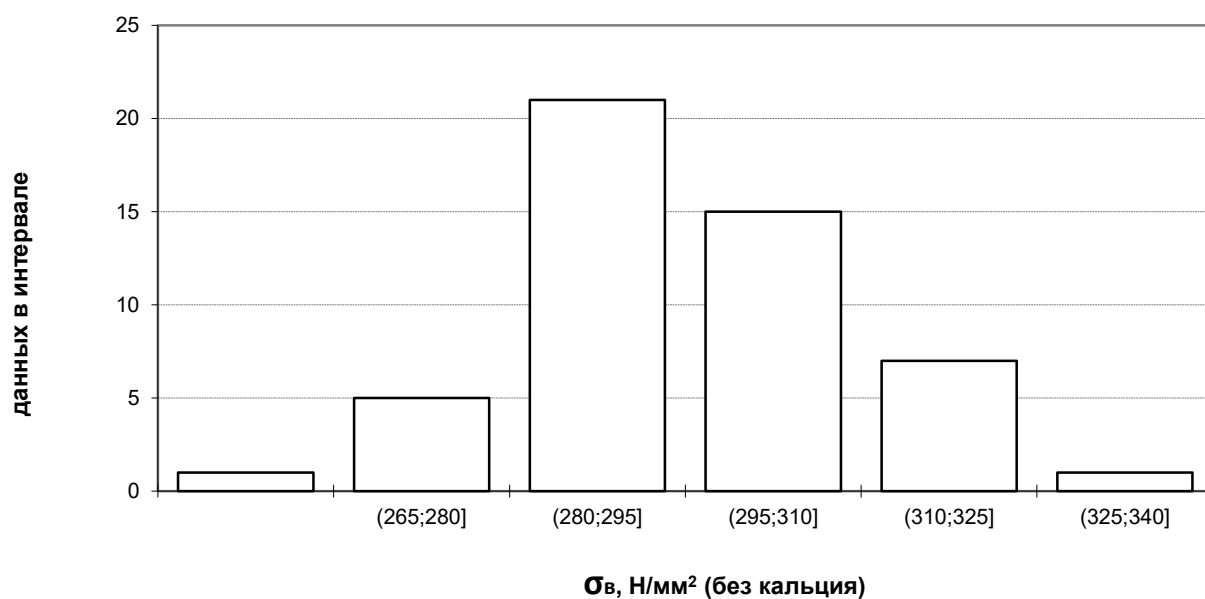


Рисунок 76 - Показатели временного сопротивления в образцах холоднокатаной полосы из IF-стали в группе плавок, произведенных без применения модифицирующей обработки;

дан.	средн.	стан.откл.	дисп.	коэф. асимм.	мин.	макс.	дов. вер.	полушир. дов. инт.	нижняя дов.гран.	верхняядов. гран.
39	303,01	19,20	368,69	1,84	282,50	363,75	0,95	6,22	296,78	309,23

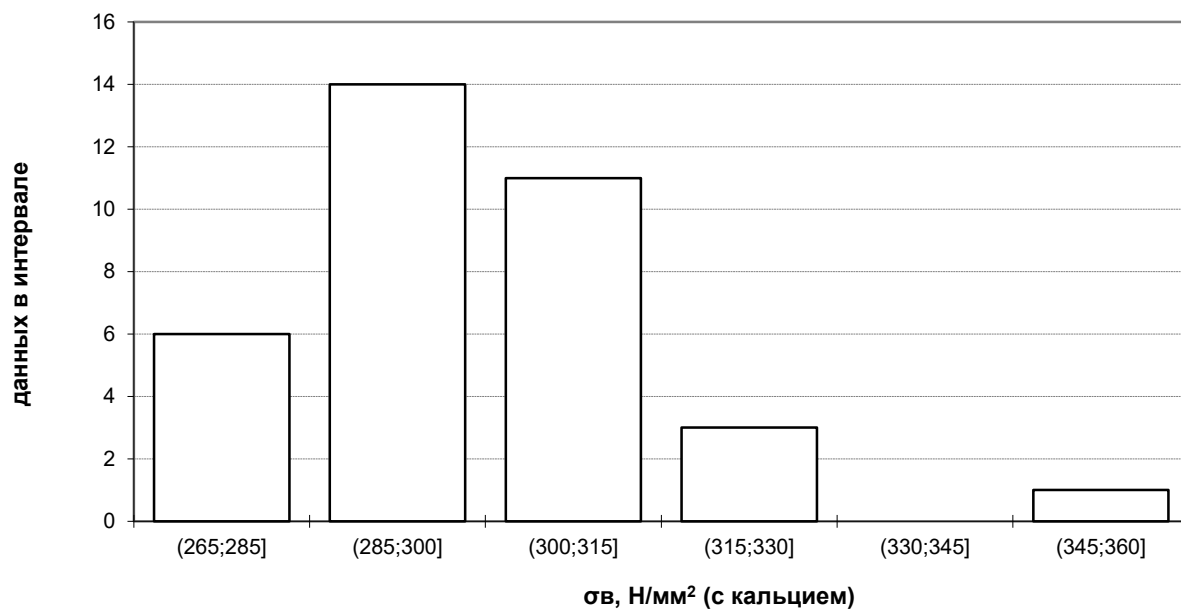


Рисунок 77 - Показатели временного сопротивления в образцах холоднокатаной полосы из IF-стали в группе плавок, произведенных с применением модифицирующей обработки;

Выводы к главе 6.

1. Эффективность практического внедрения разработанной технологии производства IF-стали оценивали на массиве из 58 плавов, выплавленных с ноября 2011 по март 2012 года согласно разработанному рабочему плану.
2. Отсортровка холоднокатаного проката по дефекту плена, данных плавов, составила 3 %.
3. В силу того, что большая часть металла направлялась на нанесение цинкового покрытия, после которого данные по отсортровке проката по дефекту плена отсутствовали, комплексная оценка эффективности разработанной технологии проводилось по параметру дефектности проката по данным систем «Парситек».
4. Дефектность металла, направленного на нанесение цинкового покрытия, в среднем, составили 0,8 дефекта на рулон, что соответствует уровню отсортровки по дефекту плена менее 2 %.
5. Проведенная оценка влияния разработанной технологии на комплекс механических и эксплуатационных свойств показала отсутствие существенного влияния на предел прочности, текучести и относительное удлинение металла. При этом среднее значение показателя штампуемости возросло на 4 %.

ВЫВОДЫ

1. Внедрением разработанной технологии производства сверхнизкоуглеродистой стали в условиях ПАО «Северсталь» достигнуто снижение отсортировки холоднокатанного проката по дефектам поверхности с 14,3 % до уровня менее 2 %. Разработанная технология была запатентована в 2014 году [102] и используется на ПАО «Северсталь» при производстве сверхнизкоуглеродистых автолистовых сталей.
2. По результатам опробования разработанных технологических приемов на установочных плавках, достигнут показатель дефектности проката 0,28 дефекта на рулон, что практически на порядок меньше дефектности металла, произведенного по базовой технологии.
3. Методом сканирующей электронной микроскопии с микрорентгеноспектральным анализом установлена природа образования исследованных дефектов поверхности проката. Показано, что большинство поверхностных дефектов имеют сталеплавильное происхождение и вызваны загрязнением стали крупными скоплениями неметаллических включений на основе оксида алюминия, шлакообразующей смеси кристаллизатора и их сочетаниями.
4. Предложен и подтвержден единый механизм загрязнения стали скоплениями неметаллических включений, приводящих к образованию исследованных дефектов поверхности, связанный с процессом отложения неметаллических включений на поверхностях огнеупорной разливочной фурнитуры и последующим срывом образующихся скоплений включений в кристаллизатор.
5. Анализ литературных источников показал, что эффективным способом подавления отложения неметаллических включений на основе продуктов раскисления стали алюминием, является модифицирование состава включений кальцием до жидкого агрегатного состояния. Данный вид обработки был успешно реализован, в рамках разработанной технологии, путем инъекции металлического кальция в совокупности с реализацией механизма модифицирования включений шлаком.
6. Рассчитаны термодинамические условия модифицирования кальцием включений оксида алюминия до жидкого агрегатного состояния: количество [Ca] и [Al], равновесное с жидкими включениями алюмината кальция заданного состава, содержания [S], равновесное с твердыми включениями сульфида кальция.
7. Для успешной реализации модифицирования неметаллических включений кальцием, был решен вопрос понижения содержания компонентов шлака, обладающих низкой термодинамической стабильностью в восстановительных условиях внепечной обработки. Опробованием предварительного раскисления шлака легковесным алюминий-содержащим

материалом было достигнуто снижение содержания FeO в шлаке конца внепечной обработки с 3 – 6 % до уровня 1% и менее.

8. С целью улучшения рафинирующих свойств шлака, оптимизировано содержание основных его компонентов (CaO) / (Al_2O_3) на уровне 1,2 – 1,4, вместо базовых 0,8 – 1,2. Обработкой стали под раскисленным шлаком рекомендованного состава удалось добиться снижения дефектности проката в 2,5 раза относительно исходного уровня без инъекции металлического кальция.
9. Изменение состава шлака позволило увеличить степень десульфурации стали при внепечной обработки с 0 % до 50 % и степень усвоения титана с 50 % до 75 %.
10. Разработанная модель прогнозирования температуры расплава стали в процессе обработки на установке вакуумирования, позволила избежать проведения принудительной корректировки температуры на последних этапах ковшевой обработки стали и увеличить точность достижения целевого состава шлака и концентрации алюминия в стали.
11. Проведенные исследования и анализ мирового опыта производства сверхнизкоуглеродистых автолистовых сталей показывает, что дальнейшая разработка данной тематики должна включить в себя вопросы оптимизации процесса вакуумирования, с целью минимизации примесей [C], [N], [O], использование рафинировочных шлакообразующих смесей и специальных инженерных дизайнов промежуточного ковша, оптимизации состава ШОС кристаллизатора, исследования влияние состава, количества и морфологии неметаллических включений в стали на штампуемость и коррозионные свойства проката.

Библиографический список

1. Cui Jian, Zheng Yiyu, Zhu Lixin. Progress of production technology of clean steel in Baosteel // Baoshan Iron and Steel Co. LTD. Technical Report. China, 2004, No.10, P. 1 – 10.
2. Lifeng Zhang, Brian G. Thomas. Inclusion Investigation during Clean Steel Production at Baosteel // ISS Tech 2003 (Conf. Proc.), Indianapolis, IN, USA, April.27-30, 2003, pp. 141-156.
3. L. Zhang, J. Zhi, F. Mei, L. Zhu, X. Jiang, J. Shen, J. Cui, K. Cai and B. G. Thomas. Basic oxygen furnace based steelmaking processes and cleanliness control at Baosteel // Institute of Materials, Minerals and Mining Published by Maney on behalf of the Institute, 2006.
4. Производство сверхнизкоуглеродистых сталей без фаз внедрения на фирме “Voest-AlpineStahlGmbH” / перевод с англ., реф. Балабанов Ю.М. // ОАО «Черметинформация». Новости черной металлургии за рубежом, 2004, № 5, С. 32-35.
5. А.А. Алексеенко Технологические особенности внепечной обработки и непрерывной разливки стали групп: IF-, с ультранизким содержанием серы и фосфора, а также флокеночувствительной. Обзор. // 2006. URL: www.steelmaker.ru / (дата обращения: 2010 г.)
6. Tundish technology for clean steel production // World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 2007. URL: <http://www.worldscibooks.com/engineering/6426.html> / (дата обращения: 2010 г.)
7. John Patrick Rogler. Theses and dissertations «Modeling of inclusion removal in a tundish by gas bubbling». Ryerson University, Canada, 2004.
8. О.Б. Исаев. Совершенствование технологии рафинирования стали в промежуточном ковше МНЛЗ с целью улучшения качества непрерывнолитой заготовки и толстолистого проката, ОАО «Азовсталь» // Металлург 2009, № 11.
9. T. Emi, Improving Steelmaking and Steel Properties // Seetharaman, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, Inst. of Mater., Minerals & Mining, 2005, P. 503-554.
10. А.А. Алексеенко. Обзор передовых технологий рафинирования стали. Обеспечение низкого содержания азота. //2005. 12 с. URL: www.steelmaker.ru. (дата обращения: 2010 г.)
11. А.А. Алексеенко. Обзор передовых технологий рафинирования стали в вакууматорах (по материалам зарубежных публикаций). Разновидности RH-технологий. // 2005. 19 с. URL: www.steelmaker.ru. (дата обращения: 2010 г.)
12. K. Sasai and Y. Mizukami. Reoxidation Behavior of Molten Steel in Tundish // ISIJ Int. 2000. Vol. 40. P. 40–47.

13. L. Zhang and B. G. Thomas. State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness // ISIJ Int. 2003. Vol. 43. P. 271–291.
14. Зайцев А.И., Родионова И.Г., Хорошилов А.Д. и др. Анализ природы возникновения поверхностных дефектов холоднокатаного проката из IF-сталей // Электromеталлургия. 2012. № 7. С. 36 – 40
15. «Металлургия», Сборник научных трудов Донецкого Национального Технического Университета / под ред. Башкова Э.О. 2007. 265 с.
16. Lifeng Zhang, Brian G. Thomas, Evolution and control of steel cleanliness review // 85th Steelmaking Conference Proceedings, ISS-AIME, Warrendale, PA. 2002. P. 431-452
17. Zhang Qiao-ying, Wang Li-tao, Wang Xin-hua, Li Hong, Wang Wan-jun. Non-Metallic Inclusion Distribution in Surface Layer of IF Steel Slabs // Journal of iron and steel research international. 2008, Vol.15, No.1. P. 70-74.
18. А.А. Алексеенко, МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ЧИСТОТЫ СТАЛИ. КРАТКИЙ ОБЗОР // URL: www.steelmaker.ru (дата обращения 2010г.).
19. S.R. Story, T.J. Piccone, R. J.Fruehan, M. Potter. Inclusion Analysis to Predict Casting Behavior. //ISSTech 2003 Conference, ISS of AIME, Indianapolis, USA
20. Scott R. Story, Thomas Samuel M. Smith, Richard J. Fruehan. Практические применения высокоскоростного анализа и идентификации включений. Перевод. В.П. Власова / Конференции AISTech 2004, Nashville, TN
21. Хорошилов А.Д., Григорович К.В. Термодинамические особенности модифицирования неметаллических включений кальцием в низкоуглеродистых сталях, раскисленных алюминием. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Том 62. № 11. С. 860 – 869.
22. Rob Dekkers, Ph.D. Improvement of steel cleanliness. Thesis. Katholieke Universiteit Leuven, Leuven, Belgium. 2002.
23. Yang Wen', Cao Jing' , Wang Xin-hua. Investigation on Non-Metallic Inclusions in LCAK Steel Produced by BOF-LF-FTSC Production Route // Journal of iron and steel research, international. 2011. Vol.18, No.9, P. 06-12, 20
24. А.И.Зайцев, И.Г.Родионова, Г.В.Семернин, Н.Г.Шапошников, А.Ю.Казанков. Новые типы неблагоприятных неметаллических включений на основе $MgO-Al_2O_3$ и металлургические факторы, определяющие их содержание в металле. Часть I.// Металлург №2, 2011, С. 50-55.
25. А.И.Зайцев, И.Г.Родионова, Г.В.Семернин, Н.Г.Шапошников, А.Ю.Казанков. Новые типы неблагоприятных неметаллических включений на основе $MgO-Al_2O_3$ и металлургические

- факторы, определяющие их содержание в металле. Часть II. //Металлург №3. 2011. С. 28-33.
26. YE Guo-zhu, Par Jonsson, Thore Lund. Thermodynamics and Kinetics of the Modification of A1203 Inclusions // ISIJ Int, 1996, 36(Supplement): S105
 27. Cong Wang, Neerav Verma, Youjong Kwon. Study on the Transient Inclusion Evolution during Reoxidation of a Fe–Al–Ti–O Melt // ISIJ International. 2011. Vol. 51, No. 3, P. 375–381.
 28. Katsuhiro Sasai and Yoshimasa Mizukami. Mechanism of Alumina Adhesion to Continuous Caster Nozzle with Reoxidation of Molten Steel // ISIJ International. 2001. Vol. 41. No. 11, P. 1331–1339
 29. Qiaoying Zhang, Litao Wang and Xinhua Wang. Influence of Casting Speed Variation during Unsteady Continuous Casting on Non-metallic Inclusions in IF Steel Slabs // ISIJ International. 2006. Vol. 46. No. 10. P. 1421–1426
 30. Lifeng Zhang and Brian G. Thomas, State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness // ISIJ International. 2003. Vol. 43. No. 3. P. 271–291
 31. Морозов А.О., Погодин А.М., Комолова О.А., Бикин К.Б., Григорович К.В. Контроль оксидных неметаллических включений в процессе производства IF-стали. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2020. Том 63. № 10. С. 782 – 790.
 32. M.Lind. Mechanism and kinetics of transformation of alumina inclusions in steel by calcium treatment. Doctoral Thesis. Helsinki University of Technology Publications in Materials Science and Engineering., Helsinki, 2006. 89 p.
 33. Turkdogan, E.T, Fundamentals of Steelmaking, The Institute of Materials // TheUniversity Press, Cambridge, UK, 1996, 331 p.
 34. The Japan Society for the Promotion of Science. The 19th Committee on Steelmaking. Steelmaking data sourcebook, revised edition, Gordon and Breach Science Publishers, 1988, 325 p.
 35. Holappa, L., Hämäläinen, M., Liukkonen, M. and Lind, M., Thermodynamic examination on inclusion modification and precipitation from calcium treatment to solidified steel. // Ironmaking and Steelmaking. 2003. Vol.30, No. 2, P. 111-115.
 36. Holappa, L. and Ylönen, H. The effect of sulfur on non-metallic inclusions in Ca-treated Al-killed steel. Fifth International Iron and Steel Congress // Steelmaking proceedings. 1986. Vol. 69, Washington, DC, Publication of ISS/AISE, 1986, P. 277-283
 37. Gaye, H., Gatellier, C., Nadif, M., Riboud, P.V., Saleil, J. and Faral, M. Slags and inclusions control in secondary steelmaking. Clean Steel 3. Balatonfured, Hungary, June 2-4, 1986, P. 137-147.

38. Е.Х. Шахпазов, А.И. Зайцев, Н.Г. Шапошников, И.Г. Родионова, Н.А. Рыбкин. К проблеме физико-химического прогнозирования типа неметаллических включений. Комплексное раскисление стали алюминием и кальцием. // *Металлы*, № 2, 2006. С. 2 – 13.
39. В.А. Григорян, А.Я. Стомахин, Ю.И. Уточкин, А.Г. Пономаренко, Л.Н. Белянчиков, Г.И. Котельников, О.И. Островский. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов – М.: МИСиС, 2007. 318 с.
40. Takashi Kimura, Hideaki Suito. Calcium deoxidation equilibrium in liquid iron // *Metallurgical and Materials Transactions B*. Feb. 1994. Vol. 28B. P. 33 – 42.
41. А.И. Зайцев, Б.М. Могутнов, Е.Х. Шахпазов. Физическая химия металлургических расплавов. – М.: Интерконтакт Наука, 2008, 352 с.
42. Шорников С.И. Термодинамические свойства расплавов системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ // *Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН»*. 2003. №1., С. 1 – 3.
43. P.S. Nita, I. Butnariu, N. Constantin. The efficiency at industrial scale of a thermodynamic model for desulphurization of aluminium killed steels using slags in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Revista de metalurgia*. 2010. Vol.46, No.1, P. 5 – 14.
44. Johan Björklund. A Study of Slag-Steel-Inclusion Interaction During Ladle Treatment // *School of Industrial Engineering and Management Division of Applied Process Metallurgy Royal Institute of Technology*, SE-100 44 Stockholm Sweden. 2006.
45. Special Issue on Materials and Application Technologies for Automotive Use. JFE Technical Report 2004. No.4.
46. From Conference Proceedings 39th Mechanical Working and steel processing. Warrendale, PA: Iron and steel society, 1998, p. 307-314
47. Special Issue on Iron & Steel Technology and Nano Technology. Nippon steel technical report 2005. No.91.
48. Ya. I. Tabakov, K. V. Grigorovich, and B. A. Rumyantsev. Application of High-Temperature Extraction in a Carrier Gas for a Quantitative Determination of TiN in Rail Steel // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2016. No. 11, P. 1027–1034.
49. Grigorovitch K.V., Krasovskii P.V., Krylov A.S. Fractional Gas Analysis –Basic Principles and Application in Steel Quality// *Proceedings of the 50th Chemists Conference*, British Steel, U.K. British Steel plc. Teesside Technology Centre. 1999. P.129-131.
50. Гузенкова А.С., Иванов С.С., Исаев Г.А., Кудрин В.А. Производство стали чистой от примесей цветных металлов: Монография / Под ред. В.А. Кудрина. – М.: МГВМИ, 2008. 118 с.

