

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»
(НИТУ МИСИС)

На правах рукописи

ПОДКУР СЕРГЕЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ И
КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА ПОВЕДЕНИЕ ВОДОРОДА С ЦЕЛЬЮ
ПОВЫШЕНИЯ ВЫХОДА ГОДНОГО**

Специальность 2.6.2 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

кандидат технических наук, доцент

Котельников Георгий Иванович

Москва – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Актуальность работы	4
Степень научной разработанности темы исследования	4
Цель и задачи исследования	5
Научная новизна	5
Практическая значимость	6
Методология и методы исследования	7
Положения, выносимые на защиту	7
Степень достоверности	8
Апробация результатов	8
Личный вклад автора	10
Структура и объем диссертационной работы	10
Глава 1. Аналитический обзор литературы	11
1.1 Обоснование проблемы	11
1.2 Влияние влажности шлакообразующей смеси на уровень загрязненности стали оксидными неметаллическими включениями	14
1.3 Восстановительная способность водорода по отношению к оксидным включениям в стали	20
1.4 Связь технологии выплавки полупродукта в ДСП и концентрации водорода в стали	27
1.5 Влияние концентраций углерода и водорода в стали на уровень отсортровки	32
Цели и задачи исследования	47
Глава 2. Исходные материалы, оборудование и методики исследования	48
2.1 Исходные исследуемые материалы	48
2.2 Оборудование, использованное для исследований	49
2.2.1 Исследования в промышленных условиях	49
2.2.2 Лабораторные исследования	52
2.3 Методики исследований	56
Выводы по главе 2	58

Глава 3. Влияние влажности ШОС на загрязненность стали неметаллическими включениями.....	59
3.1 Исследование окислительного влияния влаги.....	59
3.2 Исследование восстановительной способности водорода.....	102
Выводы по главе 3.....	107
Глава 4. Технология выплавки полупродукта в ДСП и содержание водорода в стали.....	108
4.1 Влияние окисленности металла и шлака в ДСП.....	108
4.2 Воздействие погодных условий и технологических приемов в ДСП.....	115
Выводы по главе 4.....	121
Глава 5. Совершенствование технологии выплавки низколегированной стали с учетом погодных условий.....	122
5.1 Статистический анализ.....	122
5.2 Термодинамическое обоснование.....	132
Выводы по главе 5.....	159
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	160
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	162
Приложение А. Мировая база климат-технологических данных.....	178
Приложение Б. Акты внедрения и регистрации результатов диссертационного исследования.....	185
Приложение В. Краткое содержание исследований, выполненных для АО «ВТЗ» и АО «ОЗММ».....	188

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Анализ литературы показывает, что выход годного для металлургической отрасли является важным параметром, характеризующим её эффективность. Значительное влияние на выход годного, уровень качества стали и технологию её производства оказывает водород. В состав стали водород попадает в результате взаимодействия металла с влагой окружающей среды и присаживаемых материалов.

Обычно технологи первостепенное внимание уделяют сушке и прокатке материалов, считая, что влага воздуха влияет на содержание водорода в гораздо меньшей степени. Тем не менее в 30-х годах прошлого столетия советский ученый Н. М. Чуйко показал, что погода и влажность воздуха могут оказать решающее влияние на качество флокеночувствительной стали и снизить выход годного проката практически до нуля.

С появлением технологии вакуумной дегазации жидкой стали внимание к подготовке шихтовых материалов было ослаблено, так как вакуум позволил получать концентрацию водорода в стали ниже двух ppm, что считается безопасной концентрацией. Однако, вакуумированию на разных предприятиях подвергается ограниченный объем выплавляемой стали. Кроме того, как вакуумированная, так и невакуумированная сталь в процессе разлива по-прежнему активно взаимодействует с кислородом и водяными парами, содержащимися в воздухе, что приводит к насыщению металла водородом и его вторичному окислению. Эти процессы возврата водорода и кислорода в сталь (регидрогенизация и реоксидация) в зависимости от степени их развития могут также значительно ухудшить качество металла и привести к снижению выхода годного.

Следует отметить, что развитие технологий внепечного рафинирования позволило снизить концентрации кислорода и серы в стали почти на порядок. Это, без сомнения, большое достижение. Однако качество металла стало сильнее реагировать на содержание влаги в атмосфере и другие климатические характеристики. В то же время исследований в данном направлении практически не проводится. В связи с этим тема диссертационной работы, посвященной исследованию влияния технологии производства стали и климатических условий на поведение водорода с целью повышения выхода годного, является актуальной.

Степень научной разработанности темы исследования

При выполнении работы опирались на результаты исследований Н. М. Чуйко, А. Н. Морозова, В. И. Явойского, В. С. Дуба, В. А. Григоряна, А. Я. Стомахина, Д. Я. Поволоцкого, Г. Н. Касаткина, С. М. Новокшеновой, К. В. Григоровича, А. В. Дуба, А. А. Казакова, А. Е. Семина, В. А. Бигеева, А. В. Лейтеса, А. В. Куклева, а также зарубежных авторов – Fruehan R.

J., Uda M., Baragiola S. и др. На основе сравнительной оценки причин и следствий образования широкого спектра дефектов, порождаемых содержащимся в стали водородом, влагой окружающей среды и материалов, этими авторами качественно показана взаимосвязь различных дефектов и их зависимость от погодных условий. Однако количественная сторона вопроса, физико-химический анализ протекающих процессов, их термодинамическое обоснование, некоторые дополнительные особенности влияния погодных условий оставались неизученными. В решении этих задач и состояла суть данной работы.

Цель и задачи исследования

Целью данного исследования является разработка предложений по корректировке современной технологии выплавки и разливки низколегированной стали, опирающихся на физико-химическое и статистическое исследование процессов, протекающих при взаимодействии системы «металл-шлак» с окружающей средой, для повышения выхода годного.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Определить влияние влажности шлакообразующей смеси на уровень загрязненности стали первичными оксидными неметаллическими включениями.
2. Исследовать способность содержащегося в стали водорода совместно с растворенным углеродом частично восстанавливать оксидные включения на основе Al_2O_3 в условиях вакуума.
3. Проанализировать зависимость концентрации водорода в невакуумированной низколегированной стали на этапе разливки от содержания оксидов железа в шлаке и концентрации кислорода в металле при выплавке полупродукта в дуговой печи.
4. Изучить влияние массы остатка жидкого металла при выплавке полупродукта в дуговой печи на концентрацию водорода в получаемой стали.
5. Для прогнозирования отсортровки стального листа разработать расчетный параметр, построенный с использованием массы равновесных со сталью неметаллических включений и массы газов, выделяющихся из струи металла, протекающей через погружной стакан.
6. Разработать предложения по корректировке современной технологии выплавки и разливки стали с учетом взаимодействия металла с окружающей средой.

Научная новизна

1. На основе экспериментальных исследований установлено, что между ростом влажности шлакообразующей смеси и уровнем загрязненности стали первичными оксидными

неметаллическими включениями существует устойчивая, практически линейная, связь. Для углеродистой стали, раскисленной кремнием и алюминием, разработаны соответствующие математические модели, позволяющие прогнозировать объемную долю первичных оксидных неметаллических включений в металле в зависимости от массы влаги, внесенной шлакообразующей смесью.

2. В результате физико-химического анализа и экспериментального исследования установлено, что в условиях вакуума содержащийся в стали водород совместно с углеродом способен частично восстанавливать включения на основе Al_2O_3 .

3. Получена зависимость концентрации водорода в невакуумированной низколегированной стали на этапе разливки от содержания оксидов железа в шлаке и концентрации кислорода в металле при выплавке полупродукта в дуговой печи. Установлено, что наиболее низкие концентрации водорода достигаются в том случае, когда содержание кислорода в стали близко к равновесию с концентрацией оксидов железа в шлаке.

4. Показано, что увеличение остатка жидкого металла в дуговой печи при выплавке полупродукта способствует снижению концентрации водорода в получаемой стали. Это объясняется общим понижением активирующего влияния дуги по отношению к влаге воздуха за счет сокращения длительности работы печи под током при увеличении массы остатка жидкого металла.

5. Предложен расчетный параметр, равный равновесной со сталью общей массе неметаллических включений и газов, выделяющихся из струи металла, протекающей через погружной сталеразливочный стакан. С помощью этого параметра можно прогнозировать уровень общей отсортировки металлопродукции по основным дефектам (пузырь-вздутие, плена, сетчатые трещины, УЗК-дефекты).

Практическая значимость

1. С использованием полученных в работе моделей можно оценивать количество оксидной неметаллической фазы в матрице получаемого металла в зависимости от количества влаги, вступившей с ним во взаимодействие.

2. Полученные количественные зависимости содержания водорода в невакуумированной стали от массы жидкого остатка, а также содержаний кислорода в металле и оксидов железа в шлаке на этапе выплавки полупродукта в дуговой печи позволяют получать сталь с низким содержанием водорода без использования обработки вакуумом.

3. С использованием моделей, прогнозирующих уровень отсортировки проката, разработана программа ЭВМ «H₂O-Steel» (свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022614004 (в реестре программ для ЭВМ от 16 марта 2022 г.).

Программа позволяет корректировать технологию выплавки стали таким образом, чтобы с учетом химического состава металла, типа получаемого продукта, технологии и складывающихся погодных условий прогнозировать уровень отсортировки по различным группам дефектов и рекомендовать оптимальный план выплавки стали.

Практическую значимость подтверждают документы об использовании рекомендаций по совершенствованию технологии выплавки стали с предприятий:

– АО «Волжский трубный завод». Отзыв на материалы по диссертационному исследованию Подкура С. В.: Совершенствование технологии выплавки трубной марки стали в условиях АО «Волжский трубный завод».

– АО «Оскольский завод металлургического машиностроения». Справка об использовании рекомендаций по совершенствованию технологии выплавки стали S355J2G3N, разработанных в диссертационном исследовании Подкура С. В.

Методология и методы исследования

Для исследования неметаллических включений использованы методы оптической («Leica» DM IRM) и электронной (Zeiss EVO MA 10) микроскопии. Исследования на микроскопах проводили с использованием шлифов металла. Анализ содержания газов в металле проводился с использованием специальных средств контроля. Концентрация кислорода в металле была определена на анализаторе «LECO» TC-600 и пересчетом данных микроскопа «Leica» DM IRM. Содержание водорода в стали измерено на анализаторе «LECO» RH-402. Концентрация азота получена с применением анализатора «LECO» TC-600.

Разработка гипотез образования дефектов, механизмов эволюции структуры металла и способов управления качеством стали выполнена с использованием общенаучных методов. Проверка выдвинутых гипотез осуществлялась методами математической статистики, в частности, с применением регрессионного анализа и описательной статистики.

Для решения задач корректировки технологии были применены методы термодинамического прогнозирования процессов эволюции неметаллических включений в ходе обработки и разливки жидкой стали.

Положения, выносимые на защиту

1. Увеличение влажности шлакообразующих смесей приводит к росту загрязненности стали оксидными неметаллическими включениями.
2. В условиях вакуума содержащийся в стали водород совместно с углеродом способен частично восстанавливать включения на основе Al_2O_3 .

3. Для получения наиболее низкой концентрации водорода в стали при выплавке полупродукта в ДСП необходимо, чтобы концентрация кислорода в металле была близка к равновесной со шлаком.

4. Для снижения концентрации водорода в металле при выплавке полупродукта в ДСП необходимо сокращение времени работы дуг и наращение массы жидкого остатка в печи.

5. Минимальному уровню общей отсортировки металлопродукции по основным дефектам (пузырь-вздутие, плена, сетчатые трещины, УЗК-дефекты) отвечает соотношение концентраций углерода и водорода в стали перед разливкой, которое соответствует минимальной суммарной массе неметаллических включений в металле и газов, которые могут выделиться из стали при воздействии разрежения в зазоре между струей и погружным сталеразливочным стаканом МНРС.

Степень достоверности

Все эксперименты, представленные в работе, проведены с использованием современных методов исследования химического состава металла и высокоточного аналитического оборудования. Степень достоверности представленных количественных данных определяется инструментальной погрешностью используемого оборудования и статистической обработкой полученных результатов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных методов и методик исследования, большим объемом исследованного материала.

Апробация результатов

Результаты работы были представлены на семи профильных конгрессах и конференциях, тезисы двух докладов включены в РИНЦ:

1. Подкур С. В. Оптимизация плана плавов стали с учетом погодных условий / С. В. Подкур, Г. И. Котельников // Международная научная конференция «Физико-химические основы металлургических процессов», имени академика А. М. Самарина (ФХОМП). г. Выкса. 10–14 октября 2022 г. Сборник материалов. М. ИМЕТ РАН, 2022 г. С. 448–452.

2. Подкур С. В. Климатоориентированная металлургия / С. В. Подкур, Г. И. Котельников // Международный форум: «Диалог металлургов: прогноз развития отрасли до 2030 года. Ценовые и технологические решения» г. Москва. 21–22 апреля 2022 г. Сборник статей. ООО «Корпорация АльянсМеталлургия», 2022 г. – С. 43–46.

3. Подкур С. В. Влияние влаги и содержания водорода в металле на загрязненность стали неметаллическими включениями / С. В. Подкур, Г. И. Котельников, А. В. Павлов, А. Е. Семин, Д. А. Мовенко // XVI Международный конгресс сталеплавильщиков и производителей

металлов - ISCON 2021. г. Первоуральск. 24-28 мая 2021 г.. Сборник статей. М.: МОО «Ассоциация сталеплавателей», 2021 г. – С. 192–193.

4. Подкур С. В. Влияние климатических и погодных условий на выход годного при производстве стали на металлургических заводах мира / С. В. Подкур, Г. И. Котельников, А. Е. Семин // I Международная конференция «Чистая сталь: от руды до проката». г. Москва. 24-25 ноября 2020 г. Сборник статей. М.: МОО «Ассоциация сталеплавателей», 2020 г. – С. 147–148 (РИНЦ).

5. Подкур С. В. Инструмент косвенного прогнозирования конкурентоспособности в области качества металлопродукции с точки зрения водородного дефектообразования / С. В. Подкур, Г. И. Котельников // XI Научно-практическая конференция молодых специалистов ОМК им. С. З. Афонина. г. Выкса. Сборник тезисов, 2018 г. – С. 17–18.

6. Подкур С. В. Содержание водорода в стали для заводов с различным географическим месторасположением / С. В. Подкур, Г. И. Котельников, А. Е. Семин // Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XVIII Международной конференции: в 2 ч. / под. ред. В. Е. Рощина. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2019. – Ч. 1. С. 81-86.

7. Подкур С. В. Влияние климатических факторов на содержание водорода в стали перед разливкой / С. В. Подкур, Г. И. Котельников, А. Е. Семин // Международная научная конференция «Физико-химические основы металлургических процессов», имени академика А. М. Самарина. г. Москва. 25–28 ноября 2019 г. Сборник материалов. М.: ИМЕТ РАН, 2019 г. – С. 52 (РИНЦ).

Результаты исследования опубликованы в семи статьях в рецензируемых журналах из списка ВАК, включенных в РИНЦ, в том числе две из них входят в международную базу «Scopus»:

1. Подкур С. В. Выход годной стали на металлургических заводах мира в зависимости от крупнодисперсных осадков / С. В. Подкур, Г. И. Котельников, А. В. Павлов, Д. А. Мовенко // Черные металлы, 2021. – №3. – С. 66-73 (РИНЦ, ВАК РФ, Scopus);

2. Подкур С. В. Подход к планированию выплавки стали с учетом погодных факторов / С. В. Подкур, Г. И. Котельников, С. А. Ботников, С. А. Сомов // Тяжелое машиностроение, 2022. – №1-2. – С. 29-35 (РИНЦ, ВАК РФ);

3. Подкур С. В. Исследование влияния влаги на загрязненность стали неметаллическими включениями / С. В. Подкур, Г. И. Котельников, А. В. Павлов, Д. А. Мовенко // Тяжелое машиностроение, 2022. – № 1-2. – С. 35-43 (РИНЦ, ВАК РФ);

4. Подкур С. В. Зависимость уровня отсортировки металла от влажности атмосферы / С. В. Подкур, Г. И. Котельников, А. Е. Семин, С. А. Ботников // Тяжелое машиностроение, 2021. – № 1-2. – С. 27-32 (РИНЦ, ВАК РФ);

5. Подкур С. В. Анализ влияния влажности атмосферы на дефекты непрерывнолитой заготовки из трубной стали / С. В. Подкур, Г. И. Котельников, А. Е. Семин, А. Н. Божесков // Электрометаллургия, 2021. – № 2. – С. 28-34 (РИНЦ, ВАК РФ);

6. Подкур С. В. Пути снижения содержания водорода в стали за счет совершенствования технологии выплавки полупродукта в современной ДСП / С. В. Подкур, Г. И. Котельников, В. В. Аксенова, С. А. Сомов, С. А. Ботников, Х. Абдельвахед, А. И. Хассан // Тяжелое машиностроение, 2021. – № 4. – С. 5-9 (РИНЦ, ВАК РФ);

7. Подкур С. В. Оптимальное соотношение водорода и углерода в стали, обеспечивающее минимальный уровень отсортировки стали на металлургическом предприятии / С. В. Подкур, Г. И. Котельников, Д. В. Караваев, С. А. Ботников // Черные металлы, 2022. – №8. – С. 10-16 (РИНЦ, ВАК РФ, Scopus).

Работа «Анализ влияния погодных условий на образование дефектов в трубной стали» стала лауреатом на конкурсе научных работ «Молодые ученые» в рамках выставки «Металл-Экспо 2020».

На основе полученных моделей разработана и зарегистрирована программа ЭВМ: Подкур С. В. [и др.]. Свидетельство о государственной регистрации программы ЭВМ № 2022614004 «H₂O-Steel», в Реестре программ для ЭВМ с 16 марта 2022 г.

Результаты, полученные в диссертационном исследовании Подкура С. В., учитываются в условиях предприятий АО «ВТЗ» и АО «ОЗММ» при выплавке трубных марок стали.

Личный вклад автора

Непосредственное участие автора в получении исходных экспериментальных данных; сбор статистических массивов данных, теоретический анализ процессов взаимодействия металла и шлака с влагой в системе «металл-шлак-газ»; разработка моделей, направленных на оптимизацию технологии выплавки стали с учетом погодных условий. Подготовка основных публикаций по работе.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и библиографического списка. Диссертация изложена на 191 странице машинописного текста, содержит 107 рисунков, 33 таблицы и три Приложения. Библиографический список включает 193 наименования отечественных и зарубежных авторов.

Глава 1. Аналитический обзор литературы

1.1 Обоснование проблемы

Повышение выхода годного металлопродукции для металлургической отрасли является важнейшей задачей, так как он определяет эффективность производства. Действительно, анализ данных worldsteel.org представленных на рисунке 1.1 показывает, что наука и технология производства стали в последние 50 лет были направлены на повышение выхода годного. Видно, что с 1975 по 2020 год в мире он повысился с 78,7 до 94,3 % (на 20 отн. %). При этом в течение достаточно длительного времени СССР, СНГ и Россия несколько отставали от мирового уровня. В настоящее время показатели выхода годного в мире, России и в целом СНГ – выравниваются.

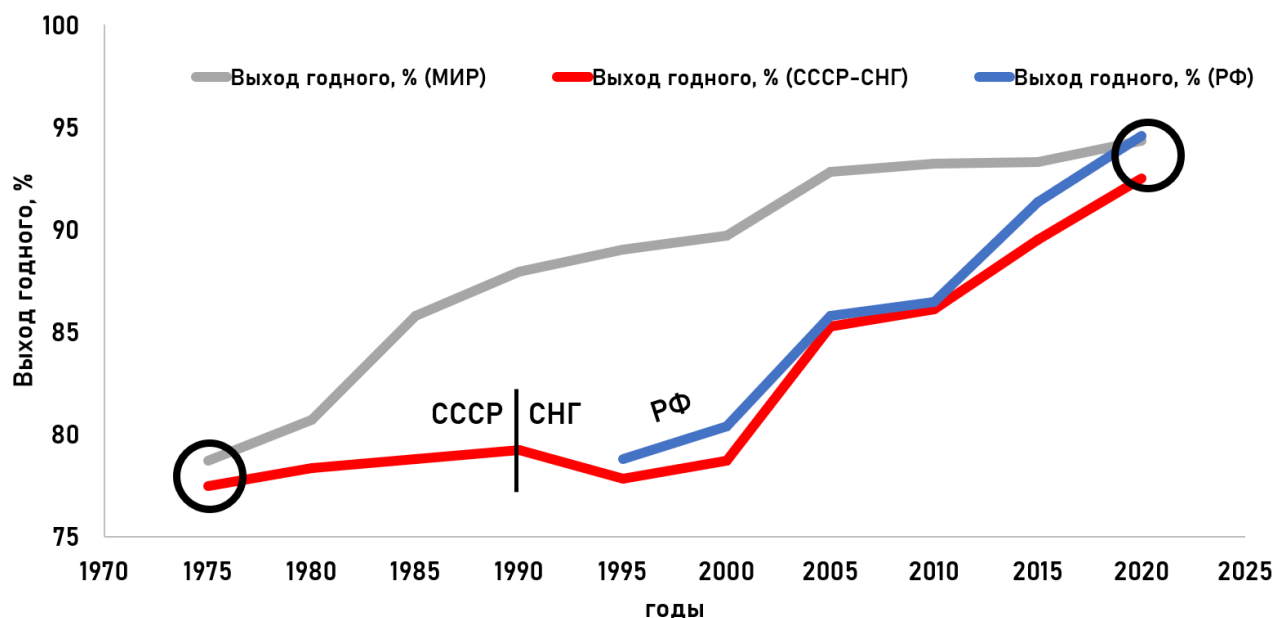


Рисунок 1.1 – Динамика выхода годного металлопроката из жидкой стали в мире, СССР и РФ

Для дальнейшего повышения выхода годного металлопродукции необходимо снижение уровня дефектов получаемой стали. Это можно обеспечить за счет уменьшения концентраций вредных примесей в стали – серы, фосфора, азота, кислорода, водорода, цветных металлов – и неметаллических включений. В настоящее время особую сложность представляет управление концентрациями водорода, кислорода и неметаллических включений в стали.

Сегодня влиянию влаги на выход годного на металлургических предприятиях уделяется недостаточное внимание. В частности, влияние влажности шлакообразующих смесей на образование дефектов в стали или вообще игнорируется [1, 2, 3, 4] или при этом рассматриваются лишь пороки металла, порождаемые водородом в совокупности с

ликвационными процессами (газовые и подкорковые пузыри, трещины, флокены, перфорированные отверстия, ликвация и др.) без учета окислительного влияния влаги на загрязненность металла неметаллическими включениями [4, 5, 6, 7, 8].

То, что водород в стали связан с образованием в ней дефектов и может влиять на выход годной металлопродукции известно давно [9, 10, 11]. Первые исследования в рамках советской научной школы о связи климата и водородного дефектообразования в стали проведены в 1934 году Н. М. Чуйко на предприятии «Днепроспецсталь» [10, 12]. В сталь водород попадает из атмосферы и с материалами. При этом влажность атмосферы и осадки могут влиять на общее количество водорода в стали. Таким образом, должна существовать зависимость качества стали от погодных условий, влажности и температуры воздуха. Поэтому если не учитывать влияние погодных условий, то можно получить неожиданный рост дефектов стали практически при одних и тех же параметрах технологии. Исследования, проведенные применительно к условиям конкретных предприятий, позволят количественно оценить влияние особенностей климата и погодных условий на уровень качества металла и выход годной металлопродукции.

Анализ совместного влияния содержания водорода и углерода в стали на механические свойства показывает, что повышение концентрации $[H]$ в металле приводит к значительному росту хрупкости стали (рисунок 1.2) [13].

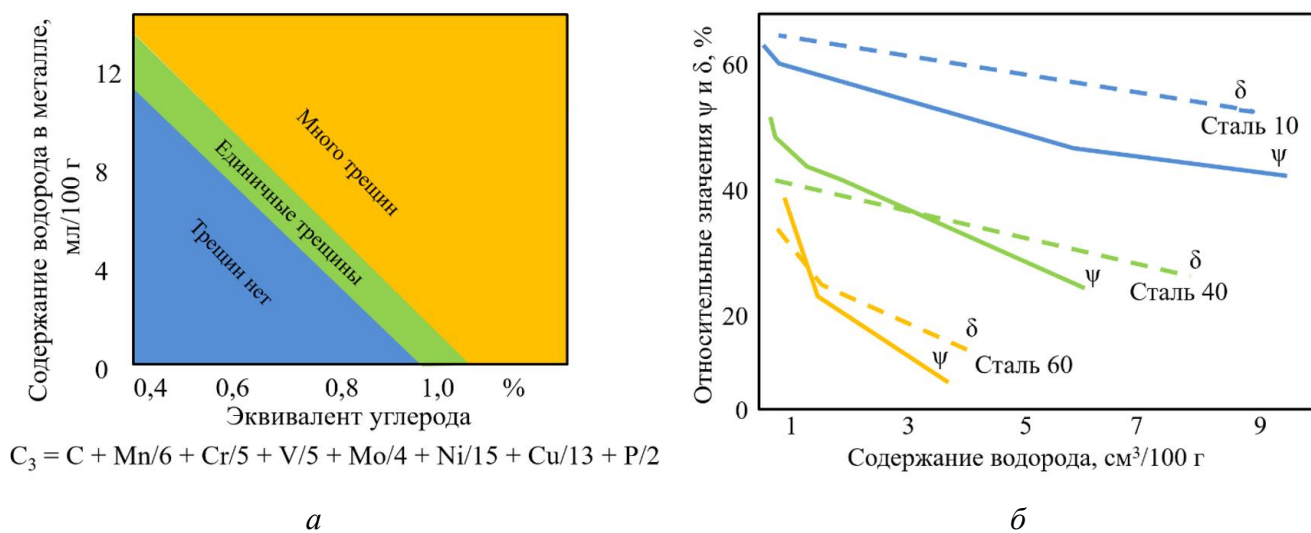


Рисунок 1.2 – Влияние содержания водорода и углерода на охрупчивание стали;

а – влияние содержания углерода и водорода на: а – на количество трещин в стали [13];

б – на относительное удлинение δ и относительное сужение ψ [13]

В связи с этим была разработана модифицированная формула расчета условного параметра трещинообразования по Ито-Бессю, учитывающая помимо углеродного эквивалента и концентрацию водорода в стали [14]:

$$P_w = C + Si / 30 + (Mn + Cr + Cu) / 20 + Ni / 60 + (Mo + V) / 15 + 5B + H \cdot 1,12 / 60 + 685 \cdot \delta / (40 \cdot 10^4)$$

где: C, Si, Mn, Cr, Cu, Ni, Mo, V, B – концентрации элементов в стали, %;

H – концентрация водорода в стали, ppm;

δ – толщина образца, мм

В связи с этим была составлена панорама известных дефектов стали, связанных с отрицательным влиянием водорода (рисунок 1.3) [9, 10, 11, 15, 16].



Рисунок 1.3 – «Водородные» дефекты в стали [9, 10, 11, 15, 16]

Из рисунка 1.3 видно, что спектр негативного влияния водорода на качество стали очень широк. Помимо вреда, наносимого конечному продукту, водород осложняет технологический процесс. Это выражается в увеличении частоты прорывов металла на машине непрерывной разливки стали (МНРС) [17] и снижении скорости разливки стали [18] в связи с аварийным срабатыванием системы контроля работы машины.

В соответствии с данными работ [10, 11, 19] источниками водорода могут быть: атмосфера Земли, вносимые в систему «металл-шлак-газ» материалы и футеровка сталеплавильных агрегатов. Мнения специалистов о влиянии этих факторов даже при обработке на одном агрегате (ковше) могут быть разными (таблица 1.1), но их роль не подлежит сомнению.

Таблица 1.1 – Ранжирование источников водорода при ковшевой обработке металла [19]

Источники поступления водорода	Мнение специалистов, ранг							
	1	2	3	4	5	6	Среднее	%
Влага атмосферы при вдувании порошков	2	3	2	1	2	2,5	2,08	34,75
Влажные ферросплавы	3	1	1	2	3	1	1,83	65,25
Влага из шлакообразующих	1	2	3	3	1	2,5	2,08	

Влага воздуха может попадать в металл напрямую из атмосферы, либо косвенно – вначале она попадает в материалы, а затем с материалами вносится в металл и шлак. То есть на качественном уровне связь между отсортировкой, водородом и влагой воздуха должна присутствовать всегда.

Сегодня сложилось деление сталей на чувствительные и нечувствительные к водородным дефектам (чаще говорят о «флокеночувствительных» и «флокенонечувствительных» сталях). Однако это деление не стоит абсолютизировать – оно относительное и зависит от условий производства, также, как и, так называемая, критическая концентрация водорода 2 ppm, ниже которой, якобы, не стоит опасаться водородных дефектов.

Водородные дефекты многолики. Проявление влияния водорода на дефекты металла и отсортировку может быть совершенно неожиданным. Это хорошо видно из рисунка 1.3., данные для которого получены из анализа богатого экспериментального и практического материала. Так, по данным [20], примеси шлаковых частиц в металле на теле непрерывнолитой заготовки часто сопровождаются и водородными дефектами: волосовинами, пузырями-вздутиями, флокенами. Обычно считают, что водородные дефекты сказываются на качестве крупных слитков и заготовок. Однако в последнее время многие исследования так или иначе отмечают, что влияние влаги воздуха сказывается на качестве тонкого сляба и сорта [10, 7, 21, 22, 23, 24].

1.2 Влияние влажности шлакообразующей смеси на уровень загрязненности стали оксидными неметаллическими включениями

В источнике [9] отмечается, что содержание водорода в стали зависит от влажности материалов, отдаваемых в ванну. Также установлено, что влажность материалов напрямую зависит от влажности воздуха [19, 25], в связи с чем концентрация водорода в материалах может значительно варьироваться. Содержание водорода и азота в ферросплавах и легирующих добавках представлено в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Содержание газов в ферросплавах и легирующих добавках [9]

Сплав или металл	[H], ppm	[N], %
Ферросилиций		
[Si] $\approx$ 90 %	-	0,001-0,005
[Si] $\approx$ 75 %	8-15	0,001-0,005
[Si] $\approx$ 45 %	2-10	0,001-0,002
[Si] $\approx$ 8-14 % (доменный)	2-10	0,001-0,002
Феррохром		
[C] $\leq$ 0,1 %	3-12	0,02-0,05
[C] $\approx$ 1 %	3-12	0,03-0,05
[C] $\approx$ 4-6 %	5-12	0,004-0,012
Хром алюмотермический	-	0,16-0,25
Силикохром	2-10	-
Ферромарганец		
[Mn] $\approx$ 75-80 % (доменный)	20-40	0,05-0,05
Силикотермический малоуглеродистый	2-20	0,01-0,06
Феррованадий		
[V] $\approx$ 40-55 %	20-40	0,01-0,02
[V] $\approx$ 80 %	30-90	0,01-0,08
Прочие добавки		
Силикомарганец	30-45	0,02-0,04
Ферротитан	30-50	-
Феррониобий	20-40	-
Силикокальций, [Ca] $\approx$ 25-33 %	20-100	0,01-0,03
Ферровольфрам электротермический	1-4	-
Ферромolibден	5-20	-
Алюминий первичный	1-2	$\leq$ 0,001
Никель катодный после хранения	2-8	-

Современная технологическая схема выплавки стали в ДСП по-прежнему остается чувствительной к влаге, вносимой с материалами, технологическими газами и подсосами воздуха из атмосферы. Даже влага на уровне $2-4 \text{ г/м}^3$, содержащаяся в кислороде, подаваемом в электродуговую печь, значительным образом увеличивала брак по пузырям, осевой рыхлости, пятнистой ликвации [9].

Большинство современных работ, посвященных анализу причин возникновения тех или иных дефектов стальных изделий, рассматривают механизмы их развития без учета возможной взаимосвязи пороков металла. Часто это обусловлено стремлением упростить настоящее положение дел или сместить зону ответственности на другой технологический этап. В результате этого возникли условные границы между так называемыми сталеплавильными и прокатными дефектами. Анализ [8, 26–39] показывает, что возникновение одного типа дефектов, в силу ряда обстоятельств, может приводить к несовершенству металлической матрицы получаемого слитка и зарождению целого семейства других дефектов. Это подобно тому, как общее ослабление иммунитета повышает вероятность системного заболевания организма.

Сведения, представленные в [8, 26–39], были обработаны весовым методом [https://graphonline.ru], где вес дефекта отвечает количеству его связей с другими дефектами. Вид полученного графа представлен на рисунке 1.4. Присвоение связи в данном случае было выполнено согласно экспертной оценке на основе данных [8, 26–39]. В результате выполненного анализа установлено, что ключевыми являются неметаллические включения (экзогенные и эндогенные) и дендритная ликвация (рисунок 1.4). Это позволяет представить схему возможного влияния погодных параметров на образование основных дефектов стального слитка и непрерывнолитой заготовки в иерархическом виде. Данное предположение строится на допущении, что три основных воздействия окружающей среды (вторичное окисление, паровые микровзрывы, поток Н от H_2O) оказывают существенное влияние на возникновение дефектов слитков и заготовок (рисунок 1.5). Следует отметить, что эти факторы являются такими же прародителями, как и общепринятые факторы: недостаточная или чрезмерная раскисленность стали, повышенное содержание вредных примесей и ликватов в ней, некорректные режимы разливки и обработки металла давлением.

В связи с этим на основе данных [8, 26–39] была составлена схема возможной взаимосвязи основных дефектов стального слитка и непрерывнолитой заготовки с позиции влияния влажности и атмосферных явлений в окружающей среде (рисунок 1.6).

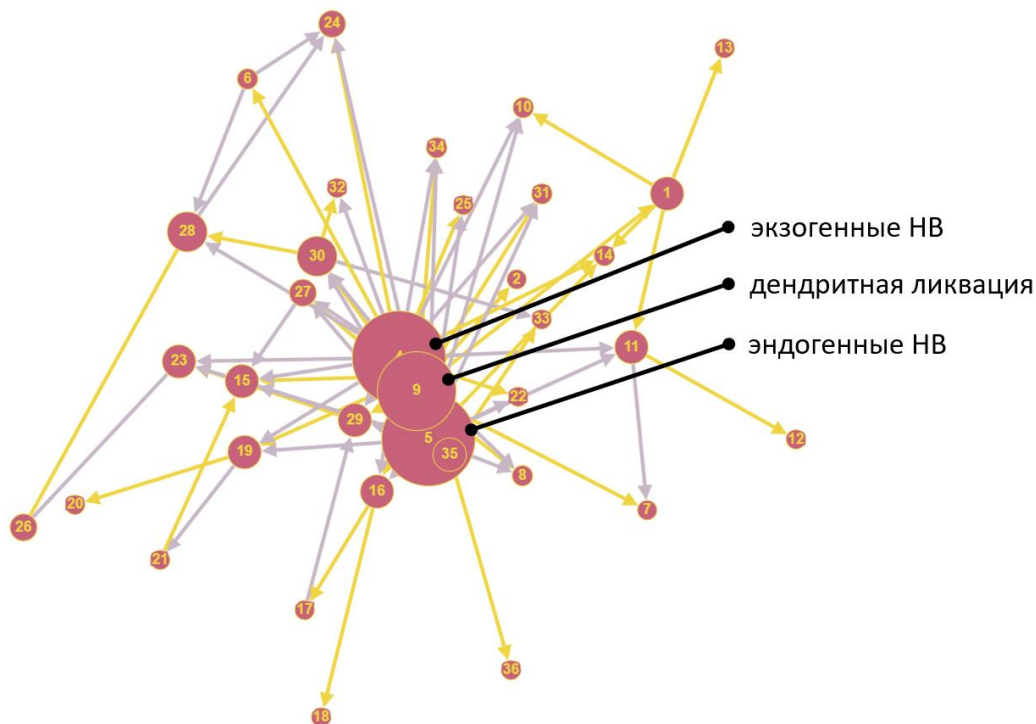


Рисунок 1.4 – Граф взаимосвязи дефектов стали, полученный с использованием весового метода

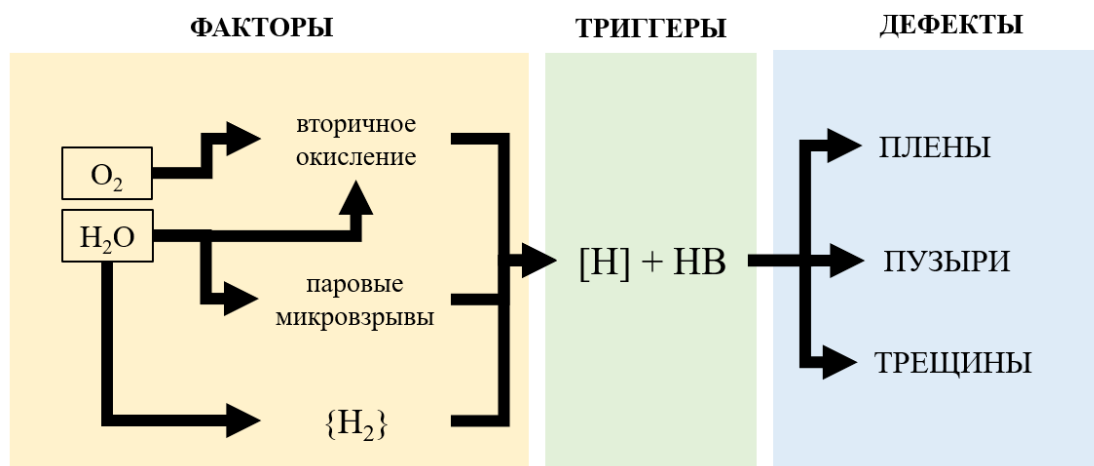


Рисунок 1.5 – Упрощенная схема возможного влияния окружающей среды на образование основных дефектов стального слитка и непрерывнолитой заготовки (НЛЗ)

При этом стоит еще раз напомнить, что данная иерархическая структура (рисунок 1.6) построена с позиции влияния только погодных условий. В действительности она представляет из себя сложную сеть взаимосвязи дефектов, появление которых обусловлено наличием многих факторов. В связи с этим была также построена сетевая схема взаимосвязи основных дефектов стального слитка и НЛЗ с указанием определяющих их факторов (рисунок 1.7). Методика чтения сетевой схемы представлена на рисунке 1.8. При построении схемы (рисунок 1.7) в качестве исходных дефектов (факторов) приняты неметаллические включения (экзогенные и эндогенные) и дендритная ликвация.

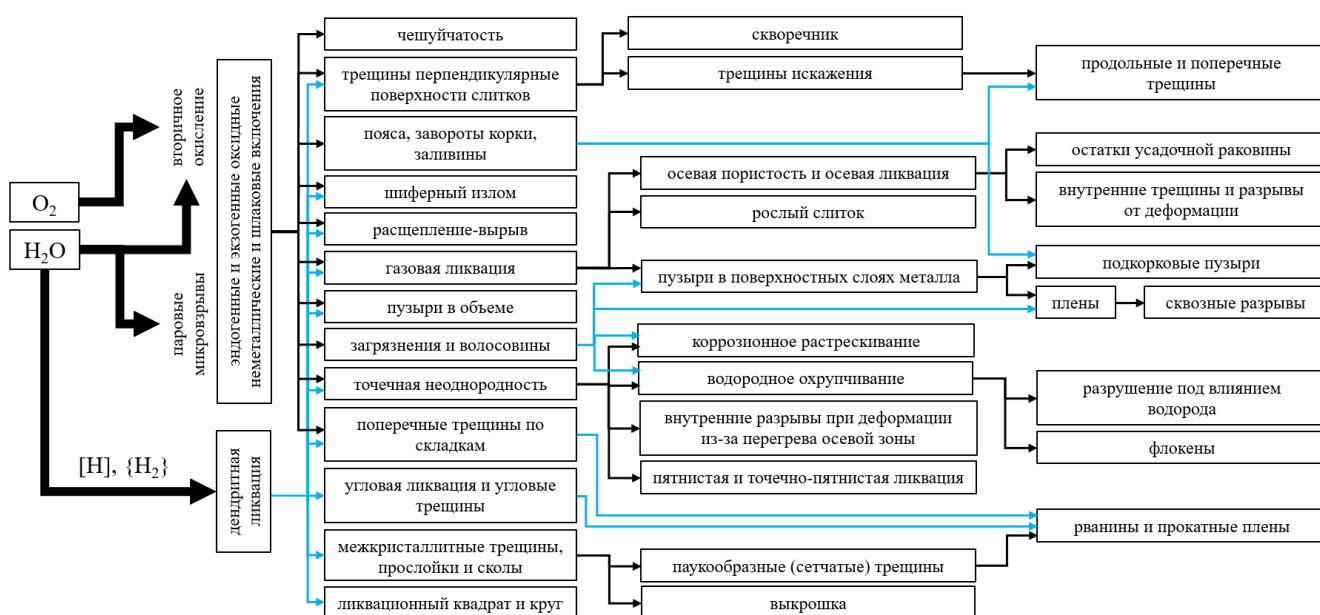


Рисунок 1.6 – Иерархическая схема возможного влияния окружающей среды на образование основных дефектов стального слитка и НЛЗ

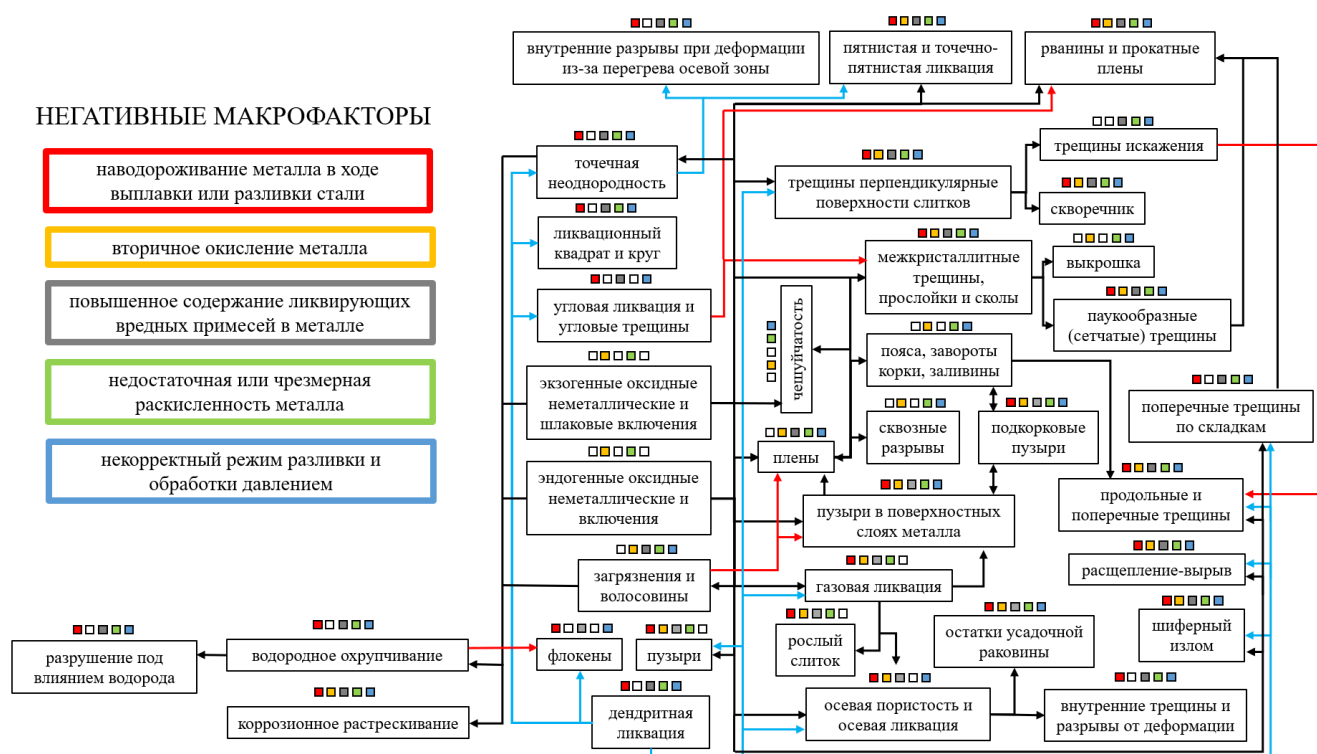


Рисунок 1.7 – Сетевая схема взаимосвязи основных дефектов стального слитка и НЛЗ с указанием определяющих их факторов

МАКРОФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ВОЗНИКНОВЕНИЕ ДЕФЕКТОВ СТАЛЬНОГО СЛИТКА

- - наводороживание металла в ходе выплавки или разливки стали
- - вторичное окисление металла
- - повышенное содержание ликвирующих вредных примесей в металле
- - недостаточная или чрезмерная раскисленность металла
- - некорректный режим разливки и обработки давлением

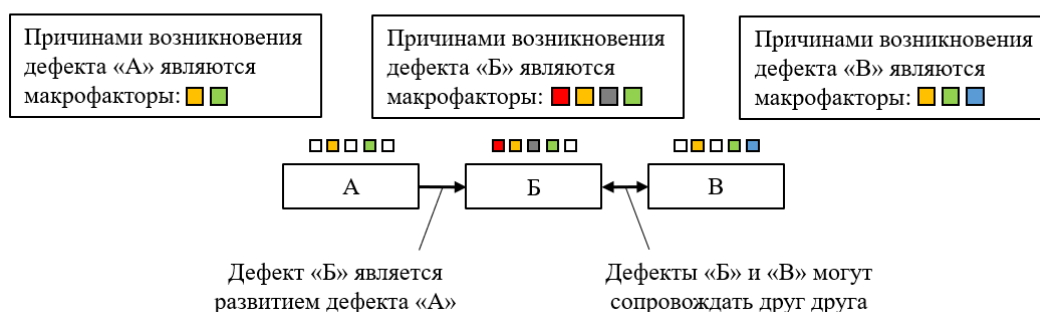


Рисунок 1.8 – Методика чтения сетевой схемы взаимосвязи основных дефектов стального слитка

Стоит сказать, что на данный момент сложно определить однозначную и точную степень влияния окружающей среды на качество металла, поэтому предлагаемые схемы носят в значительной степени качественный характер и могут быть основой для развития исследований в этом направлении.

Для того чтобы подтвердить связь влажности используемых при выплавке стали материалов и конденсации атмосферной влаги, был выполнен анализ влияния количества среднемесячных осадков на влагосодержание некоторых добавок. В качестве экспериментальных сведений для анализа была использована среднемесячная влажность FeSi, CaF₂, кокса и ШОС в условиях электросталеплавильного цеха в г. Новотроицке в период январь – май 2009 г. [25] и среднемесячный уровень атмосферных осадков. Связь количества атмосферных осадков в месяц и влажности используемых при выплавке стали материалов представлена на рисунке 1.9.

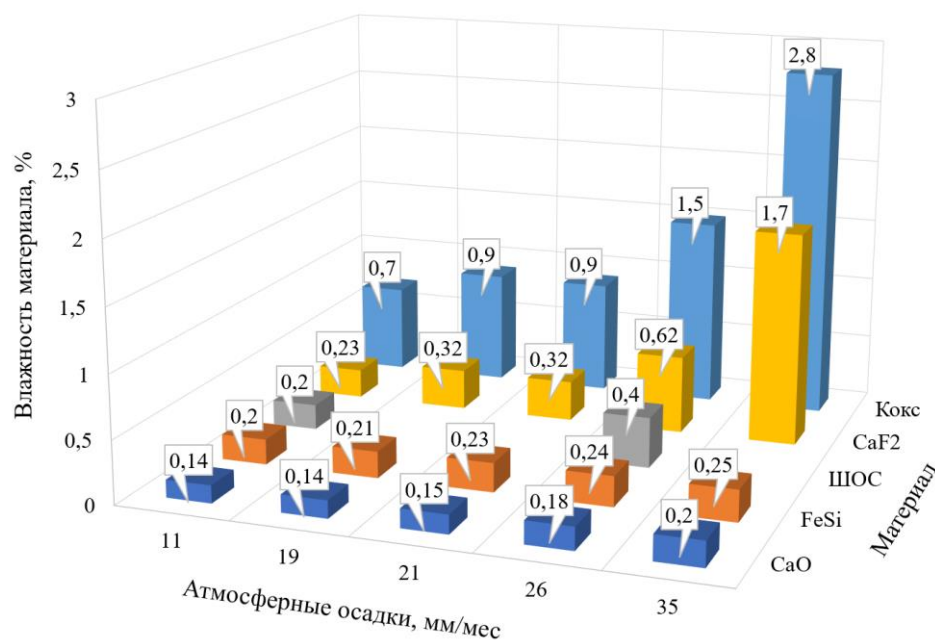


Рисунок 1.9 – Влияние месячных атмосферных осадков на влажность материалов

Из данных, представленных на рисунке 1.9, видно, что при увеличении количества атмосферных осадков среднемесячный уровень влажности материалов, используемых при выплавке и разливе стали, действительно возрастает. Также рисунок показывает, что современные заводы уделяют внимание проблеме поглощения влаги известью. При этом учет влажности таких материалов как кокс, плавиковый шпат и ШОС не ведется, хотя содержание H₂O в них в дождливые периоды может возрасть кратно.

Отсюда следует, что одним из шагов на пути к более подробному изучению особенностей влияния погодных условий на качество металла может являться исследование зависимости загрязненности стали первичными неметаллическими включениями от влагосодержания материалов, используемых при выплавке стали, например шлакообразующих смесей (ШОС). Внимание к влажности ШОС вызвано тем, что эти материалы присаживают на

разливке – завершающем этапе производства стали, когда рафинирование металла от неметаллических включений затруднено.

Анализ работ [5, 6, 40, 41, 42] показывает, что влажность и тип используемой ШОС оказывает значимое влияние на качество получаемой стали, в частности, пораженность поверхностными дефектами – поперечными и ребровыми трещинами [5, 40].

Данные [43] показывают, что доля удаленных включений в составе конечного шлака промковша МНРС при разливке низколегированной стали может достигать 50 %. При этом масса всплывших включений, например в стали 17Г1С-У, находится на уровне 0,03 % от общей массы стали.

К сожалению, большинство работ [5, 6, 40, 44, 41, 42], рассматривают проблему удаления неметаллических включений и водорода из стали на этапе промежуточного ковша, решая её за счет оптимизации траекторий потоков металла в промковше [45] или химического состава ШОС [6, 46], предварительной более глубокой дегазации стали [44]. При этом допускается, что влияние влажности шлакообразующей смеси минимально.

Из вышеизложенного следует, что на самые различные дефекты влияет концентрация водорода и загрязненность стали неметаллическими включениями. Эти два фактора должны зависеть от влажности окружающей среды и материалов, используемых в процессе плавки, в частности ШОС, присаживаемых на металл в финальной стадии производства. Анализ литературных данных, посвященных этому вопросу, показывает, что такая связь сегодня носит качественный характер. В то же время для оценки степени влияния погодных факторов, климатических условий, влажности материалов, степени их влияния на поведение водорода, вторичное окисление и степень загрязненности стали неметаллическими включениями нужна не только качественная зависимость, но и количественная. В связи с этим задача настоящей работы заключается в том, чтобы изучить количественное влияние влажности шлакообразующей смеси на уровень загрязненности стали первичными оксидными неметаллическими включениями.

1.3 Восстановительная способность водорода по отношению к оксидным включениям в стали

Как уже было сказано неметаллические включения оказывают вредное влияние на свойство стали и являются источником многих дефектов стали, приводящих к снижению выхода годного.

Неметаллические включения, образующиеся после раскисления, удаляются из стали. Механизмы удаления следующие. Это всплывание (закон Стокса), флотация (удаление с

пузырьками азота и аргона), удаление в составе конвективных потоков, появляющихся при продувке металла аргоном [23, 32, 47, 48]. Следующим способом удаления включений является образование субоксидов. При раскислении кремнием это могут быть газообразные субоксиды SiO , Al_2O , AlO_2 и т.д. [49, 50, 51, 52]. Последним способом, которым упоминается в литературе является восстановление включений Al_2O_3 , SiO_2 и др. растворенным углеродом [23, 53, 54, 51]. Этот способ может эффективно развиваться в условиях вакуума. Степень влияния последнего способа не превышает 20 % [51] по сравнению с остальными. В связи с этим данный механизм не рассматривался авторами и разработчиками технологии «всерьез» как способ удаления включений. Возможно, это связано с тем, что концентрация общего кислорода длительное время составляла порядка 30–40 ppm; эта концентрация включает в себя растворенный кислород и содержащийся в виде неметаллических включений. В настоящее время концентрацию общего кислорода удастся снизить до 15–20 ppm и ниже [55].

Современные металлургические заводы оборудованы установками вакуумирования металла в ковше, которые позволяют обрабатывать сталь при остаточном давлении порядка 50–100 Па. Многие работы свидетельствуют о том, что существуют и иные зоны пониженного остаточного давления в рамках существующей технологии выплавки и разлива стали. В источниках отмечается, что давление в погружном сталеразливочном стакане может составлять: 0,03–0,08 атм [56], 0,1 атм [57], 0,05–0,15 атм [58, 59]. В связи с этим представляет интерес возобновить исследования по влиянию вакуума в той или иной его форме на развитие восстановления включений углеродом при пониженном давлении.

Анализ термодинамики восстановления оксидов растворенным водородом показывает, что снижение давления действует на протекание реакции $\text{RO} + 2[\text{H}] = [\text{R}] + \text{H}_2\text{O}$, как и на реакцию восстановления включений углеродом $\text{RO} + [\text{C}] = [\text{R}] + \text{CO}$.

При этом следует обратить внимание на то, что в принципе возможно протекание восстановления оксидных включений не только углеродом, но и водородом или совместно углеродом и водородом, что должно обеспечивать большую полноту восстановления вследствие взаиморазбавления CO и H_2O и смещения равновесия реакций в сторону восстановления оксидных включений и уменьшения их массы в металле.

Обратимся к диаграмме Эллингема [60, 61, 62] (рисунок 1.10).

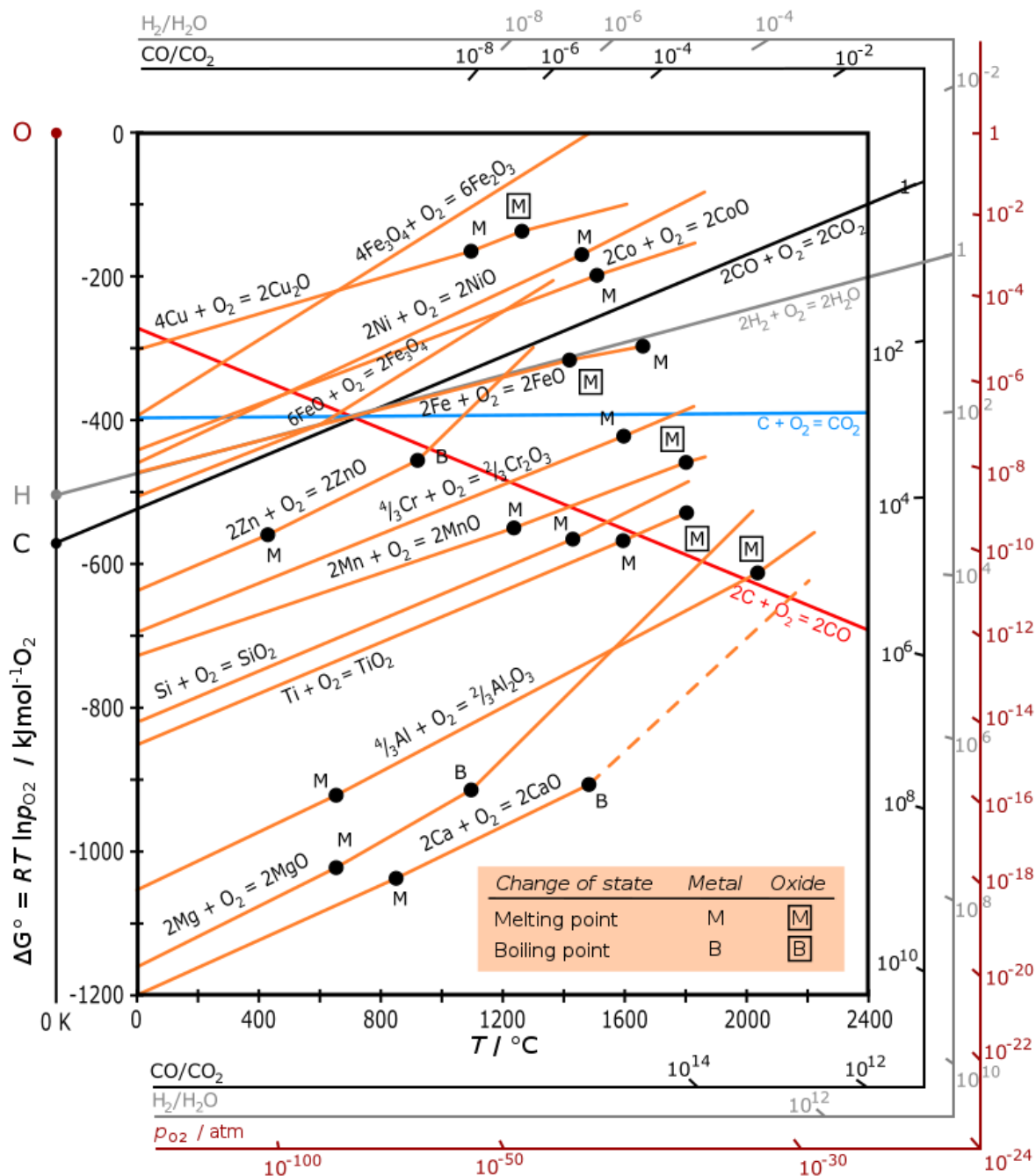
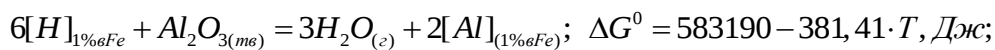


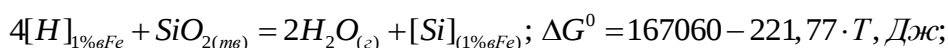
Рисунок 1.10 – Диаграмма Эллингема (Кастро, 2015)

Рисунок 1.10 показывает, что в стандартных условиях в области сталеплавильных температур энергии Гиббса реакций окисления углерода и водорода лежат выше линий окисления алюминия и кремния, однако, например, процессы карботермического получения ферросплавов и легирующих на основе кремния и алюминия известны давно [64]. Это говорит о том, что промышленные условия могут значительно отличаться от стандартных. Рассмотрим термодинамическую возможность восстановления оксидов кремния и алюминия только водородом, только углеродом и совместно углеродом и водородом.

Для расчетов примем $a_{Al_2O_3} = 1$, $a_{SiO_2} = 1$, $f_H = 1$, $f_{Al} = 1$, $f_{Si} = 1$, $f_C = 1$. Тогда реакции восстановления оксидов только растворенным водородом имеют вид:

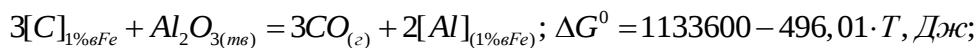


$$K = \frac{P_{H_2O}^3 \cdot ([Al] \cdot f_{Al})^2}{a_{Al_2O_3} \cdot ([H] \cdot f_H)^6} = \frac{P_{H_2O}^3 \cdot [Al]^2}{[H]^6};$$

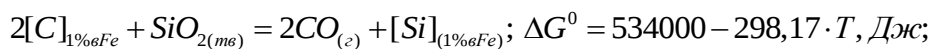


$$K = \frac{P_{H_2O}^2 \cdot ([Si] \cdot f_{Si})}{a_{SiO_2} \cdot ([H] \cdot f_H)^4} = \frac{P_{H_2O}^2 \cdot [Si]}{[H]^4}.$$

Реакции восстановления растворенным углеродом будут выглядеть следующим образом:

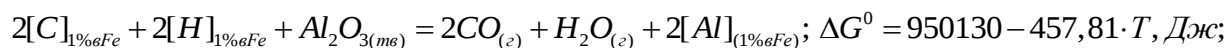


$$K = \frac{P_{CO}^3 \cdot ([Al] \cdot f_{Al})^2}{a_{Al_2O_3} \cdot ([C] \cdot f_C)^3} = \frac{P_{CO}^3 \cdot [Al]^2}{[C]^3};$$



$$K = \frac{P_{CO}^2 \cdot ([Si] \cdot f_{Si})}{a_{SiO_2} \cdot ([C] \cdot f_C)^2} = \frac{P_{CO}^2 \cdot [Si]}{[C]^2}.$$

Совместное восстановление оксидов растворенными углеродом и водородом отвечают следующим реакциям:



$$K = \frac{P_{H_2O} \cdot P_{CO}^2 \cdot ([Al] \cdot f_{Al})^2}{a_{Al_2O_3} \cdot ([C] \cdot f_C)^2 \cdot ([H] \cdot f_H)^2} = \frac{P_{H_2O} \cdot P_{CO}^2 \cdot [Al]^2}{[C]^2 \cdot [H]^2};$$

$$[C]_{1\%Fe} + 2[H]_{1\%Fe} + SiO_{2(m\phi)} = CO_{(z)} + H_2O_{(z)} + [Si]_{(1\%Fe)}; \Delta G^0 = 350530 - 259,97 \cdot T, Дж;$$

$$K = \frac{P_{H_2O} \cdot P_{CO} \cdot ([Si] \cdot f_{Si})}{a_{SiO_2} \cdot ([C] \cdot f_C) \cdot ([H] \cdot f_H)^2} = \frac{P_{H_2O} \cdot P_{CO} \cdot [Si]}{[C] \cdot [H]^2}.$$

Энергия Гиббса реакций в различных условиях может быть вычислена по уравнению изотермы Вант-Гоффа: $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_\phi$. Выполним расчет равновесных парциальных давлений газообразных продуктов реакций восстановления оксидов кремния и алюминия только водородом или только углеродом согласно концентрациям соответствующих раскислителей в железе при $T = 1550^\circ C$.

Результаты расчета представлены на рисунке 1.11. Линии на рисунке отвечают условиям, при которых $\Delta G = 0$. Зелеными зонами отмечены парциальные давления газов для условий попадания атмосферного воздуха в зазор погружного сталеразливочного стакана, $P_\Sigma = 0,03 \div 0,08 \text{ атм}$, $T = 1550^\circ C$:

$$P_{H_2O} = P_\Sigma \cdot x_{H_2O(возд.)} = 0,03 \div 0,08 \cdot 0,01 = 3 \div 8 \cdot 10^{-4};$$

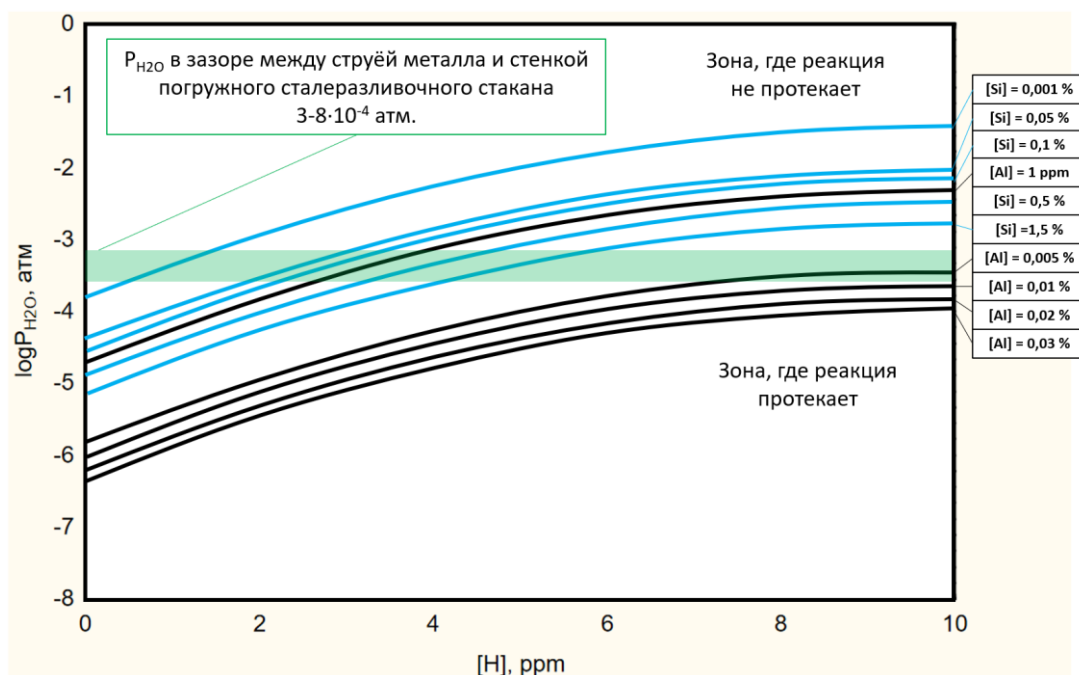
$$x_{CO} = 2x_{CO_2(возд.)}, \text{ так как } CO_{2(g)} + [C] = 2CO_{(г)};$$

$$P_{CO} = P_\Sigma \cdot x_{CO} = 0,03 \div 0,08 \cdot 2 \cdot 0,003 = 1,8 \div 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ атм.};$$

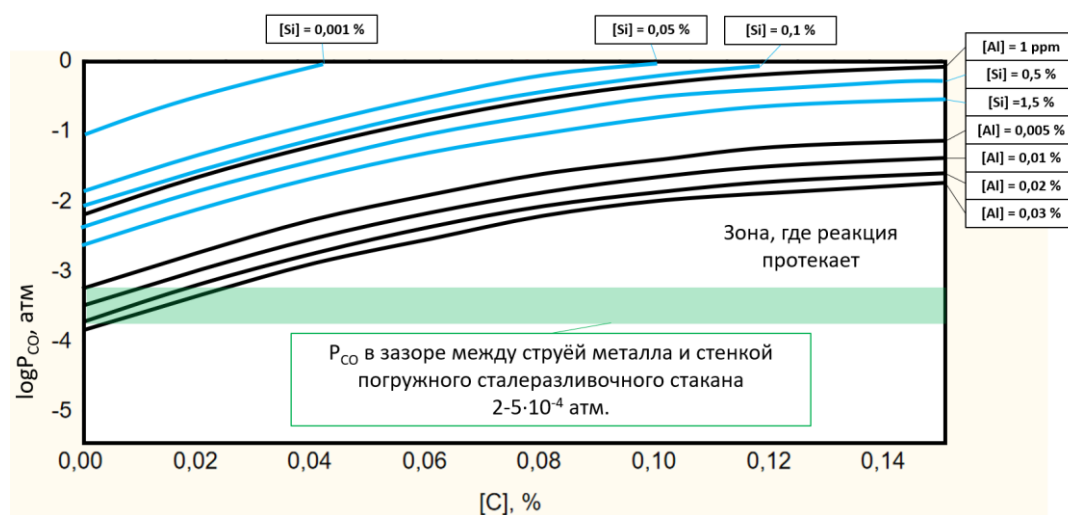
где x_{CO} , $x_{H_2O(возд.)}$ и $x_{CO_2(возд.)}$ – мольная доля CO , H_2O и CO_2 в воздухе, $x_{H_2O(возд.)} = 0,01$;

$$x_{CO_2(возд.)} = 0,003;$$

P_Σ – остаточное давление в сталеразливочном стакане, $P_\Sigma = 0,03 \div 0,08 \text{ атм}$;



а



б

Рисунок 1.11 – Равновесные парциальные давления H_2O (а) и CO (б) для реакций восстановления Al_2O_3 и SiO_2 только водородом (а) или только углеродом (б), при которых $\Delta G = 0$

Из рисунка 1.11 видно, что восстановление оксидов SiO_2 и Al_2O_3 только водородом или только углеродом в условиях зазора погружного сталеразливочного стакана в ряде случаев термодинамически возможно.

Выполним расчет энергии Гиббса реакций восстановления оксидов SiO_2 и Al_2O_3 совместно углеродом и водородом в стали с содержанием $[C] = 0,1 \%$ в условиях зазора погружного сталеразливочного стакана: $P_{H_2O} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ атм}$; $P_{CO} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ атм}$; $T = 1550^\circ C$.

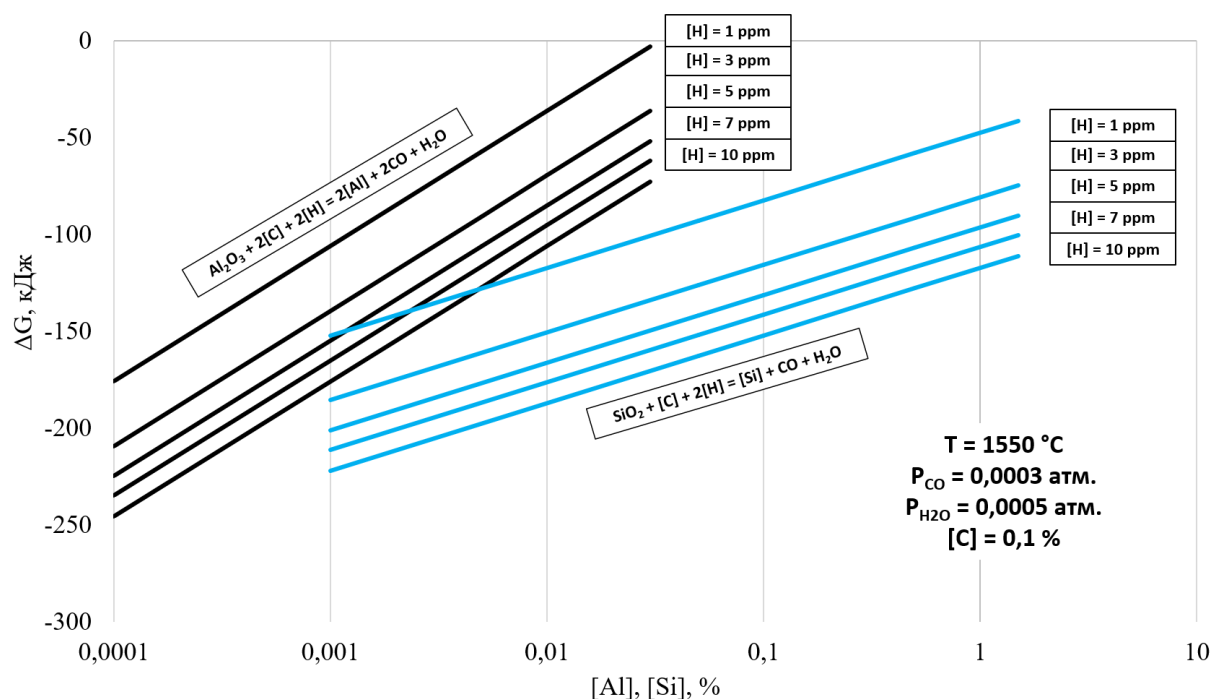


Рисунок 1.12 – Энергии Гиббса реакций восстановления оксидов SiO_2 и Al_2O_3 совместно углеродом и водородом в стали с содержанием $[\text{C}] = 0,1 \%$ в условиях зазора погружного сталеразливочного стакана

Рисунок 1.12 показывает, что энергии Гиббса реакций восстановления оксидов SiO_2 и Al_2O_3 совместно углеродом и водородом в стали с содержанием $[\text{C}] = 0,1 \%$ в условиях зазора погружного сталеразливочного стакана лежат ниже нуля. Это свидетельствует о термодинамической возможности восстановления данных оксидов рассматриваемым методом. При этом видно также, что энергии Гиббса реакции восстановления SiO_2 лежат ниже энергий, характеризующих Al_2O_3 . Это может говорить о том, что, даже при отсутствии восстановления Al_2O_3 , в условиях вакуума может наблюдаться дробление включений в стали в связи с разложением оксидов на основе элементов, имеющих меньшее сродство к кислороду – FeO , MnO и SiO_2 .

Ясно, что полностью восстановить включения сложно, однако частичное восстановление углеродом совместно с водородом в принципе возможно. Этого частичного восстановления включений может оказаться достаточно для того, чтобы повысить качество металла по уровню загрязненности его первичными оксидными неметаллическими включениями. Поиск литературы, посвященной решению обозначенной проблемы результатов не дал. В основном имеются сведения о восстановлении оксидов либо углеродом, либо водородом, причем это касается в основном карботермии железа (получение чугуна, железа прямого восстановления, либо производства ферросплавов) [63, 65, 66, 67]. Если говорить об

использовании водорода в качестве восстановительного газа, то это касается технологии получения металлизированных окатышей.

Имеются сведения об эксперименте, касающемся переплава армко-железа в условиях вакуума либо застойной атмосфере смеси водорода с инертным газом [70]. Было установлено, что загрязненность металла по неметаллическим включениям ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) снижается с 0,429 % об. до 0,314 % об. (в вакууме) и 0,051 % об. (в среде газообразного водорода) при уменьшении среднего их размера с 7,16 мкм до 4,76 мкм (в вакууме) и 2,55 мкм (в среде газообразного водорода). Ясно, что использование в промышленности процесса раскисления металла и восстановления включений газообразным водородом будет иметь массу сложностей в связи с его взрывоопасностью. В этой связи было бы интересно оценить восстановительную способность водорода, растворенного в металле.

Сведений о восстановлении неметаллических включений (SiO_2 , Al_2O_3) растворенными углеродом и водородом совместно в литературе обнаружить не удалось. В то же время решение данной задачи является весьма важным для рафинирования металла от неметаллической фазы.

В связи с этим следующая задача настоящей работы состояла в том, чтобы исследовать процесс рафинирования металла от глиноземсодержащих включений за счет процессов их восстановления углеродом и водородом, растворенными в стали.