51. Шахпазов Е.Х. , Морозов Ю.Д. , Ерохин В.Д. и др. Сборник трудов « 60 лет кислородно-конвертерному процессу производства стали в России» // М.: Интерконтакт Наука, 2006. 384 с.
52. Takaharu MORIYA, Masanobu FUJII. Dephosphorization and Desulfurization Pig Iron by Na_2CO_3 // Nisshin Steel Technical Report. 1980. No. 41,1
53. Naoto Sasaki, Susumu Mukawa, Yuji Ogawa, Ken-ichiro Miyamoto. Improvement in Hot-Metal Dephosphorization //Nippon steel technical report. August 2013. No. 104
54. Совершенствование и модернизация технологий сталеплавильного производства: Многография./Под ред. проф. В.А. Кудрина. М.: МГВМИ, 2011. 238 с.
55. Михайловский Н.В., Бейцун С.В.. Влияние толщины футеровки сталеразливочного ковша на тепловые потери расплава // Metallургическая теплотехника. 2010. выпуск 2 (17).
56. N. K. Nath, K. Mandal, A. K. Singh, B. Basu, C. Bhanu, S. Kumar and A. Ghosh. Ladle furnace on-line reckoner for prediction and control of steel temperature and composition // Ironmaking and Steelmaking. 2006.vol. 33, No 2.
57. Sho Sonods, Noboru Murata, Hideitsu Hino, Hiroshi Kitada and Manabu Kano. A Statistical Model for Predicting the Liquid Steel Temperature in Ladle and Tundish by Bootstrap Filter // ISIJ International. 2012.Vol. 52. No. 6, pp. 1086–1091.
58. Metallургическая теплотехника: учебник. / Павлюченков И.А., Бабенко М.В. Днепропетровск.: 2006. – 364 с.
59. Матвеев М.В. Повышение стойкости периклазоуглеродистых футеровок сталеразливочных ковшей на основе применения ресурсосберегающих технологий разогрева: дис. канд. тех. наук: 051602: утв. 07.02.2013. Новокузнецк, 2013. 154 с.
60. Лившиц Д.А., Попандопуло И.К., Паршин В.М., Кислица В.В., Исаев О.Б., Травничев А.А. Модель расчета теплотерь в процессе внепечной обработки // Сталь. 2011. № 11.
61. Яковлев О.И., Диков Ю.П., Герасимов М.В. // Геохимия. 2000. № 10. С. 1027-1045
62. Eriksson G., Pelton A.D. Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, and $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ systems // Metall. Trans. B. 1993. V. 24. № 5. P. 807-816
63. Глушко В.П., Гурвич Л.В., Бергман Г.А., Вейц И.В., Медведев В.А., Хачкурузов Г.А., Юнгман В.С. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука. Т. 1-4. 1978-1982
64. Saxena S.K. // Adv. Phys. Geochem. 1982. V. 2. P. 225-241
65. Шорников С.И., Столярова В.Л., Шульц М.М. Термодинамические свойства и оценка энтальпий плавления соединений в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ // ЖФХ. 1997. Т. 71. № 1. С. 28-32

66. Шорников С.И., Столярова В.Л., Шульц М.М. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ // ЖФХ. 1997. Т. 71. № 1. С. 23-27
67. Hallstedt B. Assessment of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ System// J. Amer. Ceram. Soc. 1990. V. 73. № 1. P. 15-23
68. Allibert M., Chatillon C., Jacob K.J., Lourtou R. Mass-Spectrometric and Electrochemical Studies of Thermodynamic Properties of Liquid and Solid Phases in the System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ // J. Amer. Ceram. Soc. 1981. V. 64. № 5. P. 307-314
69. K. Riyahimalayeri, P. O'lund and M. Selleby. Effect of vacuum degassing on non-metallic inclusions in an ASEA-SKF ladle furnace // Ironmaking and Steelmaking 2013. Vol. 40. No. 6.
70. E. T. Turkdogan and R. J. Fruehan: in 'Fundamentals of iron and steelmaking', 11th edn. 1998. P. 13–157. London, IOM.
71. S. Abdalaziz, G. Megahed, I. El-Magallawi and H. Ahmed. Control of Ca addition for improved cleanness of low C , Al killed steel // Ironmaking & Steelmaking. Vol.36. No 6. P. 432-441.
72. Disstec – 'Inclusion Control Through Secondary Steelmaking and Tundish'// Materials Processing Institute, 27th September, 2017. URL: <https://www.bfi.de/de/wp-content/uploads/sites/2/DissTec-Seminar-4-Inclusion-Control-Through-Secondary-Steelmaking-and-Tundish-Jemson-MPI.pdf> / (дата обращения 22.10.2021)
73. Yiming Qin, Xinhua Wang, Linping Li, and Fuxiang Huang. Effect of Oxidizing Slag on Cleanliness of IF Steel during Ladle Holding Process // Wikey-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, steel research. 2012.Vol.86.No. 9
74. Masaki Iwasak, Michitaka Matsuo. Change and Development of Steelmaking Technology // Nippon Steel Technical Report. Novemder 2012. No. 101.
75. Myung-Duk Seo, Jung-Wook Cho, Kwang-Chun Kim and Seon-Hyo Kim. Evolution of Non-Metallic Inclusions in Ultra Low Carbon Steel after Aluminum Deoxidization // ISIJ International. 2014. Vol. 54. No. 3, P. 475–481.
76. L. Zhang & B.G. Thomas/ XXIV National Steelmaking Symposium, Morelia, Mich, Mexico, 26-28, Nov.2003, pp. 138-183.
77. R. J. Fruehan. Fundamentalsand Practice for Producing LowNitrogen Steels.// ISIJ International. 1996. Vol. 36. P. 58-61.
78. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов / В.А. Григорян [и др.]. М.: МИСиС, 2007. 318 с.
79. ГОСТ 1778-70. Металлографические методы определения неметаллических включений. М.: Стандартиформ, 2011. 40 с.

80. ISO 4967. Сталь – Определение содержания неметаллических включений – Микроскопические методы с использованием стандартных шкал. М.: Стандартиформ, 2016.
81. ASTM E45-11a. Стандартные методы определения содержания неметаллических включений в стали. ASTM International.
82. DIN 50602-1985. Сталь специальная. Определение содержания неметаллических включений методом микроскопического анализа с применением стандартных диаграмм.
83. ASTM E1245 - 03(2016) – Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis. 2016. American technical standard. 8 p.
84. URL: <https://thixomet.ru/product/thixomet-pro/>. (дата обращения 2020 год).
85. URL: <https://www.leica-microsystems.com/company/news/news-details/article/detect-non-metallic-inclusions-faster-and-more-accurately-with-leica-steel-expert-20/>. (дата обращения 2020 год).
86. URL: <https://www.leica-microsystems.com/products/microscope-software/p/las-x-steel-expert/>. (дата обращения 2020 год).
87. ASTM E1180 - 08(2014) Standard Practice for Preparing Sulfur Prints for Macrostructural Evaluation. 2014. American technical standard. 5p.
88. Горкуша Д.В., Григорович К.В., Карасев А.В., Комолова О.А. Изменения содержания различных типов неметаллических включений в процессе внепечной обработки низкоуглеродистой стали класса IF // Известия вузов. Черная металлургия. 2019. т. 62, № 5. с. 345-353.
89. Yoshio Nuri, Kazusige Umezawa. Development of Separation and Evaluation Technique of Non-metallic Inclusions in steel by Electron Beam Melting. // ISIJ. 1989. Vol. 75. Iss. 10. P. 1897-1904
90. Rapid Evaluation of Inclusion in Steel by Use of Cold Crucible Levitation Melting. Hiroyuki Kondo, [et. al.] // Tetsu-to-Hagane. Vol.89 (2003) No.9. P. 120-124.
91. Takehiko Toh, Hideaki Yamamura, Hiroyuki Kondoh. Inclusions Behavior Analysis during Levitation Melting of Steel in Cold Crucible for Application to Cleanliness Assessment. // ISIJ International. 2005. Vol. 45. No. 7. P. 984-990.
92. К.В. Григорович. Аналитическая химия в черной металлургии // Российский химический журнал. 2002. № 4, с.88-98.

93. Д.Н. Бокк, В.А. Лабусов. Определение неметаллических включений в металлических сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с искровым возбуждением (обзор). // Заводская Лаборатория. 2019 г. Том 84, № 12. С.5-19.
94. Andrey V. Karasev, Ryo Inoue and Hideaki Suito. Quantitative Analysis of Total and Insoluble Elements and Inclusion Composition in Metal by Laser Ablation ICP-MS Method // ISIJ International. 2001. Vol. 41. No. 7. P. 757–765.
95. URL: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/mastersizer-range>. (дата обращения 2020г.)
96. Thorbjorn Hansen, Par Jonsson, Sven-Erik Lundberg and Ketil Torresvoll. The Concept of the Liquid Sampling and Hot Rolling Method for Determination of Macro Inclusion Characteristics in Steel. // Steel research int. 2006. 77. No.3. P. 177-185.
97. Grigorovitch K.V., Katsnelson A.M., Krylov A.S. and Vvedenskii A.V. New Approach to the Fractional Gas Analysis Application in Metallurgy and Material Control Using Oxide Separation Software Developed // Proceedings of The 4 International Conference Analytical Chemistry in the Steel and Metal Industries, Luxembourg 1994, p. 527-532.
98. Григорович К.В.. Фракционный газовый анализ – новое направление в контроле качества материалов// Аналитика и контроль. 2000 г. том 4. № 3. С. 244-251.
99. Григорович К.В., Красовский П.В., Исаков С.А., Горохов А.А., Крылов А.С. Обработка и интерпретация результатов фракционного газового анализа.// Заводская лаборатория, 2002, №9, том 68, с.3-9.
- 100.ГОСТ Р 51685-2013 «Рельсы железнодорожные. Общие технические условия». М.: Стандартиформ, 2014. 95 с.
- 101.URL: http://www.igem.ru/lab_kristallohim/metods/metod_2sem.htm. (дата обращения 2020г.)
- 102.Способ производства особонизкоуглеродистой стали: пат. № RU 2 517 626 С1. / Мишнев П.А., Никонов С.В., Жиронкин М.В., Краснов А.В., Бикин К.Б., Петенков И.Г, Хорошилов А.Д., Мезин Ф.И., Зайцев А.И., Родионова И.Г., Семернин Г.В.; заявл. 09.01.2013 ;опубл. 27.05.2014.

Перечень сокращений и условных обозначений

1. НЛЗ – непрерывнолитая заготовка;
2. НВ – неметаллические включения;
3. ККЦ – кислородно-конверторный цех;
4. КК – кислородный конвертер;
5. ПРС – погружной разливочный стакан;
6. УПК – установка печь-ковш;
7. УВС – установка вакуумирования стали;
8. ЛПЦ – листопрокатный цех;
9. ПХЛ – производство холоднокатаного проката;
10. УДМ – установка доводки металла;
11. УНРС – установка непрерывной разливки стали;
12. ПК – промежуточный ковш;
13. СЭМ / SEM – сканирующая электронная микроскопия;
14. ЭДС / EDS – энергодисперсионный анализ;

Приложение 1. Производственные параметры для статистического анализа и примеры первичных данных

В первичном массиве статистических данных были зарегистрированы следующие параметры:

1. «Дата» - Месяц и год плавки;
2. № Плавки – шестизначный номер плавки, отражающий номер конвертерной печи, и позволяющей идентифицировать плавку в заводской системе прослеживаемости;
3. «Ширина» – ширина сляба, мм

По кислородно-конвертерной выплавки.

Параметры кислородно-конвертерного передела фиксировали по паспорту плавки (Рисунок 78).

ОАО "СЕВЕРСТАЛЬ"		П А С П О Р Т П Л А В К И №...3202718										Смена 1 Бригада 1	
АСУ ТП "Плавка"													
Выплавка... 28-04-2012...06:35 - 28-04-2012...07:17		Начальник смены ...Моисеев А.А.										Мастер производства ...Катарея В.Ю.	
Выдан... 12-05-2012, Время 14:50:58		Сталевар конвертера ...Волков С.А.										Машинист дистр. ...В. ДЕНИСОВ	
Марка стали задано...DC01_K10130-06		Номер компании /13/					Стоимость футеровки /2393/					Номер фурмы /21/	
Задано на плавку всего													
Чугун Лом по сортам		Отдано на плавку										Ферросплавы	
Ном Вес(т) Совок Вес(т) Сорт		56 / 59 / 62 / / / / /	КОКС ДОЛОМИТ ИЗВЕСТ ДОЛМИТ ФОН АЛКОНЦ				Вид Вес Час мин						
03 /110	02(2) / 75,0	Вес 1,2 /53,8 /20 / / / / /	611 2543 20278 2203 5400 378				/ /						
14 /190	/	Отдано на выпуск (кг)										/ /	
05* /200,0 Всего 75,0 (ЧШ 2)													
Время прогрева лома:		Отдано на раздувку шлака										/ /	
с 06:26:48 до 06:39:52 00:13:04												/ /	
Мат-л под конвертер/		КОКС ДОЛОМИТ											
Мат-л с раб.пом./		1516 2656											
П Р И С А Д К И П О Х О Д У П Л А В К И													
ВРЕМЯ(ЧАС МИН) 06:18 06:20 06:21 06:21 06:26 06:44 06:46 06:47 06:49 06:52 06:54 06:56 06:58 07:00 07:03 07:08 07:09													
ПОП. ФУРМЫ (СМ) 406 140 84 84 1715 458 362 291 266 266 266 271 273 216 200 1225													
КИСЛОРОД (М3)		1646 4416 5185 7678 11398 13259 16081 17638 19386 21954 22969 23615											
КОКС 905 611 611													
ДОЛОМИТ 1863 303 490 234													
ИЗВЕСТ 10017		2024 2013 2013 2013 307 502 503 997										192	
ДОЛМИТ 2203													
ФОН 993		1010 1015 1393 989 378											
АЛКОНЦ													
П Р О Д О Л Ж И Т Е Л Ь Н О С Т Ь О П Е Р А Ц И Й													
Плавка Завалка Залив Допрод.		П Р О Д У В К И		Выпуск Слив Вып с ***Общ. длит.прод.(мин сек)/22:28/									
ЛОМА ЧУГУНА ОПЕРАЦ.		1 2 3 4 5		стали шлака ОТК ***Расход O2 общий (ММ3) /23615/									
НАЧАЛО 06:35:52 06:22:15		06:42 07:07		07:10:04 07:26:38									
КОНЕЦ 07:17:36 06:26:48 06:32:03		07:03 07:08		07:17:36 07:27:10		***Чистота о2 / 13-12-2011 12:05:12							
ДЛИТ (МИН) 00:41:44		21:04 01:24		00:07:32 00:00:32 00:00 4M2 /0/ 4AR /0/ 4O2 /0									
РАСХОД O2 ПО ЦИКЛУ (ММ3)		22180 1435											
ВЕС ФУРМЫ 8485 НАСТЫЛЬ 0													
Х И М И Я Ч У Г У Н А И Ш Л А К А													
ЧУГУН Микс Кошк Время		С СИ МН Р S ШПАК CAO SiO2 FEO MgO MnO S AL2O3 P2O5											
14 / /06:32		4,62 0,64 0,360 0,066 0,017											
3 / /06:32		4,51 0,77 0,370 0,064 0,014		СаO/SiO2 / / (СаO+MgO)/SiO2 / /									
/5 /06:31		4,58 0,69 0,364 0,065 0,016		Температура чугуна (Град С) /1384 /									
*Десульфурация чугуна: с 05:48:34 длит(мин:сек) 00:03:04				[S] 0,016/ 0,005									
С Т А Л Ь Н А П О В А Л К Е													
Время Впр		С СИ МН Р S CR NI CU AL N V TI AS NB MO Zr B Sn Al_kp W Co Ca											
07:21 1		0,827 0,0041 0,290 0,007 0,015 0,052 0,025 0,004		0,0021 0,0005 0,0011 0,0043 0,0021 0,0016		0,0000 0,0028 0,0000 0,0004 0,0000 0,000							

Рисунок 78 – Пример паспорта кислородно-конвертерной выплавки;

4. а [о] – окисленность полупродукта на выпуске из конвертера, ppm;
5. С вып – содержание углерода в полупродукте на выпуске из конвертера, %;
6. S вып – содержание серы в полупродукте на выпуске из конвертера, %;
7. (FeO) вып - содержание оксида железа в полупродукте на выпуске из конвертера (окисленность шлака), масс. %;
8. (MgO+CaO)/SiO2 – основность конвертерного;
9. Т – температура выпуска полупродукта из конвертера, °С;

10. «кокс» - масса присадка углеродсодержащего материала для снятия переокисленности металла, кг;
11. «известь» - масса присадки извести на выпуске, кг;
12. FeMn78 - масса присадки ферромарганца на выпуске из конвертера, кг;

Установка доводки металла (УДМ) / Установка печь-ковш (УПК)

Данные фиксировали из паспортов соответствующих агрегатов, в случае, если расплав проходил на них обработку и, в случае, отсутствия данных по соответствующим замерам на УВС.

13. h – высота шлака по приходу ковша с выпуска, мм;
14. S – уровень серы в металле по приходу с выпуска, %;
15. N - уровень азота в металле по приходу с выпуска, %;
16. а [о]УДМ – окисленность по приходу на внепечную обработку, ppm;
17. C, % после УДМ – содержание углерода в стали после усреднительной продувки, %;

Установка вакуумирования стали (УВС)

Основное количество данных регистрировалось на этапе обработки на УВС. Данные о замерах температур, присадках легирующих и шлакообразующих материалов, химическом составе металла и шлака, окисленности фиксировали по паспорту вакуумирования плавки (Рисунок 79).

Паспорт вакуумирования плавки № 3202718																			
Дата 12.05.2012 14:51		Стальковш № 15			Марка стали SGCUD			Позиция VD2			Стойкость			Свободный борт (мм) 800			Высота шлака (мм) 80		
		Смесь 0			Т(Град) заказ 1584									Время заказа 09:30					
Хим. анализ стали																			
Дата анализа	Дата прихода пробы	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	N2	Mo	Ti	As	Nb	Zr			
28.04.2012 07:46	28.04.2012 07:43	0.0300	0.003	0.097	0.008	0.013	0.029	0.022	0.034	0.000	0.003	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000			
28.04.2012 08:40	28.04.2012 08:37	0.0027	0.011	0.101	0.009	0.013	0.030	0.022	0.034	0.084	0.003	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000			
28.04.2012 09:10	28.04.2012 09:06	0.0033	0.014	0.106	0.009	0.010	0.031	0.022	0.036	0.069	0.003	0.004	0.052	0.000	0.000	0.000			
28.04.2012 09:37		0.0049	0.022	0.107	0.009	0.006	0.031	0.022	0.035	0.053	0.003	0.004	0.053	0.000	0.000	0.000			
Хим. анализ шлака																			
Дата анализа	Дата прихода пробы	№ пр	CaO	SiO2	FeO	MgO	MnO	S	Al2O3	(CaO/SiO2)	(CaO+MgO)/SiO2	P2O5							
28.04.2012 09:49	28.04.2012 09:36	1	53	5.00	0.84	5.80	0.14	0.31	27.40	10.56	11.72	0							
Продолжительность											Материалы на плавку								
Начало обработки		28.04.12 07:34									Наименование			Вес (КТ)					
Конец обработки		28.04.12 09:12									ШПАТ			332					
Длительность		01:38:06									AL FIR			702					
Длит. продувки O2 (мин)											ИЗВЕСТ			1791					
Длит. продувки AR (мин)		01:12:27									FET170			330					
Расход O2 (мкЗ)																			
Расход AR (мкЗ)		50																	
Длит. вакуумирования		00:44:04																	
Вес стали (Т)		488																	
Температура (Град)		1658/1619/1615/1599/1590/1585/1584																	
Окисленность (ppm)		674.4/2.9/0/2.4/0																	
Водород																			
Оценка пробок		0-2-1																	
Графики продувок: <u>VD2</u>											Активация Windows								
График вакуумирования: <u>VD2</u>											Чтобы активировать Windows, перейдите в раздел "Параметры".								

Рисунок 79 – Пример паспорта обработки стали на УВС;

18. T, C с УДМ – температура металла по приходу на УВС, °C;

19. T,C после вакуум – температура металла после вакуумирования, °C;
20. T,C перед МНЛЗ – температура металла перед отдачей на разливку, °C;
21. Al GRAN – отдача «гранулированного» алюминия (глинозем содержащего материала) на УВС, кг;
22. Al актив – масса присадки легковесного алюминий содержащего материала для раскисления шлака на УВС, кг ;
23. Al кат – отдача алюминиевой катанки, трайб-аппаратом, на УВС, кг;
24. Al пир+сеч – отдача алюминия в виде пирамидки и сечки на УВС, кг;
25. кол прис Al – количество присадок алюминия на УВС;
26. CaO, кг – присадка извести на УВС, кг;
27. FeTi70 – присадка ферротитана на УВС, кг;
28. «обрезь» - присадка обреза для охлаждения расплава, кг, либо регистрация охлаждения слябом;
29. τ обрезь – время от ввода твердого охладителя до отдачи ковша на разливку, мин;
30. Mn95 – присадка металлического марганца на УВС, кг;
31. FeMn78 – присадка ферромарганца на УВС, кг;
32. «шпат» - присадка плавикового шпата на УВС, кг;
33. CaFÉ – присадка «феррокальция» либо металлического кальция на УВС, кг;
34. Alобщ – общая присадка алюминия на УВС, кг;
35. CaO общ – общая присадка извести на внепечной обработке, кг;
36. CaO/Al общ – отношение масс общих присадок извести и алюминия на внепечной обработке;
37. ΔCaO – разница между массой общей присадки и алюминия на внепечной, кг;
38. CaO – содержание оксида кальция в шлаке в конце внепечной обработки, масс. %;
39. SiO₂ – содержание оксида кремния в шлаке в конце внепечной обработки, масс. %;
40. FeO – содержание оксида железа в шлаке в конце внепечной обработки, масс. %;
41. MgO – содержание оксида магния в шлаке в конце внепечной обработки, масс. %;
42. MnO – содержание оксида марганца в шлаке в конце внепечной обработки, масс. %;
43. S – содержание серы в шлаке в конце внепечной обработки, масс. %;
44. Al₂O₃ – содержание оксида алюминия в шлаке в конце внепечной обработки, масс. %;
45. CaO/SiO₂ – отношение содержаний оксида кальция к оксиду кремния в шлаке в конце внепечной обработки (основность шлака);

46. $(\text{MgO}+\text{CaO})/\text{SiO}_2$ – отношение суммы содержаний оксида кальция и оксида магния к содержанию оксида кремния в шлаке в конце внепечной обработки (еще один вариант представления основности шлака);
47. $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ – отношение содержаний оксида кальция к оксиду алюминия в шлаке в конце внепечной обработки (основных компонентов шлака IF-стали);
48. $(\text{MgO}+\text{CaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$ – отношение суммы содержаний оксида кальция и оксида магния к содержанию оксида алюминия в шлаке в конце внепечной обработки;

Данные по работе вакуумных насосов и аргонных линий фиксировали по графикам вакуумирования (Рисунок 80) и донной продувки (Рисунок 81), соответственно.