1.4 Связь технологии выплавки полупродукта в ДСП и концентрации водорода в получаемой стали

Растворимость водорода в стали описывается реакцией $\frac{1}{2}\text{H}_2 = [\text{H}]$ и отвечает закону Сиверта, закону квадратного корня $[\text{H}] = 25 \cdot \sqrt{p_{\text{H}_2}}$ [23]. Из реакции видно, что удалить водород из металла можно за счет снижения общего давления (вакуумирования) или разбавления выделяющегося водорода другим газом (химический вакуум). Для разбавления чаще всего используется аргон, азот или оксид углерода. Все внимание до настоящего времени было уделено получению низкого содержания водорода в металле за счет использования этих двух подходов.

Основными методами вакуумирования стали сегодня являются: вакуумирование металла в ковше (VD), циркуляционное вакуумирование (RH), порционное вакуумирование (DH), вакуумирование стали в струе [68, 69].

Анализ источников [48, 71, 72] (рисунок 1.13) показывает, что действительно, концентрация водорода в ходе вакуумирования (в струе или ковше) должна снижаться и этому

в том числе способствует выделение монооксида углерода. При этом предприятия обычно не учитывают возможное удаление $[H]$ из металла с $\{H_2O\}$.

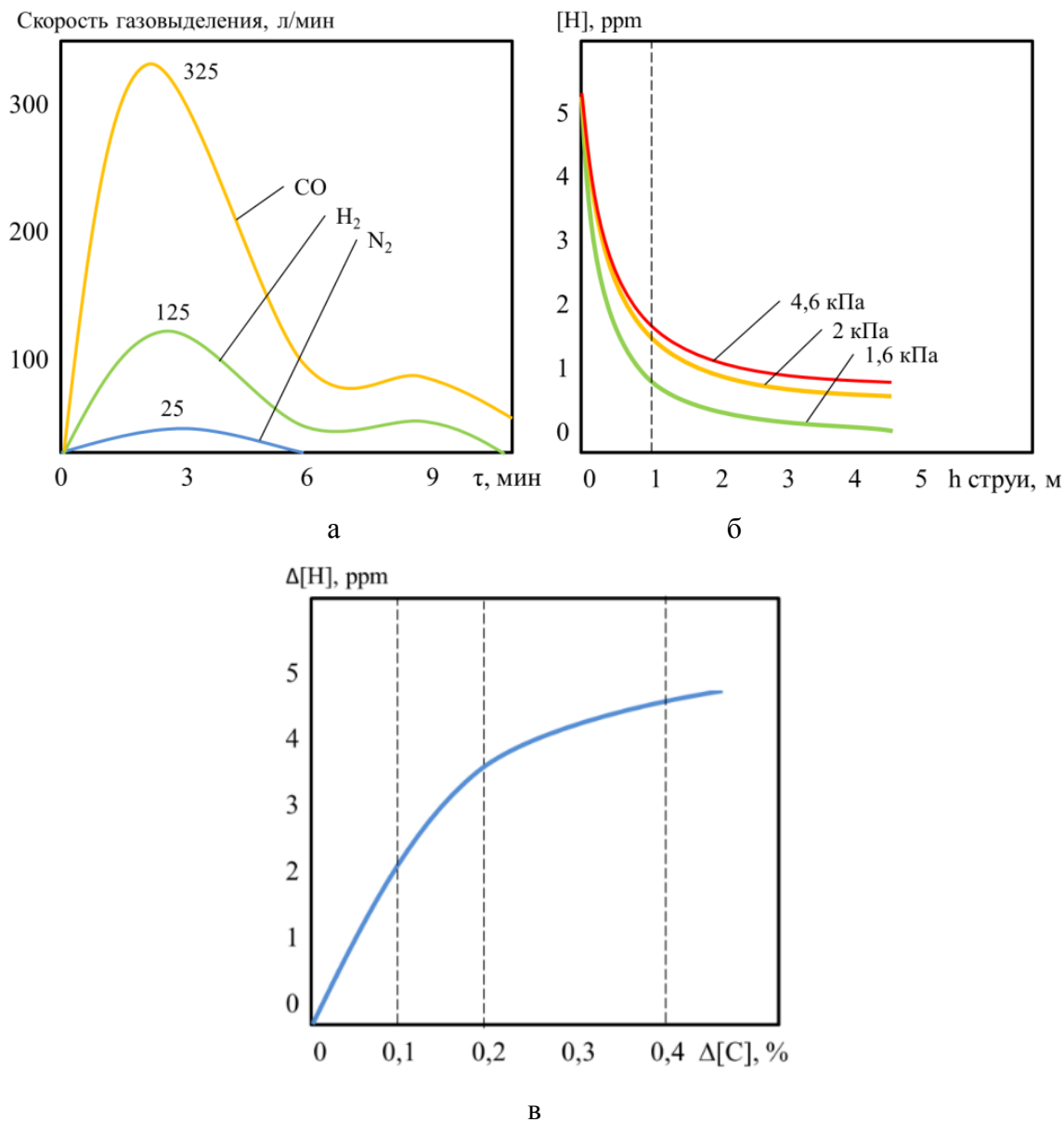


Рисунок 1.13 – Показатели эффективности удаления водорода из стали в ходе вакуумирования; а – скорость выделения газов в ходе вакуумирования стали [71]; б – зависимость содержания водорода в стали вакуумированной в струе от её высоты [71]; в – связь снижения содержания водорода в металле от уменьшения концентрации углерода в стали в ходе вакуумирования [72]

В связи с этим, с целью оценки доли H_2O в составе отходящих газов при вакуумировании, в программе «SyTherMa» выполнен термодинамический расчет состава газовой фазы и концентрации водорода в стали 09Г2С при различных остаточных давлениях и $T = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунок 1.14). Исходный химический состав стали, %: $[C] = 0,09$; $[Mn] = 1,5$; $[Si] = 0,8$; $[Al] = 0,025$; $[O] = 0,0005$; $[H] = 0,0005$; $[N] = 0,008$; $[Al_2O_3] = 0,005$; $[SiO_2] = 0,003$; Fe – ост.

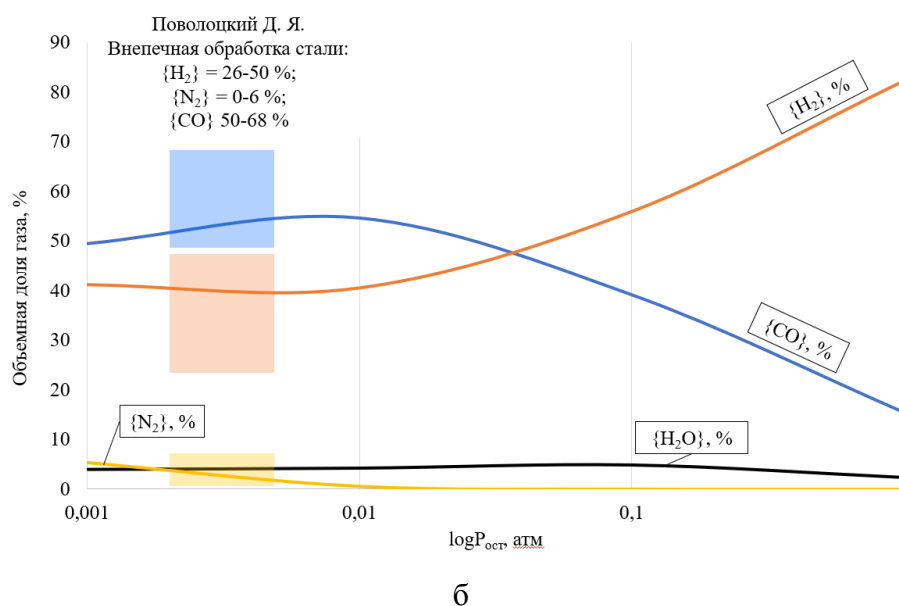
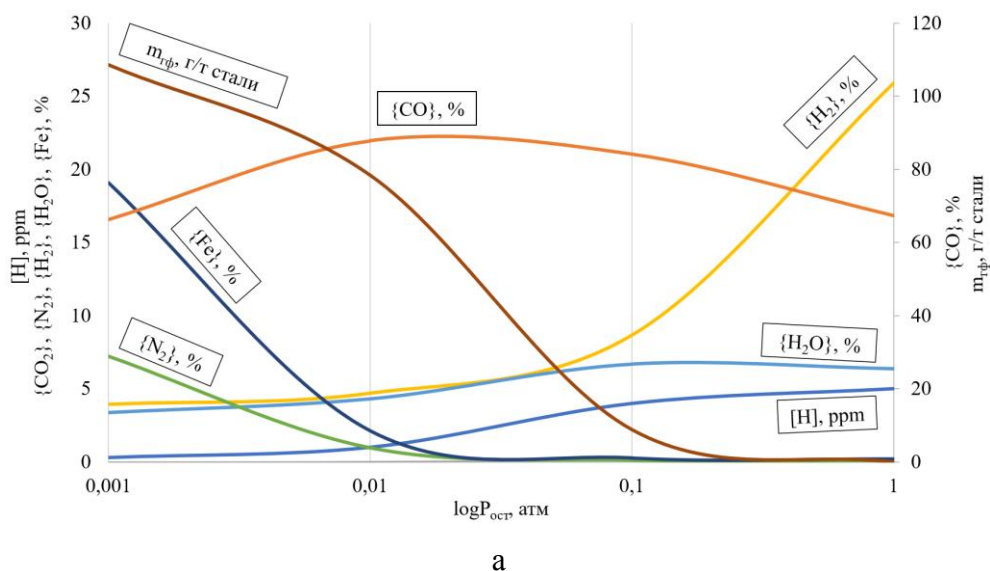


Рисунок 1.14 – Равновесный состав и масса газовой фазы, выделяющейся из 1 т стали 09Г2С при различном остаточном давлении при $T = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$: а – % мас. газов с учетом железа, б – % об. газов без учета железа, прямоугольниками отмечены оценочные зоны объемной доли газов, выделяющихся при вакуумировании стали согласно источнику [71] (рисунок 1.13а);

Рисунок 1.14 показывает, что удаление водорода, даже из металла раскисленного алюминием, может происходить не только в форме H_2 , но и с парами H_2O .

Однако не стоит ограничиваться только вакуумной обработкой стали. Существуют и другие резервы по управлению концентрацией водорода в получаемом металле. Рассмотрим влияние содержания водорода в полупродукте на его концентрацию в металле на этапе промковша МНРС и в готовом прокате. Используем литературные данные (таблица А.2, приложение А). Соответствующие зависимости представлены на рисунке 1.15.

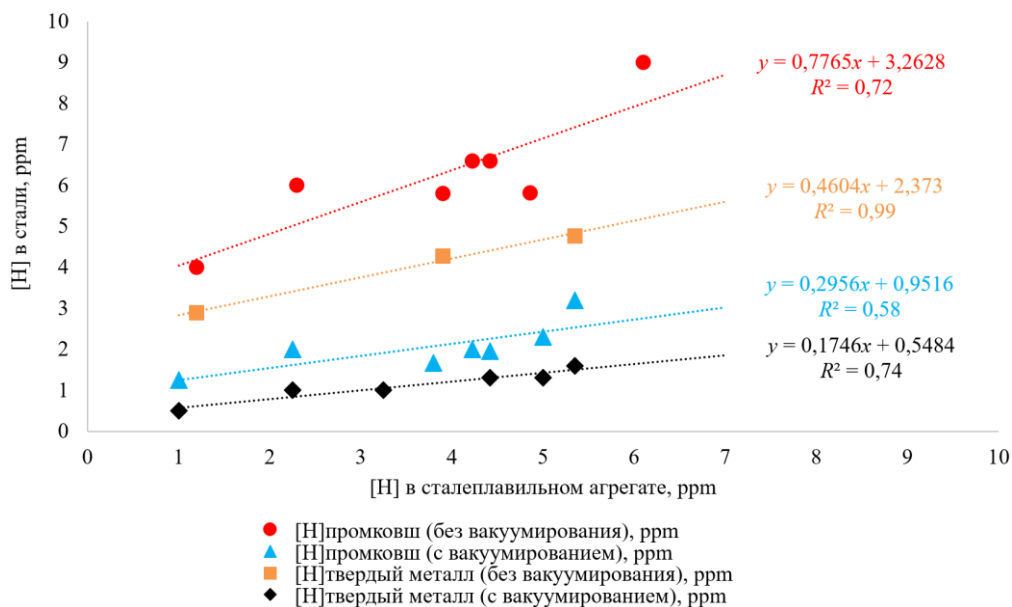


Рисунок 1.15 – Зависимость содержания водорода в стали на этапе промковша МНРС и в готовом прокате от концентрации [H] в полупродукте

Из рисунка 1.15 видно, что концентрация [H] в готовом металле зависит от содержания водорода в полупродукте. Таким образом, с точки зрения борьбы с водородом, разумно выстраивать стратегию выплавки и обработки стали на протяжении всей технологической цепочки, начиная со сталеплавильного агрегата. Действительно, давно уже было обнаружено, что несмотря на низкие давления, получаемая при внепечном вакуумировании конечная концентрация водорода зависит от его содержания в полупродукте перед вакуумированием [9, 11, 32, 73]. В связи с этим много внимания уделялось и уделяется режиму обезуглероживания полупродукта в первичном агрегате (ДСП, кислородный конвертер, мартеновская печь). Во все технологические инструкции вошло требование окислять не менее 0,3 % углерода для более полной дегазации расплава. То есть в данном случае упор делается на то, что выделяющиеся при обезуглероживании пузыри монооксида углерода обеспечивают достаточное рафинирование металла от водорода и азота [9, 73]. При этом соотношение окисленностей металла и шлака не учитывалось. В то же время можно представить себе, что водород при плавке в ДСП попадает в систему «металл-шлак» из атмосферы и влаги материалов в соответствии с реакциями $H_2O + Fe = FeO + 2[H]$ и $H_2O = 2[H] + [O]$. В этом случае повышение окисленности металла шлака должно термодинамически затруднять протекание реакций поступления водорода из окружающей среды.

Это предположение подтверждают экспериментальные данные [32], представленные на рисунке 1.16. Кроме экспериментальных данных на рисунке отображены результаты термодинамического расчета концентраций водорода в жидком железе, равновесных с

содержанием кислорода в металле при температуре 1600 °С и максимальном фактическом давлении H_2O в атмосферном воздухе – 0,03 атм (22 мм.рт.ст).

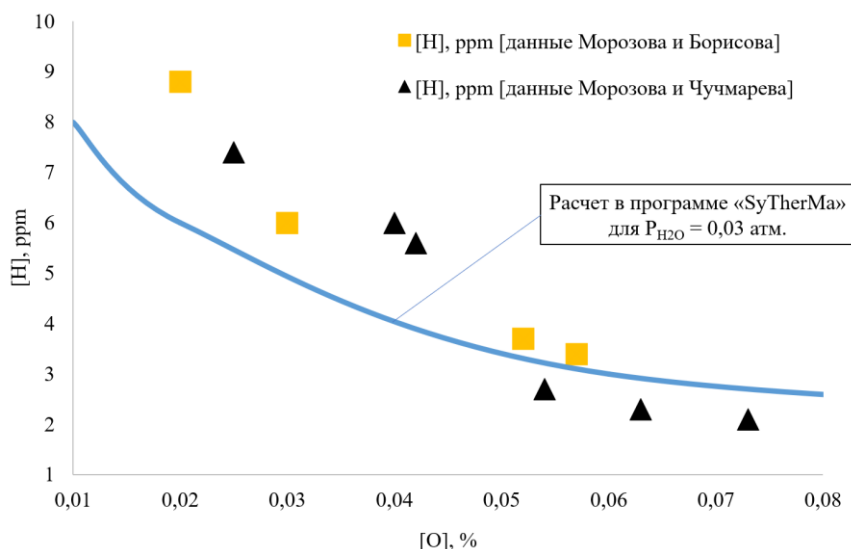


Рисунок 1.16 – Связь окисленности металла и содержания водорода в железе при $T = 1600$ °С и $P_{H_2O} = 0,03$ атм, треугольники и квадраты – экспериментальные данные [32]

При этом слишком высокое содержание (FeO) в шлаке и [O] в металле может приводить к перерасходу раскислителей и ферросплавов [57], а значит и снижению экономической эффективности выплавки стали. В связи с этим главная задача технолога заключалась в том, чтобы иметь содержание кислорода в металле и шлаке на минимальном уровне, а каком конкретно – литературные данные на этот вопрос не отвечают.

Следует отметить, что (%FeO) и [%O] при выплавке стали связаны между собой, но неоднозначно, процесс обезуглероживания может идти в неравновесном режиме, в той или иной степени приближаясь к нему. В связи с этим было бы интересно рассмотреть, как достижение равновесия между металлом шлаком и газовой фазой влияет на концентрацию водорода в металле. Решение этого вопроса является задачей данной работы.

Современная технология выплавки стали в дуговой сталеплавильной печи предусматривает оставление части металла в печи после выпуска. Этот остаток часто обозначают термином «болото». Для краткости в дальнейшем будем использовать этот термин. Появление «болота» в технологии плавки стали в ДСП резко повысило эффективность её выплавки. Это произошло за счет стабилизации дуги, предварительного общего подогрева шихты за счет тепла «болота», стабилизации режима окислительной продувки, возможности начать эту продувку раньше и таким образом повысить производительность печи [74, 75, 76, 77]. Однако вопросу влияния «болота» на поведение водорода и его конечную концентрацию в полупродукте в литературе внимания практически не уделялось. В то же время, как уже было

сказано, «болото» стабилизирует работу дуги и таким образом может существенно влиять на уровень концентрации водорода в металле. Кроме того, при использовании «болота» происходит стабилизация процесса выплавки полупродукта в более равновесном режиме. При этом возможно сближение фактической концентрации кислорода в ванне к окисленности, равновесной со шлаком. В связи с этим необходимо рассмотреть влияния степени достижения равновесия между металлом и шлаком по кислороду и массы «болота» в ДСП на содержание водорода в стали.

Таким образом, задачи данной работы состояли в том, чтобы исследовать влияние окисленности металла, шлака и доли болота (массы остатка жидкого металла в ДСП) на уровень концентрации водорода в получаемой стали.

1.5 Влияние концентраций углерода и водорода в стали на уровень отсортровки

Рассмотрим основные дефекты слитков и НЛЗ, которые могут быть связаны с влиянием влаги и кислорода, содержащихся в воздухе и материалах плавки [8, 26–79].

Экзогенные оксидные неметаллические и шлаковые включения [8, 26, 37] – это произвольно расположенные скопления оксидных неметаллических и шлаковых включений, часто сопровождаемых ликвацией, пористостью, заворотами корки и пленами. Возникают по причине захвата частиц шлака металлом и эрозии огнеупоров. Дефект возникает вследствие перегрева или переохлаждения металла, а также его вторичного окисления. Для борьбы с дефектом необходимо стабилизировать уровень шлака в промковше, повышать качество используемых огнеупоров и защищать металл от вторичного окисления. В дальнейшем дефект вызывает поверхностные трещины и раскаты.

Изложенное выше не исключает связи загрязненности металла экзогенными и шлаковыми включениями с потоком влаги из атмосферы и материалов. Эта связь вполне может быть предметом исследования.

Эндогенные неметаллические включения [8, 26, 37]. Неметаллические включения в виде скоплений или единичных вкраплений, располагаются в поверхностных слоях слитка. Возникают по причине вторичного окисления металла и недостаточной эффективности удаления включений в ходе внепечной обработки и разливки после раскисления. Более предрасположены стали с высоким содержанием алюминия. Мерами борьбы с дефектом являются: снижение содержания НВ в стали и защита её от вторичного окисления при контакте с воздухом, стабилизация уровня шлака в промковше МНРС, поддержание оптимального содержания алюминия в стали. Вызывают внутренние и поверхностные дефекты, связанные с неметаллическими включениями.

Авторы [8, 26, 37] не связывают загрязненность металла эндогенными включениями с влиянием влажности воздуха и материалов. В то же время такое влияние вполне возможно и нуждается в дополнительном изучении.

Плена [8, 26, 31, 32, 37, 55]. Многослойные скопления неметаллических включений, которые могут сопровождаться тонкими чешуйчатыми, языкообразными отслоениями пластинок металла от его поверхности. Состав включений может быть близок к $(\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$. Дефект развивается при концентрации Al в стали более 0,01 %. Эти включения, обнаруживаемые на поверхности разливаемого металла мелкие и содержат большое количество Al, что говорит о том, что они зародились недавно в ходе вторичного окисления металла. Вторым источником дефекта являются отрывающиеся сегменты корундового агломерата $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, образующегося на стенках разливочного стакана. Эти сегменты при попадании в металл образуют в нем точечную химическую неоднородность. В результате на границе раздела фаз «металл-НВ» и образуются плены. В соответствии с этим одной из мер по борьбе с образованием дефекта может быть снижение расхода, а следовательно, и содержания алюминия в стали.

При анализе дефекта авторы не говорят о его связи с влиянием влажности окружающей среды и материалов. В то же время влага может усиливать вторичное окисление металла. Это обстоятельство требует более тщательного изучения.

Пузыри [8, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 34, 37]. Полости: округлые, овальные, продольные в виде каналов. Образуются в результате выделения газов при кристаллизации. Внутренние пузыри расположены в виде сот группами вдоль направления роста столбчатых кристаллов. Подкорковые пузыри расположены у поверхности, представляют собой тонкие извилистые каналы, выходящие на поверхность. Поверхность внутренних пузырей – блестящая либо матовая, гладкая, в полостях или вблизи стенок самих пузырей встречаются неметаллические включения. В кипящих сталях состав газов в полости пузыря – в основном CO, у спокойных сталей доля H_2 и N_2 значительно выше. Причиной может быть или слишком высокое содержание [O], [N] или [H] в металле перед разливкой, или контакт стали с окружающей влагой. Мерами борьбы в данном случае могут быть оптимальное раскисление металла, более тщательная просушка материалов для легирования и шлакообразования, просушка всех сопутствующих устройств, защита от попадания окалина, влаги и прочих источников кислорода и водорода.

Анализ дефекта «пузыри», выполненный авторами [8, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 34, 37], представляется вполне обоснованным и комплексным, когда учитывается раскисленность металла и вторичное окисление за счет кислорода воздуха, влаги материалов и атмосферы.

Однако авторы не приводят количественной связи между уровнем дефекта и потоком влаги из различных источников. Это обстоятельство требует дополнительных исследований.

Пузыри в поверхностных слоях металла [8, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 34, 37]. Округлые полости с гладкими стенками в виде вытянутых капсул в корковой зоне, образующиеся вследствие избытка выделяющихся газов в процессе кристаллизации металла, могут выходить на поверхность слитка. Располагаются группами и сопровождаются такими дефектами как «сетка разгара», заворот корки, наплывы. Внутри капсул обнаруживается окалина, прилегающая матрица стали обезуглерожена. Металл, в котором обнаруживаются капсулы, заходящие за корковую зону, отличается развитой сернистой и фосфорной ликвацией. После раската дефект трансформируется в раскатные пузыри и продольные мелкие трещины – волосовины. Причинами возникновения могут быть высокое содержание кислорода и азота в стали и поступление газов извне (контакт металла с влагой огнеупоров, шлакообразующих и утеплительных смесей, воздуха). Мерами борьбы с дефектом могут быть: использование просушенных и прокаленных материалов, оптимизация режимов работы разливочного оборудования.

Качественный анализ причин дефекта и методов борьбы с ним выполнен достаточно подробно и обосновано. Однако количественных характеристик связи дефекта с влажностью шлакообразующих материалов в литературе не приводится. В то же время такая информация является необходимой.

Подкорковые пузыри [8, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 34, 37]. Заполненные газом поры округлой или вытянутой формы, расположенные единично или группами, иногда они выходят на поверхность. Располагаются по периметру в захоложенных участках слитка (в районе узких граней и углах). При деформации могут вызывать образование волосовин, плен и рванин. К дефекту могут приводить: недостаточная раскисленность стали, контакт металла с влагой ШОС, прожигание стакана промковша, завороты окисленной корки, контакт металла с воздухом. Для защиты металла от этого дефекта необходимо: обеспечить стабильность раскисленности, скорости разливки, температурного режима стали, низкой влажности ШОС – до 0,3 %, защиту металла от контакта с воздухом при разливке.

Видно, что в литературе уже имеются указания о предельном содержании влаги в ШОС – не более 0,3 %. Из этого следует, что вопросу влажности материалов, атмосферы и концентрации водорода в стали должно уделяться внимание при анализе уровня дефектов и выхода годной стали.

Газовая ликвация [26, 30, 31, 32, 34, 37]. Дефект структурной и химической неоднородности слитка в виде стреловидной ликвации – каналов (цепочки пористости) в зоне нагруженной корочки и сегрегации пятен у внутренних концов сотовых пузырей. Также

ликвационные полосы в виде междендритных прослоек могут начинаться от самой поверхности слитка. Дефект сопровождается оксидными пленками в межосных участках дендритов с примесями серы. В ходе кристаллизации пузыри могут объединяться, образуя большие пустоты или мигрировать в другую зону слитка, после чего бывшее место пузыря, занимает металл, пересыщенным ликватами. Газовая ликвация является причиной возникновения **раскатных пузырей** и далее **пузырей-вздутий**, являющихся следствием расслоения металла на $1/3$ глубины слитка, и сопровождающихся оксидными неметаллическими включениями. Способом борьбы с данным дефектом в стали является снижение вредных примесей в стали (S, P) при оптимальной раскисленности стали.

Ясно, что на развитие газовой ликвации должно влиять содержание водорода в стали, влажность материалов и среды. То есть этот дефект не должен выпадать из общего ряда вышеупомянутых дефектов, на которых сказывается воздействие водорода и влаги. Действительно, отрицательное влияние водорода на свойства стали при наличии газовой ликвации будет только усиливаться. Однако, таких данных в указанной литературе обнаружить не удалось, но это скорее всего связано лишь с тем, что каждый из дефектов рассматривается в отрыве от других, как по причинам возникновения, так и последствиям влияния на качество стали.

Дендритная ликвация [8, 26, 27, 32, 37]. Неоднородность по химическому составу осей и межосных участков в объеме дендрита. Возникает по причине того, что первичные кристаллы в большей степени состоят из элементов, кристаллизующихся при высокой температуре, а область между дендритами заполняет металл, пересыщенный легкоплавкими компонентами. Наиболее сильно ликвирующими являются элементы с коэффициентом распределения меньше единицы. Коэффициент распределения определяется как отношение концентрации элемента в оси дендрита к содержанию элемента в межосном пространстве: [Cr] – 0,95; [Mn] – 0,84; [H] – 0,32; [N] – 0,28; [C] – 0,13; [P] – 0,13; [S] – 0,02; [O] – 0,02. В поверхностных слоях слитка ликвация практически не проявляется, а в центре слитка она достигает максимума, что в итоге приводит также и к зональной ликвации – неоднородности по составу в различных зонах слитка. Единственным способом борьбы с ликвацией является гомогенизация (нагрев слитка до 1100–1280 °C на 2–20 ч).

Видно, что водород вместе с азотом, углеродом, фосфором, серой и кислородом проявляет склонность к ликвации. С учетом того, что коэффициент диффузии водорода существенно выше, чем у других элементов, его воздействие в реальности может проявляться значительно сильнее. Это означает, что при рассмотрении данного дефекта и других, связанных с ним, необходимо учитывать концентрацию водорода и его поведение в ходе разливки и кристаллизации металла.

Флокены [8, 26, 27, 31, 33, 37]. Тонкие разрывы металла, трещины от 1 до 30 мм, в продольных изломах – круглые и овальные пятна, образующиеся вследствие структурных напряжений в стали, насыщенной водородом. Они располагаются в средней зоне горячедеформированных слитков без умягчающей термической обработки. Разрывы происходят в межосной дендритной зоне, обогащенной углеродом, водородом и прочими примесями. Поверхность флокенов блестящая, расположенная в зоне крупнозеренной структуры. Образуются при температуре ниже 250 °С после горячей обработки при хранении на воздухе из-за наличия внутренних напряжений и водорода. Дефект характерен для сталей с [C] более 0,3 % и большим содержанием легирующих элементов. Основным методом борьбы с данным дефектом является использование режимов замедленного охлаждения и специальные длительные режимы термической обработки для удаления водорода из стали. Например, противоблокенная обработка при длительном отжиге (700 °С на протяжении 70 часов) позволяет обеспечивать отсутствие флокенов даже при [H] до 4,5 ppm. Также рекомендуется вакуумная обработка стали и нагрев заготовок с использованием топлива с низким содержанием водорода.

Роль водорода при образовании флокенов была доказана много раз. Однако в условиях современной технологии и повышения чистоты стали по вредным примесям концентрации [H] в металле, отвечающие образованию данного дефекта, также требуют уточнения.

Чешуйчатость [26, 31, 33, 37]. Отслоения и разрывы в виде сетки языкообразной формы, образовавшиеся при прокатке из-за перегрева (пережога) или пониженной пластичности металла. Является следствием раскатки микроразрывов при прокатке. Дефект сходен с пленами, но отличается малой глубиной и большей степенью пораженности поверхности. Сопровождается сеткой оксидов и сульфидов. Характерен для низко- и среднеуглеродистых конструкционных сталей, содержащих более 0,25 % меди. Мероприятия по борьбе с дефектом: рациональный режим прокатки без перегрева, а также использование печных атмосфер с минимальным содержанием серы.

Дефект связан, в первую очередь, с низкой пластичностью металла при деформации. Это влияние должно быть учтено при анализе причин образования и развития этого дефекта.

Внутренние трещины

а) Трещины перпендикулярные поверхности слитков [6, 8, 26, 30, 31, 37, 38]. Трещины данного вида зарождаются близко к поверхности, когда во время нахождения металла в кристаллизаторе внутренние слои испытывают растяжение. Кроме того, такие трещины могут образовываться в дендритной зоне слитка во время охлаждения во вторичной зоне, когда, в ходе интенсивного охлаждения происходит разрыв нижележащего затвердевшего металла.

б) Трещины искажения [6, 26, 30, 31, 37, 38]. Связаны с деформацией профиля слитка, например, ромбичность, которая приводит к возникновению трещин в районе тупых углов. Возникают в результате зонального раздутия слитка, вызывающего прогиб прилегающих граней, что приводит к возникновению напряжений и далее трещин, перпендикулярных поверхности, вызываемых в том числе ликвацией внутренних слоев. Наиболее чувствительны к образованию таких трещин стали с $[C] = 0,17-0,24 \%$.

Мерами борьбы с внутренними трещинами могут быть: снижение вредных примесей в металле, в том числе водорода и включений, индивидуальный режим разливки для каждой марки стали, режим равномерного вторичного охлаждения, организация прокатки стали, исключаящей наличие жидкости внутри слитка.

Поверхностные трещины

а) Продольные и поперечные трещины [6, 8, 26, 30, 31, 34, 37, 38]. Располагаются по ужиминам на наружной поверхности слитка. Распространяются по межосным пространствам дендритной структуры и заканчиваются скоплениями ликватов (сульфидами, окисульфидами и т.д.). В трещине располагаются оксиды, а металл вокруг неё обезуглерожен. Являются кристаллизационными, появляются в зоне мениска кристаллизатора, когда происходит превращение из $\delta \rightarrow \gamma$ со значительным уменьшением объема. Вглубь слитка трещины развиваются по ликватам. Развитие трещины прекращается до выхода металла из кристаллизатора. При значительной нагрузке трещина может развиваться вплоть до жидких слоев слитка и образовать заливины, наплывы (в кристаллизаторе) или прорывы (под кристаллизатором). Причинами образования кристаллизационных трещин такого рода являются: повышенное содержание ликватов и неравномерность фронта кристаллизации (дендритность) в разливаемом металле.

Продольные трещины обнаруживаются преимущественно в круглых и плоских слитках по середине широкой грани, в квадратных слитках при ромбичности вблизи тупых углов.

Поперечные трещины располагаются в ужиминах, провоцируемых заворотами корки. Наиболее склонны к образованию кристаллизационных трещин стали с содержанием углерода от 0,17 до 0,24 %. Далее, в прокатном металле эти трещины могут приводить к возникновению плен. Трещины могут быть удалены при последующей огневой зачистке или пологой вырубке.

Для борьбы с дефектом необходимо контролировать содержание вредных примесей в металле, соблюдать индивидуальный режим охлаждения для разных марок стали, организовать подачу металла в кристаллизатор, исключаящую размыв корочки слитка, соблюдать технологическую ось МНРС, использовать качественную ШОС с минимальным содержанием влаги.

б) Сетчатые трещины [6, 8, 26, 31, 34, 37, 39]. Межзеренное нарушение сплошности поверхности слитка, представляет собой взаимно пересекающиеся небольшие извилистые трещины, проникающие на глубину 18–20 мм, могут быть в виде округлых участков – паукообразных трещин – и в виде сетки; располагаются под участками окалины по границам первичного зерна аустенита. Металл в зоне дефекта крупнозернистый, окислен и обезуглерожен с включениями оксидных НВ и примесей меди. Трещины образуются в интервалах температур 1250–1350, 900–1200, 650–800 °С, когда усадочные, термические и адгезионные напряжения превышают прочность границ первичного зерна. При горячей деформации дефект может эволюционировать в грубые плены. Мерами предупреждения дефекта могут быть: снижение температуры разливаемой стали, более тщательный подбор ШОС, повышение пластичности стали при высоких температурах, снижение интенсивности вторичного охлаждения поверхности слитков.

Представляется, что к вышеуказанным причинам можно добавить охрупчивающее влияние водорода и неметаллических включений.

в) Поперечные трещины по складкам [6, 8, 26, 30, 31, 34, 37, 39]. Представляют собой нарушение сплошности (трещины глубиной 0,3–20 мм), распространяются по складкам, образовавшимся в результате возвратно-поступательного движения кристаллизатора, при прокатке трансформируются в плены. Следов окисления и обезуглероживания металла при таких трещинах не обнаруживается, располагаются трещины в области дендритов и вторичного зерна, откуда следует, что они образуются в зоне температур 900–650 °С. Основные факторы образования складок – это усиление ликвационных процессов, загрязнение НВ и ослабление границ зерна, а также режим работы кристаллизатора, приводящий к углублению складок и далее поперечных трещин под кристаллизатором. В случае одновременного возникновения растягивающих-сжимающих напряжений изгиба-разгиба, сложноподвижного состояния поперечные трещины могут сопровождаться сетчатыми цепочкообразными трещинами. Для минимизации образования данного дефекта необходимо соблюдать оптимальный режим качания кристаллизатора, состав ШОС, режим вторичного охлаждения, скорость вытягивания слитка, содержание вредных примесей. Ясно, что одной из таких примесей является водород и его поведение должно подлежать анализу.

Таким образом, из анализа возможных причин возникновения дефектов, связанных с образованием трещин следует, что главным здесь является недостаточная пластичность и прочность металла в целом. Это может быть вызвано наличием на границах зёрен неметаллических включений и примесей. Одной из примесей, существенно влияющей на пластичность и целостность границ, является водород. Вместе с включениями он может оказывать существенное влияние на уровень брака и, соответственно, на выход годной

металлопродукции. Это целесообразно проверить на большом массиве промышленных данных и установить необходимые количественные связи.

Из изложенного выше следует, что уровень отсортировки металла в значительной степени должен зависеть от концентрации водорода, загрязненности металла неметаллическими включениями, которые определяются большим количеством технологических параметров. Учесть их все достаточно сложно. В связи с этим актуальным является поиск некоторого критерия, с помощью которого можно прогнозировать уровень общей отсортировки металлопродукции хотя бы по основным дефектам (пузырь-вздутие, плена, сетчатые трещины, УЗК-дефекты). В свете рассмотренного подхода можно предположить, что этот критерий должен быть связан с массой неметаллических включений и газов, способных выделиться из струи металла, в ходе разливки. Например, под влиянием разрежения, образующегося между струей и внутренней поверхностью погружного сталеразливочного стакана.

Рассмотрим результаты некоторых исследований, касающихся влияния различных факторов на пораженность непрерывнолитой стали массового сортамента дефектами.

Как уже было сказано, плены – это нарушения сплошности металла. Причинами этого нарушения могут быть газы, вредные примеси, неметаллические включения, влияние которых может быть усилено при снижении пластичности металла в условиях переохлаждения непрерывнолитой заготовки.

Причиной возникновения плен может быть в том числе чрезмерная раскисленность стали, так как при этом увеличивается вероятность загрязнения стали неметаллическими включениями [8, 37]. Например, авторы [80] снизили количество отдаваемого алюминия в металл для его раскисления с 3,84 до 1,92 кг/т, и отсортировка листа по плене и неметаллическим включениям также уменьшилась (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Среднегодовая отсортировка листа по дефектам плена и неметаллические включения, ПАО «Северсталь» по годам, % [80]

Год	Расход Al, кг/т	Плена	Неметаллические включения
2003	3,84	15,86	7,5
2004	1,92	5,81	4,54
2005	1,92	5,33	4,25

Одновременное влияние переохлаждения углов сляба перед прокаткой и наличия неметаллических включений в прокате на качество поверхности сварных труб подтверждают результаты исследования [80] (таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Взаимосвязь переохлаждения углов сляба перед прокаткой, количества неметаллических включений и поверхностных дефектов на 1 трубу [80]

	Плена	Пришовная плена	Неметаллические включения
Переохлажденный сляб	97,85	11,56	334,14
Непереохлажденный сляб	86,26	4,79	249,2

Таблица 1.4 показывает, что уменьшение переохлаждения сляба и количества неметаллических включений в стали приводит к снижению пораженности сварных труб пленами.

В работах [81, 82] при уменьшении интенсивности охлаждения также удалось снизить количество плен и трещин на поверхности сляба. Численное сравнение отсортировки слябов при обычном и более интенсивном охлаждении слябов после выхода из кристаллизатора [83] представлено в таблице 1.5. При интенсивном охлаждении температура поверхности сляба на 20–40 °С ниже, чем при обычном охлаждении.

Таблица 1.5 – Сравнение отсортировки слябов при обычном и более интенсивном охлаждении после выхода из кристаллизатора [83]

	Интенсивное охлаждение	Обычное охлаждение
	% слябов с:	
Продольными трещинами	1,8	1,3
Поперечными трещинами	3,4	0,7
Сетчатыми трещинами	4,1	1,7
Рёбровыми трещинами	0,3	0
Поверхностными трещинами	9,6	3,7
	Балл дефекта	
Осевая рыхлость	1,3	0,8
Осевая трещина	0,5	0,5
Трещины перпендикулярные граням	1,5	1
Гнездообразные трещины	0,5	0
Осевая хим. неоднородность	1	1,3
Точечная неоднородность	1	1,3
Средний балл по объемным дефектам	0,97	0,82

Из таблицы 1.5 следует, что снижение интенсивности охлаждения заготовки приводит к уменьшению количества слябов с поверхностными трещинами.

В защиту более «мягкого» охлаждения слитка выступают и авторы [6]. По данным [6] жесткое охлаждение во вторичной зоне МНРС (мероприятие, направленное на формирование более толстой оболочки слитка) приводило к росту поверхностных поперечных трещин на

слябе. На слитках, разлитых при более мягком режиме охлаждения и повышенной скорости разливки, трещины на слябах практически не обнаруживались. Температурные режимы при жестком и мягком охлаждении сляба представлены на рисунке 1.17.

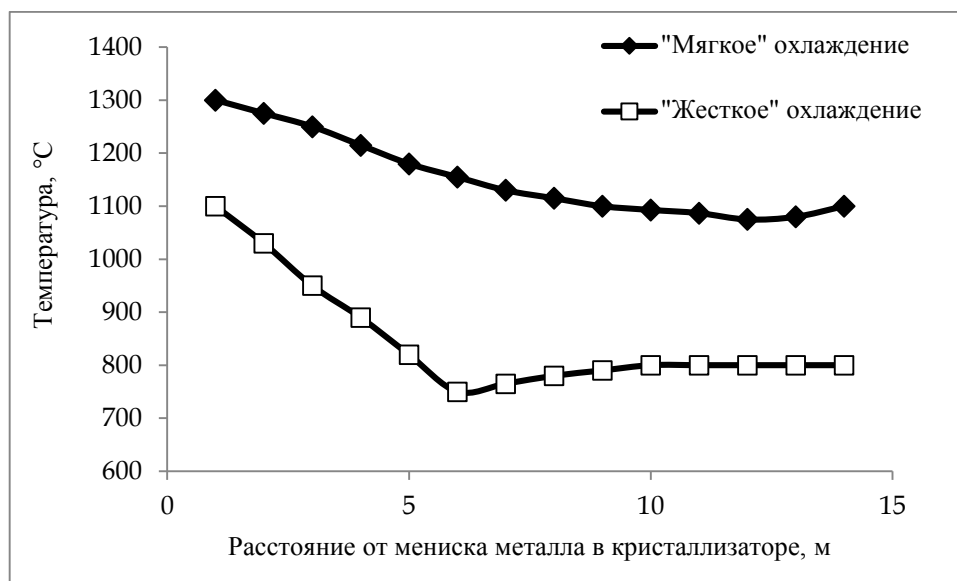


Рисунок 1.17 – Изменение температуры на поверхности слябов при «жестком» и «мягком» режимах вторичного охлаждения [6]

Однако, стоит заметить, что чрезмерный перегрев металла также приводит к росту химической неоднородности слитка и увеличению как поверхностных, так и внутренних трещин в получаемом прокате [6, 35, 79].

В работе [83] отмечается, что количество внутренних трещин значительно увеличивается при росте концентрации элементов с высокой степенью ликвации: углерода, серы и фосфора. Добавки кремния, марганца и алюминия снижают количество внутренних трещин, так как лучше раскисляют металл. Однако увеличение их концентрации в стали приводит к росту поверхностных трещин.

Увеличению количество поверхностных трещин способствует также и повышение концентрации углерода в стали [83]. Согласуются с этим и результаты исследования плен и трещин на поверхности труб большого диаметра. В исследовании [81] установили, что причиной возникновения этих дефектов является науглероживание поверхности металла от ШОС кристаллизатора. Это согласуется с тем, что повышенная концентрация углерода в стали значительно снижает её пластичность.

В то же время в работе [84] было показано, что обработка поступающей в кристаллизатор МНРС струи металла водяным паром увеличивала содержание водорода примерно на 2–3 ppm, при этом в 2–10 раз возрастала пораженность заготовок сетчатыми

трещинами, возникновение которых авторы связывают с влиянием водорода и вторичного окисления. Отметим, что взаимодействие чистого пара с металлом является крайней ситуацией. Парциальное давление H_2O в воздухе может меняться от 0,001 до 0,030 атм. В связи с этим можно предположить, что с ростом влажности атмосферы будет нарастать тенденция к образованию сетчатых трещин. Исследование этой тенденции является одной из задач данной работы. Было бы интересно оценить также связь сетчатых трещин с образованием других дефектов, например плен и т. п.

Отметим, что построенные по данным источника [85] зависимости иллюстрируют прямую взаимосвязь отсортровки газопроводных труб по дефектам «сетчатая трещина» и «плен» (рисунок 1.18).

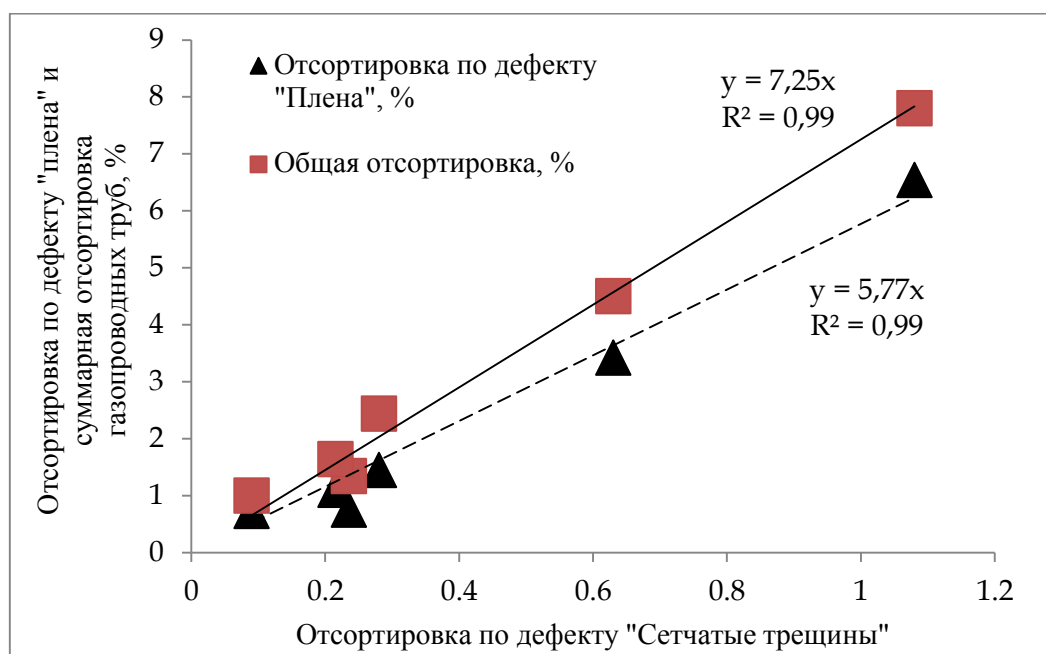


Рисунок 1.18 – Взаимосвязь отсортровки газопроводных труб по дефектам «плен» и «сетчатые трещины» [85]

Из рисунка 1.18 видно также, что с дефектом «сетчатая трещина» хорошо коррелирует общее количество отсортровки труб. Это дает основание к проведению дальнейшего исследования связи между отсортровкой металла, влажностью воздуха, загрязненностью стали неметаллическими включениями и концентрацией водорода в металле.

В этом отношении любопытны результаты исследования состава газовой фазы, выделяемой во время излома образцов стали 17Г2Ф в специальной вакуумной камере (таблица 5). В таблице 1.6 представлен уровень сигнала образца, нВ (масс-спектрометр МИ-1305) [85].

Таблица 1.6 – Уровень сигнала химического соединения в металле зоны излома, нВ [85]

	H ₂	CH ₂	CH ₄	H ₂ O	CO/N ₂	CO ₂
В момент разрушения	1000	1,08	0,89	14,4	2,03	0,48
Уровень фона	5,12	1,37	0,67	18,4	2,05	0,40

Из таблицы 1.6 видно, что в момент разрушения образца максимальное значение сигнала имеет выделяющийся H₂. Отсюда следует, что в зоне трещины наибольшее скопление характерно для водорода и его соединений. Таким образом, можно сделать вывод, что на разрушение стали в данном случае наибольшее влияние оказывает содержащийся в металле водород [9, 10, 11, 31, 37, 78, 79].

Многочисленными исследованиями было показано, что повышенная концентрация водорода в металле может приводить не только к образованию трещин, но и газовых пор и пузырей в стали. Исследование [86] процесса кристаллизации железа во взвешенном состоянии при P_{H₂O} (3–20 кПа) показало, что с ростом парциального давления паров воды в газовой фазе наблюдается появление газовых пузырей в металле. Результаты были получены путем измерения плотности образцов, радиографии и визуального исследования их поперечных сечений. В работе отмечается, что существенное влияние на число и расположение газовых пузырей также оказывает наличие Al₂O₃ в расплаве. Образование пузырей усиливалось в гетерогенной зоне металл–включения. Критическое содержание [H] в жидком железе, приводящее к образованию пузырей ≈ 13 ppm. При [H] < 13 ppm газовых пузырей не наблюдалось. Эти результаты получены в лабораторных условиях. Было бы крайне интересно распространить данный подход, заключающийся во взаимном влиянии содержания водорода и включений на дефекты, связанные с пористостью и трещинами, применительно к промышленным условиям: газовые пузыри, плены, поверхностные и внутренние трещины.

В работе [33] отмечается, что при распределении водорода между твердой и жидкой фазами избыточный [H] выделяется на их границе в виде пузырей. Для этого нужна или достаточно высокая начальная концентрация водорода в стали или его поступление извне. Таким образом, для разрушения матрицы нужно создать условия локального пересыщения металла водородом. Это возможно при наличии мощного потока водорода извне или при низкой водородопроницаемости самого металла. Водородопроницаемостью (P) называют величину, численно равную потоку водорода через металлическую мембрану единичной толщины при давлении с наружной стороны мембраны – 1 атм., а с внутренней – 0 атм. Так «Рыбья чешуя» при эмалировании проката возникает именно по причине низкой водородопроницаемости металла [87]. Чем выше плотность металла – тем ниже его водородопроницаемость и выше вероятность зарождения пузырей в структуре металла. Данные П. В. Гельда показывают, что водородопроницаемость, а следовательно, и коэффициент

диффузии водорода понижаются с увеличением содержания углерода [88, 89]. Н. М. Чуйко [90] получил следующую аппроксимационную зависимость водородопроницаемости стали от содержания в ней углерода для интервала [C] от 0,03 до 0,99 %:

$$\lg P, \text{см}^3 \cdot \text{мм} / (\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}^{1/2}) = -\frac{2040}{T} - 1,056 - 0,47 \cdot [\%C]$$

где [%C] – содержание углерода в стали, %;

T – температура, К.

Близкое выражение получено Р. А. Рябовым для сталей с интервалом [C] от 0,21 до 1,13 %: [88].

$$\lg P, \text{см}^3 \cdot \text{мм} / (\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}^{1/2}) = -\frac{2060}{T} - 1,28 - 0,46 \cdot [\%C]$$

Рисунок 1.18 иллюстрирует скачкообразные изменения удельного объема 1 т железа и растворимости водорода в Fe при различных температурах при переходе от одной кристаллической модификации к другой. Наложим полученные данные на диаграмму удельного объема 1 т железа (рисунок 1.19).

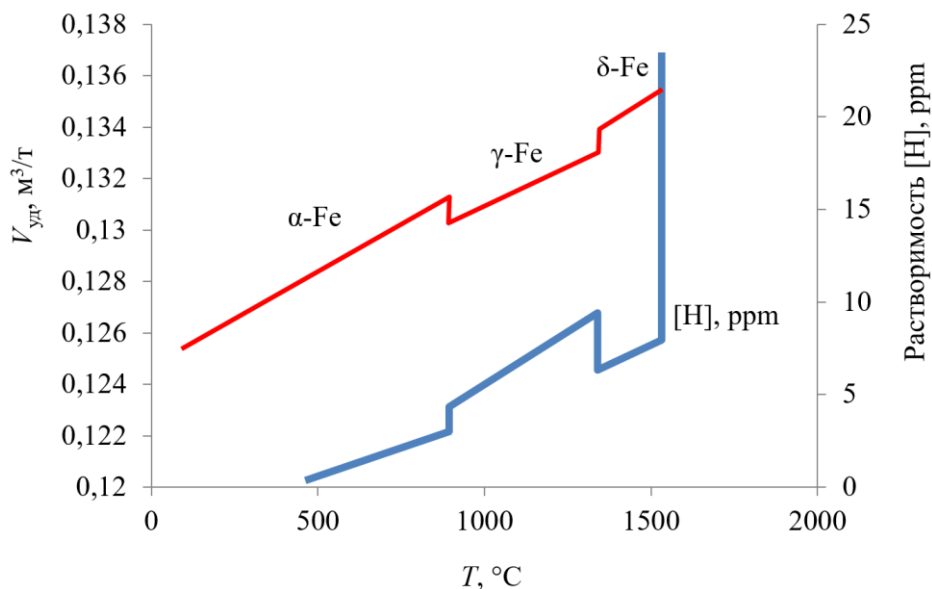
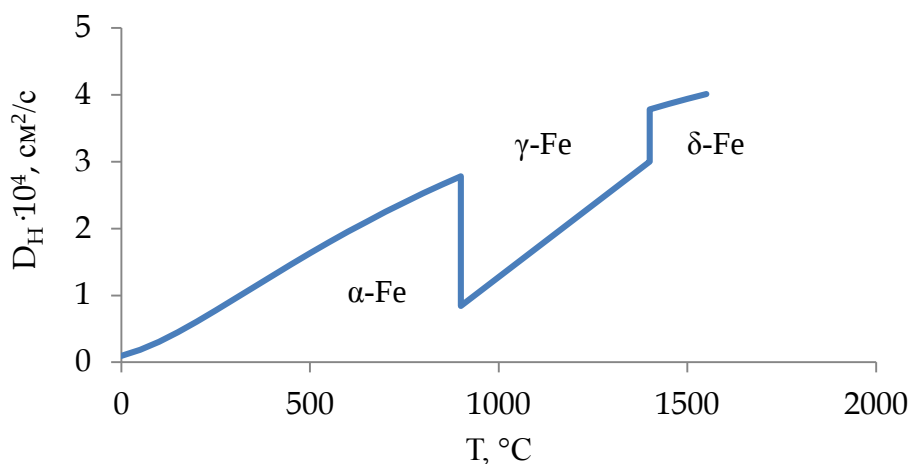


Рисунок 1.19 – Анализ удельного объема 1 т железа различных структур и растворимости водорода в стали: красная линия – удельный объем модификаций железа по данным [91], синяя линия – стандартная растворимость [H] в железе [26]

Из рисунка 1.19 видно, что происходит значительное изменение объема металла при переходе от δ -Fe к γ -Fe, от γ -Fe к α -Fe и α -Fe. Это приводит к взрывообразному возникновению значительных напряжений, вызывающих опасность образования трещин. При этом растворимость и диффузия водорода в металле в ходе охлаждения также меняются скачкообразно (рисунки 1.19 и 1.20). При этом в диапазоне близких температур коэффициент диффузии в γ -Fe значительно ниже, чем в α -Fe. В диссертационном исследовании [92] показано, что на образование пузырей-вздутий влияют неметаллические включения, содержания водорода в стали и скорость его диффузии. При этом авторы [93] отмечают, что диффузия в матрице металла по границам зерен происходит значительно более интенсивно по сравнению с диффузией через тело зерна. Различия коэффициентов диффузии при данных режимах могут достигать десяти порядков.



$$D_H \text{ в } \alpha\text{-Fe} = 10^{-3,1089 - 2400/4,575T}, D_H \text{ в } \gamma\text{-Fe} = -3,048 - 0,0043 \cdot T$$

Рисунок 1.20 – Коэффициент диффузии водорода в железе при различных температурах [9]

В связи с этим можно считать, что водород в высокоуглеродистом металле перемещается в основном по границам зерен или междендритных пространств [11, 91, 93]. В результате междендритные участки, обогащенные ликватами и имеющие меньшую прочность, растворяют в себе водород и прочность их снижается в еще большей степени.

Это подтверждают данные [9, 11], согласно которым при наличии диффузионно-подвижного водорода снижается пластичность металла. Особенно это характерно для сталей, содержащих мартенсит, количество которого увеличивается с ростом содержания углерода. Авторы [9, 33, 79] предлагают следующий механизм возникновения и развития трещин. Молекулярный водород, выделяющийся на границах зерен, пор, неметаллических включений создает достаточное давление для образования трещины, а возникновения дополнительных

напряжений в ходе затвердевания и последующего охлаждения достаточно, чтобы развить микротрещины до макроуровня. Целесообразно иметь в виду, что водород, скапливающийся в местах концентрации напряжений, дополнительно снижает пластические свойства металла. В источнике [19] отмечается сезонность снижения пластичности стали для листов повышенной толщины. Например, у стали Ст3 относительное удлинение снижалось в среднем от 38 до 26 %, а количество неудовлетворительных испытаний на изгиб увеличивалось до 60-70 % при толщине листов свыше 15 мм. Эти результаты объясняются охрупчивающим влиянием водорода в стали.

Растворимость водорода в стали в процессе кристаллизации и аллотропических превращений падает скачкообразно, что может приводить к образованию трещин или пор во время выброса водорода из металлической матрицы, например при превращении $\gamma \rightarrow \alpha$ (рисунок 1.19). В ходе разливки водород сегрегирует между поверхностью и центром слитка. Отметим, что степень сегрегации $[H] = 0,67$ близка к степени сегрегации $[C] = 0,74$. Однако дендритная ликвация (на микроуровне) у углерода выражена в большей степени, чем у водорода. Коэффициент диффузии водорода в стали зависит от содержания углерода [94], при температуре 300-600 °C он может быть определен по уравнению $\lg D_{(Fe-C)} = \lg D_H - 0,47 \cdot [C, \%]$ [9].

Однако то, что глубокое удаление водорода из металла не является универсальным решением, показывает любопытный эффект, описанный в источнике [9] сотрудниками Шерон Стил, когда в результате внедрения вакуумирования в технологию выплавки обнаружили повышение образования поверхностных трещин на слитках. По всей видимости, согласно реакции $H_2O = H_2 + [O]$, на предприятии в условиях высокой влажности атмосферного воздуха в период разливки стали получили слишком низкие концентрации водорода в металле. В результате этого, согласно принципу Ле-Шателье, реакция окисления стали молекулами H_2O сместилась в сторону окисления элементов-раскислителей и дополнительного образования неметаллических включений. Отметим, что при снижении концентрации водорода в металле также должен увеличиваться его поток из окружающей среды. Это приводит к насыщению поверхности металла водородом, который может быть причиной образования поверхностных трещин.

Подбор нужной концентрации водорода в металле является сложной оптимизационной задачей. С одной стороны, водород в низко- и среднелегированных сталях заставляет интенсивно ликвидировать S и P, приводя к значительной химической неоднородности. Адсорбционная пленка водорода на гранях растущих дендритов затрудняет диффузионные процессы в ходе кристаллизации, вызывая пятнистую и центральную ликвацию, пористость, трещины, рыхлость и газовые усадочные раковины, подкорковые пузыри в аустенитных и ферритных сталях [33]. С другой стороны, на диффузию водорода к трещинам влияет градиент

концентраций водорода, когда в условиях водородсодержащей среды более уязвим металл с низким содержанием [Н]. Этому отвечают данные источника [78], в котором отмечается, что скорость коррозии стали снижается при увеличении концентрации водорода в ней.

Из изложенного ясно, что на трещиностойкость влияет большое количество факторов, которые действуют в комплексе. В связи с этим необходимо количественно исследовать одновременное влияние концентрации углерода, водорода и загрязненности стали неметаллическими включениями перед разливкой на суммарную отсортировку стали по основным дефектам типа «плена», «пузырь-вздутие», «УЗК-дефекты».

Цели и задачи исследования

В связи с вышеизложенным целью данного исследования является разработка предложений по корректировке современной технологии выплавки и разливки низколегированной стали, опирающихся на физико-химическое и статистическое исследование процессов, протекающих при взаимодействии системы «металл-шлак» с окружающей средой, для повышения выхода годного.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Определить влияние влажности шлакообразующей смеси на уровень загрязненности стали первичными оксидными неметаллическими включениями.
2. Исследовать способность содержащегося в стали водорода совместно с растворенным углеродом частично восстанавливать оксидные включения на основе Al_2O_3 в условиях вакуума.
3. Проанализировать зависимость концентрации водорода в невакуумированной низколегированной стали на этапе разливки от содержания оксидов железа в шлаке и концентрации кислорода в металле при выплавке полупродукта в дуговой печи.
4. Изучить влияние массы остатка жидкого металла при выплавке полупродукта в дуговой печи на концентрацию водорода в получаемой стали.
5. Для прогнозирования отсортировки стального листа разработать расчетный параметр, построенный с использованием массы равновесных со сталью неметаллических включений и массы газов, выделяющихся из струи металла, протекающей через погружной стакан.
6. Разработать предложения по корректировке современной технологии выплавки и разливки стали с учетом взаимодействия металла с окружающей средой.

Глава 2. Исходные материалы, оборудование и методики исследования

2.1 Исходные исследуемые материалы

Основной объем исследований проведен с использованием больших массивов данных промышленных плавов низколегированной стали с концентрацией углерода в диапазоне 0,035-0,310 %. Был выполнен анализ 5335 плавов, проведенных с мая 2019-го по март 2020-го года в кислородно-конвертерном цехе (ККЦ№2, ПАО «НЛМК», г. Липецк), металл которых был получен в кислородном конвертере вместимостью 350 тонн и разлит на толстослябовой МНРС с дальнейшим получением слабов сечением 310×2000 мм. Также был обработан массив данных 6326 плавов, проведенных с 2015 по 2018 год на Литейно-прокатном комплексе (ЛПК, АО «ОМК», г. Выкса), где сталь выплавляли в дуговой сталеплавильной печи вместимостью 160 тонн и далее разливали на тонкослябовой МНРС на слаб сечением 90,5×1400 мм. Химический состав основных исследуемых марок стали в соответствии с ГОСТ 19281-2014, ГОСТ 380-2005 и ГОСТ 10705-80 представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав основных марок стали, исследуемых в работе, %

№	Марка стали	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni, Cu
1	09Г2	<0,12	0,17-0,37	1,40-1,80	<0,030	<0,035	<0,30	<0,30
2	12Г2С	0,09-0,15	0,50-0,80	1,30-1,70	<0,030	<0,035	<0,30	
3	СтЗсп	0,14-0,22	0,15-0,30	0,40-0,65	<0,040	<0,050	<0,30	
4	22ГЮ	0,15-0,20	0,15-0,30	1,20-1,40	<0,020	<0,010	<0,40	
5	Сталь 25	0,22-0,30	0,17-0,37	0,50-0,80	<0,035	<0,040	<0,25	

Также в лабораторных условиях было выполнено исследование пяти двухсотграммовых образцов углеродистой стали, предварительно выплавленной в печи Таммана. Химический состав металла полученных образцов представлен в таблице 2.2

Таблица 2.2 – Химический состав образцов, %

Образец	Al	Si	Cr	Mn	Ni	Cu	Fe
1	0	0,19	0,11	0,18	0,16	0,18	99,19
2	0	0,26	0,13	0,11	0,17	0,2	99,14
3	0,19	0,32	0,14	0,27	0,16	0	98,92
4	0,16	0,36	0,11	0,3	0,14	0,13	98,8
5	0,1	0,4	0,1	0,3	0,1	0,2	98,8

2.2 Оборудование, использованное для исследований

Прежде чем обратиться к выполнению анализа существующих промышленных технологий выплавки стали с опорой на имеющиеся массивы данных или результаты лабораторных исследований необходимо описать средства, используемые для определения наиболее значимых характеристик получаемого металла. Известно, что к лабораторному и промышленному измерительному оборудованию предъявляются различные требования. В соответствии с этим научное технологическое оснащение на предприятии и в условиях лаборатории отличается.

Основными контрольными величинами в условиях ЛПК являются химический состав металла и активность кислорода в нем на различных технологических этапах выплавки стали. Также дополнительной характеристикой является содержание водорода и неметаллических включений в получаемом расплаве.

В ходе лабораторных исследований необходимо было определить химический состав металла, неметаллических включений, а также концентрацию кислорода, азота и водорода в стали. Дополнительно была проанализирована загрязнённость металла неметаллическими включениями.

2.2.1 Исследования в промышленных условиях

А) Определение общего химического состава металла. Для выполнения данного рода исследований в условиях ЛПК используется атомно-эмиссионный спектрометр «TFS» ARL 4460. Он предназначен для измерения массовой доли элементов в твердых металлических образцах с предварительно отшлифованной поверхностью [95].

Принцип действия спектрометра основан на измерении интенсивности излучения на определенной длине волны спектра эмиссионного излучения атомов анализируемых элементов, возбуждаемого искровым разрядом между вспомогательным электродом и анализируемым металлическим образцом. Содержание элементов в образце определяется по градуировочным зависимостям между интенсивностью эмиссионного излучения и содержанием элемента в образце. Проба, химический состав которой надо определить, устанавливается в штатив и выполняет функцию одного из электродов. Промежуток между пробой и электродом продувается потоком аргона высокой чистоты (не менее 99,998 % об.). Между пробой и подставным электродом возбуждается электрический разряд – низковольтная униполярная искра в атмосфере аргона. Величина и форма напряжения формируются генератором. В разряде происходит возбуждение свечения атомов и ионов пробы. Излучение разряда фокусируется на фотоэлектронный умножитель [95]. Атомно-эмиссионный спектральный метод с фотоэлектрической регистрацией спектра для определения в стали массовой доли элементов

описан в ГОСТ 54153–2010 [95]. Данный метод также используется на предприятии для исследования процесса окисления алюминия в металле на протяжении цепочки выплавки стали. Предварительно определяются концентрации суммарного Al и растворенного алюминия Al_{sol} . Разность этих значений отвечает удельному количеству Al_{oxy} , содержащемуся в металле в составе оксидов [96].

Метрологические и технические характеристики эмиссионного спектрометра «TFS» ARL 4460 представлены в таблице 2.3. Внешний вид прибора представлен на рисунке 2.1.

Таблица 2.3 – Метрологические и технические характеристики эмиссионного спектрометра «TFS» ARL 4460 [95]

Наименование характеристики	Значение
Спектральный диапазон, нм	130 - 820
Обратная линейная дисперсия, нм/мм, не более, в диапазонах: 130-528 / 528 - 820	0,6 / 0,93
Предел детектирования по контрольным элементам в стали, % : C, Si, Mo	<0,01
Относительное СКО случайной составляющей погрешности при измерении массовых долей контрольных элементов в стали (при n=10), %	<2,5



Рисунок 2.1 – Внешний вид эмиссионного спектрометра «TFS» ARL 4460

Б) Определение температуры и содержания кислорода в металле. Для измерения температуры жидких металлов и ЭДС датчиков активности кислорода в промышленных условиях используется прибор Multi-Lab III [97]. Внешний вид прибора представлен на рисунке 2.2а.

Сигналы термо-ЭДС от термопар и ЭДС от датчиков активности кислорода преобразуются в цифровую форму и по соответствующей программе пересчитываются в значения температуры и активности кислорода. Эти сигналы воспринимаются тактами с частотой 0,1 секунды. Далее прибор Multi-Lab III усредняет тактовые значения температуры, измеренные на длине выделенной временной площадки, и выводит среднее значение как результат измерения на экран.

По результатам измерения ЭДС, генерируемой датчиками активности кислорода, расчётным путём определяется активность кислорода и содержание углерода в жидкой стали.

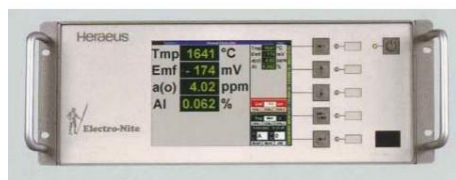
Типы термопар по ГОСТ Р8.585-2001 первичных преобразователей и диапазоны измерения, °C: 600-1760 (S, R), 600-1820 (B). S (платина - 10% родий/платина), R (платина – 13% родий/платина), B (платина - 30% родий/платина). Пределы допускаемой основной абсолютной погрешности: ± 1 °C (при измерении температуры); ± 1 мВ (при измерении ЭДС).

В) Определение содержания водорода в стали. Для измерения данного параметра используют анализаторы растворенного в жидких металлах водорода «Heraeus» Hydris [98]. Они предназначены для измерений содержания водорода в жидких металлах (стали). Внешний вид прибора представлен на рисунке 2.2б.

Принцип действия анализатора основан на определении содержания в газе-носителе водорода, находящегося в равновесии с водородом, растворенным в расплавленном металле. Для этого газ-носитель циркулирует через жидкий анализируемый металл до достижения равновесия с растворенным в нем водородом. Массовую долю водорода в газе-носителе измеряют детектором по теплопроводности. Критерием достижения состояния равновесия является постоянство содержания водорода в газе-носителе. Массовую долю водорода в расплаве рассчитывают по закону Сиверта [98]. Метрологические характеристики прибора представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Метрологические характеристики «Heraeus» Hydris

Наименование характеристики	Значение
Диапазон измерений массовой доли водорода, млн ⁻¹	0,5-14
Предел допускаемого значения СКО в диапазонах массовой доли (0,5-3) млн ⁻¹ // (3-14) млн ⁻¹	0,1 млн ⁻¹ // 3 %



а



б

Рисунок 2.2 – Внешний вид приборов для определения содержания растворенных в стали газов:

а – «Heraeus» Multi-Lab III; б – «Heraeus» Hydris

2.2.2 Лабораторные исследования

А) Определение кислорода и азота [99]. Содержания кислорода и азота определяли методом восстановительного плавления в графитовом тигле в токе несущего газа (гелий) в печи сопротивления. Анализатор фирмы «LECO» TC-600 предназначен для экспресс-анализа содержания кислорода и азота в черных, цветных металлах, сталях и сплавах и других неорганических материалах [99]. Анализатор «LECO» TC-600 имеет встроенное программное обеспечение OхSeP для фракционного анализа кислорода.

Металлический образец помещается в графитовый тигель в печь анализатора, где нагревается согласно заданному режиму в потоке газа-носителя (гелия). В контакте с графитовым тиглем образец плавится с образованием насыщенного углеродом расплава. Углерод в жидкой ванне взаимодействует с кислородом образца с образованием монооксида углерода. Азот экстрагируется из образца в виде N₂. Газообразные продукты реакции вымываются из печи потоком гелия. Кислород определяется в виде CO или CO₂ методом молекулярной абсорбционной спектроскопии в инфракрасной области, азот-детектором по теплопроводности. Требования к образцам: для измерений [O] – компактные образцы, порошок; [N] – компактные образцы, порошок; стружка. Масса: 20 мг — 2 г на одно определение [99]. Метрологические и технические параметры анализатора TC-600 представлен в таблице 2.5. Внешний вид прибора представлен на рисунке 2.3а.

Таблица 2.5 – Параметры анализатора азота и кислорода «LECO» TC-600 [99]

Параметр прибора	Определяемый газ	
	[O]	[N]
Пределы измерения для навески 1 г, ppm	0,05-50000	0,5-30000
Прецизионность, мкг/г (%СКО)	0,025 (0,5)	
Читаемость результата, ppm	0,01	
Калибровка	По нескольким точкам, по газовой дозе	

Б) Определение водорода [100]. Содержания водорода определяли с помощью анализатора фирмы «LECO» RH-402 методом восстановительного плавления в графитовом тигле в токе несущего газа (азот) и методом горячей экстракции в кварцевом тигле в мощной, высокотемпературной индукционной печи. Внешний вид прибора представлен на рисунке 2.3б.

Анализаторы фирмы «LECO» RH-402 предназначены для экспресс – анализа содержания водорода в черных, цветных металлах, сталях и сплавах, а также других неорганических материалах. Принцип действия анализатора основан на высокотемпературной экстракции водорода в потоке инертного газа в восстановительной (графитовый тигель) или нейтральной среде (кварцевый тигель) в индукционной печи с программированием

температуры до 2800°C. Печь контролируется компьютером в соответствии с параметрами, заданными в аналитическом методе, что позволяет тонко регулировать условия плавления пробы, управлять нагревом, программно задавать начальную и конечную температуры, время анализа. Выделенный водород уносится газом – носителем (азот) через систему очистки для удаления примесей и перемещается в высокочувствительный детектор по теплопроводности. Измерения осуществляются в соответствии с методиками выполнения измерений [100].

Диапазон измеряемых концентраций на массу образца 5 г (максимальный размер 9,5мм в диаметре x 53мм): 0,001—400 ppm, предел обнаружения: 0,001 ppm, минимальное время анализа: для плавления или горячей экстракции 250 секунд (номинально), максимальное время анализа 1200 секунд [100]. Подготовку образцов к анализу осуществляют согласно нормативной документации — МВИ (методика выполнения измерений), ТУ, ГОСТам, но общими минимальными условиями являются следующие: компактные образцы должны иметь чистую без цветов побежалости поверхность, без пор, раковин и заусенцев, обработанные на металлорежущих станках, напильником (надфилем) или абразивом, не содержащим соединений анализируемого газа [100]. При изготовлении образцов не допускается нагрев металла свыше 70°C. Масса образцов для определения массовой доли водорода должна составлять 0,05–12,0 г. Метрологические характеристики соответствуют требованиям ГОСТ Р 50965–96.



Рисунок 2.3 – Внешний вид анализаторов фирмы «LECO»: а – TC-600, б – RH-402

В) Определение локального химического состава металла и неметаллических включений на шлифах. Анализ локального элементного состава образцов проведен в соответствии с ГОСТ Р ИСО 22309-2015 на растровом электронном сканирующем микроскопе «Zeiss» EVO MA 10 [101], оснащённом энергодисперсионным спектрометром «X-Max», при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе пучка 5 нА. Анализ и обработка данных выполнены с применением программного обеспечения AZtec 2.3. Получены изображения структуры

материала образцов в режиме вторичных электронов. Внешний вид прибора представлен на рисунке 2.4а.

Принцип действия микроскопа основан на взаимодействии электронного пучка с поверхностью объекта. Электронный луч непрерывно сканирует тот участок поверхности объекта, изображение которого формируется микроскопом. При этом каждая точка поверхности объекта, в границах поля зрения микроскопов, отображается соответствующей точкой на формируемом изображении. При взаимодействии электронного луча с поверхностью объекта одновременно возникает сразу несколько ответных сигналов. В зависимости от того, какой детектор сигнала в данный момент включен, микроскопы формируют то или иное конкретное изображение [101]. Метрологические характеристики микроскопа представлены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Метрологические характеристики сканирующего микроскопа «Zeiss» EVO MA 10

Наименование характеристики	Цена деления, мм
Масштабный коэффициент видеоизображения микроскопа, нм/пиксель	2,65–19531
Диапазон измерений линейных размеров, нм	$20-2 \cdot 10^6$
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерения линейных размеров, где L – длина измеряемого объекта, нм	$\pm(4+0,05L)$

Г) Исследование загрязненности стали неметаллическими включениями. Для оценки объемной доли НВ на шлифе металла был использован оптический микроскоп «Leica» DM IRM [102], предназначенный для измерения расстояний, размеров гранул других деталей структуры, наблюдаемых на изображении при анализе микроструктуры металлов и других материалов. Метрологические характеристики микроскопа представлены в таблице 2.7. Внешний вид прибора представлен на рисунке 2.4б.