УВС - 2. График вакуумирования. Плавка 3202718.

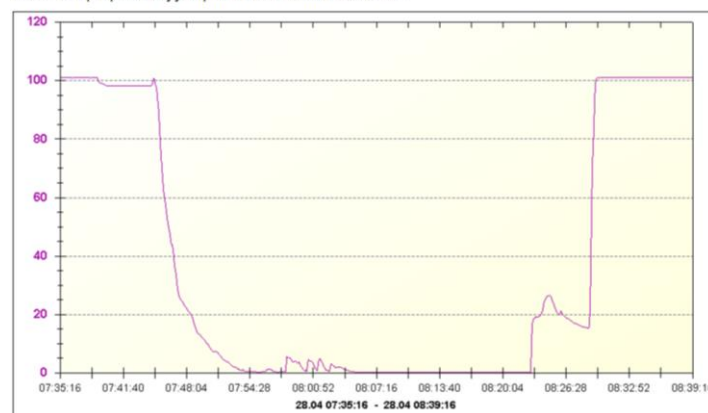


Рисунок 80 – Пример графика вакуумирования;

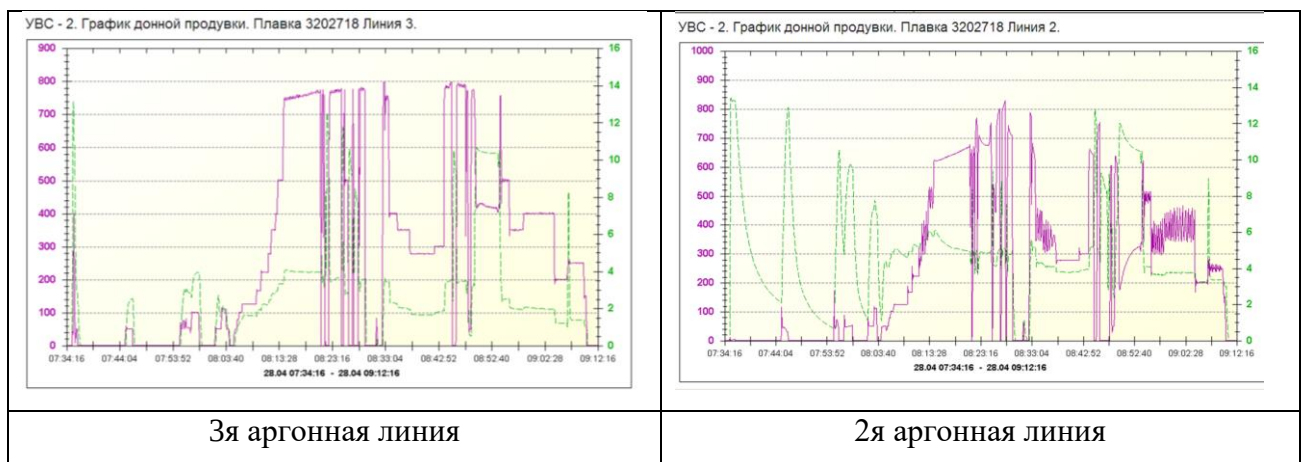


Рисунок 81 – Пример графиков донной продувки;

49. расх. O_2 – расход кислорода на химический подогрев расплава на УВС, м^3 ;
50. длит прод O_2 – длительность кислородной продувки для химического подогрева расплава на УВС, мин;

51. τ_{Σ} – продолжительность обработки на УВС, мин;
52. Общ расх Ar – общий расход аргона при обработке на УВС, м³;
53. $\tau(\text{вак})$ – время выкуумирования, мин;
54. Интенсив1 – интенсивность аргонного перемешивания в усреднительный период продувки, л/мин;
55. $t_{п.н}$ – время после отключения вакуумных насосов и перед отдачей на разливку, мин;
56. τ после добавок – время после отдачи последней присадки ферротитана или кальция содержащего материала, мин;
57. Балл – оценка продуваемости аргонных пробок;
58. Интенсив2 – Интенсивность продувки аргонном в промывочный период, л/мин;
59. $\tau \text{ Al-FeTi70}$ – время между отдачей последней порции алюминия и ферротитана, мин;
60. ΔN – при азота на этапе обработки на УВС, %;

Данные стальнойковша

Данные по стойкости футеровки стальнойковша, межплавочному простоем и времени газового подогрева (для построения температурно-временной модели) фиксировали по паспорту сталеразливочного ковша (Рисунок 82).

Паспорт сталеразливочного ковша
Плавка № 3202718 СК № 15

Свойства Стальковша	
Текущее состояние	15 / МЕТАЛЛ нач.: 12.05.12 13:06 Плавка № (2203263 - DC04ЕК_3941) Св-ва: Тип: Стойк(пл/пр): 59/16
Стойкость СК/П.Блоков (пл)	28 / 28
Состояние СК	ЧИСТЫЙ / Межплав. простой (мин): 34
Предыдущее сост.	МЕТАЛЛ/3202713/ Нач.28/04/12 00:56
Тест пробок УДМ	
Тест пробок УПК	
Вес СК (Тонн)	0
Тест продувочных блоков	//
РП	
Межпл.простой(мин)	Конец разл.(3202713) / 28.04.12 05:56 Слив пл.(3202718) / 28.04.12 07:17 Длит(мин) 82
Температурный режим плавки	
Устан.	Т (Град) Время
УВС	1658 28.04.12 07:37
УВС	1619 28.04.12 08:30
УВС	1615 28.04.12 08:36
УВС	1599 28.04.12 08:48
УВС	1590 28.04.12 08:57
УВС	1585 28.04.12 09:07
УВС	1584 28.04.12 09:09
УНРС	1546 28.04.12 11:38
УНРС	1547 28.04.12 11:45
УНРС	1552 28.04.12 11:56

Замеры температур на переделах			
Т.Передел	Т(Град)	Время	нп
Повалка			
Первый замер ВОС	1658	28.04.12 07:37	УВС
Последний замер ВОС	1584	28.04.12 09:09	УВС
Первый замер УНРС	1546	11:38	
Последний замер УНРС	1551	12:23	
Выдержка в С/К (Мин)	260		
Перепад температур на УНРС	7		

Рисунок 82 – Паспорт сталеразливочного ковша;

61. Стойкость Ск/П – стойкость стальнойковша, количество плавов;

Непрерывная разливка стали

Параметры непрерывной разливки фиксировали по паспорту разливки (Рисунок 83) и графиков с автоматической системы поддержания уровня металла в кристаллизаторе (Рисунок 84).

Паспорт разливки плавки № 3202718 / 4

УНРС 4 / 1 Марка SGCC

График скорости Уровень: [Ручей 7](#) [Ручей 8](#) Охлаждение: [Ручей 7](#) [Ручей 8](#)

Тип перехода: Выход на концы
 Дата печати: 12.05.2012 14:52
 Смена: 2
 Бригада: 3

Мастер разлива: Терещин А.
 Старший разливщик: Разливщики по ручьям
 Разливщики по ручьям: (7) Соломыкин С. В. / (8) Казунин А. И.

*** / ***

Начало - Конец		УНРС	Стальковш		Вес (Тонн)		
Фактическое	Учетное	Стойк.	№	Крышка	Выдержка	общий	шлак+ок
28.04.12 11:37 - 28.04.12 12:39	28.04.12 11:37 - 28.04.12 12:39	1439	15	Есть	04:20:03	488	

Ручей	Кристаллизатор				Режим охл.	Разливо		Годный(м)			Мерная(м)	
	№	Стойк.	Толщина	Ширина		Начало	Конец	Слябов	горячий	холодный	горячий	холодный
7	41	309	250	1380	мягкий	11:37	12:39	7	64.38	63.49	9.94	9.8
8	33	382	250	1380	мягкий	11:37	12:39	7	64.06	63.18	9.94	9.8

Пробы хим.анализа

№ пробы	Метры	Ручей
1	5	7
2	15	7
3	35	7

Замеры температур

Метры	Т(Град)	Время
1	1546	11:38
12.89	1547	11:45
40.12	1552	11:56
69.47	1553	12:09
101.11	1551	12:23
Т ливн.	1534	

Промковши

№	Стойк.	Перег.	Тип
7	1	Нет	К

Скrap

СК	ПК	Авар.
	2	

Тип	№ кор.	№ парт.	Дата изготовления	Химический состав								
				C	AL2O3	SiO2	CAO	MGO	F2	Основность	NA2O/FE2O3	Bnara R2O
ST-C39/H12-1	1	5	10.04.2012	.5	1.2	36.5	34	4.1	0	.93	0	7
ST-C39/H12-1	1	5	10.04.2012	.5	1.2	36.5	34	4.1	0	.93	0	7

Рисунок 83 – Пример паспорта разливки;

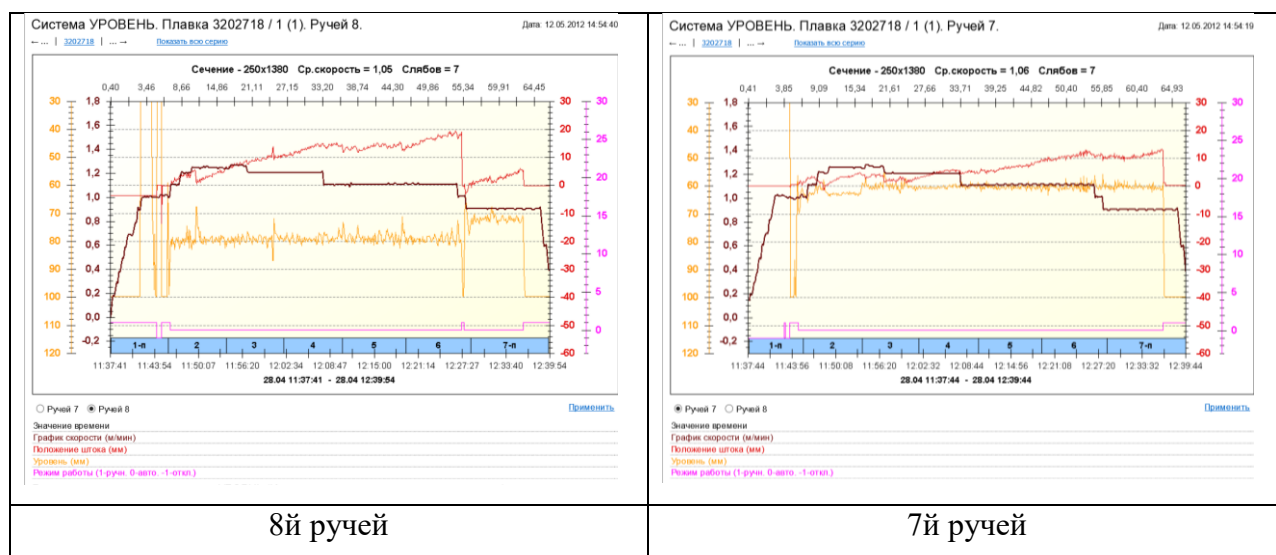


Рисунок 84 – Пример графиков непрерывной разливки;

62. Тип ШОС – обозначение марки шлакообразующей смеси кристаллизатора;

63. Осн ШОС – основность ШОС кристаллизатора;

64. Тнр-Тликв – разница между температурой начала разливки стали и температурой ликвидус, С°;
65. Ткр-Тликв – разница между температурой конца разливки стали и температурой ликвидус, С°;
66. кол-во прокачек – количество прокачек погружного разливочного стакана;
67. кол-во смен воронки – количество замен погружных разливочных стаканов;
68. затягивание шибера с/к – количество затягиваний шибера отверстия стальковша при разливке;
69. Σ доп. "замечаний" – суммарное количество замечаний при непрерывной разливке (пункты 66 – 68);
70. Δ[Al] – разница между содержанием алюминия в стали по последней пробе с УВС и 2й пробой на УНРС (угар алюминия при разливке);
71. [Al]после легирования – содержание алюминия в стали по последней пробе с УНРС, %;
72. [Al]2-я проба УНРС – содержание алюминия в стали по второй пробе с УНРС, %;

Данные с прокатного передела

20120412 Аттестация металлопроката марок 01ЮТ, СНЕС01 и СНЕС17							
Плавка	Марка	г/к партия	№ рулона	ручей/слаб	положение дефекта "плена", низ пола 15 мм от крой/50 мм от крой/более 50 мм		
221716	CHES170	64095	2	3/4	3	3/3 сбой Парситек	
					1	3/2 сбой Парситек	
					3 уч. плены на 96, 183 и 196 м по кромке инспектора (421-586 мм)		
					64206	2	4/5 дефекты СП отсутствуют
					62885	4	3/6 дефекты СП отсутствуют
A221716	CHES01				6	3/1 дефекты СП отсутствуют	
					2	4/2 дефекты СП отсутствуют	
					1	4/3 дефекты СП отсутствуют	
					5	4/6 дефекты СП отсутствуют	
					7	4/1 дефекты СП отсутствуют	
			2	4/4	3	4/4 дефекты СП отсутствуют	
					4	3/7 дефекты СП отсутствуют	
					2 уч. плены, из них на 331 м по кромке инспектора (26 мм) и на 196 м по кромке привода (22 мм)		
					6	4/2 дефекты СП отсутствуют	
					1	4/1 дефекты СП отсутствуют	

Отсортровка на плавках стали марки 01ЮТ в ноябре 2010 г на Севергазе									
№ п/п	№ плавки	Размеры полосы, мм	Заказ	Задано, т	Годное, т	Отсортровка, т			
						сляб	плена	намет, включ	по прокатным дефектам
1	105177	0.76x1390	OCB	16,15	16,15	8/4			
2	105692	0.76x1530	OCB	18,22	18,22	7/3			
3	105794	0.86x1388	OCB	22,02	15,60	8/6			6,42
4	A106457			17,87	17,87	2/7			
5	A106457	0.70x900	CB	18,30	16,05	2/6	2,25		
5	A106499	0.76x1065	OCB	63,20	63,20	1/4 1/5 1/8			
6	A106568	0.86x960	OCB	18,62	18,40	1/3	0,22		
				16,40	16,40		2/1		
7	A106596	0.76x1400	OCB	148,10	147,70	3/2 3/3 3/4 3/5 4/1 4/5			0,4
						4/7			
8	A106613	0.86x1355	OCB	24,19	24,19	5/6			
9	106640	0.76x1310	BOCB	25,96	25,96	6/1			
10	106679	0.76x1390	OCB	134,88	134,88	3/2 3/3 3/4 3/5 4/4 4/5			
11	A106758			53,93	53,93	5/8 5/9 5/10			
12	107237	0.76x1065	OCB	45,89	45,89	8/1 8/6			
				21,18	14,00	5/1 6/5	0,08		7,1
13	207308	0.76x1310	BOCB	75,31	75,31	1/4 1/5 2/5			
A207340	0.76x1400	BOCB	89,79	89,97	5/2 6/1 6/4 6/5			0,72	
					5/4				
14	207340	0.76x1400	BOCB	23,77	23,77	7/3 7/4 7/5 7/6 8/2 8/3 8/4 8/5 8/6			
15	207447	0.86x1100	OCB	194,60	194,60	7/4 7/7			
16	207448	0.95x1050	OCB	40,81	40,81	5/1 5/6 6/3 6/5			
17	A207509	0.76x1530	OCB	95,47	95,47	3/7 4/1 4/2 4/7			
18	A207536	0.70x975	OCB	60,02	60,02	5/4 6/1 6/3 6/5			
19	A207541	0.76x1530	OCB	94,47	94,47	1/4 1/7 2/2 2/3			
20	207604	0.70x975	OCB	75,46	75,46				

А

Б

Рисунок 85 – Пример первичных данных о качестве поверхности проката. А-дефектность па данным автоматической системы «Parsytec». Б – отсортровка проката по данным ОТК;

73. прокатано – количество стали, по которой есть информация о качестве поверхности с прокатного передела, т;

- 74. отсортировка 1 – отсортировка холоднокатаного проката по 1й группе отделки поверхности, %;
- 75. отсортировка 2 – отсортировка холоднокатаного проката по 2й группе отделки поверхности, %;
- 76. отсортировка сумм, % - суммарная отсортировка холоднокатаного проката, %;
- 77. дефектность, деф/рул – дефектность проката по данным автоматической системы “Parsytec”;

Температурно-временная модель

Для построения температурно-временной модели стали на УВС дополнительно использовались следующие параметры:

- 78. T1' – продолжительность периода интенсивной продувки аргоном на УВС (период 1), час:мин;
- 79. T11 – время первого замера температуры;
- 80. T21 – время замера температуры после вакуумирования;
- 81. t12 – температура стали перед вакуумированием, С°;
- 82. V1 – скорость остывания стали (ковша) на этапе вакуумирования стали на УВС, С°/мин;
- 83. v1 – удельная скорость остывания ковша (на 1 тонну стали), С°/(мин·т);
- 84. Al1 – количество алюминия, отданное в период времени 1, кг;
- 85. O21 – количества кислорода поданное в период времени 1, м³;
- 86. T1 - T1' выраженное в минутах;
- 87. – 105 тоже, что параметры 78-86 для периодов 2 (ожидание после вакуумирования) и периода 3 (микролегирование и промывочная продувка);
- 106. OBR2 – количество обреза отданное на охлаждение, кг;
- 107. SL2 – охлаждение слэбом;
- 108. n – ступень на которой работал трансформатор УПК;
- 109. Tn – длительность нагрева расплава на УПК, мин;
- 110. M – общая масса стальной ковша, т;
- 111. Mm – масса стали в стальковше, т;
- 112. Tk – межплавочный простой стальной ковша, мин;

Химический состав стали

Химический состав стали фиксировали по сдаточной пробе с УНРС из паспорта Химия плавки (Рисунок 86).

← ... | 3202718 | ... → [Показать всю серию](#)

Время анализа	Время прихода пробы	№ пробы	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	N	V	Ti	Nb	Mo
Выплавка																
07:21:53		1	0,427	0,0041	0,200	0,0270	0,015	0,052	0,025	0,034		0,0021	0,0046	0,0011	0,0021	0,0016
07:25:49		2	0,101	0,0039	0,147	0,0123	0,012	0,037	0,026	0,035		0,0024	0,0020	0,0011	0,0020	0,0013
Вакууматор																
07:46:30	07:43:54	1	0,030	0,0030	0,097	0,0082	0,013	0,029	0,022	0,034		0,0026				0,0040
08:40:58	08:37:03	2	0,0027	0,011	0,101	0,0091	0,013	0,030	0,022	0,034	0,084	0,0027				0,0040
09:10:09	09:06:52	3	0,0033	0,014	0,106	0,0091	0,0097	0,031	0,022	0,036	0,069	0,0027		0,052		0,0040
09:37:57		4	0,0049	0,022	0,107	0,0091	0,0062	0,031	0,022	0,035	0,053	0,0031		0,053		0,0040
Ликв=1534 Ликвmin=1544 Ликвmax=1564																
УНРС																
12:12:40	12:10:44	1	0,006	0,022	0,101	0,0098	0,0057				0,044			0,051		
12:32:47		4	0,005	0,020	0,102	0,0096	0,0060				0,050			0,052		
12:39:12	12:28:37	2	0,005	0,021	0,103	0,0094	0,0060	0,032	0,025	0,037	0,050	0,0033	0,0032	0,053	0,0017	0,0028
Ликв=1534 Ликвmin=1544 Ликвmax=1564																
Темплеты																
02:23:50	02:00:11	7р. 1сл. (Дон)	0,007													
02:25:30	02:00:22	7р. 1сл. (Гол)	0,007													
02:29:31	02:01:08	7р. 2сл. (Дон)	0,007													
02:31:41	02:00:50	8р. 1сл. (Дон)	0,008													
02:44:16	02:00:58	8р. 1сл. (Гол)	0,007													
02:45:46	02:13:36	8р. 2сл. (Дон)	0,007													
02:54:37	02:04:49	7р. 2сл. (Гол)	0,006													
02:59:52	02:13:41	8р. 2сл. (Гол)	0,006													
03:15:03	02:27:43	8р. 3сл. (Гол)	0,006													

Рисунок 86 – Пример данных по химическому составу стали и шлака;

113 – 127 – химический состав разлитой стали по сдаточной пробе;

Механические свойства

Механические свойства проката фиксировались по данным, предоставленным заводской лабораторией (Таблица 19).

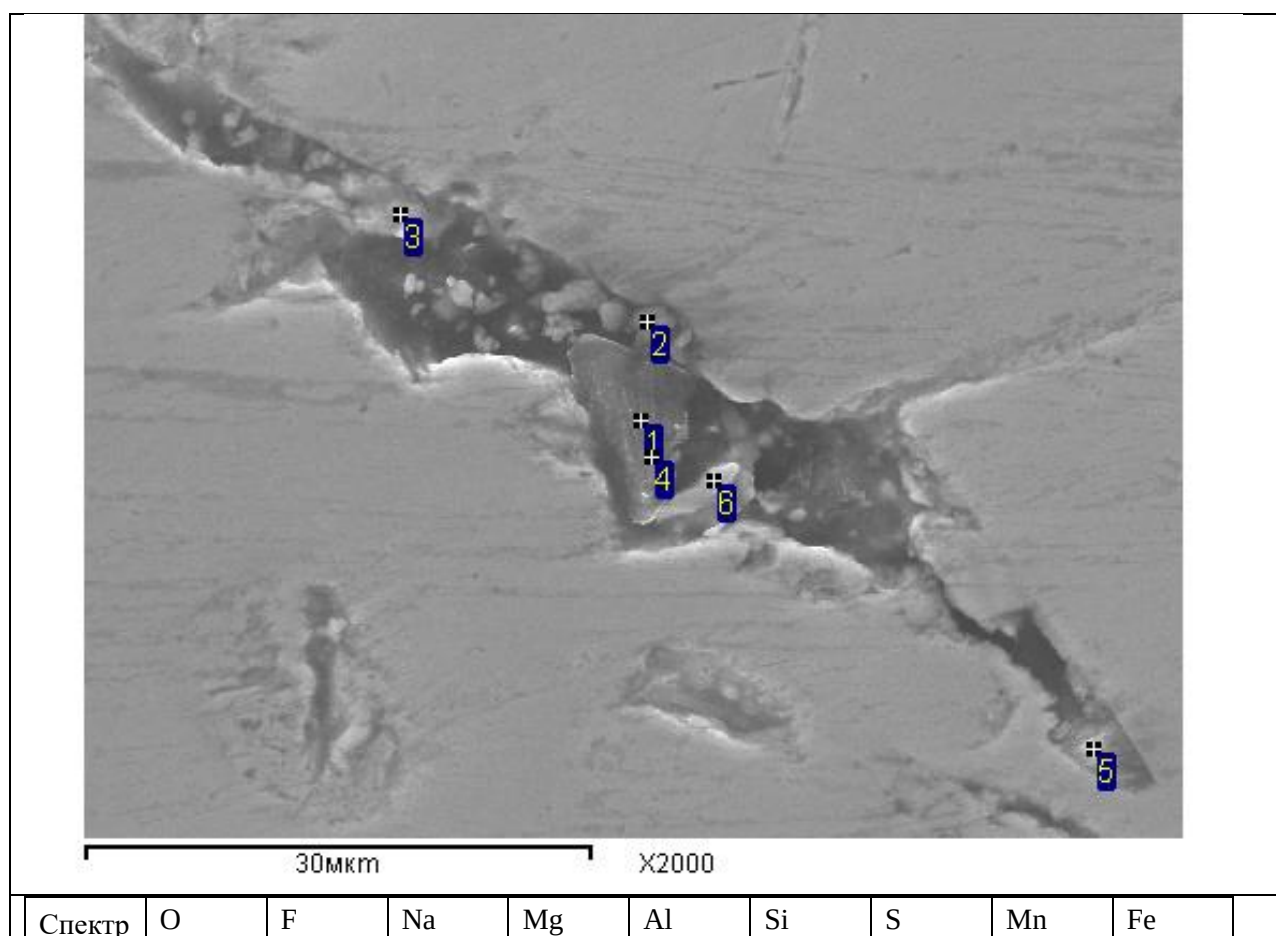
Таблица 19 – Пример первичных данных по механическим свойствам опытных плавок IF-стали;

Сдаточные свойства опытных плавок 01ЮТ												
Марка стали	Номер плавки	Номер партии, рулона х/к	σ _T , Н/мм ²	σ _B , Н/мм ²	δ ₄	%	HRB	Фер-т	Толщина полосы на выходе, мм	Ширина полосы на выходе, мм	Вес по системе учета, т	Эриксен
01ЮТ	114065	18511.2	182,5	295	43,5			8; 8; 8; 8	0,76	1530	24,069	10,4
01ЮТ	114065	20415.1	187,5	310	35,9				1,5	1530	24,069	
08Ю	114067	18052.1	141	296,5	46,5			8-9; 8-9; 8	0,76	1530	24,069	10,75
01ЮТ	114067	18053.1	145	300,5	45			9; 9; 9; 9	0,76	1530	23,412	10,6
01ЮТ	114067	18543.1	177,5	297,5	41			8; 8; 8; 8	0,76	1530	24,358	10,5
01ЮТ	114067	18646.1	201,875	331,25	38				1,2	1530	24,069	
01ЮТ	114067	20734.1	187,5	315	36				1,5	1530	19,9	
1 ПС	114224	18542.2	140	295	43			8; 7; 8; 7; 8	0,76	1265	25,094	11
01ЮТ	114224	18705.1	142,5	297,5	42,5			8; 8; 8; 8	0,76	1265	24,696	10,7
01ЮТ	114369	18954.2	125	280	46			8-7; 8-7; 8	0,76	1525	25,78	10,85
01ЮТ	114369	18955.1	130	277,5	44,5			8-9; 8-9; 8	0,87	1510	25,681	11,25
01ЮТ	114369	18949.2	132,5	282,5	45			8; 8; 8; 8	0,76	1525	25,482	10,85
01ЮТ	114369	18953.1	130	287,5	44			8-7; 8-7; 8	0,76	1525	25,87	10,8
01ЮТ	114406	19872.2	135	282,5	47			8-7; 8-7; 8	1,2	1350	24,895	11,75
1 ПС	114406	21536.1	130,5	289,5	44,5	42		8-9; 8-9; 8	0,8	1375	25,183	10,5
1 ПС	114413	21064.1	132	292,5	43,5	43		8-9; 8-9; 8	0,8	1375	25,094	10,8
01ЮТ	116141	28055.2	146,5	301	39			9-8; 9-8; 9	0,76	1525	24,726	10,8
01ЮТ	116141	29427.2	142	290	42,5			9-8; 9-8; 9	0,76	1525	24,636	10,65
ДС06	116141	29444.2	148	299	39			9-8; 9-8; 9	0,76	1525	24,726	10,7
08Ю	116176	28014.1	197,5	316,25	38			9-8; 9-8; 9	0,86	1280	23,88	11,15
08Ю	116176	28056.1	133,5	315	40,5			9; 9; 9; 9	0,86	1280	23,98	11
01ЮТ	116176	28012.1	150	303,5	39,5			9-8; 9-8; 9	0,86	1280	23,88	11,1
01ЮТ	116176	28011.2	150	320	42			9-8; 9-8; 9	0,86	1280	23,88	11,2
01ЮТ	116176	28017.1	155	320	39			9-8; 9-8; 9	0,86	1280	23,98	11,2
08Ю	116176	30090.1	160	307,5	39,5			9-8; 9-8; 9	1,2	1350	24,795	11,65
08Ю	117352	32308.1	157,5	297,5	42,5			8; 8; 8; 8	0,76	1525	25,482	10,8
08Ю	117352	33567.1	207,5	322,5	39				1,35	1525	24,994	
08Ю	117352	34879.2	135	300	46			8; 8; 8; 8	0,76	1525	24,169	10,9
01ЮТ	214361	18408.2	160	290	46	43	7-8; 7-8; 7		3,2	1205	23,422	

Для анализа механических свойств опытных плавок, фиксировались следующие статданные:

- 128. Номер партии холоднокатаного рулона
- 129. σ_t – предел текучести холоднокатаного проката, Н/мм²;
- 130. σ_b – предел прочности холоднокатаного проката, Н/мм²;
- 131. δ_4 – относительное удлинение, %
- 132. HRB – твердость;
- 133. Фер-т – балл зерна феррита;
- 134. Толщина полосы, мм
- 135. Ширина полосы, мм
- 136. Вес рулона, т;
- 137. Эриксен – глубина сферической лунки по Эриксену, мм;

Приложение 2. Результаты анализа химического состава неметаллических фаз в области дефектов холоднокатаного проката IF-стали.



1	70,43	0	5,2	4,26	0	0	0	0	20,11
2	62,04	0	5,29	0	0	0	1,69	10,7	20,27
3	5,48	4,31	1,26	0	0	0	0	0	88,95
4	80,36	0	0	0	0	0	0	0	19,64
5	49,93	0	0	0	43,54	0	0	0	6,53
6	4,99	0	0	0	0	1,13	0	0	93,88

Рисунок 87 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в атомных %;

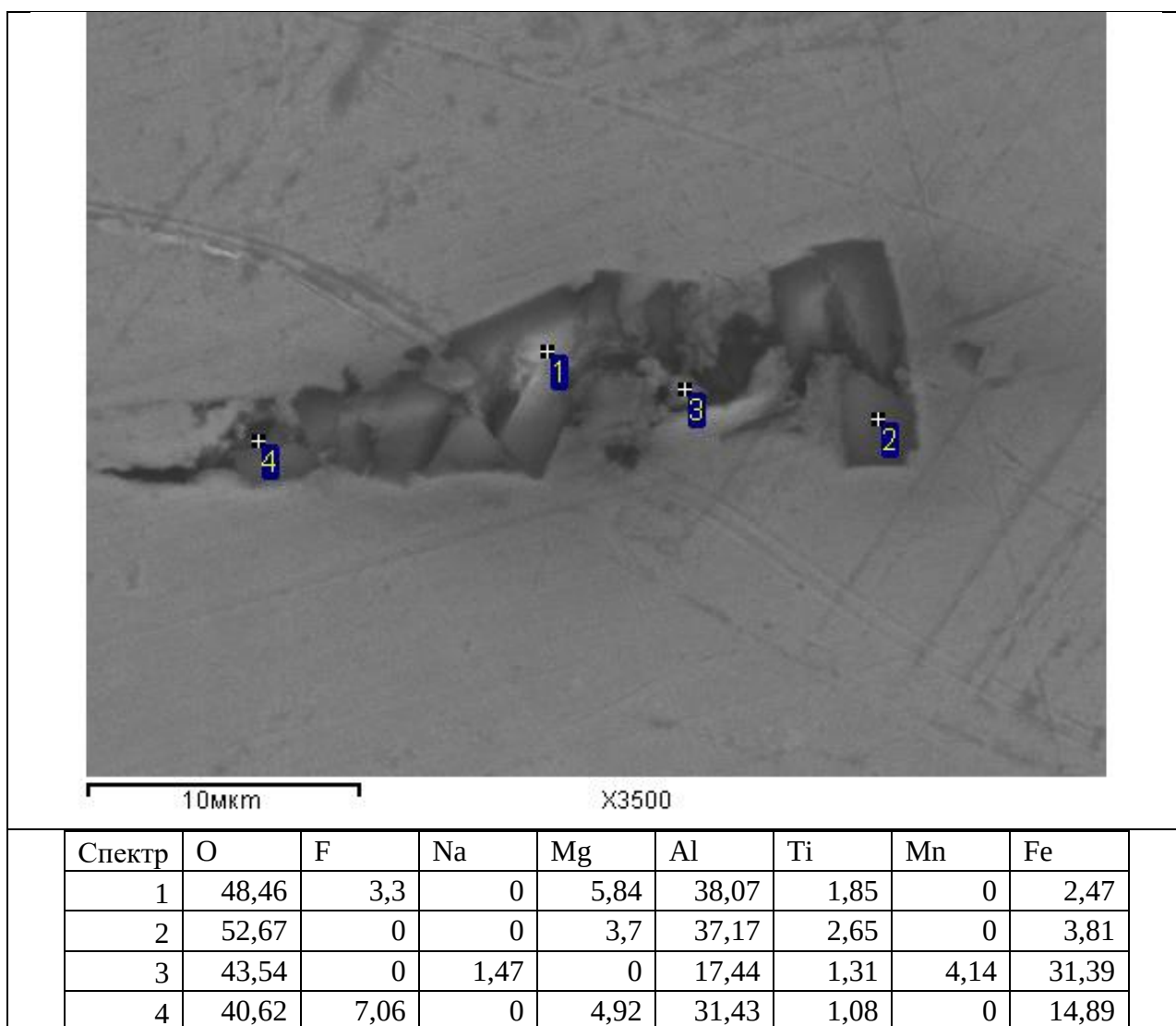


Рисунок 88 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в масс. %;

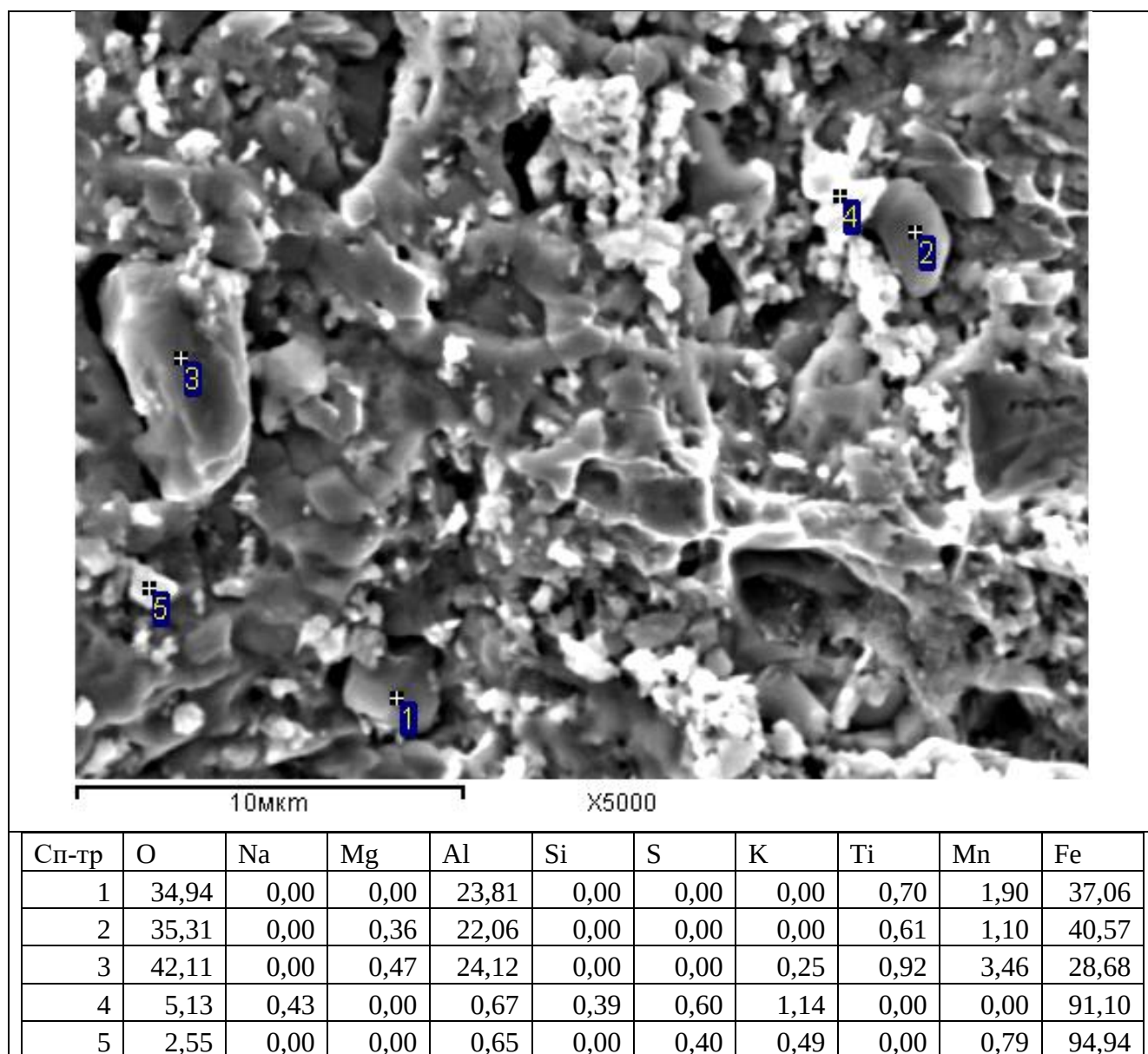


Рисунок 89 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в масс. %;

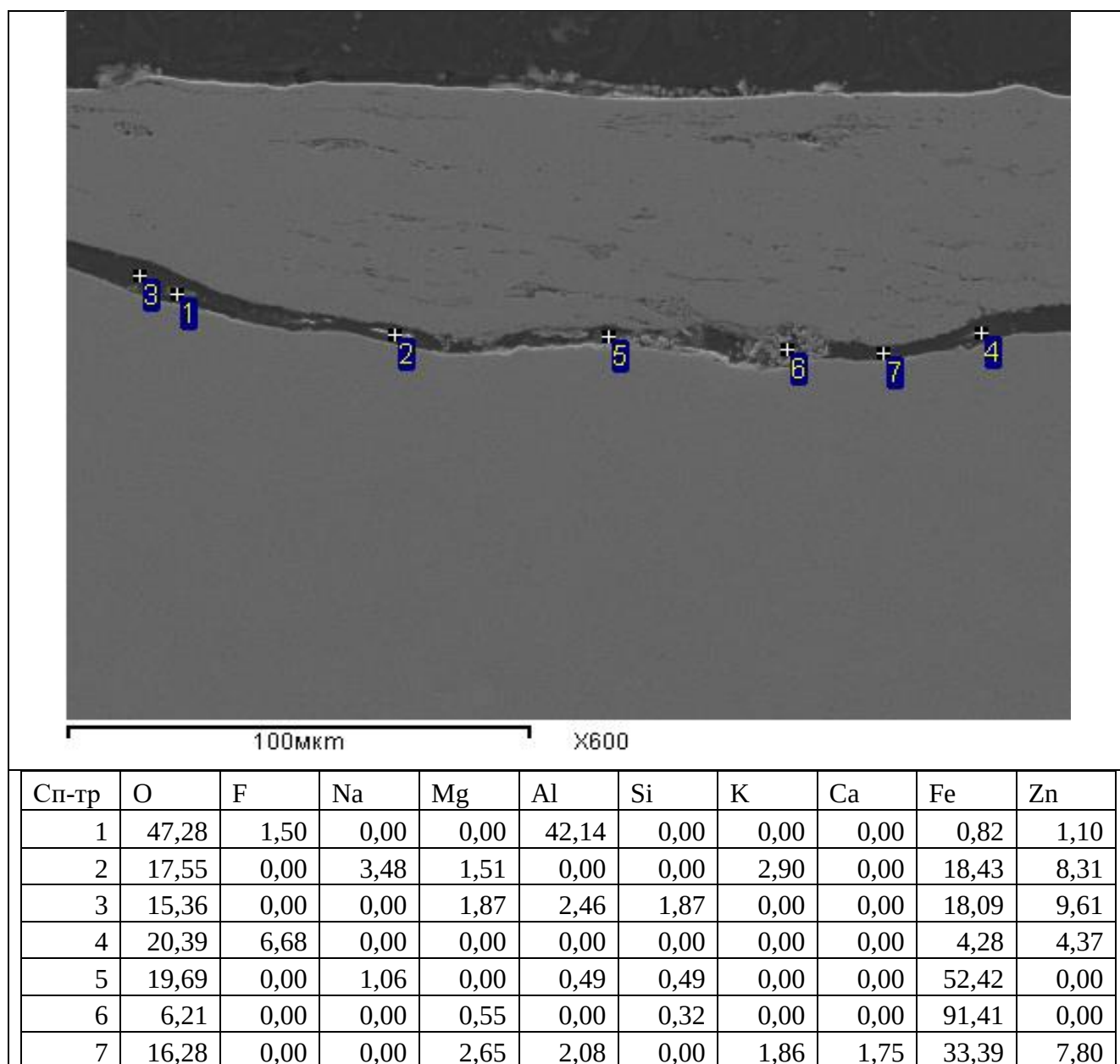


Рисунок 90 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в масс. %;

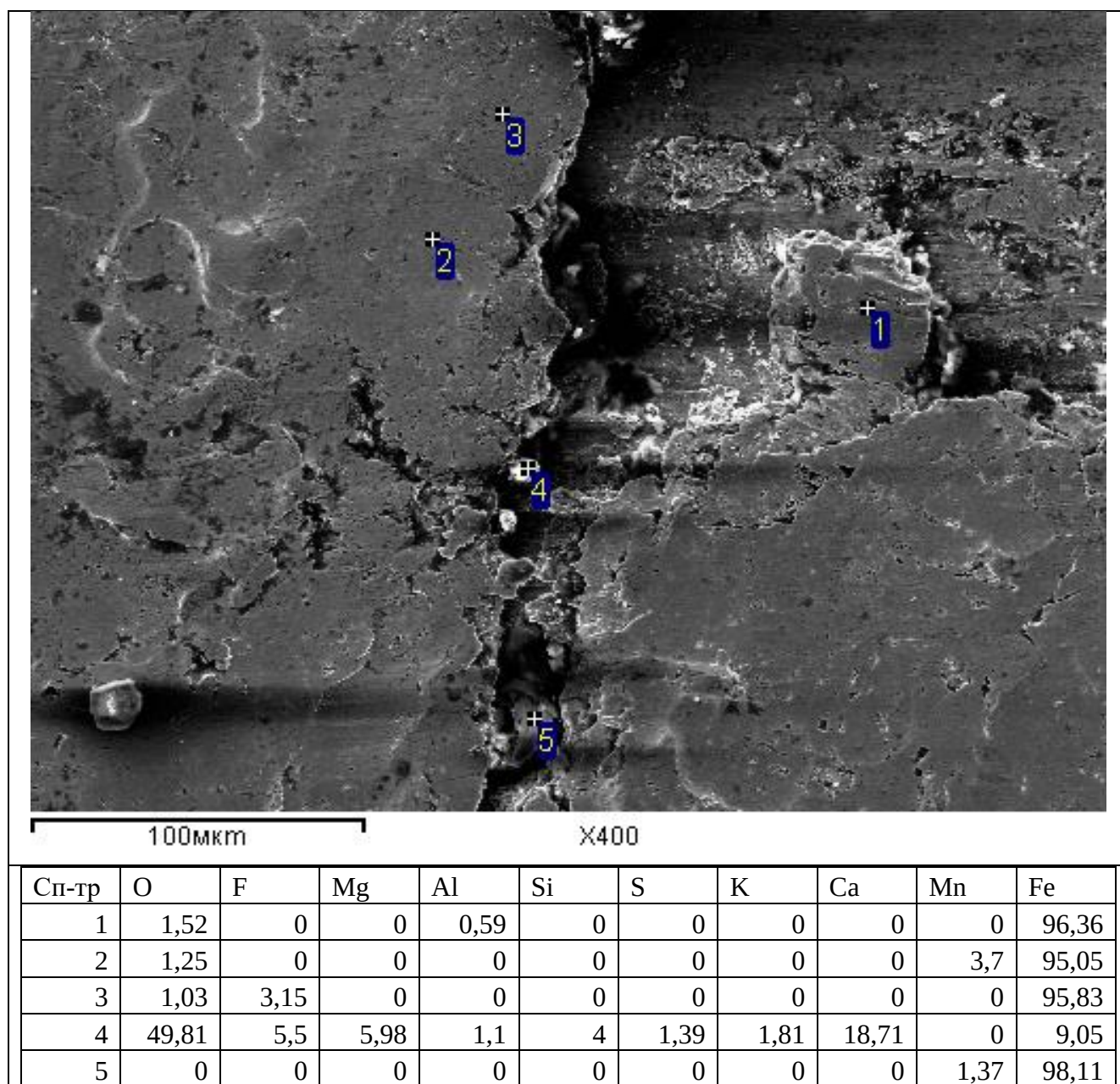


Рисунок 91 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в масс. %;