Таблица 2.7 – Метрологические характеристики оптического микроскопа «Leica» DM IRM

Объективы HC PL FLUOTAR	Цена деления, мм	Диапазон измерения, мм	Пределы допускаемой погрешности, мм
10 ^x	0,02	0...1,2	$\pm 0,005$
20 ^x	0,01	0...0,6	$\pm 0,005$
50 ^x	0,004	0...0,24	$\pm 0,002$
100 ^x	0,002	0...0,12	$\pm 0,002$



а



б

Рисунок 2.4 – Внешний вид оборудования для исследования микроструктуры стали:

а – оптический микроскоп «Leica» DM IRM,

б – растровый электронный микроскоп «Zeiss» EVO MA 10

Д) Определение общего химического состава стальных образцов. Для исследования среднего химического состава металла был использован оптико-эмиссионный спектрометр «Bruker» Q4 Tasman [103]. Внешний вид прибора представлен на рисунке 2.5.

Принцип действия спектрометра основан на методе эмиссионного оптического спектрального анализа с возбуждением пробы с помощью искры [103]. Искровой источник возбуждения спектра предназначен для возбуждения эмиссионного светового потока от искры между образцом и электродом. Спектральный состав света определяется химическим составом исследуемой пробы. Спектрометр состоит из источника возбуждения спектра, управляемого компьютером, полихроматора и автоматизированной системы управления и регистрации [103]. Метрологические характеристики оптико-эмиссионного спектрометра «Bruker» Q4 Tasman представлены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Метрологические характеристики оптико-эмиссионного спектрометра «Bruker» Q4 Tasman [103]

Диапазон измерения массовой доли, %	Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерения массовой доли, %,				
	C	Si	Mn	S	P
0,002...0,010	-	-	-	±0,002	±0,002
0,005...0,010	±0,002	±0,002	-	-	-
0,011...0,020	±0,004	±0,004	-	±0,003	±0,003
0,021...0,05	±0,008	±0,008	-	±0,008	±0,006
0,051...0,10	±0,012	±0,012	±0,008	±0,012	±0,008
0,11...0,20	±0,016	±0,020	±0,016	±0,016	±0,012
0,21...0,50	±0,024	±0,03	±0,024	-	-
0,51...1,0	±0,04	±0,06	±0,04	-	-
1,1...2,0	±0,06	±0,08	±0,08	-	-
2,1...6,0	-	-	±0,12	-	-



Рисунок 2.5 – Внешний вид оптико-эмиссионного спектрометра «Bruker» Q4 Tasman

2.3 Методики исследований

В качестве исходных данных были использованы массивы промышленных данных с основными технологическими параметрами, характеризующими ход выплавки стали и химический состав металла на протяжении всей цепочки её производства от сталеплавильного агрегата до проковша МНРС (таблица 2.9). Для анализа лабораторных данных были также использованы сведения о химическом составе металла от момента его расплавления в печи Таммана до полной кристаллизации, а также основные технологические параметры, отражающие особенности выплавки стальных образцов в лабораторной печи (таблица 2.9).

Таблица 2.9 – Основные технологические параметры, используемые в исследовании

Промышленные данные	Лабораторные данные
Температура металла, химический состав металла и шлака на всех этапах технологической цепочки. Длительность вакуумирования и остаточное давление в вакуумной камере. Масса и структура металлошихты (в КК и ДСП), в том числе болота (ДСП). Расход шлакообразующих, ферросплавов, легирующих, раскислителей, аргона на протяжении всего хода выплавки металла. Расход кислорода (КК, ДСП) и электроэнергии в ДСП. Время выпуска полупродукта из сталеплавильного агрегата. Время выплавки стали для синхронизации с текущими погодными условиями. Объем и характер отсортировки партий металла.	Химический состав металла в ходе его выплавки и после кристаллизации. Расход и влажность шлакообразующей смеси. Загрязненность полученной стали неметаллическими включениями. Расход аргона и шихтовых материалов для выплавки металла. Температура и остаточное давление в рабочей камере лабораторной печи.

Разработка гипотез образования дефектов, механизмов эволюции структуры металла и способов управления качеством стали выполнена с использованием общенаучных методов. Проверка выдвинутых гипотез осуществлялась методами математической статистики, в частности, с применением регрессионного анализа и описательной статистики. Для выполнения расчетов данного характера были использованы технические возможности программ: MS Excel, Statistica

Для решения задач корректировки технологии были применены методы термодинамического прогнозирования процессов эволюции неметаллических включений в ходе обработки и разливки жидкой стали. Для выполнения аналитических термодинамических расчетов в различных интервалах температур были использованы программы HSC Chemistry, Thermo-Calc, ShyTherMa и Terra, представленные на рисунке 2.6.

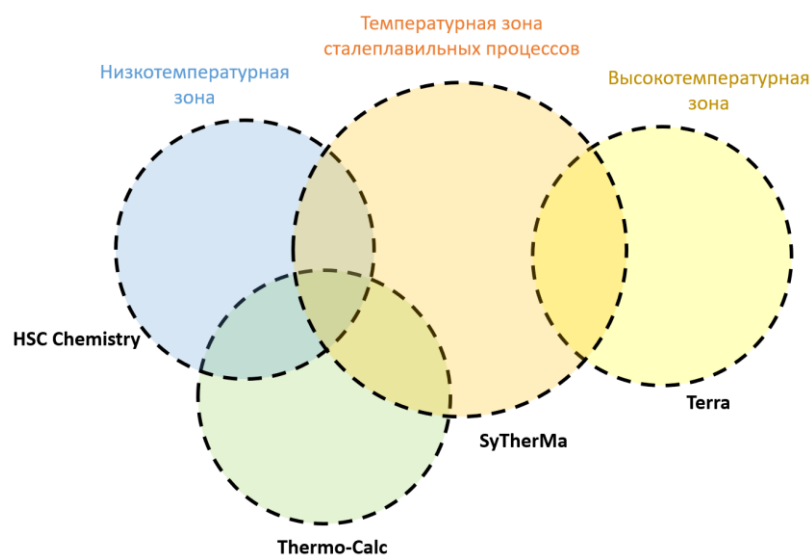


Рисунок 2.6 – Набор программ, использованных для моделирования поведения металла в различных температурных зонах

Выводы по главе 2

1. Для исследования химического состава стали, полученной в лабораторных условиях, использован оптико-эмиссионный спектрометр «Bruker» Q4 Tasman. При помощи анализатора «LECO» TC-600 определено содержание кислорода и азота в ней. С использованием анализатора LECO» RH-402 установлена концентрация водорода. Благодаря возможностям растрового электронного сканирующего микроскопа «Zeiss» EVO MA 10 и оптического микроскопа «Leica» DM IRM получены значения химического состава неметаллических включений и загрязненность ими металла.
2. Для термодинамического моделирования поведения металла в различных технологических и погодных условиях использованы программы HSC Chemistry, Thermo-Calc, ShyTherMa и Terra.
3. Методом регрессионного статистического анализа и описательной статистики в программных средах MS Excel и Statistica проведен анализ влияния параметров обработки металла и погодных условий на отсортировку получаемого металла.

Глава 3. Влияние влажности ШОС на загрязненность стали неметаллическими включениями

3.1 Исследование окислительного влияния влаги

Анализ состояния технологии производства стали показывает, что влиянию влаги на выход годного на металлургических предприятиях уделяется несправедливо малое внимание. Установлено, что на выход годного металла влияет содержание азота, водорода, кислорода, неметаллических включений. Однако окислительное воздействие содержащейся в шлакообразующих смесях (ШОС) H_2O на загрязнение стали включениями не учитывается [1, 2, 3, 4]; рассматриваются лишь пороки металла, порождаемые водородом в совокупности с ликвационными процессами (газовые и подкорковые пузыри, трещины, флокены, перфорированные отверстия, ликвация и др.) [4, 5, 6, 7, 8, 41].

В соответствии с этим представленная в данном разделе задача заключалась в том, чтобы определить влияние влажности ШОС на загрязнённость стали неметаллическими включениями (НВ). Предположение о таком влиянии является вполне допустимым, так как молекулы H_2O – это не только носители водорода, но и кислорода.

Плавки проводили в печи Таммана – нагревательной печи сопротивления. Повышение температуры в рабочем пространстве осуществляется за счет пропускания тока через графитовый нагреватель.

Общая схема плавки выглядит следующим образом: алундовый тигель с шихтой устанавливают на постамент внутри графитового нагревателя. Добавочные материалы располагаются на рабочей площадке непосредственно над тиглем. После заполнения камеры печи аргоном печь включают и начинают нагрев металла. По достижении 1600 °С (по данным термопары, интегрированной в стенку рабочего пространства печи) и полном расплавлении шихты (выравнивание зеркала металла по данным тепловизора) без нарушения герметичности атмосферы печи в металл с операционной площадки сбрасываются добавочные материалы при помощи толкателя. По окончании плавки нагрев отключают, и расплав проходит закалку в инертной атмосфере печи. Данная методика проведения плавки обеспечивает исключение влияния кислорода воздуха и кремния кварцевого пробоотборника на окисление металла, позволяет получить значения содержания водорода в металле, приближенные к реальным.

Схема и внешний вид лабораторной печи Таммана представлены на рисунке 3.1.

Исследование влияния влаги на загрязнённость металла проводили как за счет изменения самой технологии плавки, так и изменения методики подготовки материалов перед проведением опытов. Для приближения эксперимента к реальным значениям в качестве

металлошихты были использованы прутки АРМКО-железа в качестве симулятора низкоуглеродистой стали.

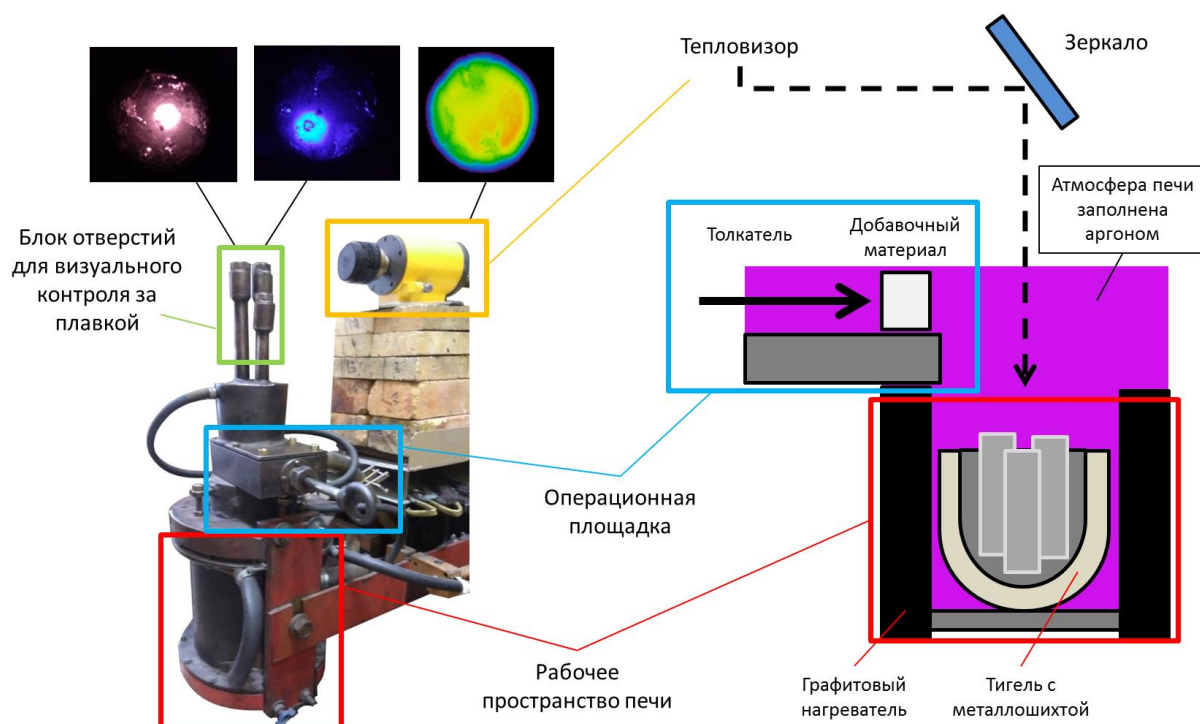


Рисунок 3.1 – Схема и внешний вид лабораторной печи Таммана

В результате анализа литературных данных [1, 2, 5, 41, 43, 104, 42, 105, 106] приняли решение использовать в качестве ШОС механическую смесь чистых оксидов кальция, кремния и алюминия с различным содержанием влаги.

Химический состав материалов, использованных при проведении опытов, представлен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Химический состав АРМКО-железа и шлаковой заготовки, %

АРМКО-железо					Шлаковая заготовка			
C	Mn	Si	S	P	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Основность B = (%CaO)/(%SiO ₂)
0,03	0,025	0,2	0,025	0,015	40	40	20	1

В рамках проводимого эксперимента источником влаги являлись шлаковые материалы, содержащие разное количество влаги. Её количество в составе шлака изменяли за счет температуры сушки. По данным [107] основная дегидратация подобного рода смесей происходит в интервале температур до 762 °С.

Внешний вид основных использованных в процессе эксперимента материалов представлен на рисунке 3.2.

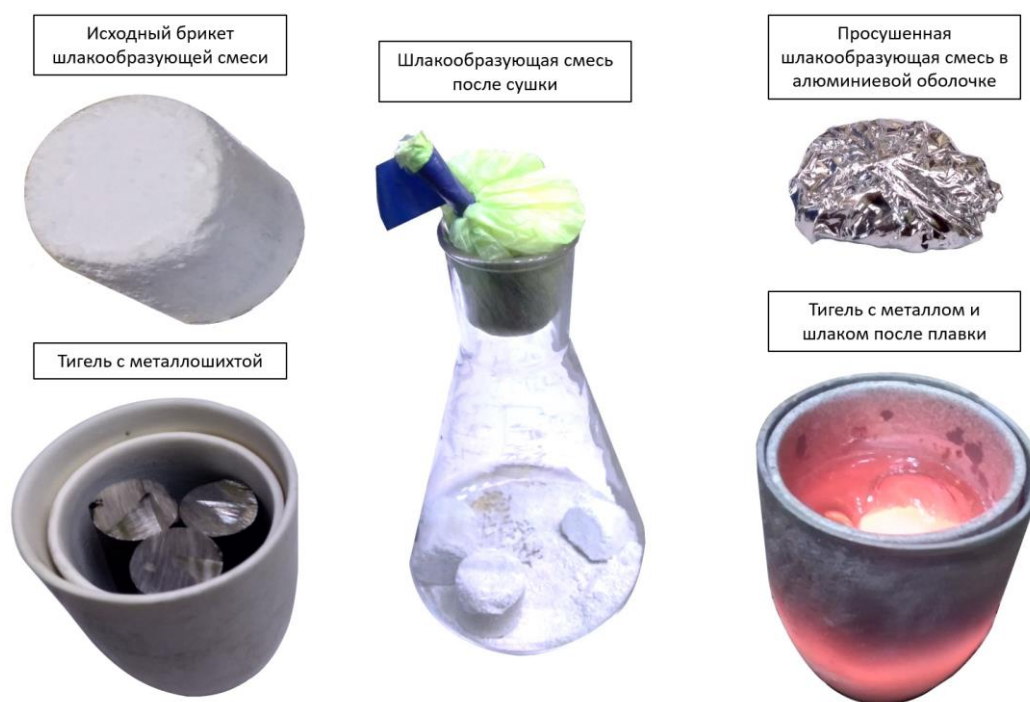


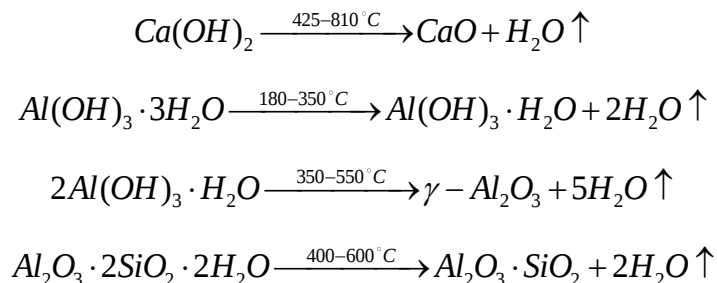
Рисунок 3.2 – Внешний вид материалов, использованных в ходе опытов на различных этапах проведения эксперимента

В соответствии с постановкой задачи брикет исходной шлакообразующей смеси был подвергнут сушке при различных температурах. Технологию приготовления брикетов можно разделить на несколько уровней (рисунок 3.3):

1. Исходную механическую смесь чистых оксидов (150 г) увлажняли водой (16 г) и далее вручную формировали брикет в прессформах;
2. Для исключения потерь массы брикеты перед термообработкой помещали в алундовые тигли;
3. Сушка брикетов при температурах 400, 750, 900 °С на протяжении 40 минут с охлаждением в сушильной печи в течение 20 часов;
4. Для определения исходной массы сухой смеси оксидов, не содержащей гидратной влаги, брикет, нагретый до 750 °С, был перегрет до 1100 °С, выдержан в данных условиях на протяжении 40 минут и взвешен без длительного охлаждения в печи.

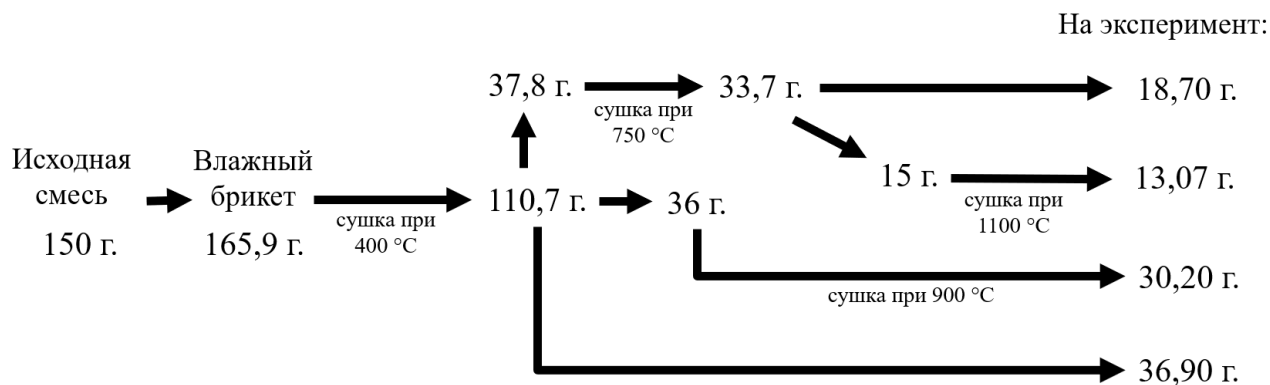
До и после термической обработки каждый из брикетов взвешивали на весах с точностью $\pm 0,01$ г. Шлакообразующая смесь после высокотемпературной прокалики значительно теряла прочность, поэтому необходимо было полученную порошкообразную шлаковую смесь заключать в оболочку из алюминиевой фольги (см. рисунок 3.2). С целью оптимизации эксперимента все необходимые ШОС с различным влагосодержанием были получены по разветвленной схеме, представленной на рисунке 3.3.

Определим массу влаги, содержащейся в шлаковых брикетах, прошедших различную термическую обработку. По данным [108, 109, 110, 111] удаление связанной (гидратной) влаги при термической обработке из гидроксидных соединений происходит по реакциям:



Видно, что все гидраты при температуре выше 810°C уже полностью разлагаются. В связи с этим прокатка при 900°C , а тем более при 1100°C должна обеспечить получение полностью сухой смеси. Последующее хранение смеси на воздухе может приводить к повторному насыщению материала влагой (регидратация).

Сравнение массы шлакового брикета после термической обработки в данном эксперименте (см. таблица 3.1) с данными [108, 109, 111] представлено на рисунках 3.3 – 3.5.



Т, °C	Приготовлено для эксперимента, г.	Использовано в эксперименте, г.	Расчет остаточной массы от исходной массы влажного брикета, %	m _{H₂O} , г/100 г. ШОС
20	0	0	165,9·100/165,9 = 100	48,2
400	36,9	34,5	110,7·100/165,9 = 66,73	22,4
750	18,7	14,5	110,7·(33,7/37,8)·100/165,9 = 59,46	12,9
900	30,2	24,2	110,7·(30,2/36)·100/165,9 = 55,98	7,5
1100	13,07	0	110,7·(33,7/37,8)·(13,07/15)·100/165,9 = 51,79	0

Рисунок 3.3 – Схема сушки брикетов

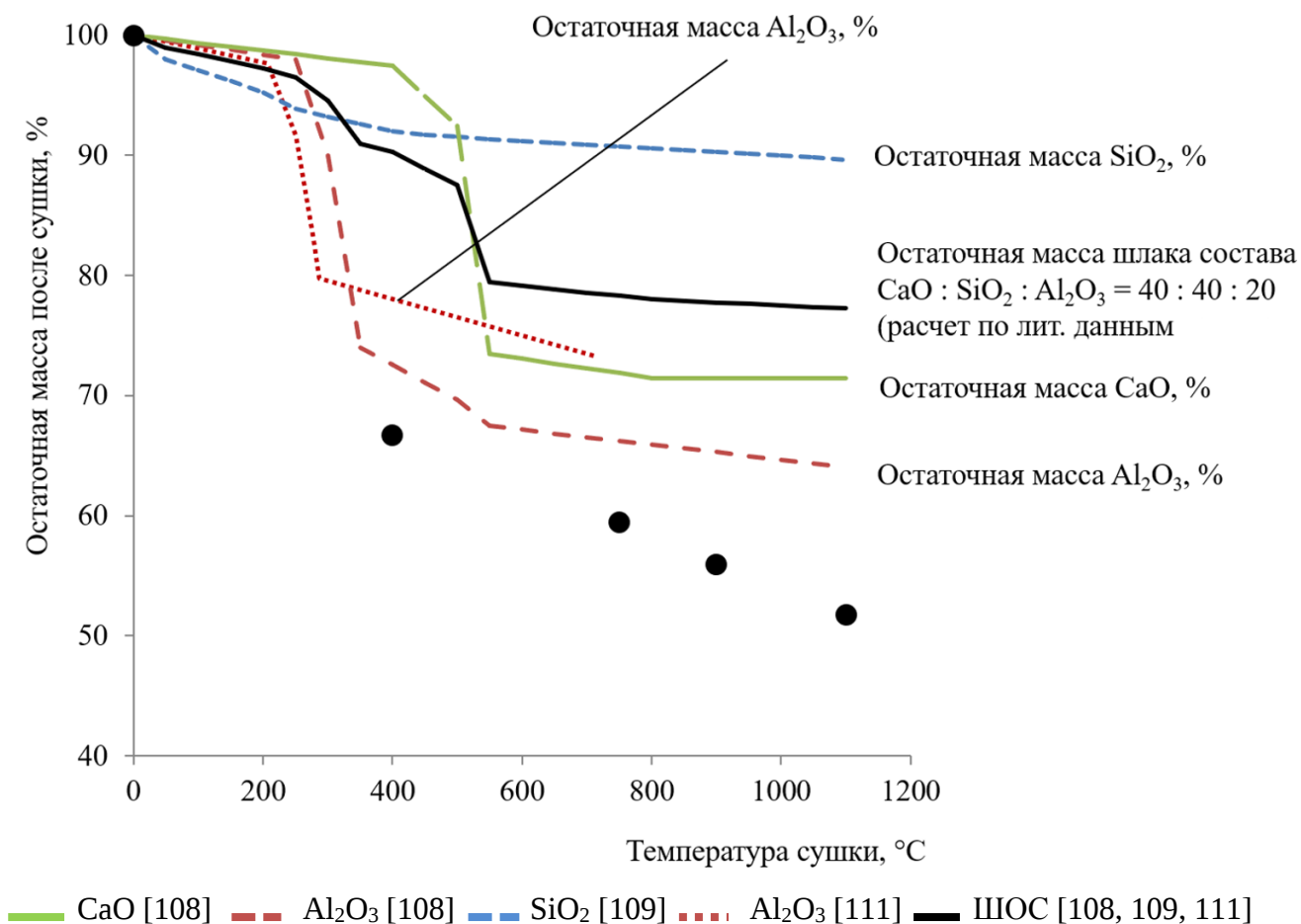


Рисунок 3.4 – Сравнение снижения массы брикета шлакообразующей смеси в ходе сушки с данными [108, 109, 111]; точки на графике – результаты эксперимента, линии – результаты расчета остаточной массы, %

Из вышеизложенного ясно, что при температуре 1100 °C масса влаги в составе брикета может быть принята равной нулю. Тогда можно выполнить оценочный расчет доли H_2O в составе брикета. Содержание влаги в составе брикета по литературным и экспериментальным данным в зависимости от термической обработки представлено на рисунке 3.5. Точки А, Б и В показывают содержание влаги в брикете после охлаждения и выдержки в закрытых печах сопротивления на протяжении 20 часов.

Экспериментальное содержание воды в брикетах при различной термической обработке получено путем взвешивания брикетов до и после термической обработки; режимы термической обработки представлены на рисунке 3.5.

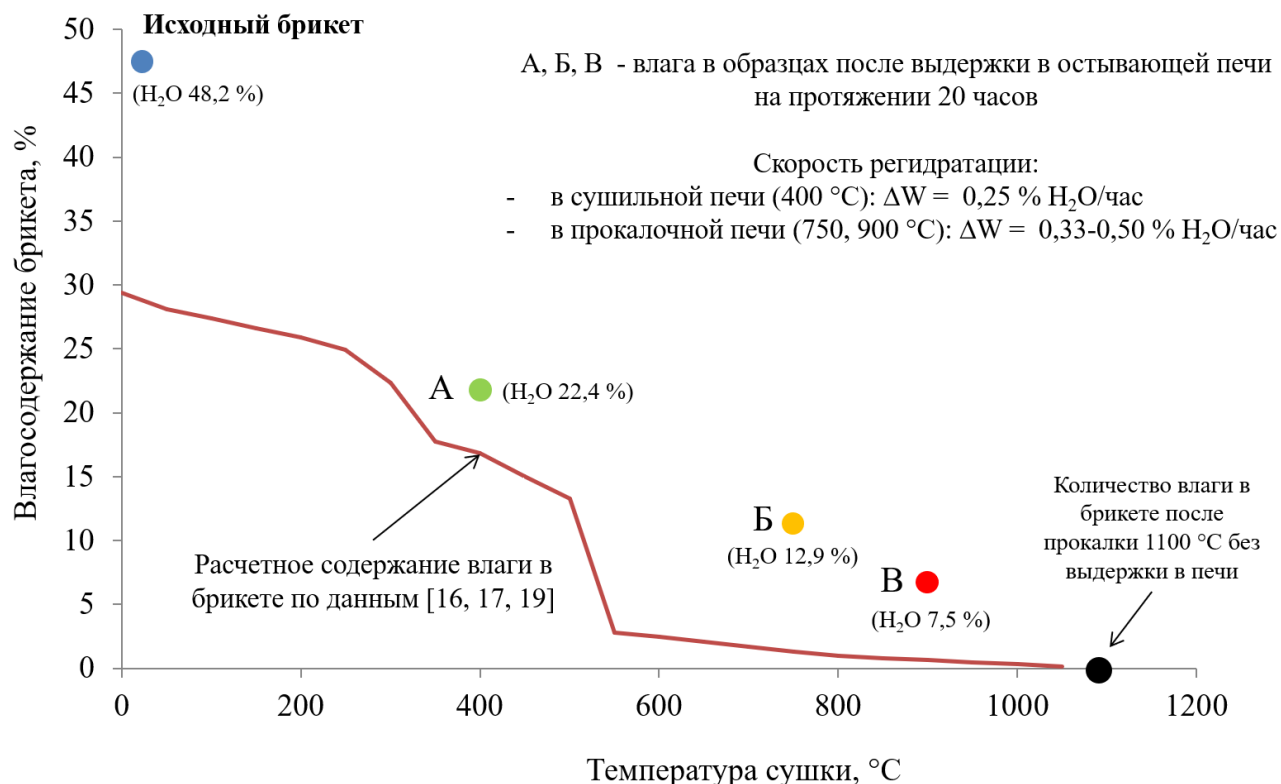


Рисунок 3.5 – Влагосодержание брикета в зависимости от термической обработки по результатам эксперимента (точки) и расчёта по данным [108, 109, 111] (кривая)

Из рисунка 3.5 видно, что шлаковая смесь, просушенная при 400 °С и оставленная на сутки на воздухе содержит в своем составе 22,4 % влаги от общей массы брикета. Это хорошо коррелирует с данными [112] о содержании воды в близких по составу смесях, просушенных на воздухе. Это значение существенно отличается от данных других источников о содержании H₂O в ШОС – на уровне до 1 % [5, 6, 113]. По тем же источникам данный уровень содержания влаги (1 %) в материале обеспечивается за счет его прокатки при 600 °С. Иногда отечественные предприятия обращаются к упрощенной методике оценки содержания влаги в ШОС. Влажность материала они оценивают как снижение его массы при нагреве от 20 до 105 °С [6]. Стоит отметить, что исходя из вышеизложенных результатов экспериментов и расчетов такое снижение массы характеризует не суммарную массу H₂O, а лишь её часть. Стоит отметить, что транспортировка шлакообразующих смесей осуществляется в герметичных контейнерах для минимизации контакта влаги окружающей среды с материалом. По данным производителей смесь сохраняет свою пригодность до 2-3 суток после вскрытия упаковки [6].

Из всего вышесказанного следует, что ШОС гидрофильны, поэтому становится понятным превышение экспериментальных значений влагосодержания в шлакообразующей смеси над расчетной кривой (рисунок 3.5). Оно объясняется поглощением влаги из атмосферы при нахождении ШОС в негерметичной печи сопротивления на протяжении 20 часов.

Методика проведенных экспериментальных плавов представлена в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Методика проведения экспериментальных плавов

Операция	Параметры	№ плавки				
		1	2	3	4	5
Начало плавки	Время	11:00	12:05	14:10	12:45	16:50
	Масса металлошихты, г	215	218,4	206,5	197,1	217,4
Первая добавка ШОС после расплавления, г.	Время	11:45	12:46	15:21	13:50	17:17
	ШОС, влажность 22,4 %	12,3	11,9	-	-	-
	ШОС, влажность 12,9 %	-	-	-	-	12*
	ШОС, влажность 7,5 %	-	-	10,7*	11,5*	-
Вакуумирование при 100-1000 Па	Продолжительность вакуумирования, минуты	-	3	-	-	3
Вторая добавка ШОС, г.	Время	11:49	13:08	15:26	13:52	17:25
	ШОС, влажность 22,4 %	3,6	3,7	-	3*	-
	ШОС, влажность 12,9 %	-	-	-	-	2,5*
	ШОС, влажность 7,5 %	-	-	2*	-	-
Выключение печи	Время	11:50	13:09	15:27	13:53	17:26
Примечание* – Вместе с добавкой ШОС отдано 0,2 г. алюминия.						

На основе данных рисунка 3.5 и таблицы 3.2 выполним расчет массы влаги, внесенной в печь с ШОС. Влагосодержание ШОС, просушенной при 400 °С, составляет 22,4 %, при температуре 750 °С – 12,9 %, а при 900 °С – 7,5 %. Результаты расчета представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Расчет массы влаги, внесенной в ходе плавки с ШОС, просушенной при разных температурах

№ плавки	400 °С	750 °С	900 °С	Суммарное количество внесенной влаги	
	г			г	%
1	$15,9 \cdot 0,224 = 3,56$	–	–	3,56	1,65
2	$15,6 \cdot 0,224 = 3,49$	–	–	3,49	1,60
3	–	–	$12,7 \cdot 0,075 = 0,95$	0,95	0,46
4	$3 \cdot 0,224 = 0,67$	–	$11,5 \cdot 0,075 = 0,86$	1,53	0,78
5	–	$14,5 \cdot 0,129 = 1,87$	–	1,87	0,86

Сравним полученные расчетные данные (таблица 3.3) с балансовыми значениями массы влаги, внесенной с ШОС. Для этого составим таблицу массы разных фаз до и после плавки (таблица 3.4), их значения получены на основе взвешивания на высокоточных весах после физического разделения фаз.

Таблица 3.4 – Фактические данные изменения масс металла и шлака в ходе плавки, г.

№ плавки	1	2	3	4	5
До плавки					
Масса АРМКО-железа, $m_{\text{АРМКО-железо}}$	215	218,4	206,5	197,1	217,4
Масса тигля, $m_{\text{тигель}}$	79,5	82,4	85	88,45	80,9
Суммарная масса шлаковых добавок, $m_{\text{шл. доб.}}$	15,9	15,6	12,7	14,5	14,5
Масса алюминиевой оболочки, $m_{\text{Al. об.}}$	0	0	0,4	0,4	0,4
После плавки					
Масса стального слитка, $m_{\text{ст. слит}}$	214,1	*159,9	208,1	198	219,04
Масса тигля и прикипевшего к нему шлака вместе с файлом и подкладкой, $m_{\text{шл.+ тигель + подкладка}}$	95,8	*—	98,6	103,9	95,15
Масса пластикового файла и бумажной подкладки для взвешивания тигля со шлаком, $m_{\text{подкладка}}$	масса файла 2,7 г.+ масса бумажной подкладкой 0,6 г.				
Масса H_2O , внесенная со шлаковыми добавками $m_{\text{H}_2\text{O}(\text{до и после плавки})} = (m_{\text{АРМКО-железо}} + m_{\text{тигель}} + m_{\text{шл. доб}} + m_{\text{Al. об.}}) -$ $- (m_{\text{ст. слит}} + m_{\text{шл.+ тигель.+ подкладка}} - m_{\text{подкладка}})$					
Величина $m_{\text{H}_2\text{O}(\text{до и после плавки})}$ определенная по разнице масс металла, шлака и тигля до и после плавки	3,8	*—	1,2	1,85	1,95
Величина $m_{\text{H}_2\text{O}(\text{терм. обр})}$ (таблица 3)	3,56	3,49	0,95	1,53	1,87
Примечание* – Тигель с металлом и шлаком был разбит, так как в период вакуумирования из-за высокого содержания водорода в металле и влаги в шлаке произошел выброс металла и шлака из тигля, что привело к аварийному привару тигля к поду печи.					

Расчет массы влаги, пришедшей с ШОС, был выполнен из условия, что она полностью испаряется в ходе плавки. Из таблицы 3.4 видно, что данные, полученные по разным методикам о массе H_2O , внесенной со шлаковой смесью, близки. Однако более предпочтительной является методика, основанная на снижении массы шлаковой смеси $m_{\text{H}_2\text{O}(\text{терм. обр})}$ в процессе термической обработки (сушки). Это связано с тем, что модель, опирающаяся на изменение массы всего ансамбля материалов, включает потерю массы на образование пыли, поэтому $m_{\text{H}_2\text{O}(\text{до и после плавки})}$ дает несколько завышенные показатели.

После предварительного определения количества внесенной H_2O на различных плавках было рассмотрено как это сказалось на протекании эксперимента.

На рисунке 3.6 представлена типичная термограмма зеркала металла на протяжении эксперимента (на примере плавки №1).

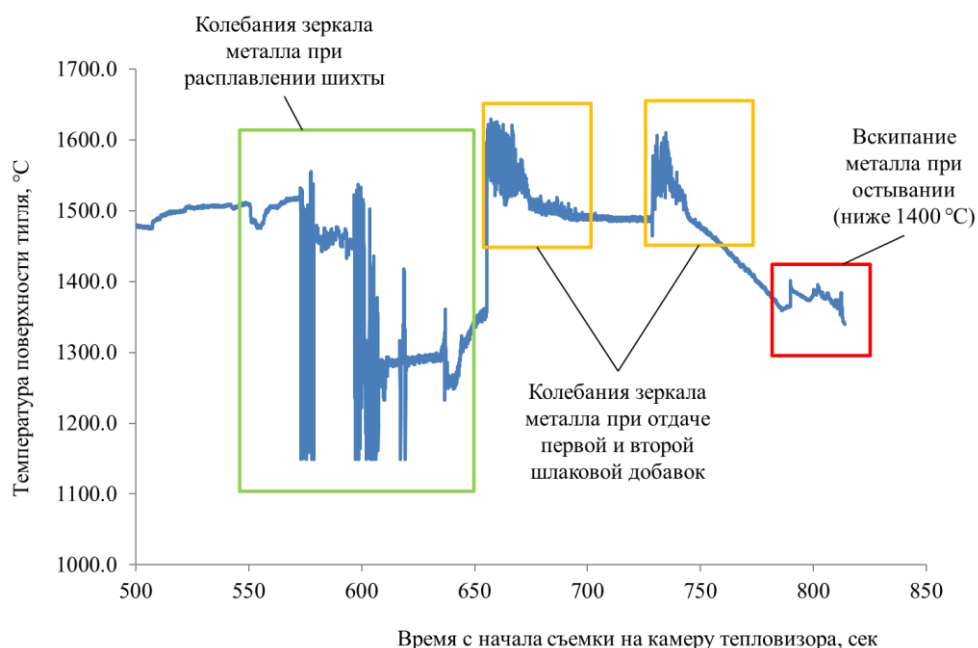


Рисунок 3.6 – Температура зеркала металла по данным тепловизора на протяжении типичной экспериментальной плавки.

Из рисунка 3.6 видно, что по данным термограммы вполне можно интерпретировать поведение металла в процессе выплавки. Если наблюдается значительное колебание температуры по данным тепловизора, то это свидетельствует о волнении поверхности металла и шлака.