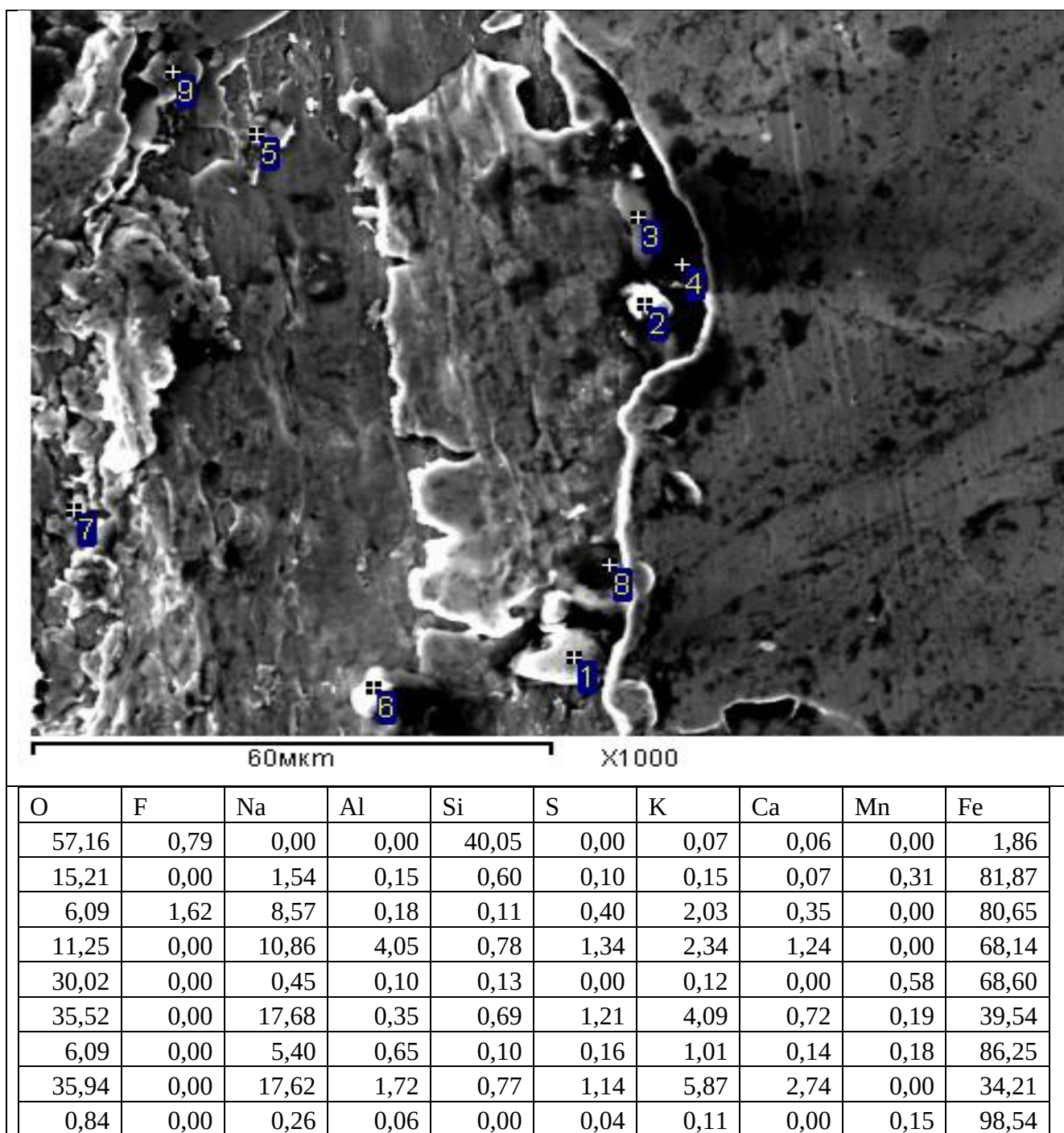


Рисунок 92 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в масс. %;

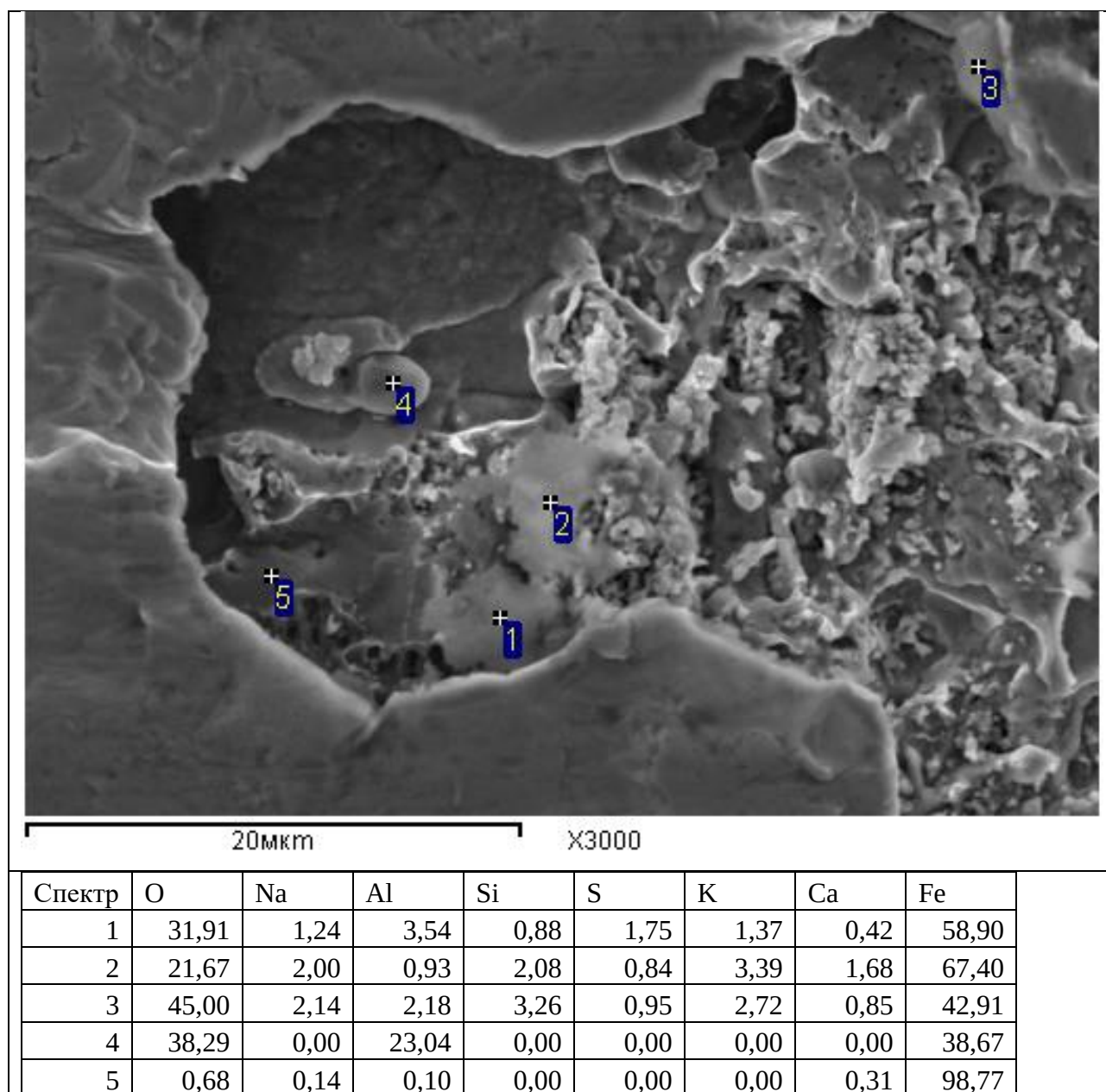


Рисунок 93 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в масс. %;

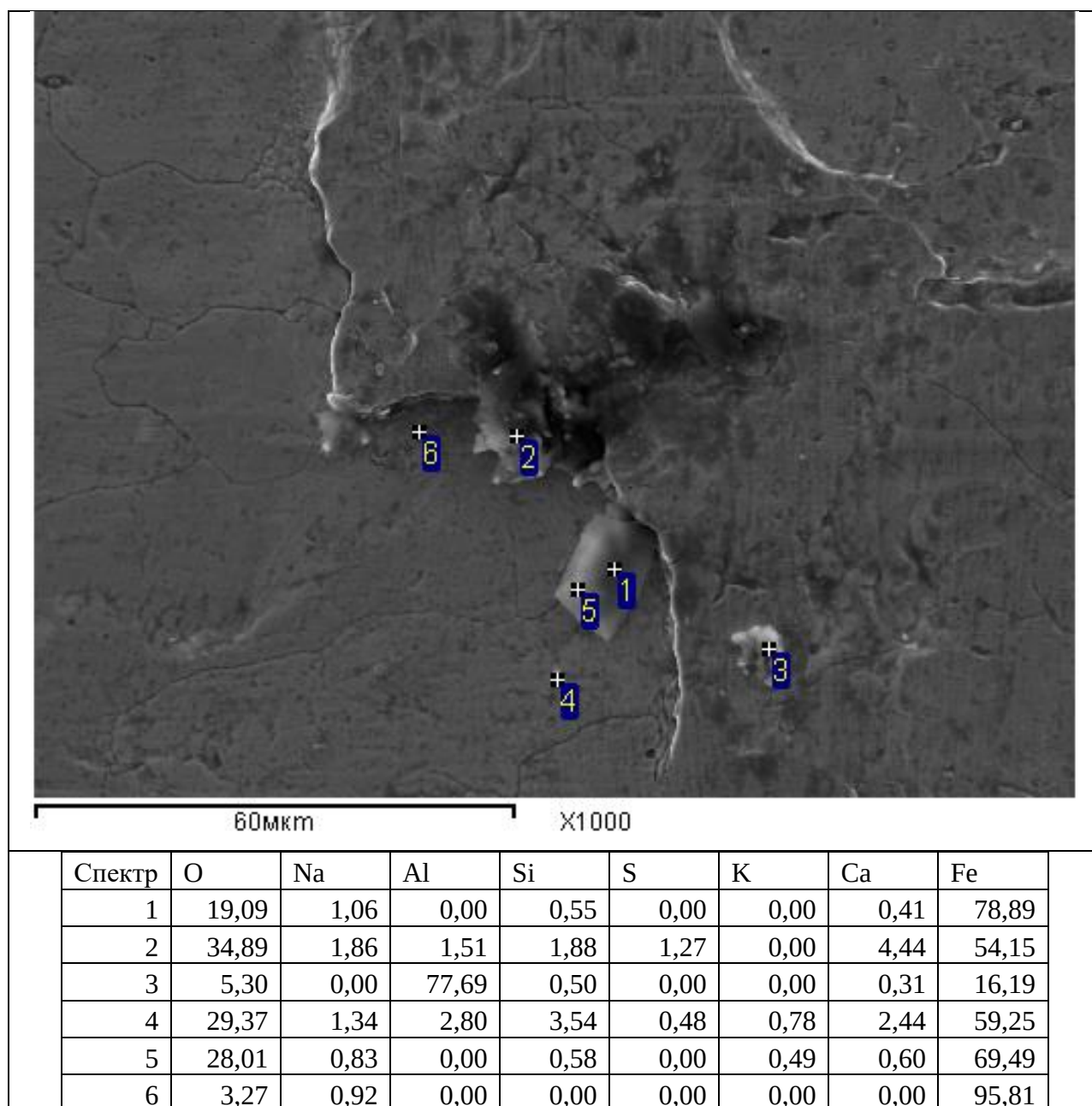


Рисунок 94 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в масс. %;

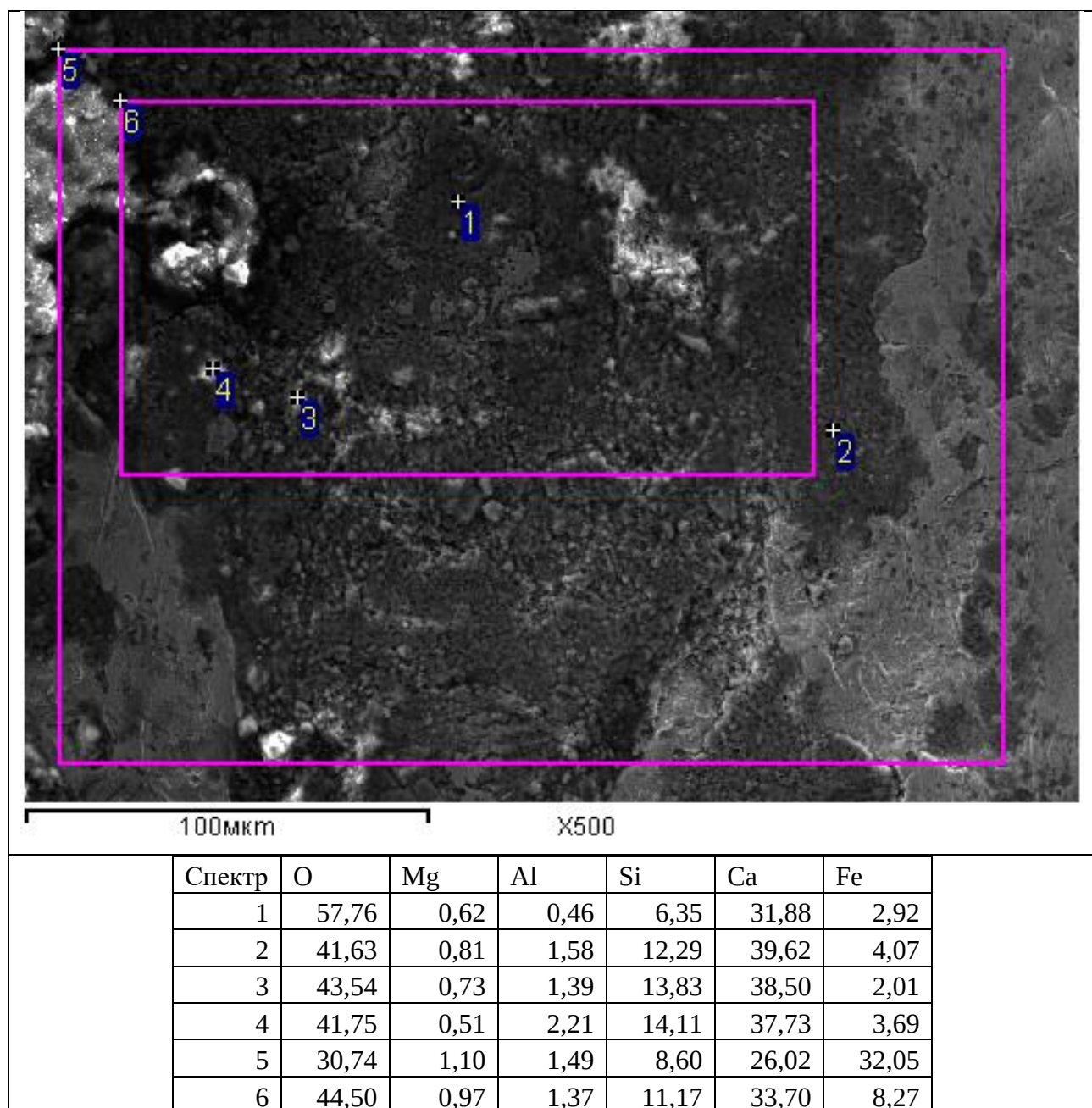


Рисунок 95 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в масс. %;

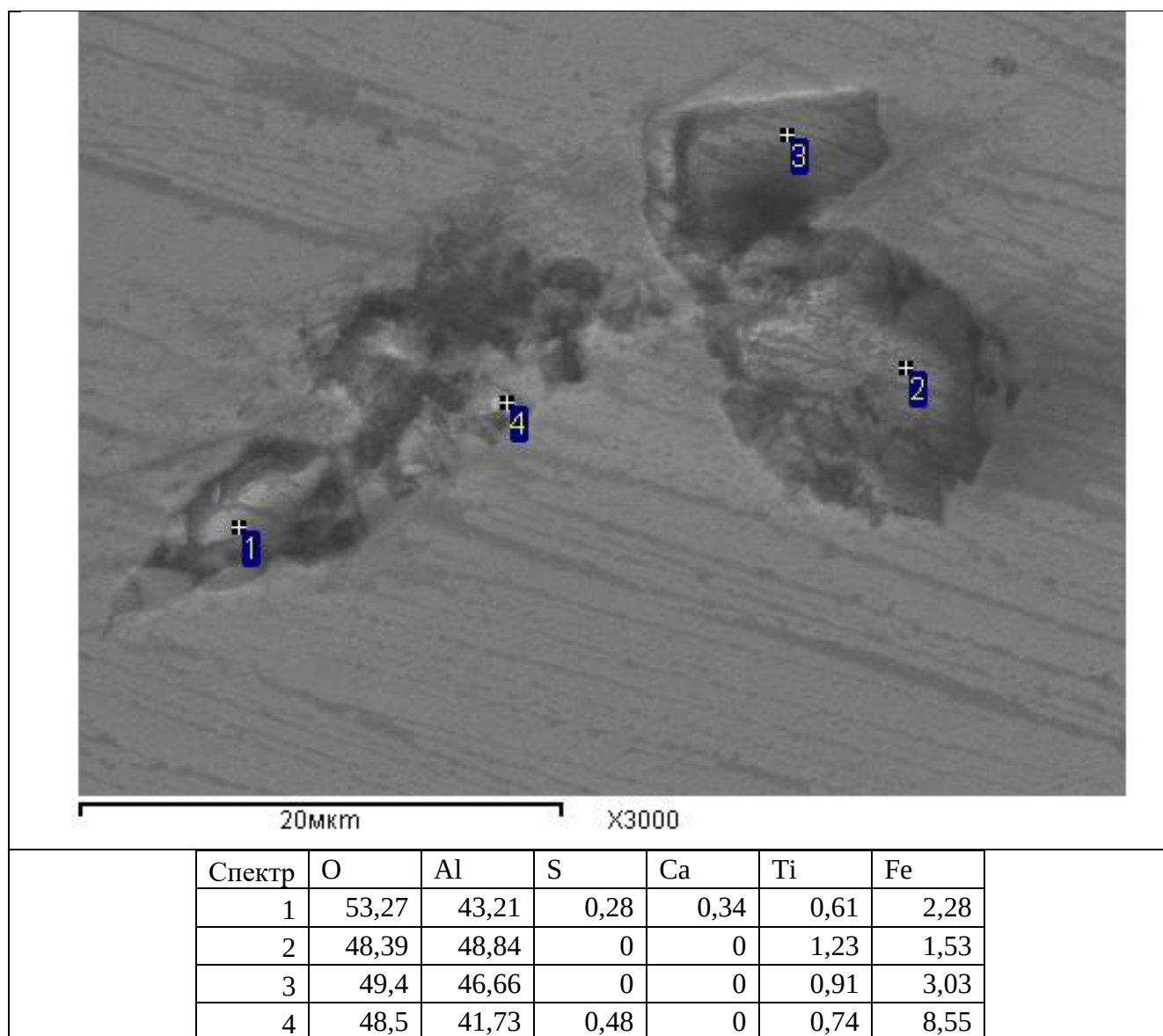


Рисунок 96 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в масс. %;

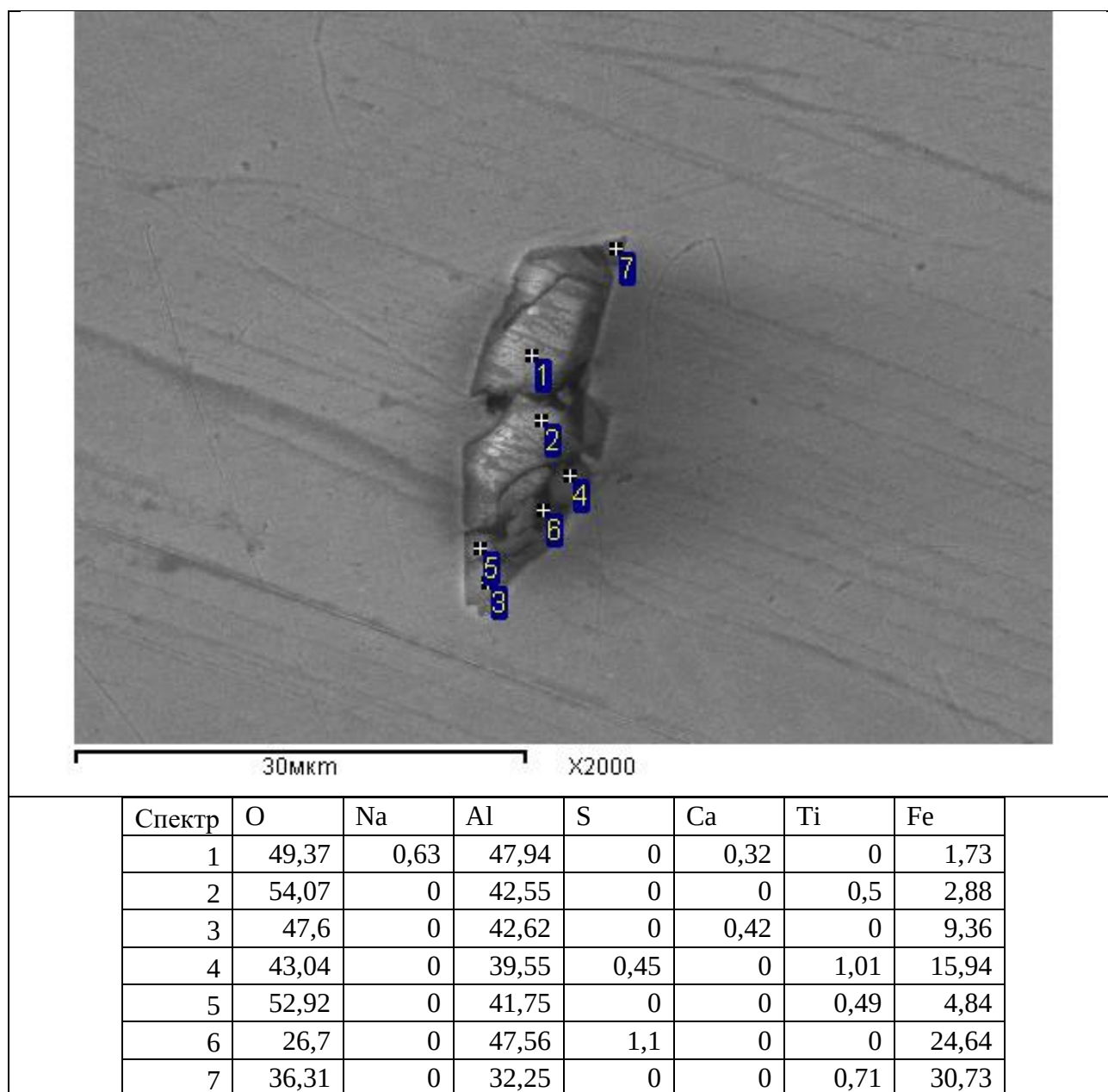


Рисунок 97 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в масс. %;

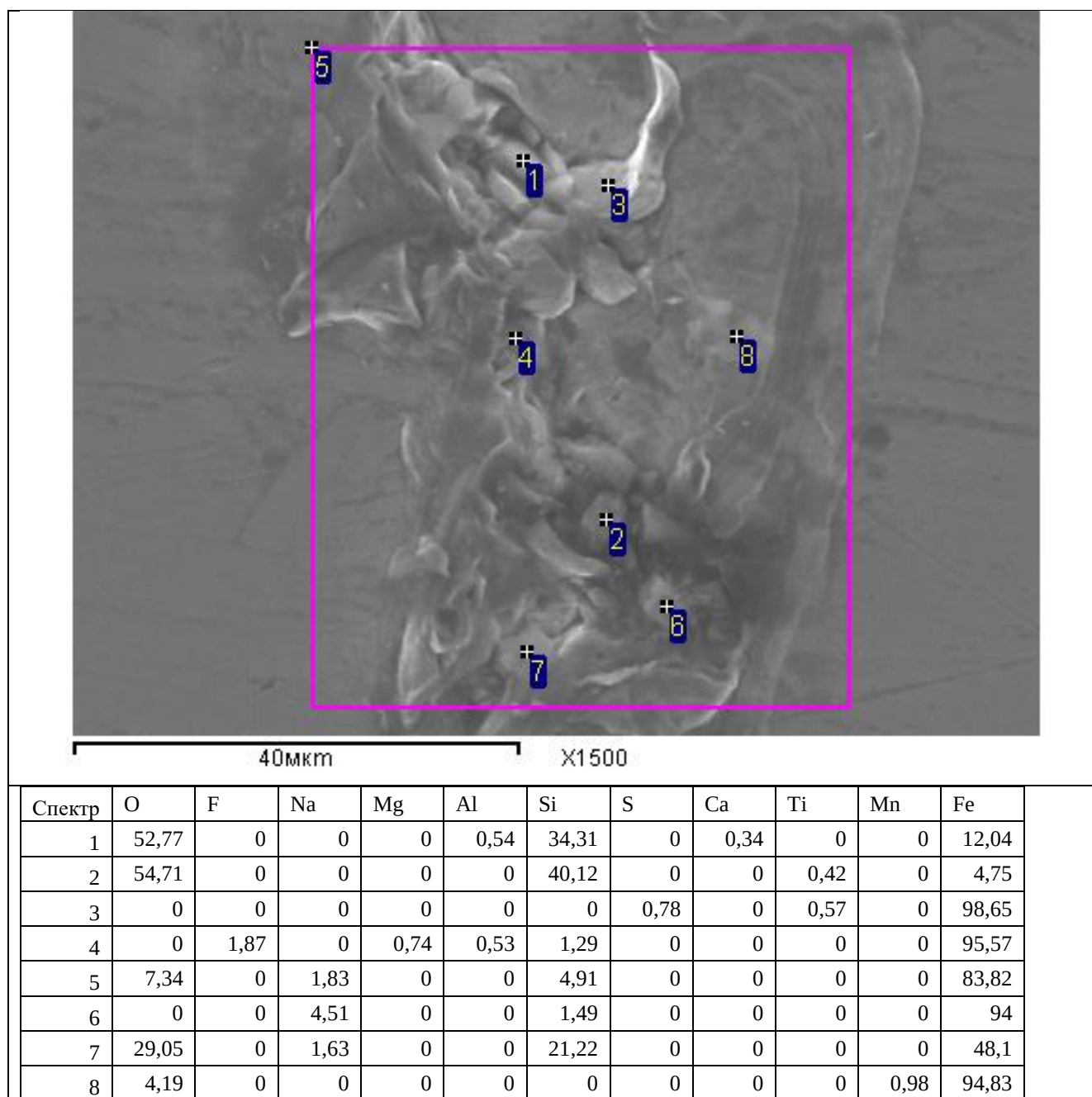


Рисунок 98 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в масс. %;

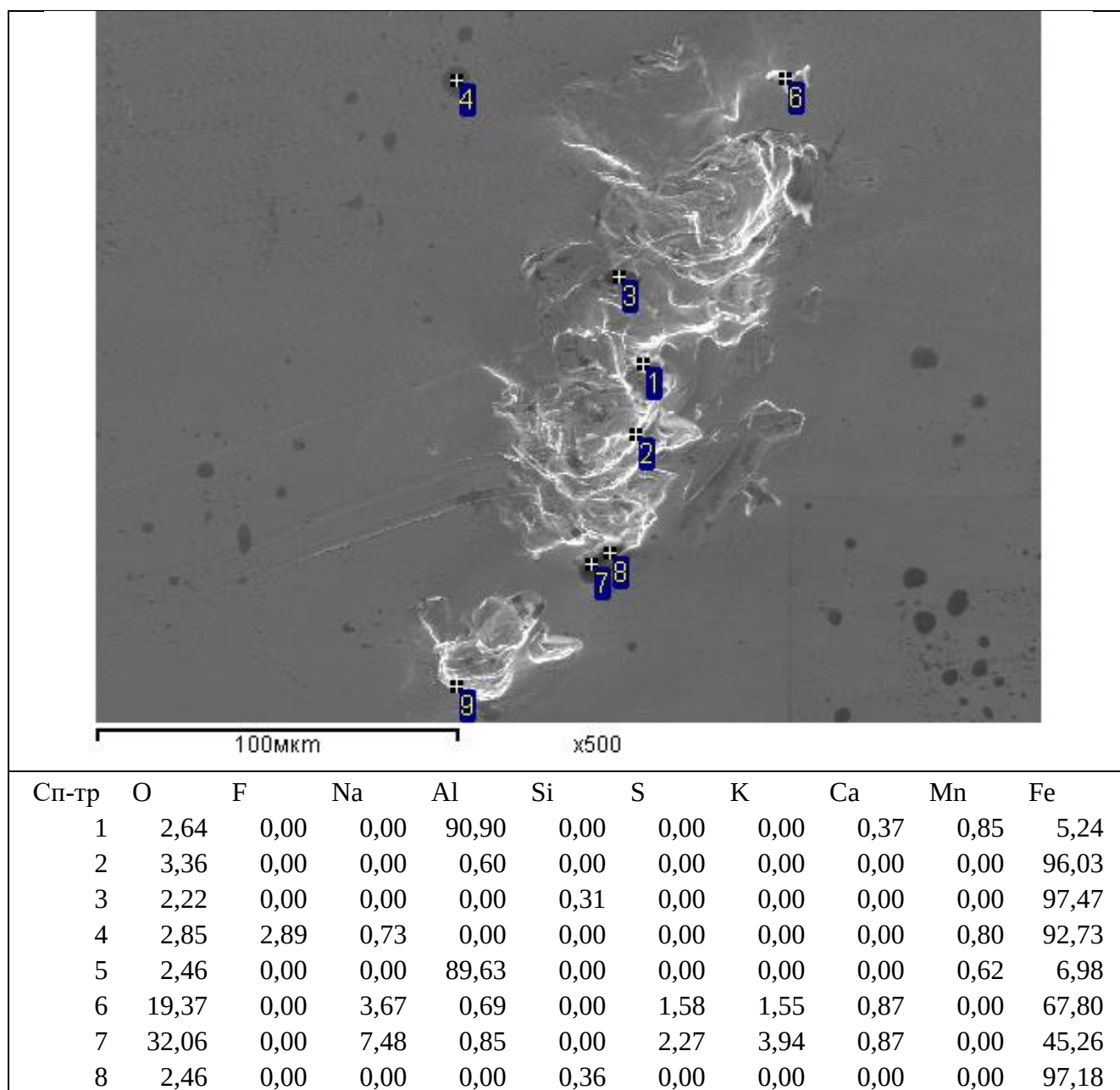


Рисунок 99 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в масс. %;

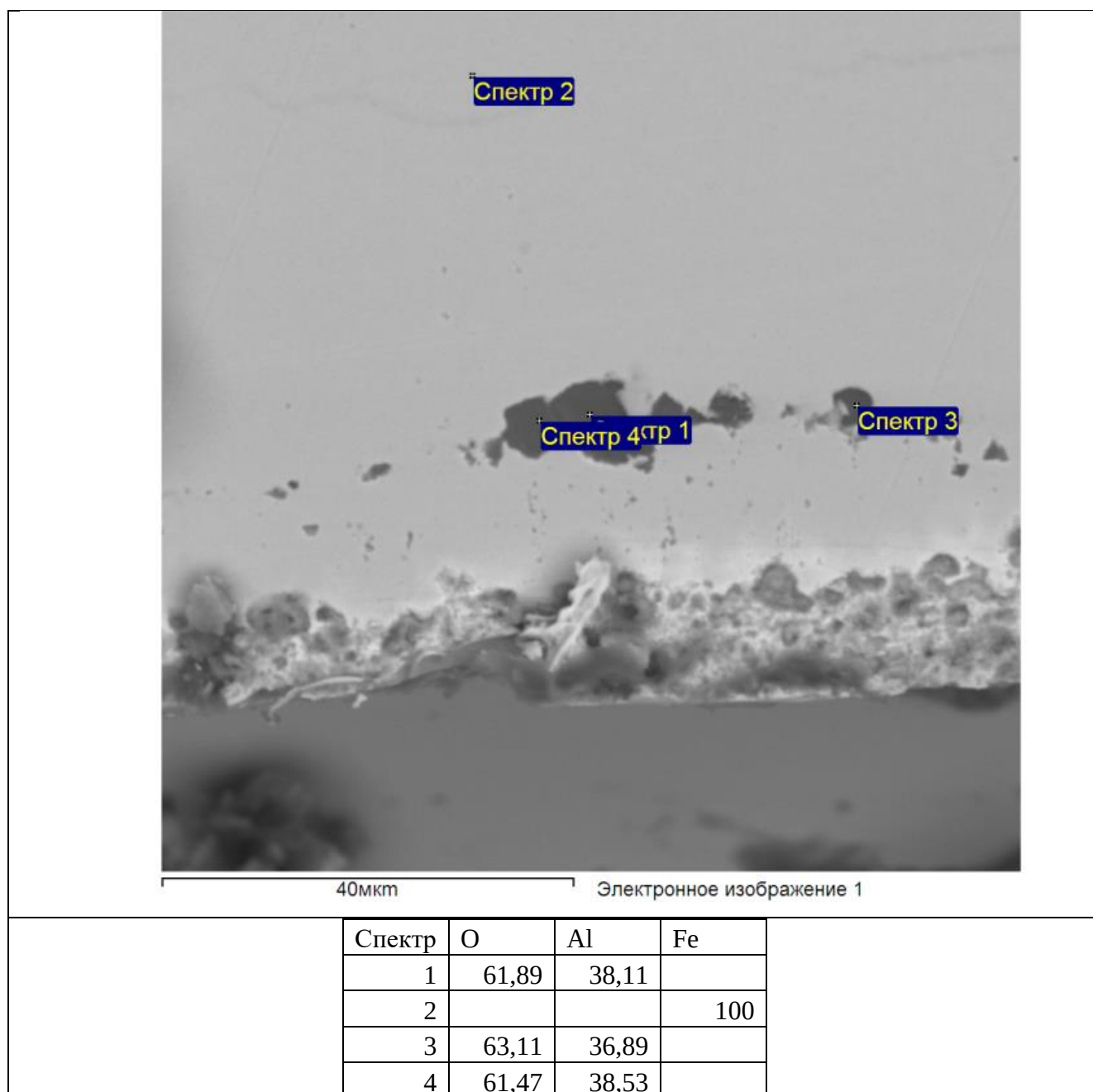


Рисунок 100 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в атм. %;

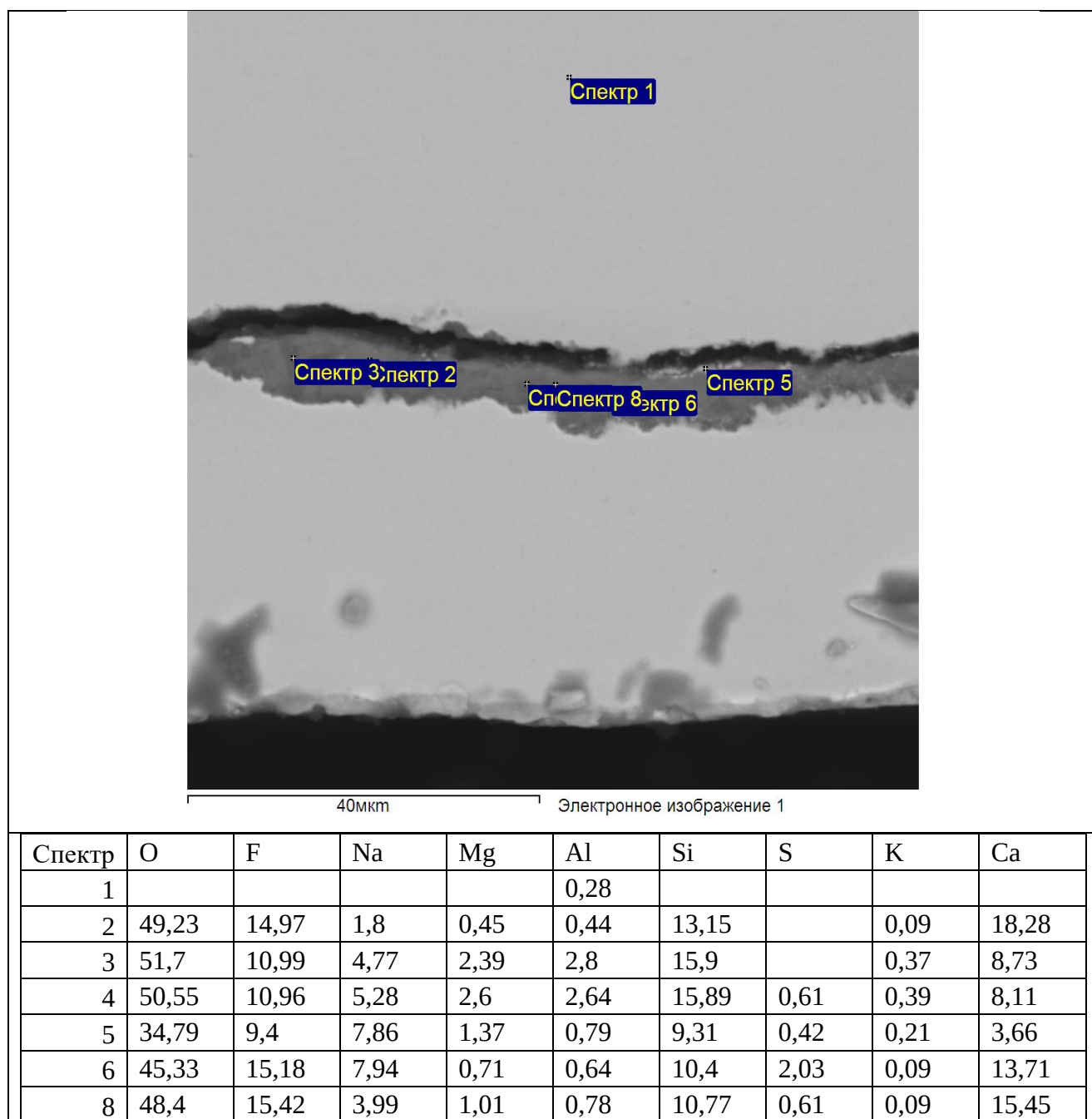


Рисунок 101 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в атм. %;

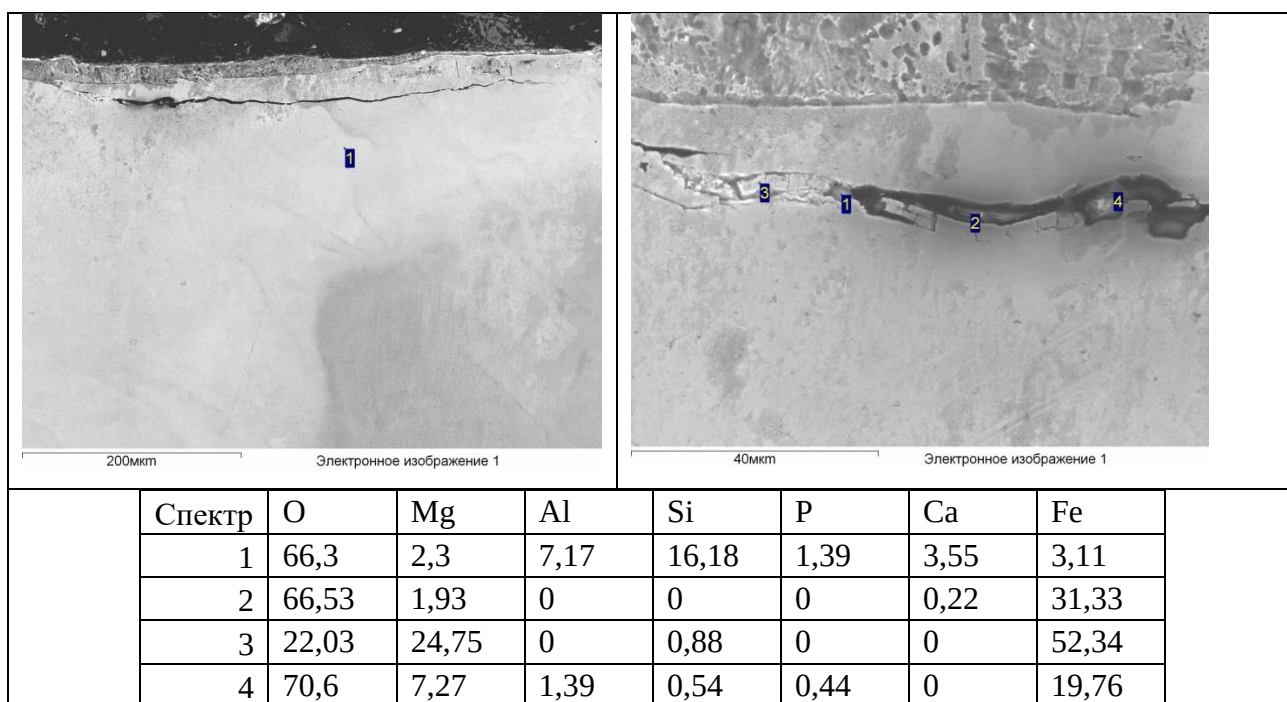


Рисунок 102 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в атм. %;