По данным видеосъемки и термограмм плавки можно выделить ряд особенностей поведения поверхности металла в различные периоды эксперимента. Например, в плавках, когда было проведено вакуумирование металла и шлака (плавки № 2 и № 5) наблюдалось значительное бурление на поверхности тигля, а в случае присадки ШОС с высоким содержанием влаги даже выбросы металла со шлаком из тигля (плавка №2). Термограммы для спокойного металла и ванны во время вакуумирования представлены на рисунке 3.7.

Из рисунка 3.7 видно, что при вакуумировании металла наблюдается значительное бурление поверхности металла, колебание температуры по данным тепловизора около 100 – 150 °С. очевидно, что на плавках, на которых было применено вакуумирование, должна наблюдаться повышенная загрязненность стали неметаллическими включениями в подшлаковой зоне.

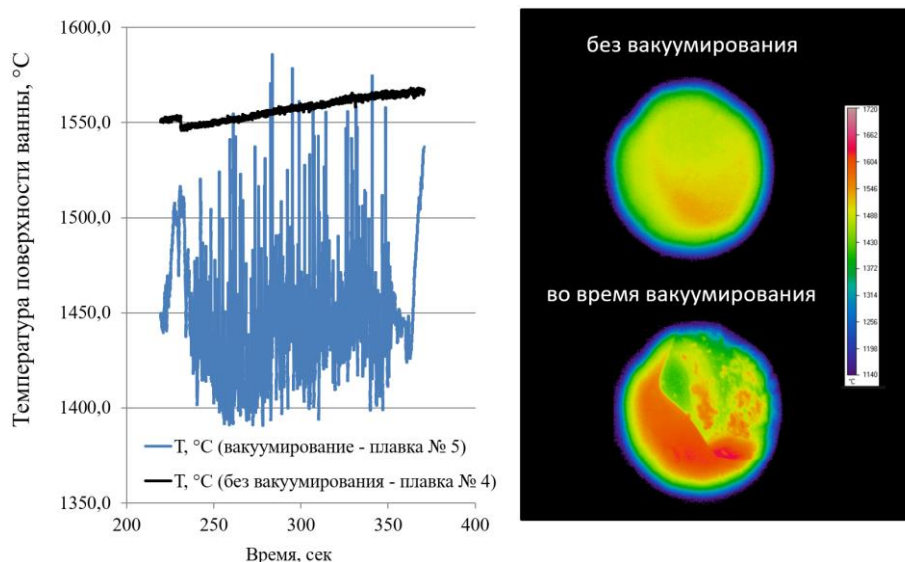


Рисунок 3.7 – Термограмма и фотография поверхности ванны с тепловизора в различные периоды плавки: при спокойной поверхности металла и при вакуумировании

Также интересны данные термограмм при отдаче шлакообразующего материала различной влажности в тигель. На рисунке 3.8 представлены термограммы при отдаче добавок ШОС с различным содержанием H_2O .

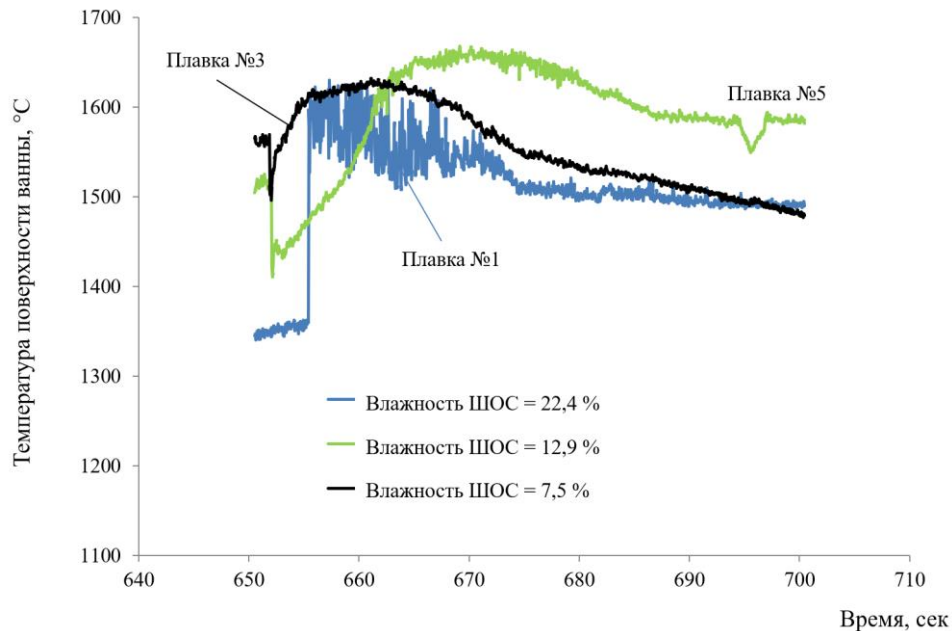


Рисунок 3.8 – Термограммы поверхности металла при отдаче добавок ШОС различной влажности

Рисунок 3.8 свидетельствует о том, что чем ниже содержание влаги в добавке, тем меньше колебание поверхности металла и шлака. В случае добавки ШОС с наибольшим содержанием влаги 22,4 % зафиксировано самое высокое бурление металла, колебание

температуры по данным тепловизора практически такое же, как и в случае вакуумирования – около 100 °С. Следовательно металл, вступивший в контакт с влажным ШОС, скорее всего, будет загрязнен шлаковыми включениями.

Интересное явление было обнаружено на плавке №1, в ходе которой на поверхность металла отдавали ШОС с влагосодержанием 22,4 %. Далее, при кристаллизации слитка в области температур 1400 – 1350 °С происходило вскипание шлака (рисунок 3.9).

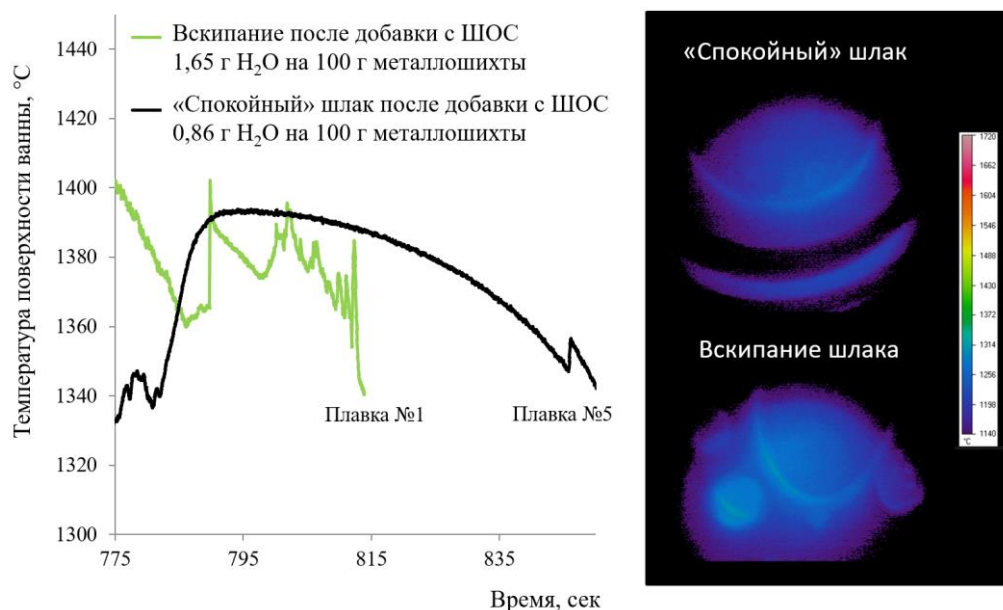


Рисунок 3.9 – Поведение шлака ($\text{CaO} : \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 40 : 40 : 20$) при температурах его кристаллизации 1300-1400 °С

Из рисунка 3.9 видно, что при кристаллизации слитка шлак, сформированный из ШОС с высоким содержанием влаги активно вскипает. Это связано с тем, что в ходе остывания растворимость $[\text{H}]$ в металле и шлаке снижается, из них начинает активно выделяться избыточный водород. Предельная растворимость водорода и азота в железе при различных температурах представлена на рисунке 3.10.

Косвенно, остаточное содержание водорода в стали и шлаке может быть оценено через насыщенность пузырями закристаллизовавшегося шлака. На рисунке 3.11 представлены фотографии сколов тиглей с полученным металлом и шлаком.

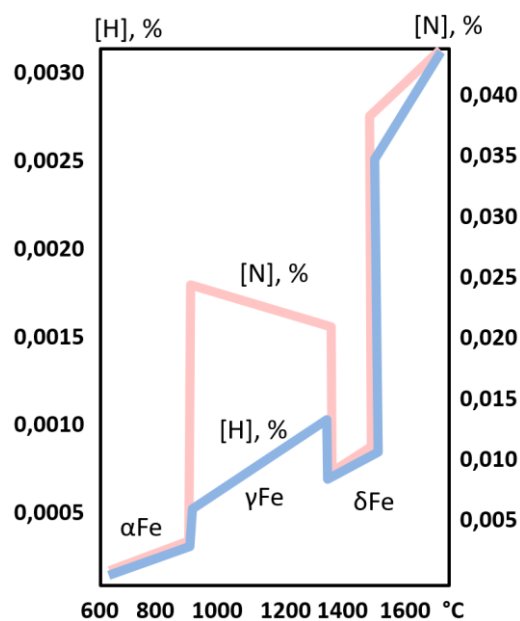


Рисунок 3.10 – Растворимость водорода и азота в железе при различных температурах [20]

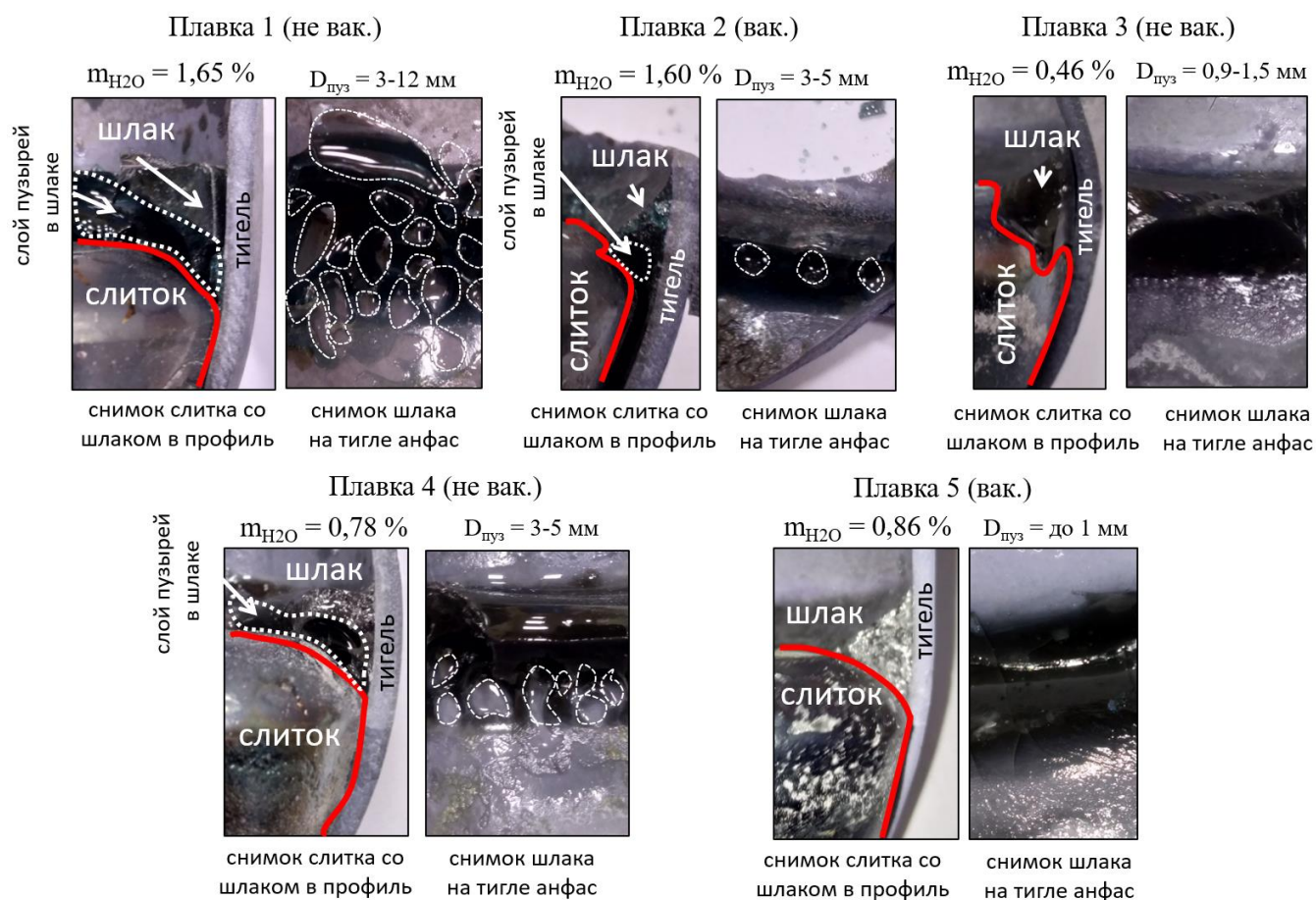


Рисунок 3.11 – Фотографии сколов тиглей с полученным металлом и шлаком. Номера образцов отвечают номерам плавки (см. таблицы 3.2 и 3.3)

Из рисунка 3.11 видно, что количество влаги, внесенной с ШОС, влияет на вспенивание шлака при кристаллизации. Наиболее вспененный шлак у образца, в процессе выплавки

которого было введено со шлаком наибольшее количество влаги 1,65 % (Плавка 1). Менее насыщен пузырями шлак плавки 4, на которой масса внесенной H_2O составила 0,78 %. На плавке 2, несмотря на достаточно большое количество внесенной влаги – 1,60 %, наблюдается меньшее вспенивание шлака, так как металл и шлак были подвергнуты вакуумной обработке. Образцы №3 и №5 имеют наименее вспененный шлак. Образец №3 был выплавлен с использованием ШОС, прокаленной при температуре 900 °С, а образец №5 получен с добавлением шлаковой заготовки, прокаленной при 750 °С и последующей обработкой вакуумом. Из изложенного видно, что наибольшее влияние на вспенивание шлака оказывают количество внесенной с ШОС влаги и обработка вакуумом. Можно сказать, что данные факторы должны влиять на содержание общего количества водорода в шлаке и металле, который в ходе кристаллизации интенсивно выделяется из образцов и приводит к вспениванию шлака. Из этого следует, что повышенная влажность ШОС, используемых в процессе разливки стали, может приводить к вспениванию шлака и снижению теплопроводности, охлаждающей и смазывающей способности, что может приводить к прорыву металла на МНРС. Это подтверждает корреляция между влагосодержанием ШОС и количеством поверхностных дефектов непрерывнолитой заготовки [6].

Помимо исследования шлака рассматриваемых образцов на макроуровне был выполнен анализ шлифов шлака на оптическом микроскопе при 500-кратном увеличении (рисунок 3.12). Пунктирными линиями на рисунке обозначены области с газовыми пузырями, сплошными – показаны области с включениями металла.

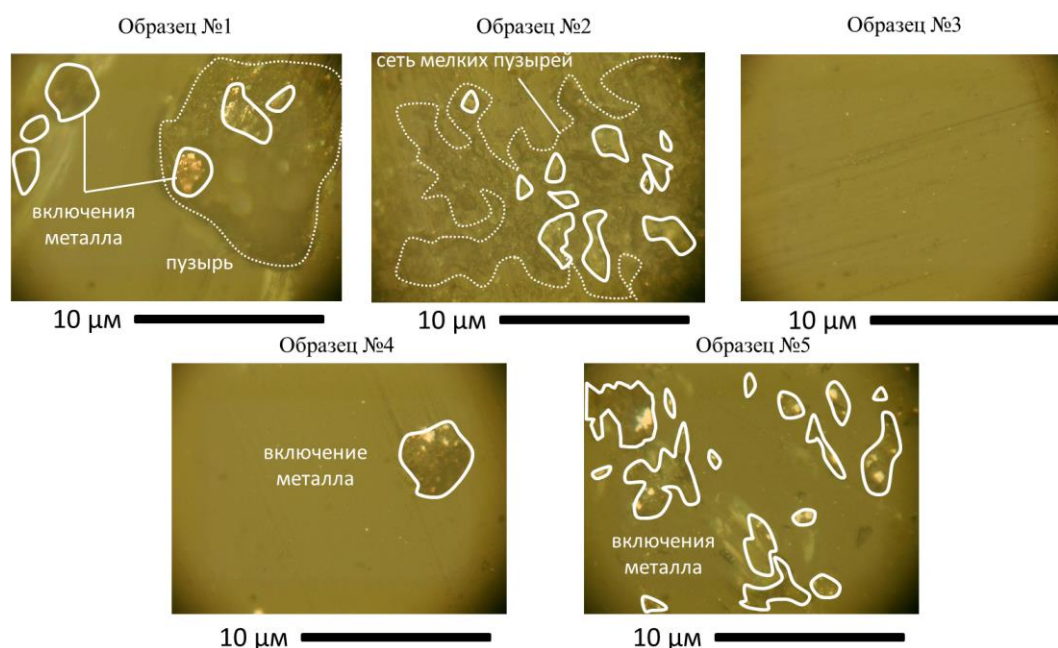


Рисунок 3.12 – Шлифы шлака на микроуровне (увеличение $\times 500$)

Из рисунка 3.12 видно, что кроме пузырей шлак содержит включения металла. Можно отметить, что шлак вакуумированного металла в большей степени загрязнен металлическими включениями, нежели невакуумированный. Также можно сделать вывод о том, что в невакуумированных образцах при увеличении количества внесенной влаги растет загрязненность шлака металлическими включениями. Эти эффекты коррелируют с интенсивностью колебания поверхности металла и шлака в тигле в период плавки в зависимости от влажности отдаваемых материалов и наличия вакуумной обработки (рисунки 3.7 и 3.8). Возможно, данное перемешивание должно приводить к загрязнению шлака металлическими включениями, а также окислению подшлакового слоя металла и увеличению количества неметаллических включений в нем. Более тщательный анализ загрязненности металла неметаллическими включениями будет рассмотрен ниже.

Безусловно, важнейшим показателем качества стали является наличие дефектов в матрице рассматриваемого металла. Спектр возможных дефектов очень широк: начиная от раковин и заканчивая трещинами в разливаемом слитке. Однако, в последнее время уделяется особое внимание чистоте стали по количеству неметаллических включений (НВ), наличию ликвации, неравномерности химического состава и физических свойств металла. В соответствии с этим логичным является рассмотреть вопрос влияния влаги на качество металла. В контексте данного анализа провели ряд исследований, связанных с неоднородностью химического состава стали и характером неметаллических включений в ней.

Предварительно было выполнено оптическое исследование неметаллических включений по всей высоте рассматриваемых образцов. Для металлографического анализа использовали оптический микроскоп «Leica» DM IRM. Движение от верха к низу слитка представлено на рисунке 3.13 при движении слева направо.

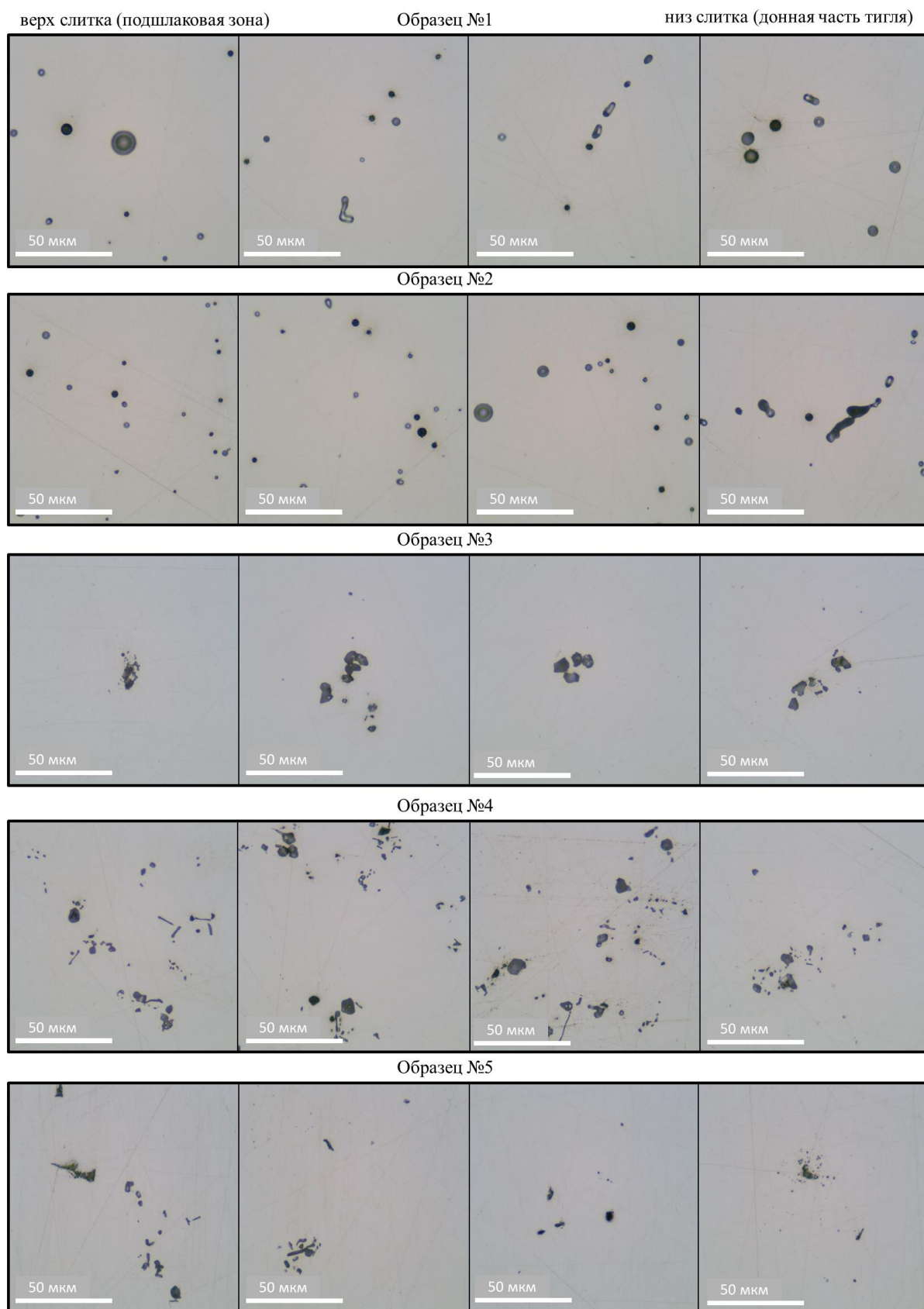


Рисунок 3.13 – Результаты оптического исследования неметаллических включений в образцах при 1000-кратном увеличении

Из анализа данных рисунка 3.13 можно сделать ряд выводов о характере неметаллических включений:

- включения в стали, раскисленной только кремнием, имеют округлую форму и достаточно малый размер < 10 мкм (образцы 1 и 2);
- вакуумирование раскисленной алюминием стали (образцы 3, 4, 5) приводит к некоторому уменьшению размеров и количества включений;
- при увеличении влажности добавок загрязненность стали неметаллическими включениями возрастает.

В соответствии с типом раскисления должен отличаться и химический состав самих включений. Анализ локального элементного состава образцов проведен в соответствии с ГОСТ Р ИСО 22309-2015 на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA 10, оснащённом энергодисперсионным спектрометром «Х-Мах», при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе пучка 5 нА. Анализ и обработка данных выполнены с применением программного обеспечения AZtec 2.3. Получены изображения структуры материала образцов в режиме вторичных электронов.

Химический состав образцов представлен в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Химический состав образцов, % масс.

Образец	Al	Si	Cr	Mn	Ni	Cu	Fe
1	0	0,19	0,11	0,18	0,16	0,18	99,19
2	0	0,26	0,13	0,11	0,17	0,2	99,14
3	0,19	0,32	0,14	0,27	0,16	0	98,92
4	0,16	0,36	0,11	0,3	0,14	0,13	98,8
5	0,1	0,4	0,1	0,3	0,1	0,2	98,8

Из данных о химическом составе стали исследуемых образцов следует, что для металла плавов 1 и 2 должны быть характерны силикатные включения, тогда как для 3, 4 и 5 – алюминатные. Эти данные подтверждают результаты спектрального анализа неметаллических включений (рисунки 3.14–3.17).

Типичный вид, многослойная карта энергодисперсионного спектрометра (ЭДС) и спектральный анализ неметаллических включений в полученных образцах представлены на рисунках 3.14–3.17.

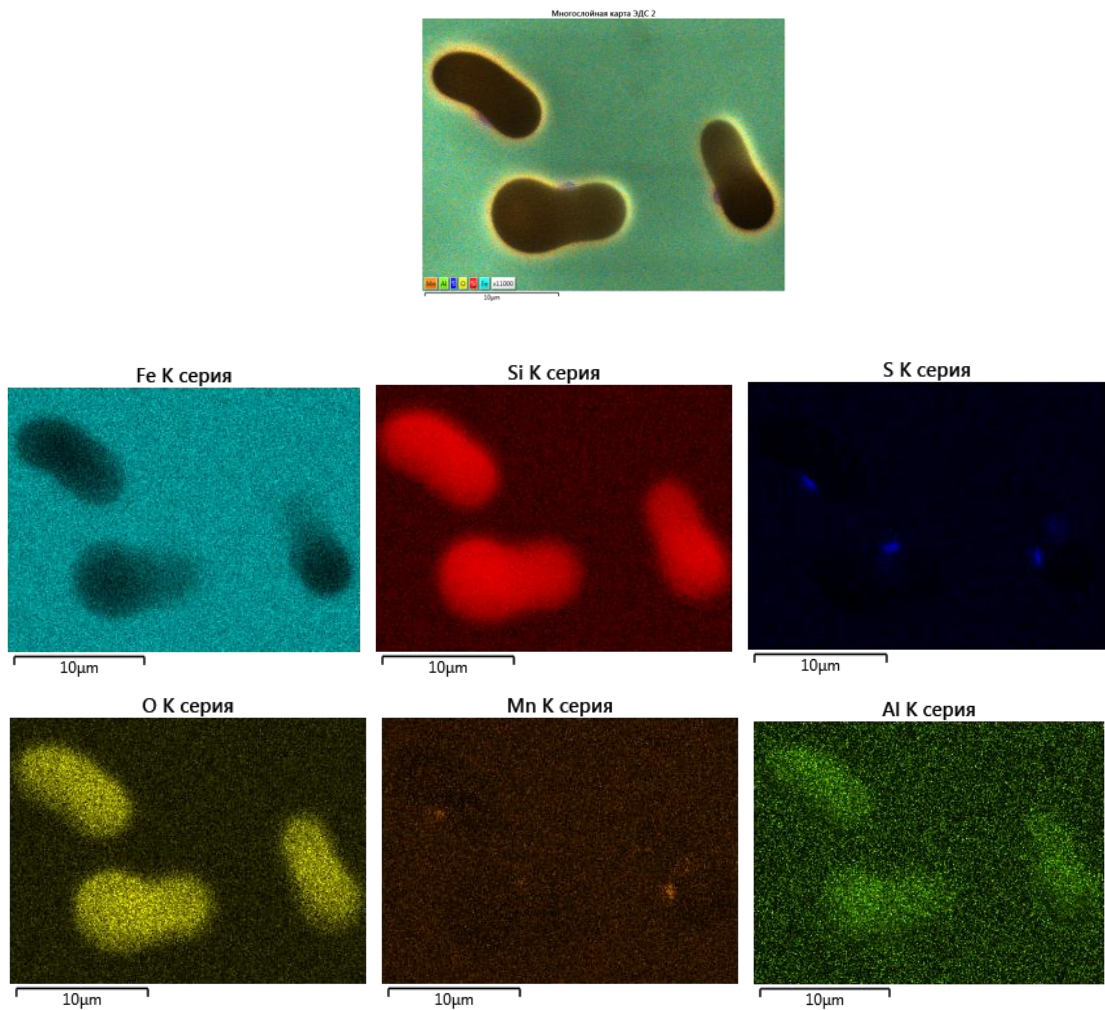


Рисунок 3.14 – Типичный вид и многослойная карта ЭДС силикатных неметаллических включений, характерных для образцов 1 и 2

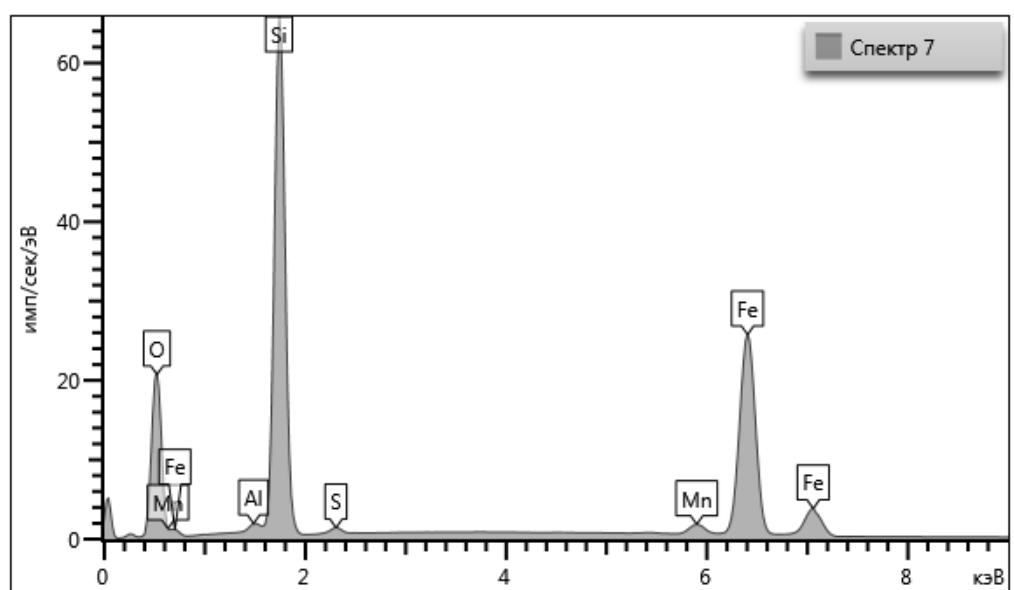


Рисунок 3.15 – Типичный спектральный анализ силикатных неметаллических включений, характерных для образцов 1 и 2

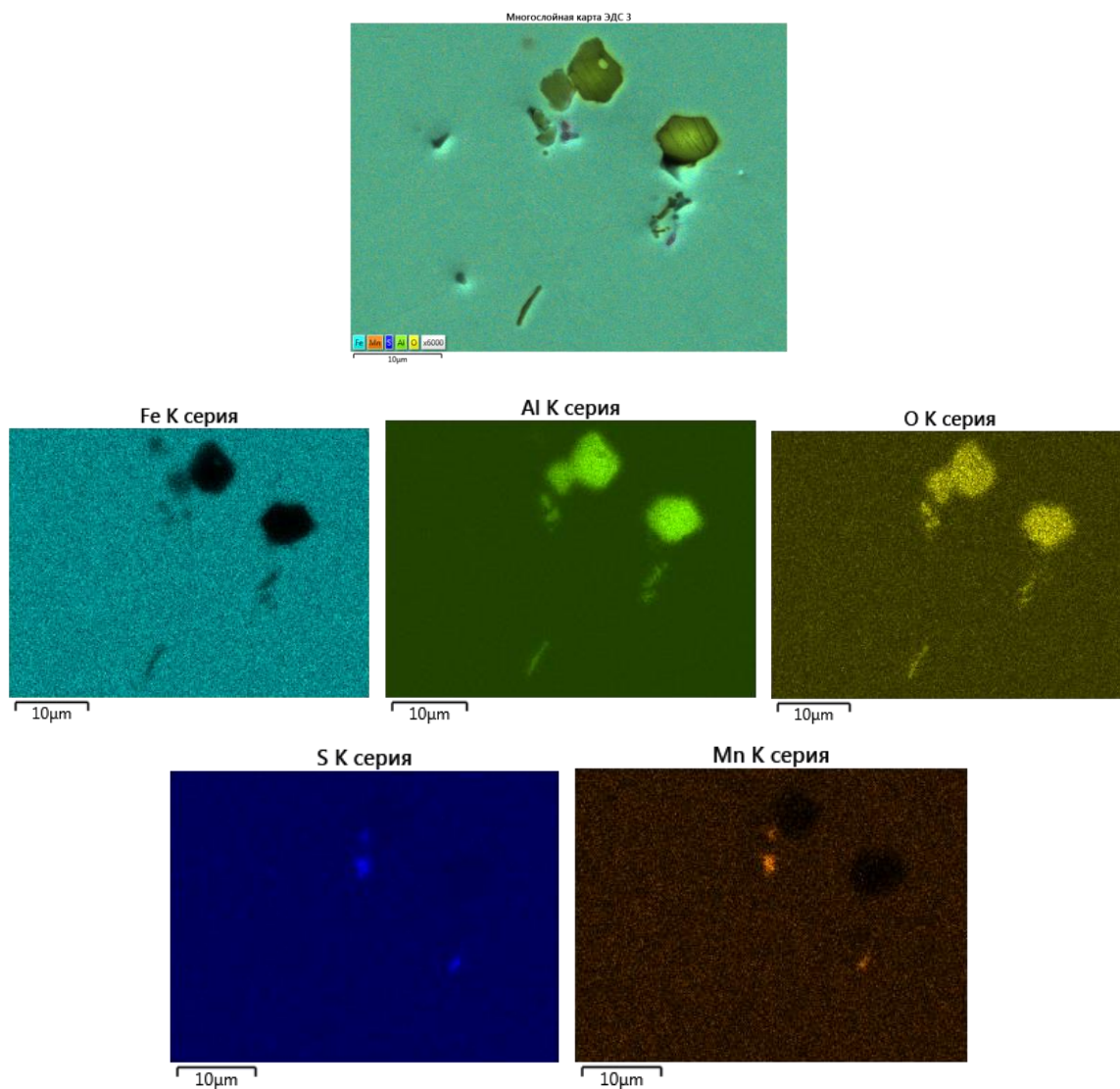


Рисунок 3.16 – Типичный вид и многослойная карта ЭДС алуминатных неметаллических включений, характерных для образцов 3, 4 и 5

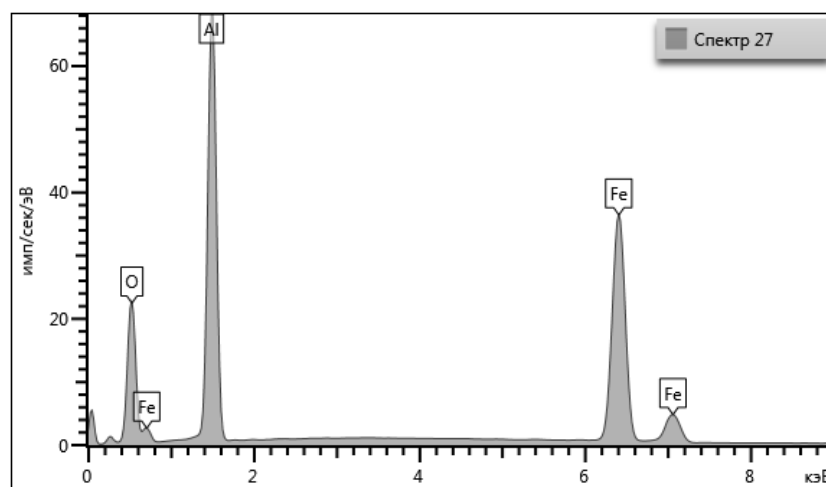


Рисунок 3.17 – Типичный спектральный анализ алуминатных неметаллических включений, характерных для образцов 3, 4 и 5

В соответствии с поставленной задачей провели исследование загрязненности стали неметаллическими включениями. В таблице 3.6 и на рисунках 3.18 и 3.19 представлены результаты определения объемной доли НВ в рассматриваемых образцах с использованием оптического микроскопа «Leica» DM IRM на различных уровнях слитка.

Таблица 3.6 – Объемная доля неметаллических включений, %

сечение в слитке	№ образца				
	1	2	3	4	5
верх	0,29	0,34	0,09	0,12	0,34
середина-верх	0,31	0,39	0,11	0,19	0,1
середина-низ	0,31	0,29	0,08	0,19	0,12
низ	0,25	0,24	0,08	0,16	0,16
среднее	0,29	0,315	0,09	0,165	0,18

Сравнительный анализ загрязненности слитка в зависимости от технологии выплавки стали, методики обработки расплава и влажности шлаковых добавок представлен на рисунках 3.18–3.22.

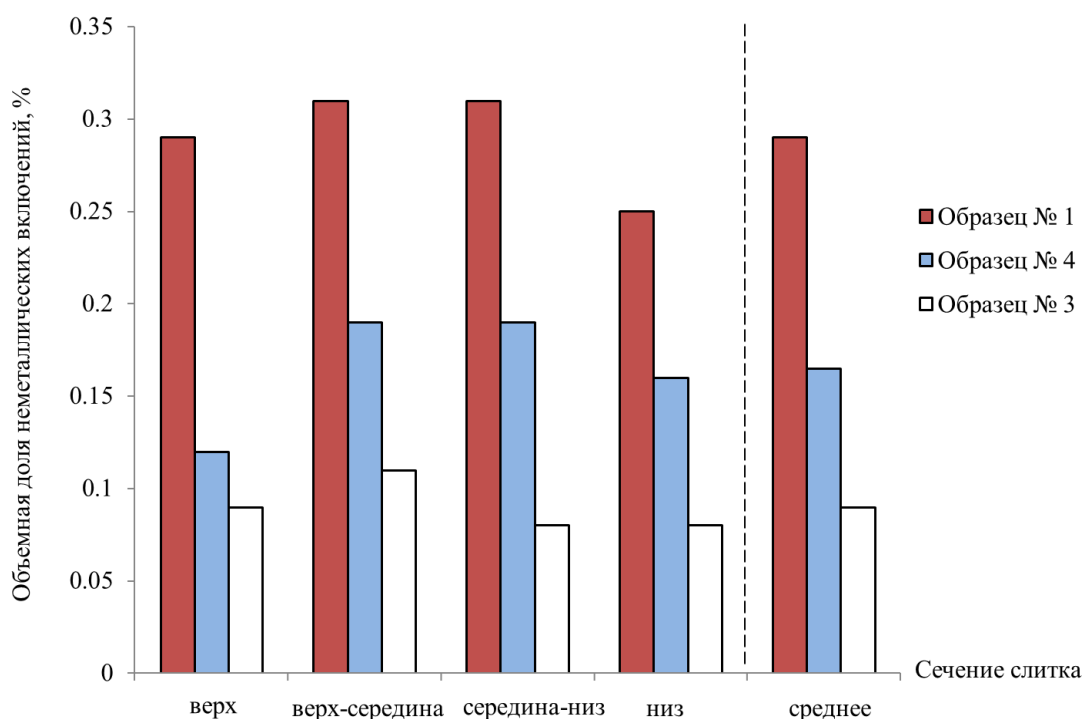


Рисунок 3.18 – Объемная доля НВ на различной глубине слитка невакуумированного металла, полученного при разном количестве внесенной с ШОС влаги

Из рисунка 3.18 и таблицы 3.3 следует, что снижение количества влаги с 1,65 (плавка 1) до 0,46 % (плавка 3), отдаваемой со шлакообразующей смесью, приводит к уменьшению загрязненности металла по всему сечению слитка с 0,3 до 0,1 % об.

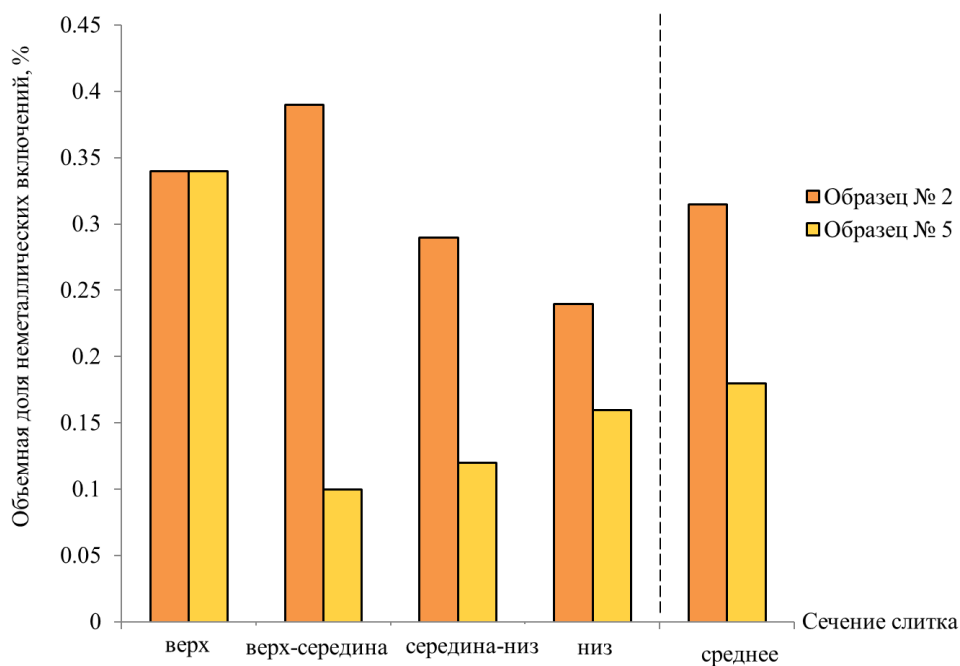


Рисунок 3.19 – Объемная доля НВ на различной глубине слитка вакуумированного металла, полученного при разном количестве внесенной с ШОС влаги

Из рисунка 3.19 и таблицы 3.3 также видно, что сокращение количества отданной с ШОС H_2O с 1,6 до 0,86 % снижает объемную долю НВ с 0,33 до 0,18 % об. На подшлаковую загрязненность металла данная мера не оказывает влияния, она остается высокой, так как металл активно колеблется в ходе вакуумирования и в подшлаковой зоне формируется некоторое равновесие металла и шлака. Также из рисунка видно, что алюминатные включения лучше ассимилируются шлаком, чем силикаты.

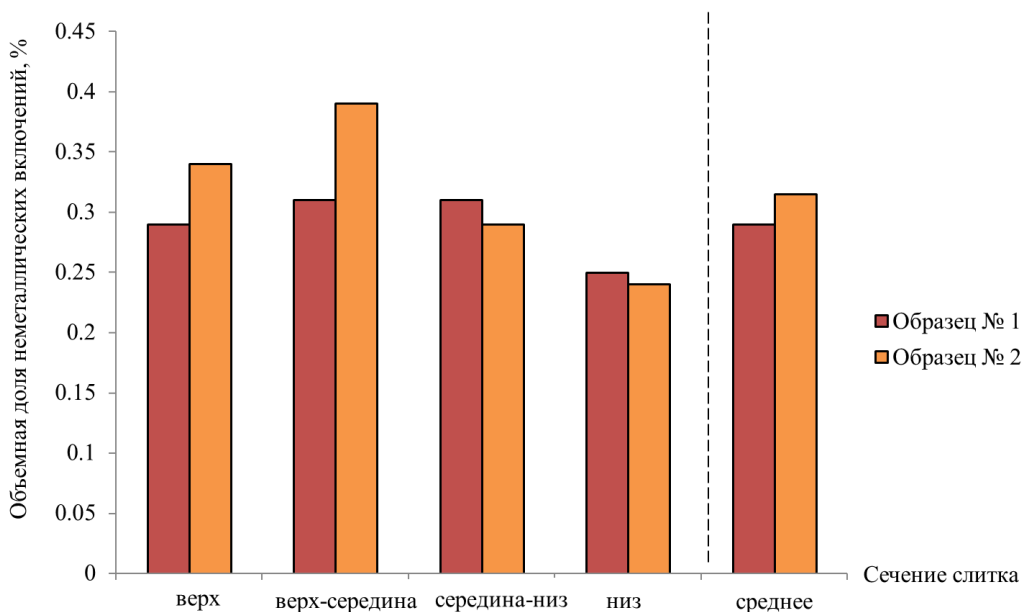
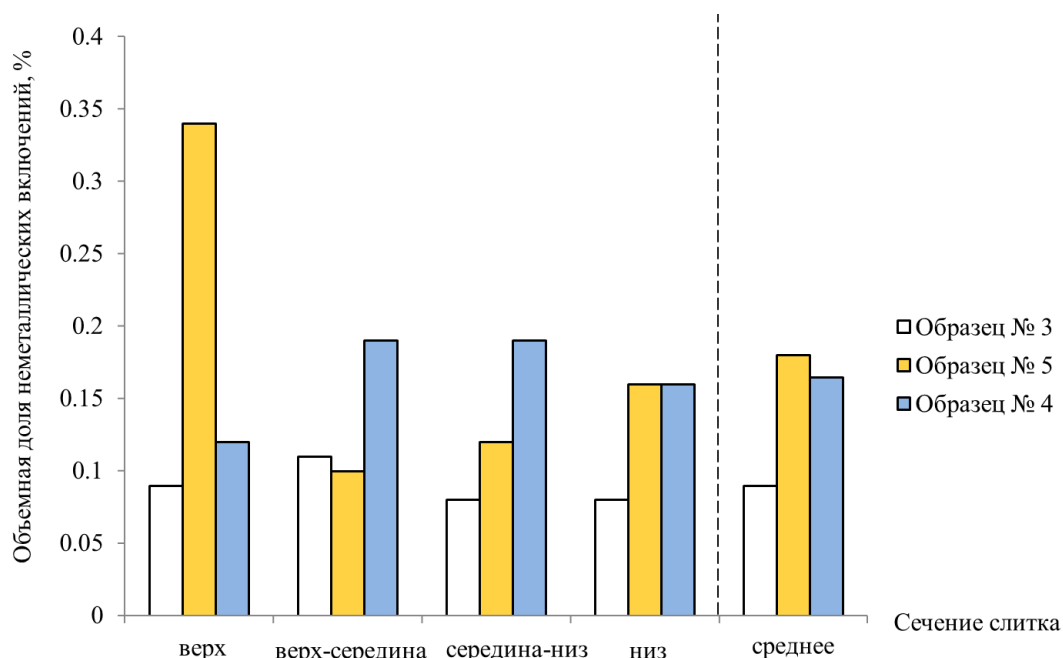
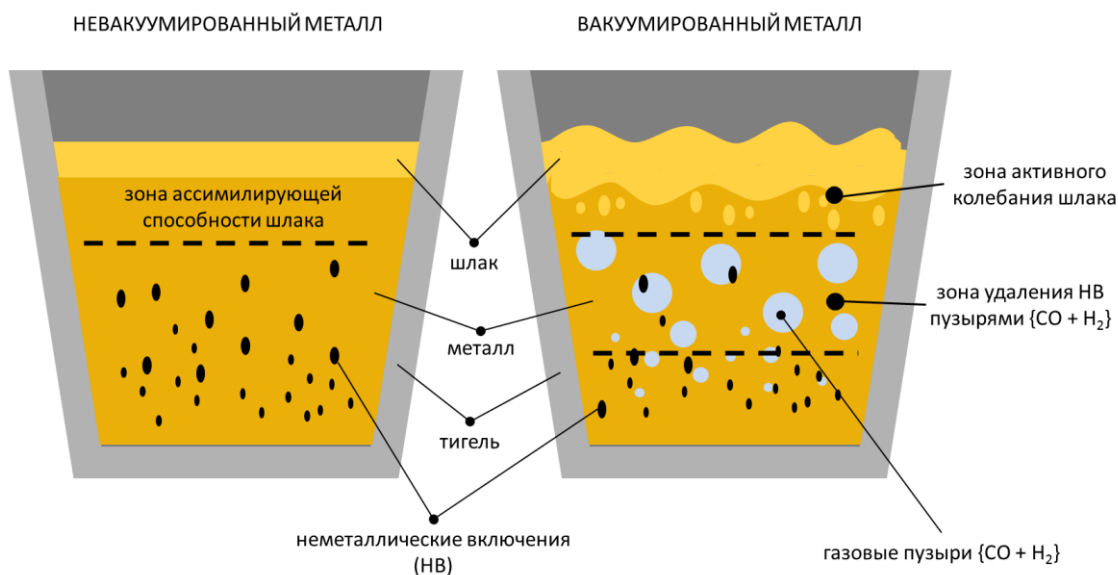


Рисунок 3.20 – Объемная доля НВ на различной глубине слитка металла, раскисленного кремнием, полученного при большом количестве внесенной с ШОС влаги

Из рисунка 3.20 следует, что вакуумирование металла, вступившего в контакт с большим количеством влаги (1,60-1,65 %) ухудшает ситуацию – загрязненность подшлаковой зоны повышается, так как металл чрезмерно активно перемешивается со шлаком, проявляющим окислительные свойства за счет содержащейся в нем H_2O .



а



б

Рисунок 3.21 – Механизм удаления НВ и их объемная доля на различной глубине слитка металла, раскисленного алюминием, полученного при разном количестве внесенной с ШОС влаги: а – объемная доля НВ, б – предположительный механизм

Из рисунка 3.21а следует, что вакуумирование металла, взаимодействовавшего даже с умеренно влажным шлаком, приводит к значительному загрязнению подшлаковой зоны неметаллическими включениями. Однако оно значительно снижает количество НВ в срединной части слитка вплоть до уровня, отвечающего стали, полученной при шлаке, предварительно прокаленном при $T = 900$ °С. Предварительно объяснить данное явление поможет схема, изображенная на рисунке 3.21б. Из неё видно, что этот эффект обусловлен тем, что при вакуумировании металла образуется большое количество газовых пузырей, выносящих НВ в шлак. Однако, так как зарождение пузырей происходит на стенках и дне тигля, то пузыри в этих областях еще недостаточно крупны и не обладают достаточной рафинирующей способностью. В результате загрязнённость донной части слитка вакуумированного металла практически остается неизменной, идентичной невакуумированному металлу.

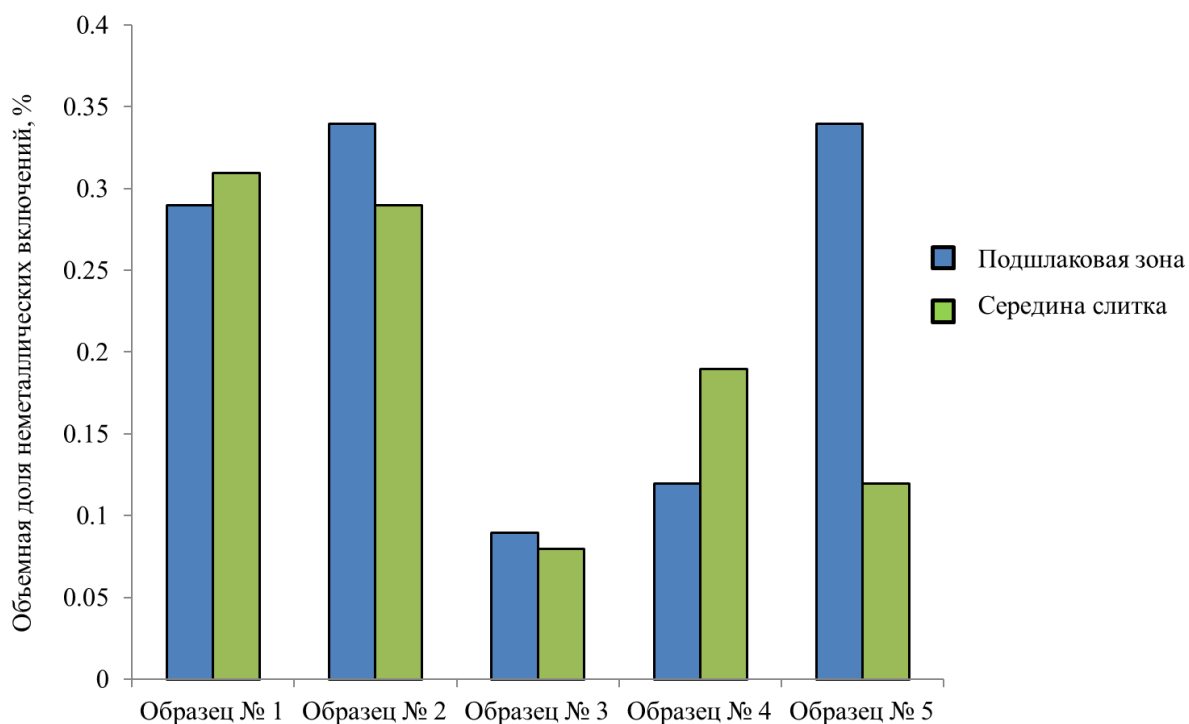


Рисунок 3.22 – Объемная доля НВ в подшлаковой зоне и середине слитка

Также из рисунков 3.12 и 3.22 видно, что количество металлической составляющей в шлаке коррелирует с долей неметаллической фазы в подшлаковой зоне слитка. Это связано со взаимным перемешиванием и эмульгированием металла и шлака в условиях, складывающихся в процессе плавки: вакуумирование стали или большое количество влаги в шлаковых добавках.

Естественным продолжением исследования является анализ влияния типа раскислителя (Si и Al) на количество и состав образующихся неметаллических включений.

Влияние типа раскислителя при выплавке стали и количества введенной влаги со шлакообразующей смесью представлено на рисунке 3.23. Рисунок 3.23 составлен по данным таблиц 3.4 и 3.6 для всех плавок: и вакуумированных, и невакуумированных. Горизонтальными цветными линиями на рисунке обозначена максимальная объемная доля оксидных включений на соответствующих технологических этапах [50].

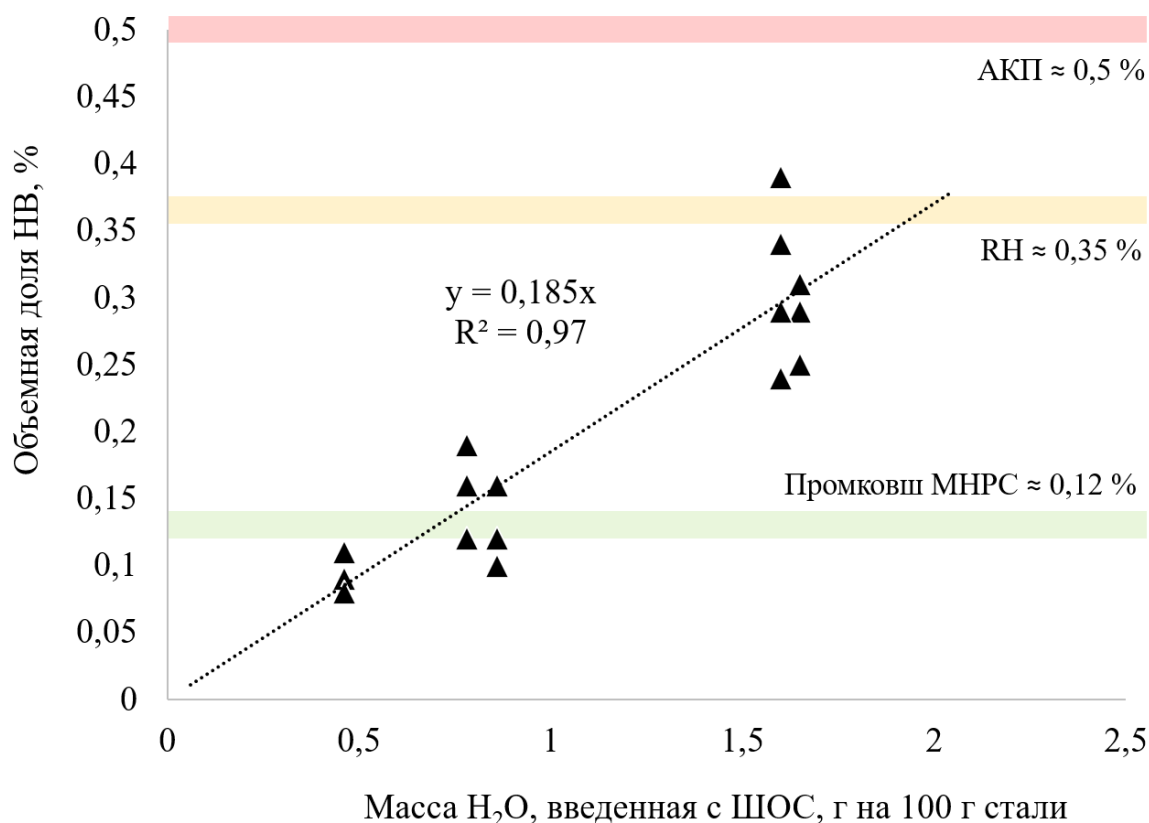


Рисунок 3.23 – Зависимость объемной доли неметаллических включений в различных слоях стального слитка (за исключением подшлаковой зоны) от удельной расчетной массы H_2O (таблица 3.3) на 100 г металла

Из рисунка 3.23 видно, что ведущую роль в образовании неметаллических включений играет количество введенной со шлаковой смесью H_2O . Стоит отметить, что уровень полученных значений загрязнённости металла НВ отвечает реальным значениям для стали, выплавляемой в промышленных условиях – агрегат ковш печь, циркуляционный вакууматор, промковш МНРС [50].

В связи с этим целесообразно оценить какая часть влаги из вводимой со шлаковыми добавками усваивается металлом и образует неметаллические включения в составе стали. Для этого вычислим средний химический состав включений в различных образцах (таблица 3.7). В расчетах будем использовать средний химический состав неметаллических включений в образцах, представленный в таблице 3.8.

Таблица 3.7 – Массовая доля элементов в составе неметаллических включений, %

Название спектра	O	Al	Si	S	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe
Образец 1									
Спектр 7	41,3	0,5	28,0	0,4	-	-	-	1,2	28,6
Спектр 8	28,1	0,1	17,9	0,7	-	-	0,1	0,5	52,7
Спектр 9	51,9	0,3	32,7	-	-	-	-	1,2	13,9
Спектр 10	42,8	0,3	29,1	0,6	-	-	-	0,9	26,3
Спектр 11	31,5	0,3	18,8	0,1	-	-	0,1	0,3	49,1
Спектр 12	53,5	1,0	34,2	0,1	-	-	0,1	3,8	7,4
Спектр 13	41,7	0,6	28,1	-	-	-	-	1,7	27,9
Спектр 14	40,2	0,2	26,9	0,4	-	-	-	0,8	31,5
Спектр 15	36,2	0,3	25,0	0,2	-	-	-	0,6	37,6
Спектр 16	39,0	-	27,8	-	-	-	-	0,4	32,8
Среднее	40,62	0,36	26,85	0,25	-	-	0,03	1,14	30,78
Образец 2									
Спектр 17	32,6	0,3	21,7	-	-	-	-	0,6	44,8
Спектр 18	46,0	0,5	30,3	-	-	-	-	0,8	22,4
Спектр 19	39,0	0,4	27,0	0,2	-	-	-	0,6	32,8
Спектр 20	39,0	0,5	26,9	0,1	-	-	0,2	0,9	32,3
Среднее	39,15	0,43	26,48	0,08	0	0	0,05	0,73	33,08
Образец 3									
Спектр 21	34,1	33,4	-	0,3	-	-	-	0,2	32,0
Спектр 22	36,1	35,8	-	-	-	-	-	-	28,1
Спектр 23	48,0	44,1	-	-	-	-	-	-	7,9
Спектр 24	45,4	42,8	-	-	-	-	-	-	11,8
Спектр 25	38,5	36,9	-	-	-	-	-	-	24,6
Спектр 26	48,4	45,7	-	-	-	0,1	-	-	5,8
Спектр 27	34,5	31,5	-	-	-	-	-	-	34,0
Спектр 28	51,3	47,2	-	-	-	-	-	-	1,6
Среднее	42,04	39,68	0	0,04	0	0,01	0	0,03	18,23
Образец 4									
Спектр 30	29,7	27,8	-	4,5	0,2	-	0,2	3,7	34,0
Спектр 31	34,8	29,6	1,6	-	0,8	-	-	-	33,2
Среднее	32,25	28,7	0,8	2,25	0,5	0	0,1	1,85	33,6
Образец 5									
Спектр 33	35,1	33,5	-	-	-	-	-	-	31,5
Спектр 34	23,0	19,3	0,5	0,5	-	-	-	-	56,7
Спектр 35	23,5	20,8	0,3	0,1	-	-	-	0,4	54,9
Спектр 36	28,3	28,3	0,3	-	-	-	-	0,4	42,7
Спектр 37	23,4	20,9	-	-	-	-	-	-	55,7
Спектр 38	24,9	23,1	-	-	-	-	-	-	52,1
Спектр 39	35,4	35,0	-	-	-	-	-	-	29,6
Спектр 40	38,5	39,1	-	-	-	-	-	-	22,4
Спектр 41	20,2	17,8	0,1	0,1	-	-	-	-	61,8
Спектр 42	48,5	40,3	-	-	-	-	-	-	11,3
Среднее	30,08	27,81	0,12	0,07	0	0	0	0,08	41,87

Таблица 3.8 – Средний химический состав неметаллических включений в образцах, % масс.

№	%O	%Al	%Si	%Fe	Массовая доля оксида в составе НВ, %					
					FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃			
					$m_{\%FeO} = \frac{M_{FeO} \cdot \%_{Fe}}{M_{Fe}}$	$m_{\%SiO_2} = \frac{M_{SiO_2} \cdot \%_{Si}}{M_{Si}}$	$m_{\%Al_2O_3} = \frac{M_{Al_2O_3} \cdot \%_{Al}}{2M_{Al}}$			
1	41,34	0,00	27,33	31,33	40,8	59,2	0,0			
2	39,66	0,00	26,83	33,51	42,8	57,2	0,0			
3	42,07	39,70	0,00	18,24	23,8	0,0	76,2			
4	34,11	30,36	0,00	35,53	44,3	0,0	55,7			
5	30,15	27,88	0,00	41,97	50,6	0,0	49,4			
Плотность оксида, г/см ³					Объем оксида в составе НВ, %					
ρFeO	ρSiO ₂	ρAl ₂ O ₃	VFeO			VSiO ₂		VAl ₂ O ₃		
			$V_{FeO} = \frac{m_{\%FeO}}{\rho_{FeO}}$			$V_{SiO_2} = \frac{m_{\%SiO_2}}{\rho_{SiO_2}}$		$V_{Al_2O_3} = \frac{m_{\%Al_2O_3}}{\rho_{Al_2O_3}}$		
5,75 [24]	2,2 [25]	3,97 [26]	7,1			26,9		0,0		
			7,4			26,0		0,0		
			4,1			0,0		23,2		
			7,7			0,0		16,9		
			8,8			0,0		15,0		
Объемная доля оксида в НВ, доли										
Объем 100 г НВ, см ³					ΦFeO		ΦSiO ₂		ΦAl ₂ O ₃	
$V_{HB} = V_{FeO} + V_{SiO_2} + V_{Al_2O_3}$					$\varphi_{FeO} = \frac{V_{FeO}}{V_{HB}}$		$\varphi_{SiO_2} = \frac{V_{SiO_2}}{V_{HB}}$		$\varphi_{Al_2O_3} = \frac{V_{Al_2O_3}}{V_{HB}}$	
34,0					0,21		0,79		0,00	
33,4					0,22		0,78		0,00	
27,3					0,15		0,00		0,85	
24,6					0,31		0,00		0,69	
23,8					0,37		0,00		0,63	

Из таблицы 3.8 видно, что в образцах неметаллические включения представлены оксидами кремния и железа (плавки 1 и 2), или оксидами алюминия и железа (плавки 3, 4 и 5).

Зная химический состав неметаллических включений и их объемную долю в металле слитка вычислим массовую долю НВ в образцах по формуле:

$$[\%HB] = \frac{\phi_{HB} \cdot (\phi_{FeO} \cdot \rho_{FeO} + \phi_{SiO_2} \cdot \rho_{SiO_2} + \phi_{Al_2O_3} \cdot \rho_{Al_2O_3}) \cdot 100\%}{\rho_{сталь}},$$

где ϕ_{FeO} – объемная доля FeO в НВ, доли;

ϕ_{SiO_2} – объемная доля SiO₂ в НВ, доли;

$\phi_{Al_2O_3}$ – объемная доля Al₂O₃ в НВ, доли;

ϕ_{HB} – объемная доля НВ в слитке, доли;

ρ_{FeO}^* – плотность монооксида железа, FeO = 5,75 г/см³ [27];

$\rho_{SiO_2}^*$, плотность оксида кремния, SiO₂ = 2,2 г/см³ [28];

$\rho_{Al_2O_3}^*$, плотность оксида алюминия, Al₂O₃ = 3,97 г/см³ [29];

$\rho_{сталь}^*$, плотность стали, $\rho_{сталь} = 7,85$ г/см³ [30].

*Плотности материалов даны для нормально температуры, так как металлографические исследования проводились при нормальных температурах: +20 °С.

Результаты расчета представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Расчет массовой доли НВ в составе слитка, %

№	Объемная доля НВ в металле, доли	Объемная доля оксида в НВ, доли			Массовая доля НВ, %
	$\varphi_{\text{НВ}}$	φ_{FeO}	φ_{SiO_2}	$\varphi_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$[\% \text{НВ}]$
1	0,0029	0,21	0,79	0,00	0,109
2	0,0032	0,22	0,78	0,00	0,120
3	0,0009	0,15	0,00	0,85	0,049
4	0,0017	0,31	0,00	0,69	0,095
5	0,0018	0,37	0,00	0,63	0,106

По данным таблиц 3.3 и 3.9 построим зависимость средней массовой доли НВ в металле образцов от массы влаги, внесенной с ШОС, для стали, раскисленной кремнием и алюминием.

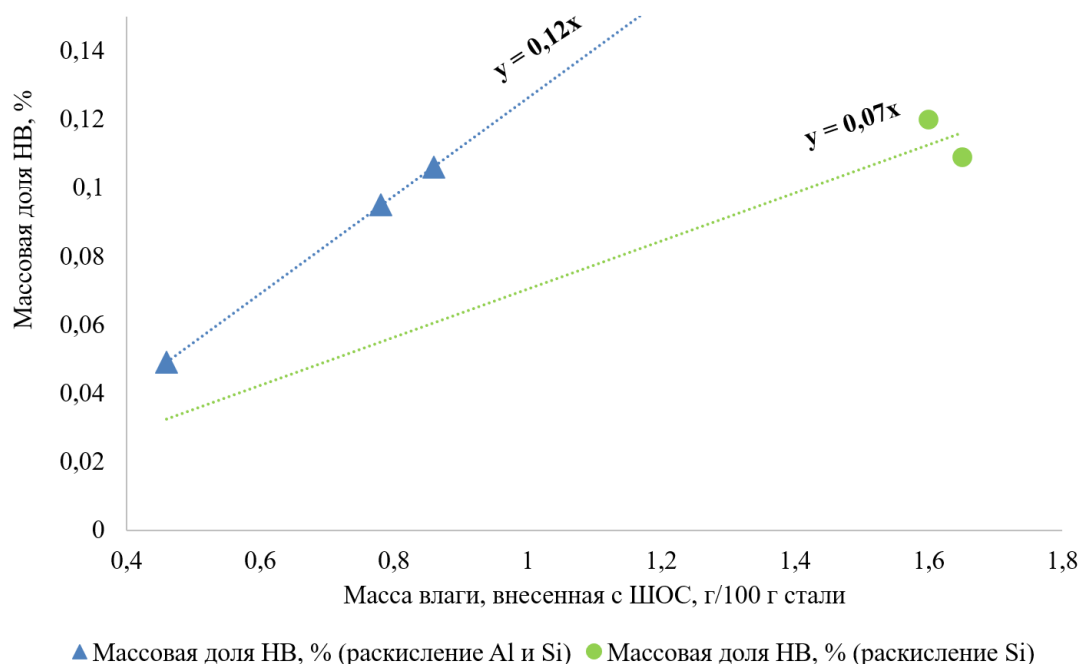


Рисунок 3.24 – Зависимость средней массовой доли НВ в металле образцов от массы влаги, внесенной с ШОС

Из рисунка 3.24 следует, что при равном количестве внесенной с ШОС влаги массовая доля неметаллических включений в раскисленной алюминием стали выше, чем в металле раскисленном кремнием. Для того чтобы определить степень усвоения влаги из ШОС, вычислим стехиометрическое количество влаги, необходимое для образования

соответствующих массовых долей неметаллических включений в 100 г металла. Результаты расчета представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Расчет количества влаги, стехиометрической с неметаллическими включениями, оставшимися в исследуемых образцах

Образец	Массовая доля НВ, %, [%НВ] (см. таблица 3.9)	Массовая доля кислорода в составе НВ, % %О (см. таблица 3.8)	Стехиометрическая масса H ₂ O, необходимая для образования НВ в 100 г металла, г $m_{H_2O} = \frac{[\%НВ] \cdot \%О \cdot 100г \cdot 10^{-4}}{16/18}$ 16/18 – массовая доля кислорода в молекуле H ₂ O
1	0,109	41,34	0,051
2	0,120	39,66	0,054
3	0,049	42,07	0,023
4	0,095	34,11	0,036
5	0,106	30,15	0,036

Связь массовой доли неметаллических включений в образцах и стехиометрического количества влаги, необходимой для образования НВ, содержащихся в 100 г металла, представлена на рисунке 3.25.

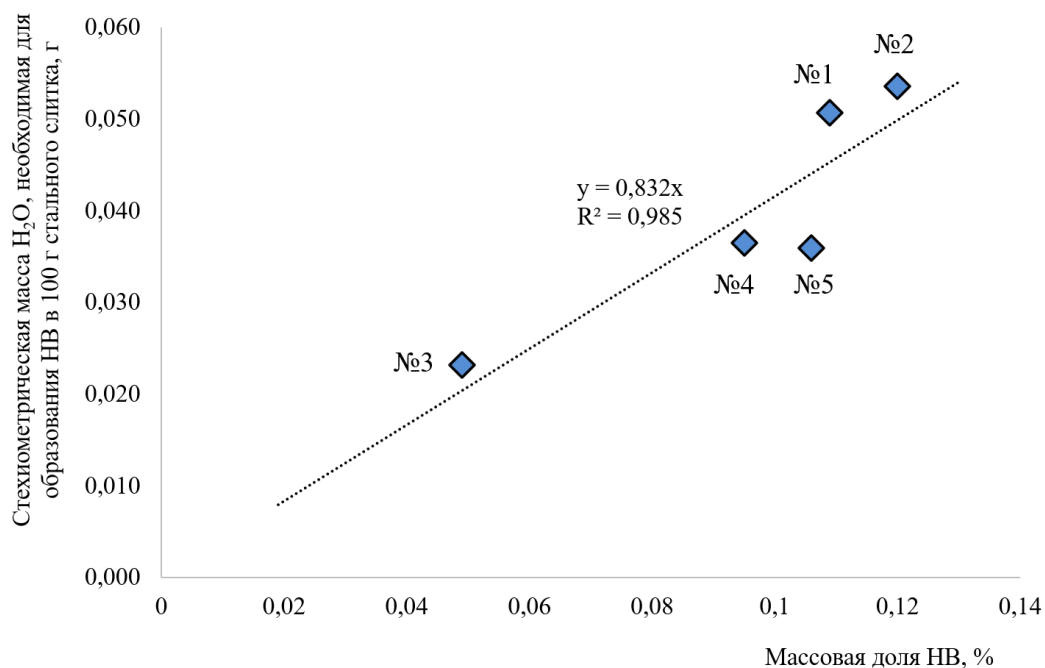


Рисунок 3.25 – Связь массовой доли неметаллических включений в образцах и стехиометрического количества влаги, необходимого для их образования

Из рисунка 3.25 видно, что стехиометрическая масса влаги, необходимая для образования соответствующего количества неметаллических включений в стали, на два порядка ниже массы влаги, введенной в металл с добавками ШОС (см. рисунок 3.23). Это связано с тем,

что не вся влага идет на окисление металла и при этом значительная доля образующихся НВ удаляется в шлак.

В соответствии с этим необходимо вычислить массу H_2O , необходимую для образования всех первичных неметаллических включений в металле (как оставшихся в металле, так и удаленных). Для этого провели термодинамический расчет в программе «STM». В качестве шихты выступили: 200 г АРМКО-железа и 12 г ШОС $CaO:SiO_2:Al_2O_3 = 40:40:20$ %. Так как в плавках 3, 4, 5 отдача ШОС осуществлялась в алюминиевой оболочке массой 0,4 г, то при моделировании этих плавов учитывали и этот материал. После формирования основной шихты в ходе расчетов варьировали массу вводимой H_2O в диапазоне от 0 до 10 г. Моделирование проводили в условиях: $T = 1550$ °С и давлении в системе 1 атм. В результате расчета получали химические составы и массы металлической и шлаковой фаз.

При увеличении массы введенной влаги увеличивается расчетная масса оксидов шлака. Принято, что прирост массы оксидов и будет являться расчетной оценкой массы всех образовавшихся включений. Ясно, что часть из них в реальной плавке удалится в шлак, а часть останется в металле. Допустим, что химический состав неметаллических включений оставшихся в металле совпадает с составом НВ, удаленных из металла. Состав образующихся включений может быть выражен как через содержание оксидов (SiO_2 , Al_2O_3 , FeO), так и через концентрацию химических элементов (Si , Al , Fe , O). Состав НВ считали по приросту массы каждого из оксидов в шлаковой фазе Δm_{SiO_2} , $\Delta m_{Al_2O_3}$, Δm_{FeO} и соответственно элементов $100\% \cdot i / \Sigma i$, где i – Si , Al , Fe , O . В процессе моделирования отмечено, что состав включений существенно зависит от массы вводимой в систему влаги. Расчетную массу воды, прореагировавшей с металлом и образовавшей включения, определяли по условию совпадения расчетного и фактического химического состава полученных включений (таблица 3.8).