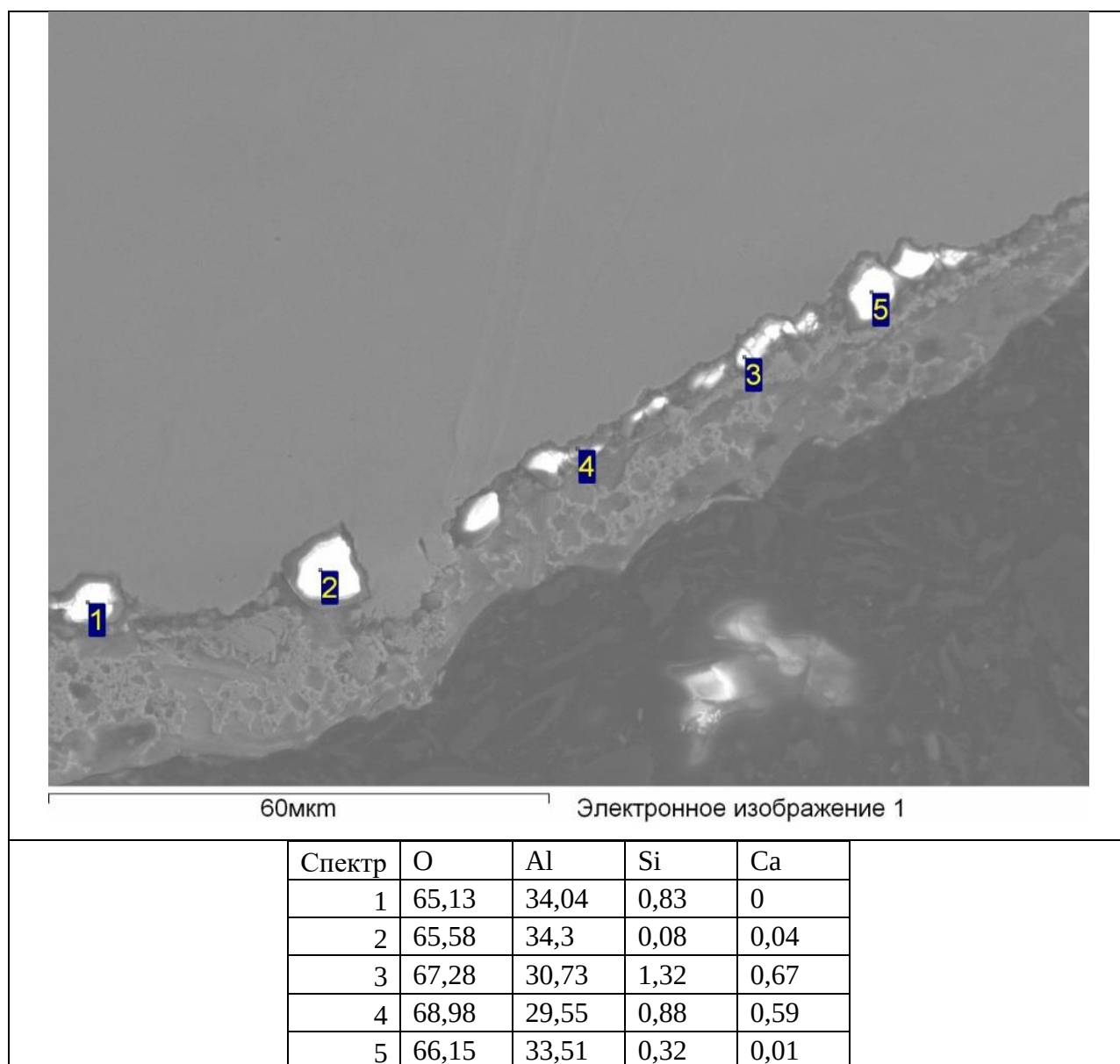


Рисунок 103 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в атм. %;

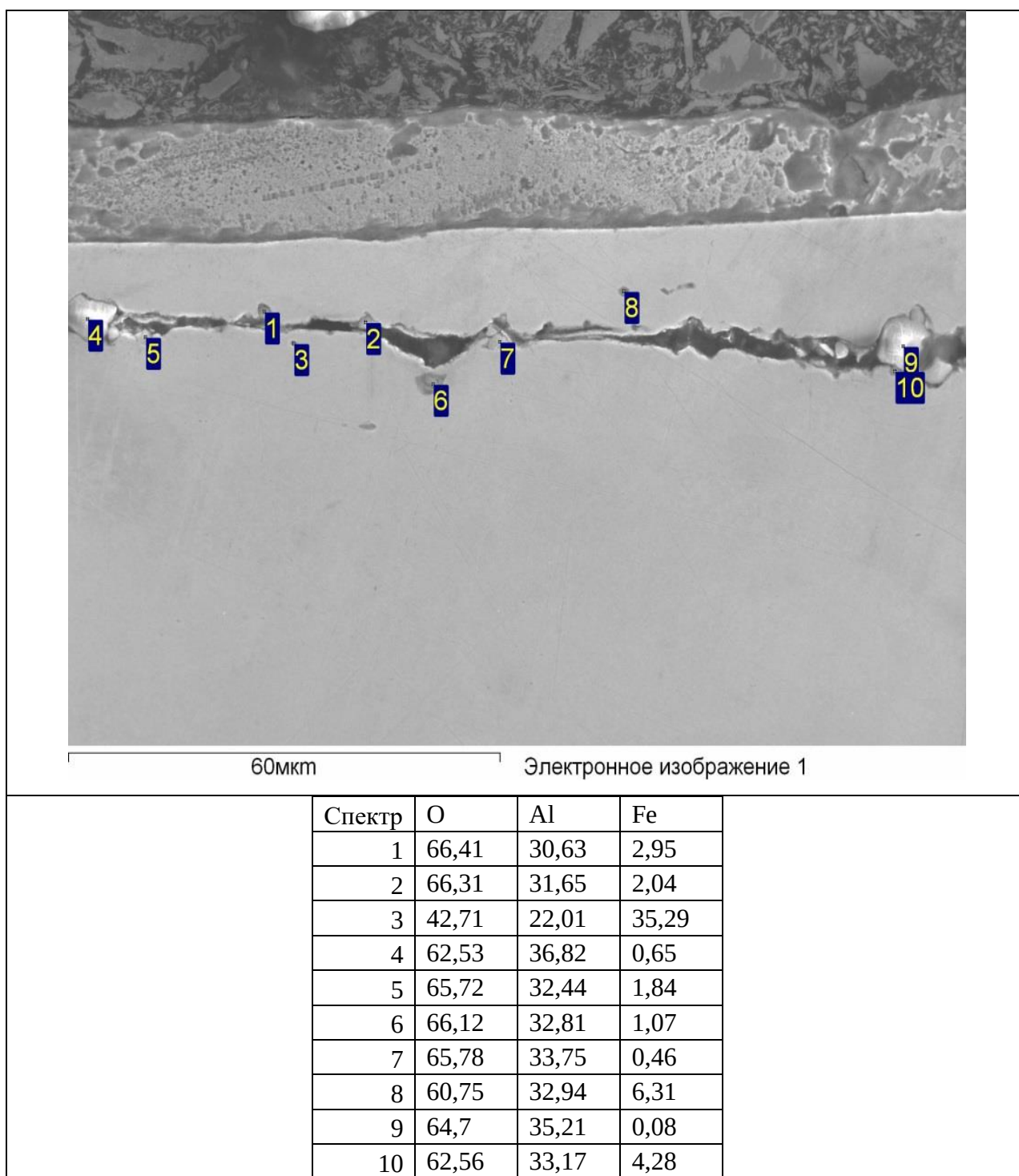


Рисунок 104 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в атм. %;

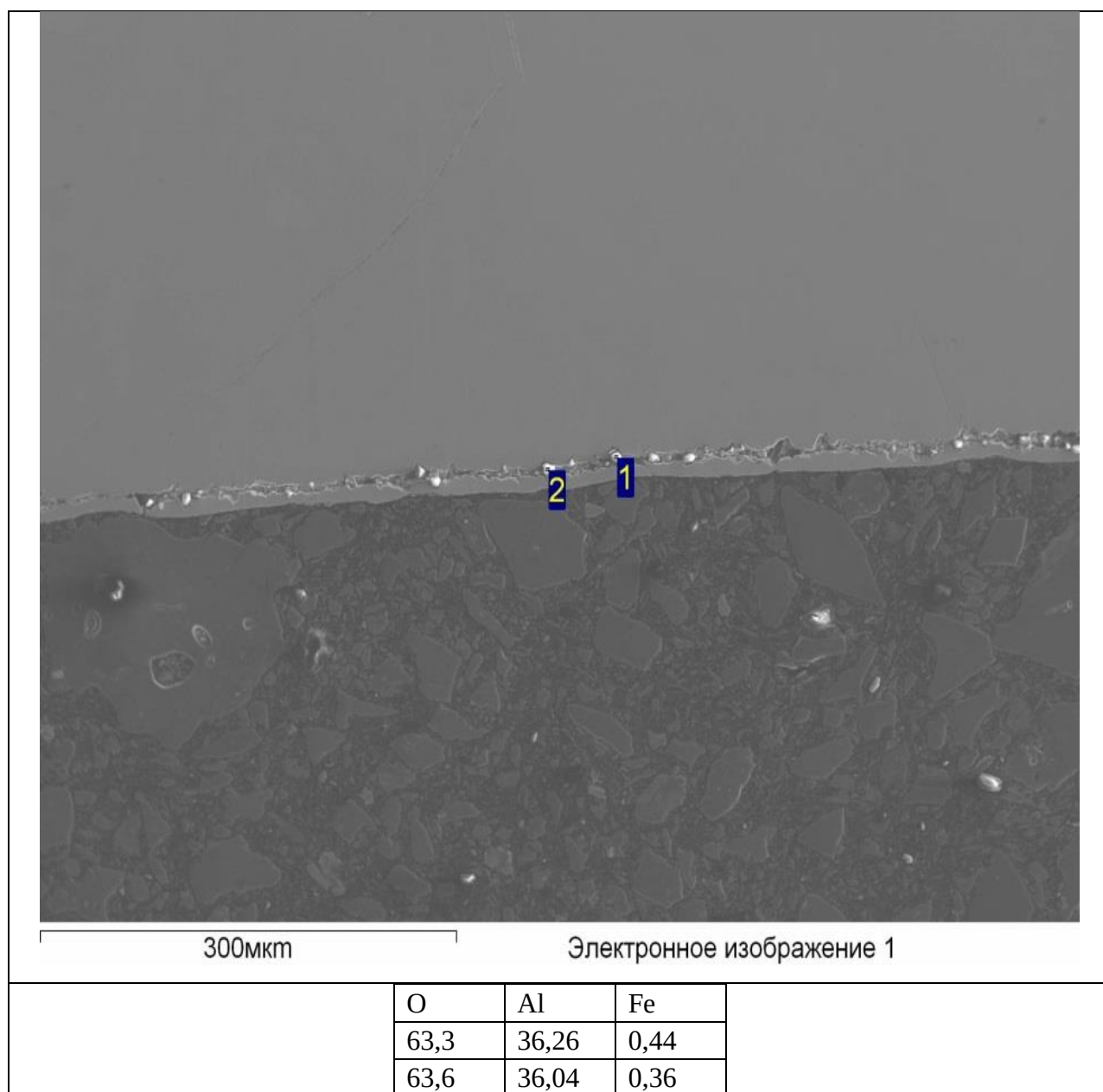


Рисунок 105 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в атм. %;

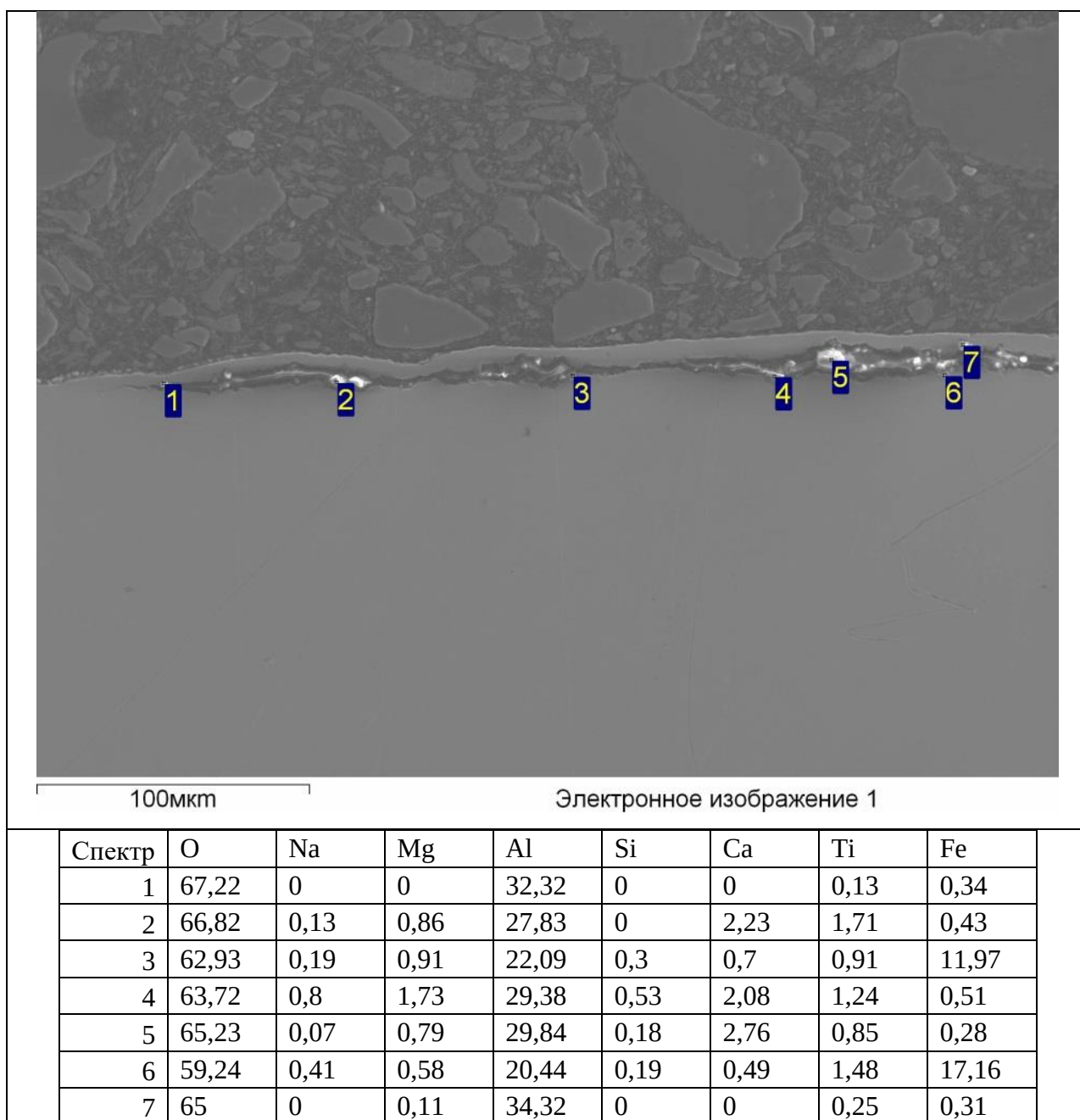


Рисунок 106 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в атм. %;

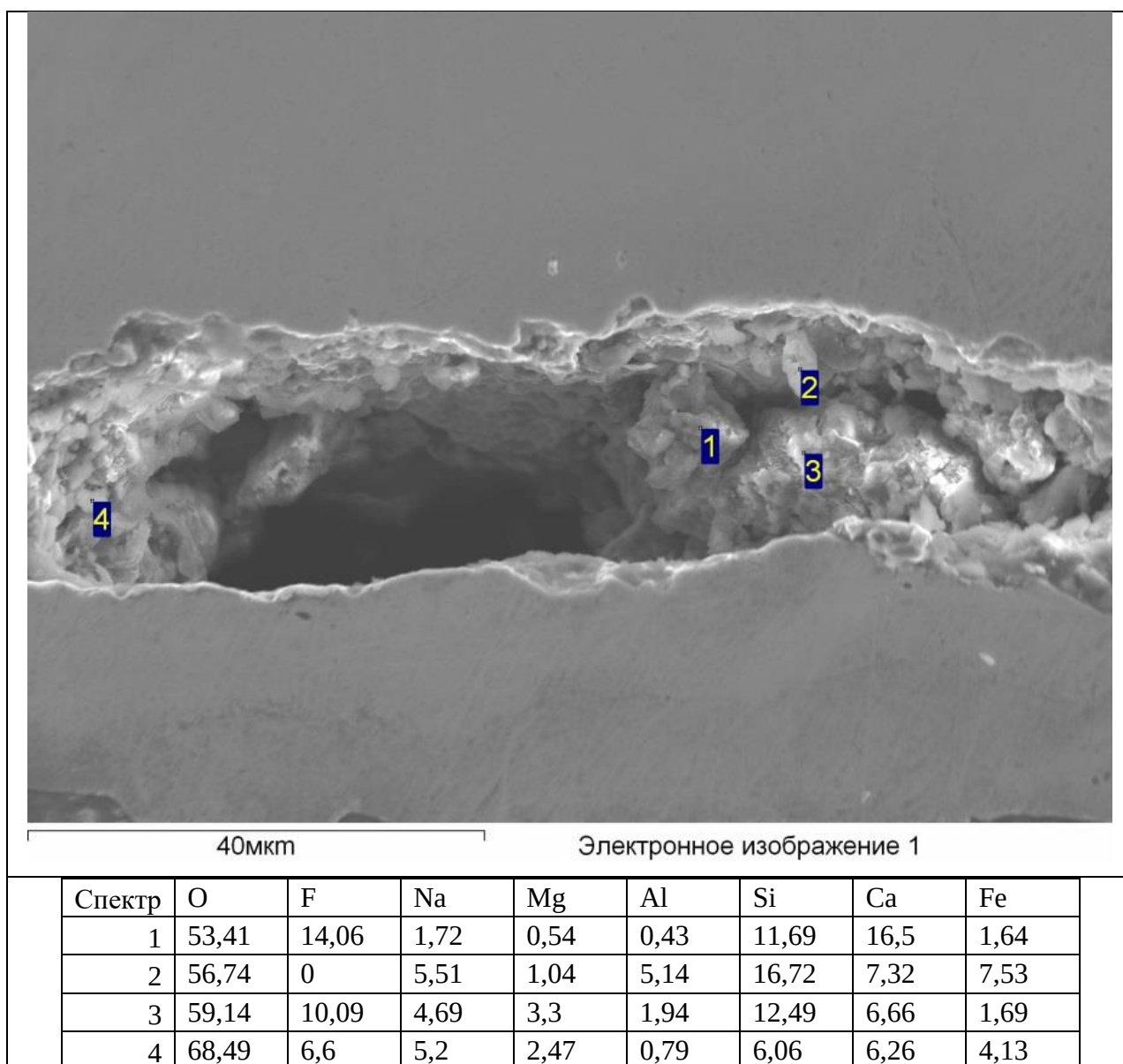


Рисунок 107 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в атм. %;

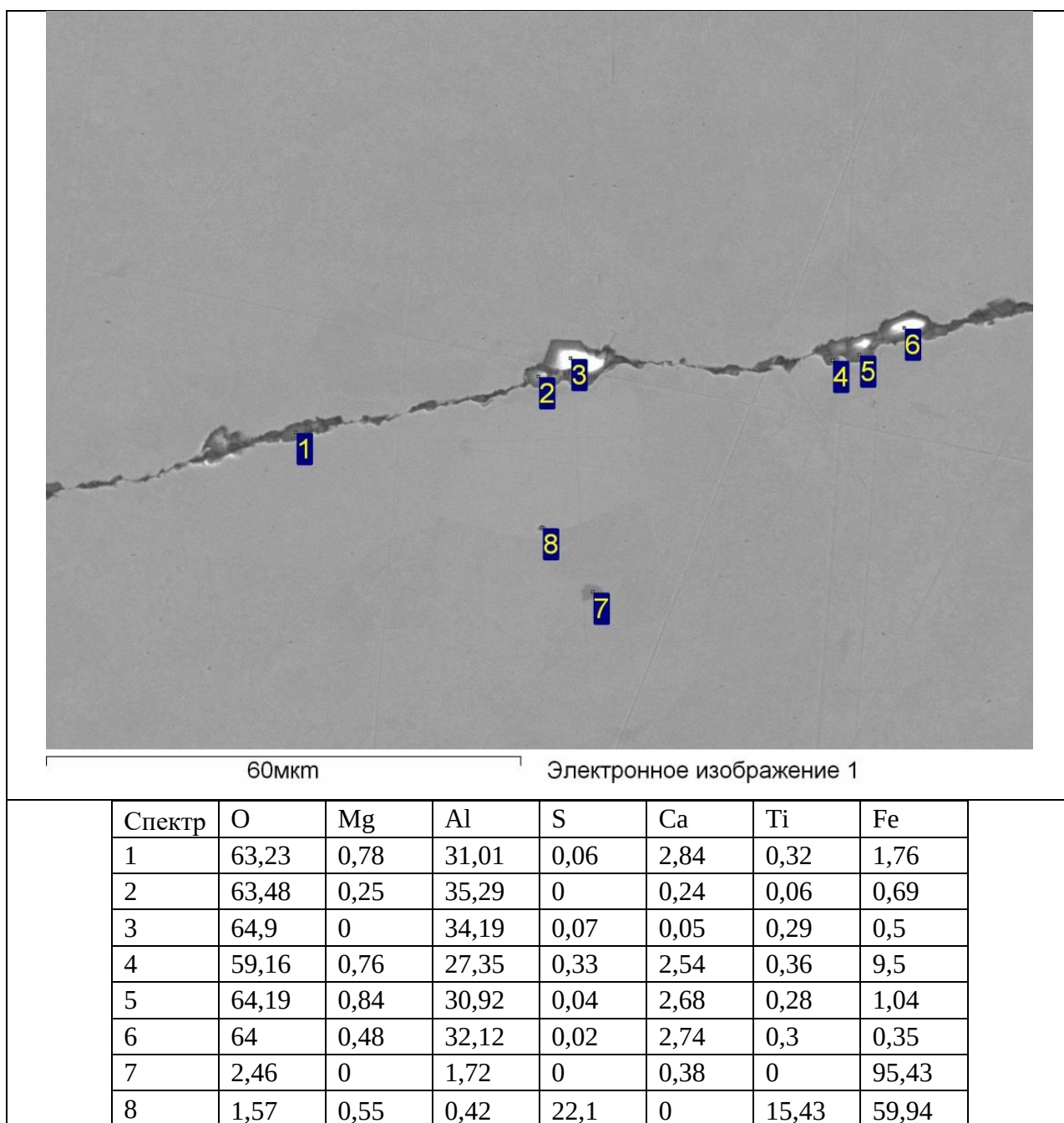


Рисунок 108 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в атм. %;

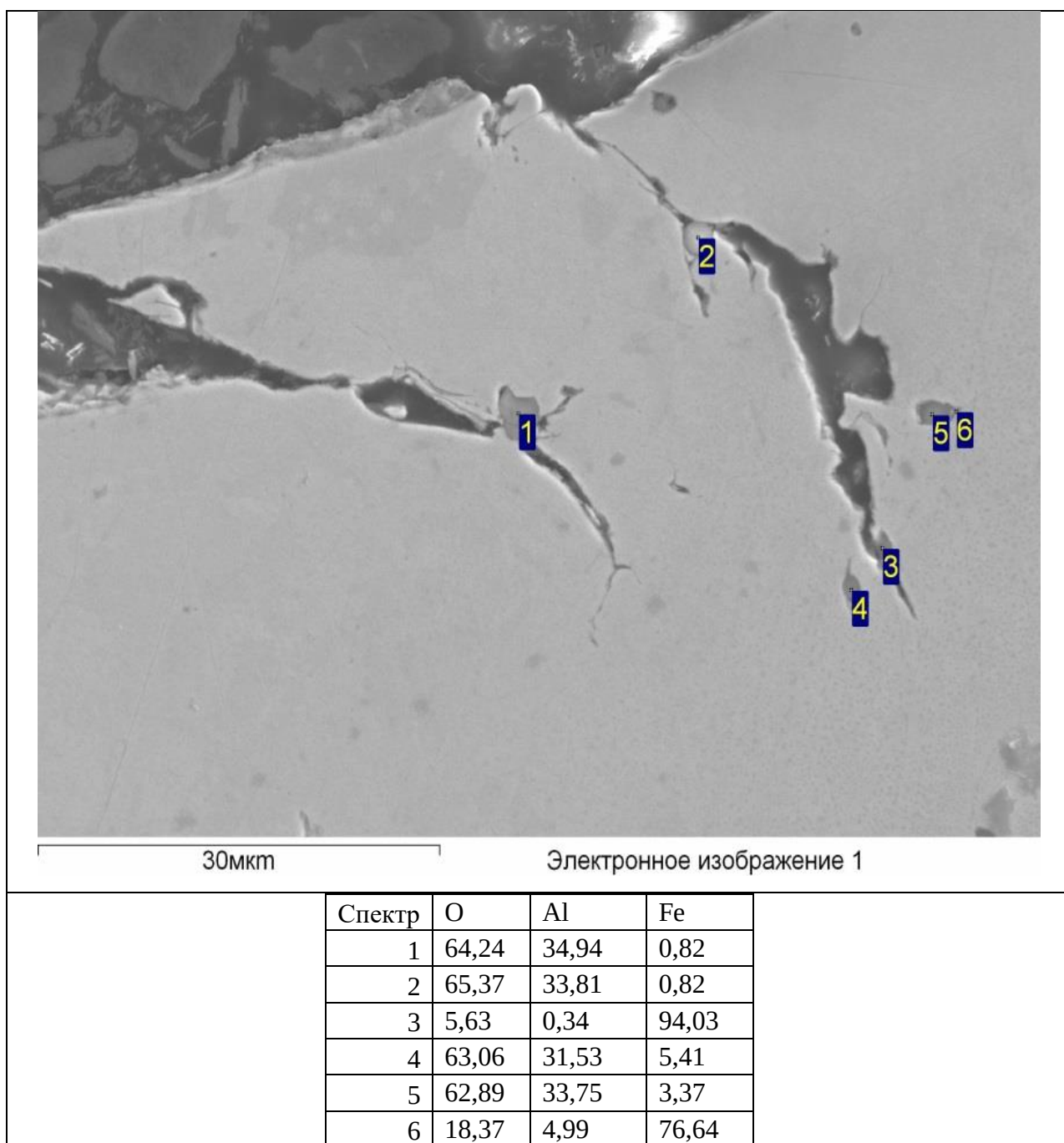


Рисунок 109 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в атм. %;

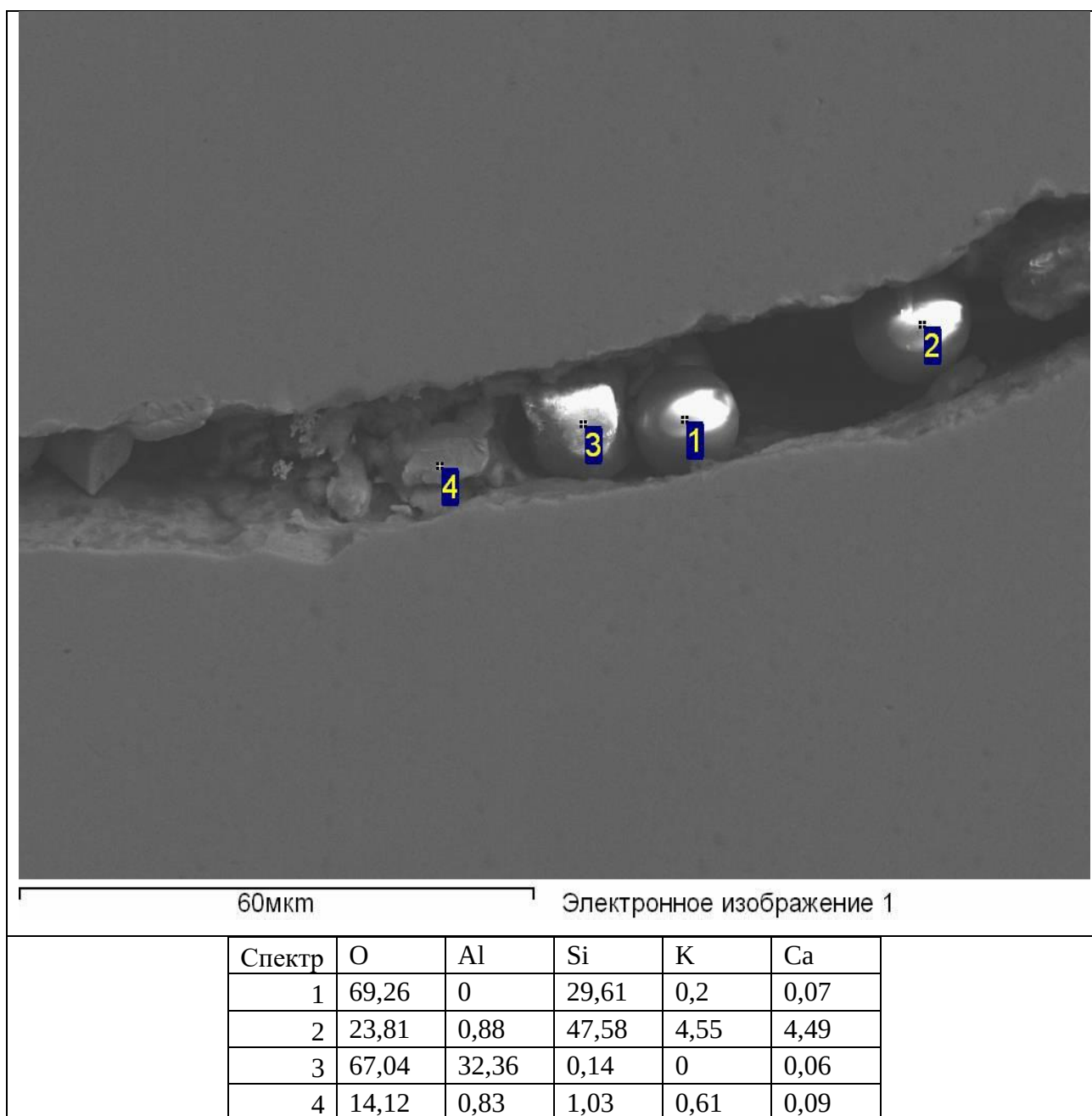


Рисунок 110 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в атм. %;

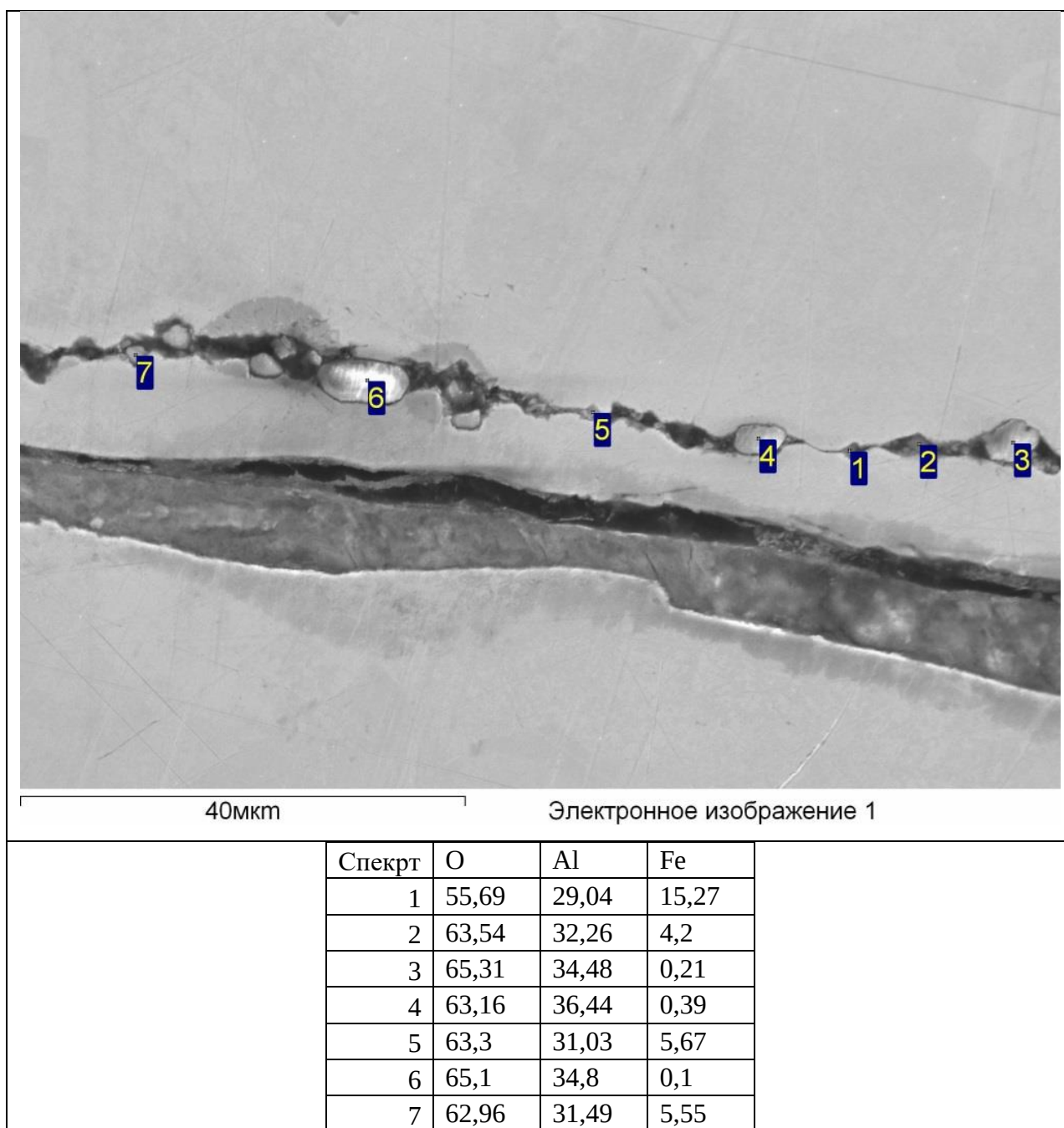


Рисунок 111 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в атм. %;

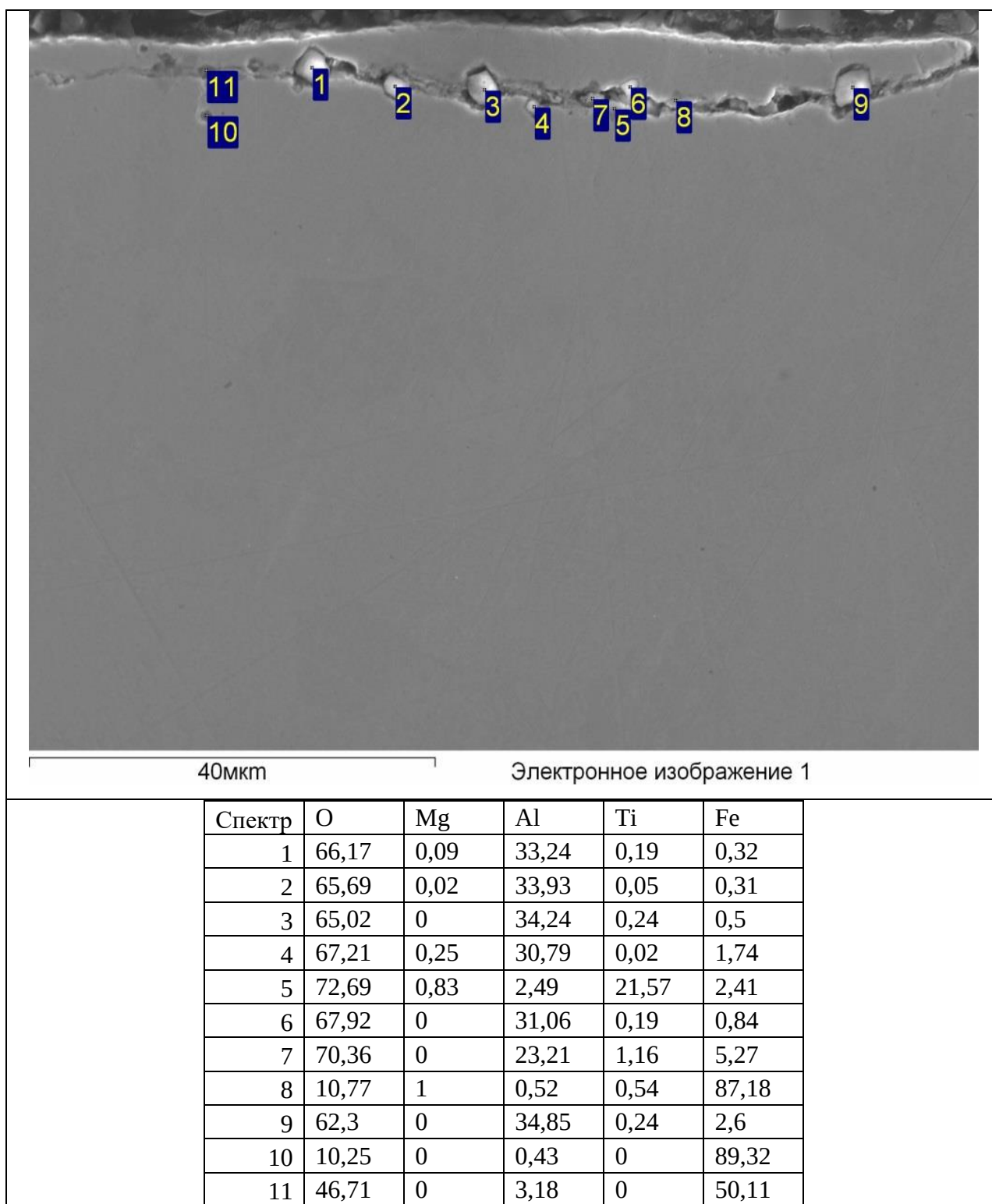


Рисунок 112 – Микрофотография области дефекта сделанная при помощи SEM. Точками обозначены места измерения химического состава EDS-методом, результат в атм. %;

**Приложение 3. Ключевые параметры производства плавок с дефектами поверхности
исследованных образцов.**

№ плавки		208539	208391	108276	207483	208964	209021	207689	208392
УДМ /УП К	h, мм	80	80	80	100	30	80	50	80
	C, % после УДМ	0,027	0,028	0,032	0,033	0,023	0,036	н/д	0,023
УВС	T, C с УДМ	1628	1603	1603	1665	1625	1626	1638	1614
	T, C после вакуум	1605	1582	1596	1634	1600	1613	1613	1600
	T, C перед МНЛЗ		1578	1573	1575	1579	1580	1578	1574
	a [о]УВС, ppm	647	713	578	623	798	614	510	785
	CaO	820	1816	1338	1064	803	1226	1136	915
	FeTi70	350	371	359	378	365	381	374	346
	обрезь	0	0	0	0	0	0	0	1029
	Mn95	134	205	162	0	197	161	195	203
	Al общ, кг	608	1076	993	814	631	739	722	841
	Известь, кг	820	1816	1338	1064	803	1226	1136	915
	CaO	40	46	41	33,8	36	47	н/д	40
	SiO ₂	4,1	4,1	4,8	5,2	2,7	3,2	н/д	4,2
	FeO	5,3	2,8	4	1,7	4	2,3	н/д	3,9
	MgO	12	7,5	7,7	11,3	13,3	8	н/д	9,8
	MnO	0,53	0,85	1,08	0,77	1,4	0,59	н/д	1,24
	S	0,17	0,11	0,029	0,031	0,2	0,15	н/д	0,026
	Al ₂ O ₃	34,7	30,8	34,7	43,1	38,7	31,6	н/д	35,8
	CaO/SiO ₂	9,8	11,2	8,5	6,5	13,3	14,7	н/д	9,5
	(MgO+ CaO)/SiO ₂	12,7	13,0	10,1	8,7	18,3	17,2	н/д	11,9
	CaO/Al ₂ O ₃	1,15	1,49	1,18	0,78	0,93	1,49	н/д	1,12
	расх. O ₂	0	300	100	0	0	149	200	0
	t _г , мин	83	69	68	102	90	96	86	65
	Общ расх Ar	18	39	25	18	10	17	14	14
	твак, мин	34	37	36	37	36	40	37	34
	Интенсив1, л/мин	350	780	400	218	139	-	225	317
	Балл пробок	4	2	2	4	0	2	4	4
	Интенсив2, л/мин	100	550	400	300	100	200	240	450
	t Al-FeTi70	36	4	5	11	2	5	1,5	5
	ΔN	0,0006	0,0004	0	0,0008	0,0008	н/д	н/д	н/д
раз лив ка	прокачка	0	2	0	4	2	3	0	2
	смена воронки	2	1	2	2	2	1	1	0
	затяг-ние шибера с/к	1	1	1	0	0	0	1	1

Приложение 4. Данные по усвоению кальция на экспериментальных плавках IF-стали.

CAFÉ, кг	CaO/Al ₂ O ₃	FeO	Ca УВС	Ca УНПС	ΔCa	Ca,кг	Ca,%	Усв.УВС, %	Усв. УНПС, %
340	1,09	1,9	0,0017	0,0021	0,0004	81,6	0,0227	7,5	9,3
330	1,27	1,9	0,0011	0,0011	0	79,2	0,0220	5,0	5,0
340	1,33	3,3	0,0015	0,001	-0,0005	81,6	0,0227	6,6	4,4
340	1,43	2,1	0,001	0,0009	-0,0001	81,6	0,0227	4,4	4,0
339	1,33	1,1	0,0016	0,001	-0,0006	81,36	0,0226	7,1	4,4
339	1,36	3,1	0,0013	0,001	-0,0003	81,36	0,0226	5,8	4,4
350	1,38	-	0,0009	0,0008	-1E-04	84	0,0233	3,9	3,4
339	-	-	0,0009	0,0009	0	81,36	0,0226	4,0	4,0
329	1,84	1,5	0,0009	0,0011	0,0002	78,96	0,0219	4,1	5,0
340	1,43	2,4	0,0015	0,0013	-0,0002	81,6	0,0227	6,6	5,7
339	1,46	1,7	0,0012	0,001	-0,0002	81,36	0,0226	5,3	4,4
339	1,59	2,7	0,0012	0,0011	-1E-04	81,36	0,0226	5,3	4,9
339	1,31	2,4	0,0011	0,0011	0	81,36	0,0226	4,9	4,9
340	-	-	0,0017	0,0013	-0,0004	81,6	0,0227	7,5	5,7
385	1,41	3,7	0,0027	0,0019	-0,0008	92,4	0,0257	10,5	7,4
368	1,3	1,5	0,0012	0,0011	-1E-04	88,32	0,0245	4,9	4,5
340	1,35	2,2	0,0012	0,0011	-1E-04	81,6	0,0227	5,3	4,9
339	1,12	1,2		0,0016	-	81,36	0,0226	-	7,1
340	1,34	2,2	0,0017	0,0029	0,0012	81,6	0,0227	7,5	12,8
337	1,82	1,7	0,0014	0,0017	0,0003	80,88	0,0225	6,2	7,6
340	1	1,7	0,002	0,002	0	81,6	0,0227	8,8	8,8
342	1,49	3,1	0,0014	0,0012	-0,0002	82,08	0,0228	6,1	5,3
336	1,33	4	0,0033	0,0019	-0,0014	80,64	0,0224	14,7	8,5
360	2,06	2,8	0,002	0,0018	-0,0002	86,4	0,0240	8,3	7,5
340	1,19	2,8	0,0028	0,002	-0,0008	81,6	0,0227	12,4	8,8
340	2,29	-	0,0013	0,0012	-0,0001	81,6	0,0227	5,7	5,3
349	1,31	2,2	0,0008	0,0006	-0,0002	83,76	0,0233	3,4	2,6
330	1,73	2,6	-	0,0015	0,0015	79,2	0,0220	-	6,8
340	1,58	5,5	0,0013	0,0014	0,0001	81,6	0,0227	5,7	6,2