В результате получили эволюцию химического состава образующихся неметаллических включений в зависимости от вида ведущего раскислителя и массы воды, подаваемой в систему (рисунки 3.26 и 3.27).

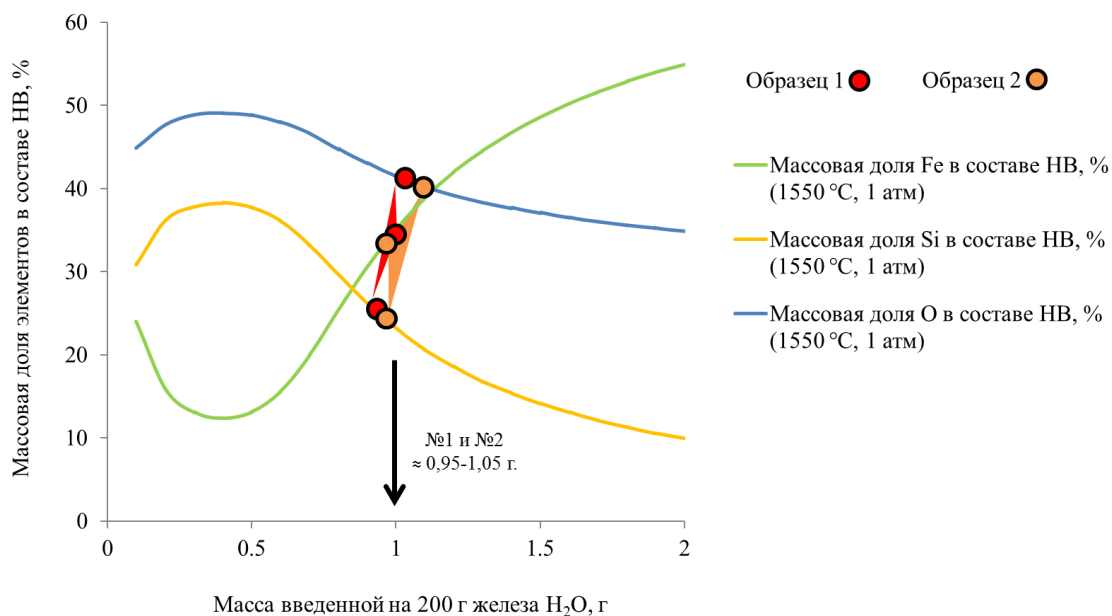


Рисунок 3.26 – Связь массовой доли элементов в составе НВ и массы введенной на 200 г АРМКО-железа H_2O , когда определяющий раскислитель – Si. Точки на графике – фактический элементный состав НВ для плавов 1 и 2

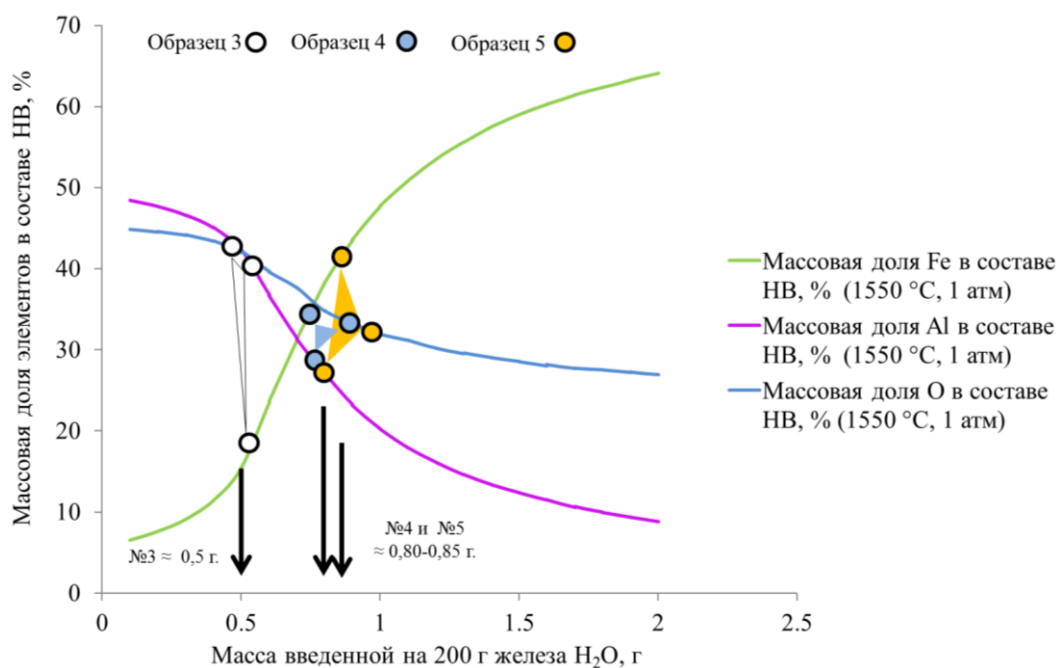


Рисунок 3.27 – Связь массовой доли элементов в составе НВ и массы введенной на 200 г АРМКО-железа H_2O , когда определяющий раскислитель – Al. Точки на графике – фактический элементный состав НВ для плавов 3, 4 и 5

Таким образом, используя фактические данные об элементном составе НВ и результаты термодинамического расчета (рисунки 3.26 и 3.27), определили массу H_2O , которая термодинамически обеспечивает химический состав образующихся неметаллических

включений. После этого можно определить степень усвоения влаги из шлаковых добавок, а также установить прямую зависимость загрязненности стали от вида раскислителя (таблица 3.11).

Таблица 3.11 – Расчет доли НВ оставшихся в металле по отношению ко всем включениям образованным при взаимодействии с H_2O , %

Плавка	Средняя массовая доля НВ, % (таблица 3.9)	Масса H_2O , стехиометрическая оставшимся в металле НВ (таблица 3.10), г/100 г металла	Термодинамический расчет массы H_2O , образовавшей все НВ (рисунки 3.26 и 3.27), г/100 г металла	Доля оставшихся в металле НВ от всех образованных, %
		X	Y	$Z = 100\% \cdot Y/X$
1	0,109	0,051	0,48	10,56
2	0,120	0,054	0,53	10,10
3	0,049	0,023	0,25	9,28
4	0,095	0,036	0,40	9,11
5	0,106	0,036	0,43	8,36

Из таблицы 3.11 видно, что доля включений, оставшихся в металле после взаимодействия с влагой, составляет порядка 10 % от их начальной массы; то есть в ходе плавки удалилось 90 %. Вычислим долю H_2O , образующей НВ в стали, которые останутся в матрице метала (таблицы 3.12 и 3.13).

Таблица 3.12 – Расчет усвоения влаги из шлакообразующей смеси, %

№ обр.	Фактическая масса H_2O , внесенная с ШОС, г/100 г металла (таблица 3.3)	Расчетная масса H_2O , вступившая в реакцию со сталью, г/100 г металла (Y, таблица 3.11)	Усвоение влаги из шлакообразующей смеси, %	
	A	B	$B = 100\% \cdot B/A$	
1	1,65	0,48	29,09	среднее 31,11
2	1,60	0,53	33,13	
3	0,46	0,25	54,35	среднее 51,88
4	0,78	0,40	51,28	
5	0,86	0,43	50,00	

Таблица 3.13 – Расчет доли влаги, провзаимодействовавшей с металлом, от общего количества введенной со шлаковой смесью H_2O

№ обр.	Доля оставшихся в металле НВ от всех образованных, % (таблица 3.3)	Усвоение влаги из шлакообразующей смеси, %	Доля H_2O , эквивалентная массе НВ, оставшихся в металле, от фактической массы влаги, внесенной с ШОС, %	
	Z	$B = 100\% \cdot B/A$	$\Gamma = Z \cdot B/100\%$	
1	10,56	29,09	среднее	среднее 3,21
2	10,10	33,13	31,11	
3	9,28	54,35	5,04	среднее 4,63
4	9,11	51,28	4,67	
5	8,36	50,00	4,18	

Таблицы 3.12 и 3.13 показывают, что в металле раскисленном кремнием эквивалентная оксидным включениям масса H_2O на 30 % ниже, чем в стали раскисленной алюминием. Для того, чтобы объяснить этот эффект, необходимо провести дополнительный термодинамический и статистический анализ. Для этого произвели дополнительные исследования по содержанию общего [O], [N] и [H] в стали. Результаты лабораторных исследований полученных образцов представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.14 – Результаты исследований образцов металла экспериментальных плавов

Плавка	Масса внесенной H_2O , г/100 г стали	верх слитка	середина слитка	низ слитка	среднее по слитку
		Доля НВ, об. % (оптический микроскоп «Leica» DM IRM)			
1	1,65	0,29	0,31	0,25	0,283
2	1,60	0,34	0,34	0,24	0,307
3	0,46	0,09	0,095	0,08	0,088
4	0,78	0,12	0,19	0,16	0,157
5	0,86	0,34	0,11	0,16	0,203
– // –		[H], ppm (анализатор «LECO» RH-402)			
1	1,65	2,41	1,69	1,61	1,903
2	1,60	1,16	1,46	2,23	1,617
3	0,46	1,17	2,68	2,27	2,040
4	0,78	1,22	2,96	1,23	1,803
5	0,86	0,7	1,33	0,62	0,883
– // –		[O], % (анализатор «LECO» TC-600)			
1	1,65	0,0315	0,0343	0,0388	0,0349
2	1,60	0,039	0,0383	0,0402	0,0392
3	0,46	0,0171	0,0125	0,00917	0,0129
4	0,78	0,0245	0,0205	0,0244	0,0231
5	0,86	0,0185	0,00501*	0,00393	0,0091
– // –		[N], % (анализатор «LECO» TC-600)			
1	1,65	0,00721	0,00753	0,00720	0,0073
2	1,60	0,00553	0,00658	0,00551	0,0059
3	0,46	0,00535	0,0056	0,00567	0,0055
4	0,78	0,00482	0,00571	0,00467	0,0051
5	0,86	0,00975	0,00748*	0,00703	0,0081
Примечание* – две пробы для экспресс-теста были вынужденно изъяты из придонной части слитка. Поэтому при дальнейшем анализе эти результаты не учитывались.					

На основе данных таблицы 3.14 произведем оценку усвоения кислорода жидким металлом из влаги, внесенной ШОС (таблица 3.15).

Таблица 3.15 – Расчет усвоения кислорода из влаги ШОС по данным ТС-600

Плав-ка	Масса внесенной H ₂ O, г/100 г слитка	Масса введенного кислорода с влагой ШОС, г/100 г слитка	Среднее содержание суммарного кислорода, %	Усвоение кислорода из влаги ШОС, %	
	A	B = A · 16/18	B	Г = 100% · B/B	
1	1,65	1,47	0,0349	2,37	2,56
2	1,60	1,42	0,0392	2,76	
3	0,46	0,409	0,0129	3,15	3,24
4	0,78	0,693	0,0231	3,33	
5	0,86	0,764	0,0091	1,19*	
Примечание*– две пробы для экспресс-теста были вынужденно изъяты из придонной части слитка. Поэтому в рамках данной оценки результаты образца не учитывались.					

Из таблицы 3.15 также следует, что разница между усвоением кислорода из влаги металлом раскисленным алюминием на 30 % выше, чем при раскислении его кремнием. С использованием данных таблиц 3.12 и 3.15 составим сводную диаграмму усвоения влаги ШОС металлом в зависимости от типа раскислителя. Результаты анализа имеющихся значений представлены на рисунке 3.28.

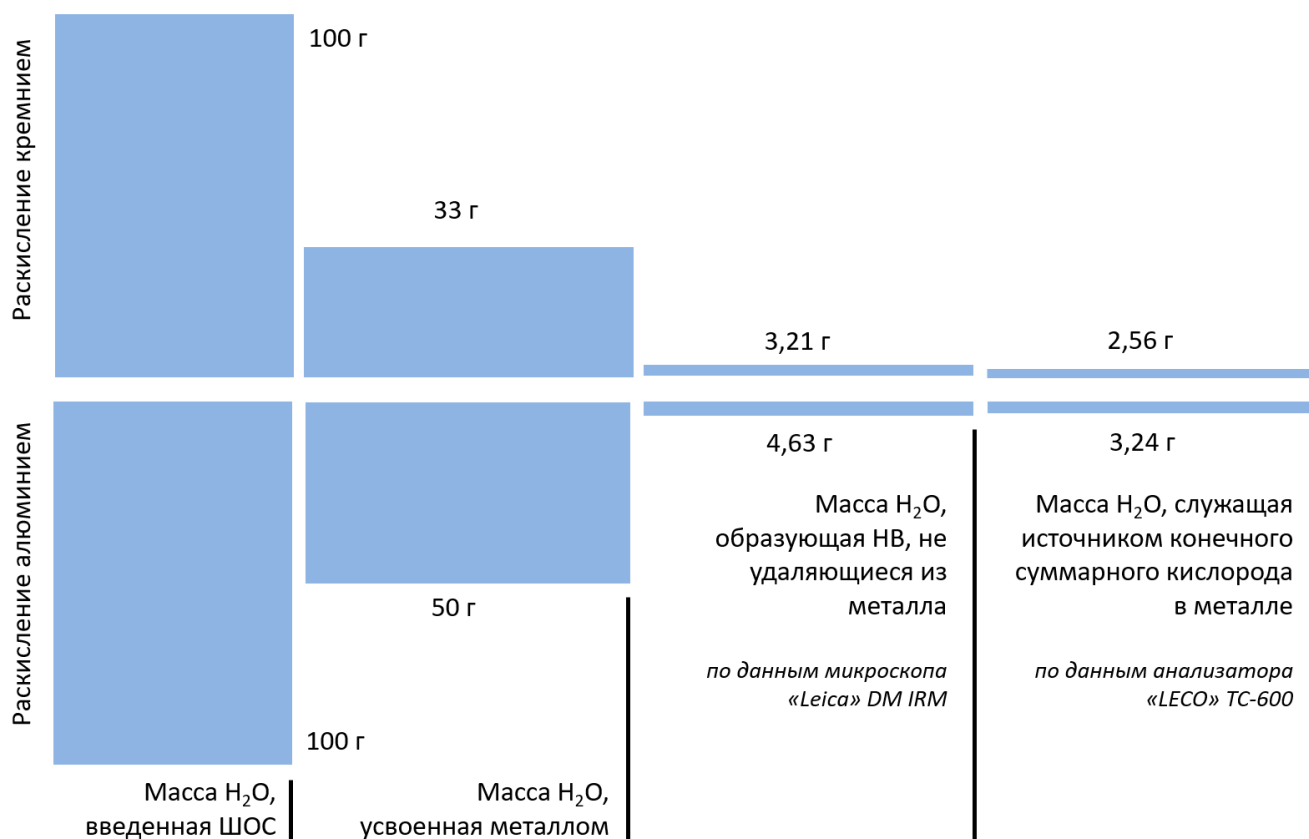


Рисунок 3.28 – Влияние влаги шлакообразующей смеси на окисление металла в зависимости от используемого раскислителя

Таким образом, из рисунков 3.23 и 3.28 видно, что раскисленная алюминием сталь более склонна к образованию включений под воздействием влаги ШОС, чем раскисленная кремнием. По полученным значениям (см. рисунок 3.28) выполним оценку склонности металла раскисленного алюминием и кремнием к образованию оксидных НВ при взаимодействии с H_2O :

– Масса H_2O , вступившая в реакцию с металлом раскисленным Al выше, чем раскисленным Si, на: $(50 \text{ г} - 33 \text{ г}) \cdot 100 \% / 50 \text{ г} = 34 \% \text{ отн.};$

– Масса H_2O , образовавшая НВ не удалившиеся из металла раскисленного Al выше, чем раскисленного Si, на: $(4,63 \text{ г} - 3,21 \text{ г}) \cdot 100 \% / 4,63 \text{ г} = 31 \% \text{ отн.};$

– Масса H_2O , эквивалентная остаточному суммарному кислороду в металле раскисленном Al выше, чем раскисленном Si, на: $(3,24 \text{ г} - 2,56 \text{ г}) \cdot 100 \% / 2,56 \text{ г} = 27 \% \text{ отн.}$

Из результатов расчета видно, что масса H_2O , которая вступает в реакцию с металлом раскисленным алюминием, в среднем на 30 % больше взаимодействующей со сталью раскисленной кремнием. Рассмотрим данное положение с точки зрения более детального термодинамического анализа. С использованием данных [23] выполним термодинамические расчеты, показывающие, что влага может выступать в качестве окислителя для таких компонентов как Al, Si, Mn, Cr, Fe, C.

Расчет окислительной способности H_2O для чистого железа

Рассчитаем окислительную способность $H_2O_{(г)}$ по отношению к жидкому железу. Для этого скомбинируем соответствующие реакции и их стандартные энергии Гиббса, опираясь на данные [30].

$$+ \left\{ \begin{array}{l} H_2O_{(г)} = H_{2(г)} + \frac{1}{2} O_{2(г)}; \Delta G_1^0 = 251070 - 57,65 \cdot T, \text{ Дж} \\ Fe_{(ж)} + \frac{1}{2} O_{2(г)} = FeO_{(ж)}; \Delta G_2^0 = -245000 + 53 \cdot T, \text{ Дж} \\ 2 \cdot \left(\frac{1}{2} H_{2(г)} = [H]_{1\% \text{ в Fe}} \right); 2\Delta G_3^0 = 2 \cdot (36500 + 30,46 \cdot T), \text{ Дж} \end{array} \right.$$

$$H_2O_{(г)} + Fe_{(ж)} = 2[H]_{1\% \text{ в Fe}} + FeO_{(ж)}; \Delta G_4^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 + 2\Delta G_3^0$$

$$\Delta G_4^0 = 79070 + 56,27 \cdot T, \text{ Дж}$$

$$\lg K_4 = -\frac{\Delta G_4^0}{2,3 \cdot R \cdot T} = -\frac{79070 + 56,27 \cdot T}{2,3 \cdot 8,31441 \cdot T} \approx -\frac{4130}{T} - 2,94$$

При 1600°C $\lg K_4 = -5,1450$; $K_4 = 10^{-0,145} \cdot 10^{-5} = 0,716 \cdot 10^{-5}$.

Найдем значение P_{H_2O} , при превышении которого H_2O сможет окислять $Fe_{(ж)}$ до $FeO_{(ж)}$ при различных $[\%H]$ и $1600\text{ }^\circ\text{C}$.

Запишем выражение K_4 .

$$\lg K_4 = \frac{[\%H]^2 \cdot a_{FeO}}{P_{H_2O} \cdot a_{Fe}}$$

Согласно условию расчета Fe и FeO – это чистые вещества. Поэтому $a_{Fe} = 1$ и $a_{FeO} = 1$. Тогда

$$\lg K_4 = \frac{[\%H]^2}{P_{H_2O}} \text{ и } P_{H_2O} = \frac{[\%H]^2}{K_4}$$

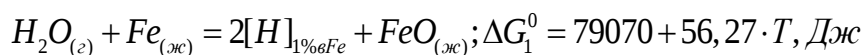
При $[\%H] = 1 \cdot 10^{-4} \%$ (1 ppm)

$$P_{H_2O} = \frac{1 \cdot 10^{-8}}{0,716 \cdot 10^{-5}} = 1,392 \cdot 10^{-3} \text{ атм или } 141,55 \text{ Па}$$

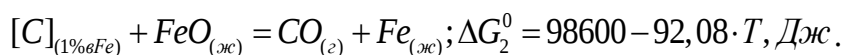
То есть при концентрации водорода 1 ppm, активности $a_{FeO} = 1$ и давлении P_{H_2O} выше 141,55 Па жидкое железо окисляется парами воды до $FeO_{(ж)}$. При более низкой активности FeO в шлаке железо может окисляться и при меньшем давлении P_{H_2O} . Отметим, что повышение концентрации водорода в металле будет уменьшать тенденцию к окислению, то есть будет уменьшать окисление железа.

Расчет окислительной способности H_2O по отношению к растворенному в железе углероду

Ранее путем комбинирования реакций получено ΔG_1^0 для реакции



Добавим к этой реакции уравнение реакции восстановления FeO растворенным углеродом $[C]$.



Получим $[C]_{(1\%Fe)} + H_2O_{(г)} = CO_{(г)} + 2[H]_{(1\%Fe)}; \Delta G_3^0 = 177670 - 35,81 \cdot T, \text{ Дж}$

$$\lg K_4 = -\frac{\Delta G_3^0}{2,3 \cdot R \cdot T} = -\frac{177670 - 35,81 \cdot T}{19,145 \cdot T} \approx -\frac{9280}{T} + 1,87.$$

При 1600 °C $\lg K_3 = -3,0846$; $K_3 = 10^{-0,0846} \cdot 10^{-3} = 0,823 \cdot 10^{-3}$.

$$K_3 = \frac{a_H^2 \cdot P_{CO}}{a_C \cdot P_{H_2O}} = \frac{[H]^2 \cdot f_H^2 \cdot P_{CO}}{[C] \cdot f_C \cdot P_{H_2O}};$$

В первом приближении примем, что f_H и $f_C = 1$, тогда

$$P_{H_2O} = \frac{[H]^2 \cdot P_{CO}}{[C] \cdot K_3}.$$

Примем, что $P_{CO} = 1$ атм, т.е. процесс идет в открытой атмосфере, тогда

$$P_{H_2O} = \frac{[H]^2}{[C] \cdot K_3}.$$

Пусть $T = 1600$ °C и $[C] = 0,05$ %. Тогда при $[H] = 1$ ppm получим

$$P_{H_2O} = \frac{1 \cdot 10^{-8}}{0,05 \cdot 0,823 \cdot 10^{-3}} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ атм}.$$

Таким образом для жидкой стали с содержанием $[C] = 0,05$ % и $[H] = 1$ ppm парциального давления паров воды в воздухе $2,4 \cdot 10^{-4}$ атм. достаточно, чтобы окислить углерод. То есть у H_2O достаточно сильная окислительная способность по отношению к углероду, даже при его низкой концентрации в стали. Отметим, что фактическое P_{H_2O} в атмосфере варьирует от $10 \cdot 10^{-4}$ до $300 \cdot 10^{-4}$ атм, что явно превышает $2,4 \cdot 10^{-4}$ атм.

Расчет окислительной способности H_2O по отношению к растворенному в железе марганцу

$$\begin{aligned}
 & \left\{ \begin{aligned} H_2O_{(z)} &= H_{2(z)} + \frac{1}{2} O_{2(z)}; \Delta G_1^0 = 251070 - 57,65 \cdot T, \text{ Дж} \\ Mn_{(ж)} + \frac{1}{2} O_{2(z)} &= MnO_{(мс)}; \Delta G_2^0 = -408400 + 90 \cdot T, \text{ Дж} \\ [Mn]_{(1\%Fe)} &= Mn_{(ж)}; \Delta G_3^0 = -5500 + 39,1 \cdot T, \text{ Дж} \\ 2 \cdot \left(\frac{1}{2} H_{2(z)} = [H]_{1\%Fe} \right) &; 2\Delta G_4^0 = 2 \cdot (36500 + 30,46 \cdot T), \text{ Дж} \end{aligned} \right. \\
 & \hline
 & H_2O_{(z)} + [Mn]_{(1\%Fe)} = 2[H]_{1\%Fe} + MnO_{(мс)}; \Delta G_5^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0 + 2\Delta G_4^0 \\
 & \Delta G_5^0 = -89830 + 132,37 \cdot T, \text{ Дж}
 \end{aligned}$$

$$\lg K_5 = -\frac{\Delta G_5^0}{2,3 \cdot R \cdot T} = -\frac{-89830 + 132,37 \cdot T}{19,1446 \cdot T} \approx \frac{4692}{T} - 6,914$$

При 1600°C $\lg K_5 = -4,409$; $K_5 = 10^{-0,409} \cdot 10^{-4} = 0,39 \cdot 10^{-4}$.

Запишем выражение K_5

$$K_5 = \frac{a_{MnO} \cdot [H]^2 \cdot f_H^2}{[Mn] \cdot f_{Mn} \cdot P_{H_2O}};$$

Примем $f_H, f_{Mn}, a_{MnO} = 1$, тогда

$$K_5 = \frac{[H]^2}{[Mn] \cdot P_{H_2O}}; P_{H_2O} = \frac{[H]^2}{[Mn] \cdot K_5}.$$

Примем, что $[Mn] = 1\%$

$$P_{H_2O} = \frac{[H]^2}{[Mn] \cdot K_5} \rightarrow \text{при } 1600^\circ\text{C } P_{H_2O} = \frac{[H]^2}{1 \cdot 0,39 \cdot 10^{-4}}, \text{ атм.}$$

Тогда для $[H] = 1 \text{ ppm} = 1 \cdot 10^{-4} \%$

$$P_{H_2O} = \frac{1 \cdot 10^{-8}}{1 \cdot 0,39 \cdot 10^{-4}} = 2,56 \cdot 10^{-4}, \text{ атм.}$$

Отсюда также видно, что для жидкого железа, содержащего 1% $[Mn]$ и 1 ppm $[H]$ парциального давления паров воды в воздухе $2,56 \cdot 10^{-4}$ атм достаточно, чтобы окислять марганец до $MnO_{тв}$. Отметим, эта величина также значительно ниже наблюдаемых фактических значений P_{H_2O} в атмосфере.

Расчет окислительной способности H₂O по отношению к растворенному в железе хрому

$$\begin{cases}
 3H_{2O_{(z)}} = 3H_{2(z)} + \frac{3}{2}O_{2(z)}; 3\Delta G_1^0 = 753210 - 172,95 \cdot T, \text{ Дж} \\
 2Cr_{(m\theta)} + \frac{3}{2}O_{2(z)} = Cr_2O_{3(m\theta)}; \Delta G_2^0 = -1131000 + 250 \cdot T, \text{ Дж} \\
 + \begin{cases}
 2Cr_{(ж)} = 2Cr_{(m\theta)}; 2\Delta G_3^0 = -41840 + 19,254 \cdot T, \text{ Дж} \\
 2[Cr]_{(1\%Fe)} = 2Cr_{(ж)}; 2\Delta G_4^0 = 0 + 75,32 \cdot T, \text{ Дж} \\
 6 \cdot \left(\frac{1}{2} H_{2(z)} = [H]_{1\%Fe} \right); 6\Delta G_5^0 = 219000 + 182,76 \cdot T, \text{ Дж}
 \end{cases}
 \end{cases}$$

$$3H_{2O_{(z)}} + 2[Cr]_{(1\%Fe)} = 6[H]_{1\%Fe} + Cr_2O_{3(m\theta)}; \Delta G_6^0 = 3\Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 + 2\Delta G_3^0 + 2\Delta G_4^0 + 6\Delta G_5^0$$

$$\Delta G_6^0 = -200630 + 354,38 \cdot T, \text{ Дж}$$

$$\lg K_6 = -\frac{\Delta G_6^0}{2,3 \cdot R \cdot T} = -\frac{-200630 + 354,38 \cdot T}{19,1446 \cdot T} \approx \frac{10480}{T} - 18,51$$

Для реакции

$$H_{2O_{(z)}} + \frac{2}{3}[Cr]_{(1\%Fe)} = 2[H]_{1\%Fe} + \frac{1}{3}Cr_2O_{3(m\theta)}; \lg K_7 = \frac{\lg K_6}{3} = \frac{3493,3}{T} - 6,17$$

При 1600 °C $\lg K_7 = -4,305$; $K_7 = 10^{-0,305} \cdot 10^{-4} = 0,495 \cdot 10^{-4}$. Запишем выражение K для: f_H ,

f_{Cr} , $a_{Cr_2O_3} = 1$ и $[Cr] = 1 \%$:

$$K_7 = \frac{a_{Cr_2O_3}^{1/3} \cdot [H]^2}{[Cr]^{2/3} \cdot P_{H_2O}}; P_{H_2O} = \frac{[H]^2}{[Cr]^{2/3} \cdot K_7} = \frac{[H]^2}{1^{2/3} \cdot 0,495 \cdot 10^{-4}}$$

Тогда для $[H] = 1 \text{ ppm}$

$$P_{H_2O} = \frac{1 \cdot 10^{-8}}{1^{2/3} \cdot 0,495 \cdot 10^{-4}} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ атм}$$

Из результатов расчета следует, что для жидкого железа, содержащего 1 % [Cr] и 1 ppm [H] парциального давления паров воды в воздухе $2,0 \cdot 10^{-4}$ атм достаточно, чтобы окислять хром до $Cr_2O_{3\text{тв}}$. Отметим, эта величина также значительно ниже наблюдаемых фактических значений P_{H_2O} в атмосфере.

Расчет окислительной способности H_2O по отношению к растворенному в железе кремнию

$$\begin{aligned}
 & \left\{ \begin{aligned} H_2O_{(z)} &= H_{2(z)} + \frac{1}{2} O_{2(z)}; \Delta G_1^0 = 251070 - 57,65 \cdot T, \text{ Дж} \\ \frac{1}{2} Si_{(ж)} + \frac{1}{2} O_{2(z)} &= \frac{1}{2} SiO_{2(м)}; \frac{1}{2} \Delta G_2^0 = -473500 + 99 \cdot T, \text{ Дж} \\ \frac{1}{2} [Si]_{(1\%Fe)} &= \frac{1}{2} Si_{(ж)}; \frac{1}{2} \Delta G_3^0 = 65900 + 8,66 \cdot T, \text{ Дж} \\ 2 \cdot \left(\frac{1}{2} H_{2(z)} = [H]_{1\%Fe} \right) &; 2\Delta G_4^0 = 73000 + 60,92 \cdot T, \text{ Дж} \end{aligned} \right. \\
 & \hline
 H_2O_{(z)} + \frac{1}{2} [Si]_{(1\%Fe)} &= 2[H]_{1\%Fe} + \frac{1}{2} SiO_{2(м)}; \Delta G_5^0 = \Delta G_1^0 + \frac{1}{2} \Delta G_2^0 + \frac{1}{2} \Delta G_3^0 + 2\Delta G_4^0
 \end{aligned}$$

$$\Delta G_5^0 = -83530 + 110,93 \cdot T, \text{ Дж}$$

$$\lg K_5 = -\frac{\Delta G_5^0}{2,3 \cdot R \cdot T} = -\frac{-83530 + 110,93 \cdot T}{19,1446 \cdot T} \approx \frac{4363}{T} - 5,794$$

Для температуры 1600 °C $\lg K_5 = 2,329 - 5,794 = -3,4646$; $K_5 = 10^{-0,4646} \cdot 10^{-3} = 0,343 \cdot 10^{-3}$.

Тогда, для рассматриваемой реакции K_5

$$K_5 = \frac{a_{SiO_2}^{1/2} \cdot [H]^2 \cdot f_H^2}{[Si]^{1/2} \cdot f_{Si}^{1/2} \cdot P_{H_2O}}.$$

Запишем выражение K_5 для f_H , f_{Si} , $a_{SiO_2} = 1$ и $[Si] = 1\%$ тогда

$$K_5 = \frac{[H]^2}{[Si]^{1/2} \cdot P_{H_2O}}; P_{H_2O} = \frac{[H]^2}{[Si]^{1/2} \cdot K_5}.$$

Тогда для 1 ppm [H] при 0,25 % Si

$$P_{H_2O} = \frac{1 \cdot 10^{-8}}{0,25^{1/2} \cdot 0,343 \cdot 10^{-3}} = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ атм.}$$

Таким образом для жидкого железа с содержанием $[\text{Si}] = 0,25 \%$ и $[\text{H}] = 1 \text{ ppm}$ парциального давления паров воды в воздухе $5,8 \cdot 10^{-5} \text{ атм}$ достаточно, чтобы окислить кремний до SiO_2 . То есть у H_2O достаточно сильная окислительная способность по отношению к кремнию, даже при низкой его концентрации в железе. Отметим, что фактическое $P_{\text{H}_2\text{O}}$ в атмосфере значительно превышает $5,8 \cdot 10^{-4} \text{ атм}$.

Расчет окислительной способности H_2O по отношению к растворенному в железе алюминию

$$\begin{cases}
 3\text{H}_2\text{O}_{(z)} = 3\text{H}_{2(z)} + \frac{3}{2}\text{O}_{2(z)}; 3\Delta G_1^0 = 753210 - 172,95 \cdot T, \text{ Дж} \\
 2\text{Al}_{(ж)} + \frac{3}{2}\text{O}_{2(z)} = \text{Al}_2\text{O}_{3(m)}; \Delta G_2^0 = -1681000 + 324 \cdot T, \text{ Дж} \\
 2[\text{Al}]_{(1\% \text{ в Fe})} = 2\text{Al}_{(ж)}; 2\Delta G_3^0 = 125600 + 47,6 \cdot T, \text{ Дж} \\
 6 \cdot \left(\frac{1}{2} \text{H}_{2(z)} = [\text{H}]_{1\% \text{ в Fe}} \right); 6\Delta G_4^0 = 219000 + 182,76 \cdot T, \text{ Дж}
 \end{cases}$$

$$3\text{H}_2\text{O}_{(z)} + 2[\text{Al}]_{(1\% \text{ в Fe})} = 6[\text{H}]_{1\% \text{ в Fe}} + \text{Al}_2\text{O}_{3(m)}; \Delta G_5^0 = 3\Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 + 2\Delta G_3^0 + 6\Delta G_4^0$$

$$\Delta G_5^0 = -583190 + 381,41 \cdot T, \text{ Дж}$$

$$\text{H}_2\text{O}_{(z)} + \frac{2}{3}[\text{Al}]_{(1\% \text{ в Fe})} = 2[\text{H}]_{1\% \text{ в Fe}} + \frac{1}{3}\text{Al}_2\text{O}_{3(m)}; \Delta G_6^0 = -194397 + 127,14 \cdot T, \text{ Дж}$$

$$\lg K_6 = -\frac{\Delta G_6^0}{2,3 \cdot R \cdot T} = -\frac{-194397 + 127,14 \cdot T}{19,1446 \cdot T} \approx \frac{10154}{T} - 6,64$$

Для температуры 1600°C

$$\lg K_6 = -1,21875; K_6 = 10^{-1} \cdot 10^{-0,21875} = 0,0604$$

Тогда, для рассматриваемой реакции K_6

$$K_6 = -\frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{1/3} \cdot [\text{H}]^2 \cdot f_{\text{H}}^2}{[\text{Al}]^{2/3} \cdot f_{\text{Al}}^{2/3} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Запишем выражение K_6 для $f_{\text{H}}, f_{\text{Al}}, a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$, тогда

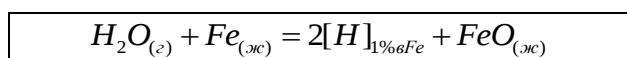
$$P_{H_2O} = \frac{[H]^2}{[Al]^{2/3} \cdot 0,0604}$$

Тогда для 1 ppm [H] и [Al] = 0,01 %

$$P_{H_2O} = \frac{1^2 \cdot 10^{-8}}{[Al]^{2/3} \cdot 0,0604} = \frac{1^2 \cdot 10^{-8}}{0,01^{2/3} \cdot 0,0604} = 3,57 \cdot 10^{-6} \text{ атм.}$$

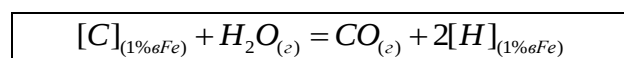
Отсюда следует, что для жидкого железа с содержанием [Al] = 0,01 % и [H] = 1 ppm парциального давления паров воды в воздухе $3,57 \cdot 10^{-6}$ атм достаточно, чтобы окислить алюминий до Al_2O_3 . То есть у H_2O достаточно сильная окислительная способность по отношению к алюминию, даже при низкой его концентрации в железе. Отметим, что фактическое P_{H_2O} в атмосфере превышает $3,57 \cdot 10^{-6}$ атм более чем на два порядка и варьирует от $10 \cdot 10^{-4}$ до $300 \cdot 10^{-4}$ атм.

Таким образом, получены основные реакции окисления элементов в железе молекулами H_2O при температуре 1600 °C:



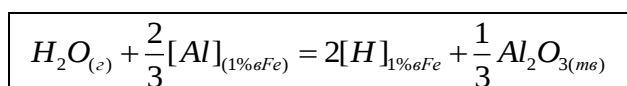
$$K_{(ж-ж)} = 10^{\frac{4130}{T} - 2,94} = 0,716 \cdot 10^{-5}$$

$$P_{H_2O(ж-ж)} = \frac{[H]^2 \text{ ppm} \cdot 10^{-8}}{0,716 \cdot 10^{-5}}, \text{ атм}$$



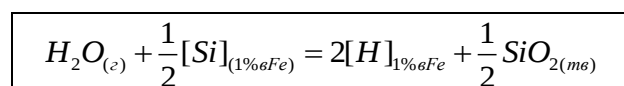
$$K_{(C-Fe)} = 10^{\frac{9280}{T} + 1,87} = 0,823 \cdot 10^{-3}$$

$$P_{H_2O(C-Fe)} = \frac{[H]^2 \text{ ppm} \cdot 10^{-8}}{[\%C] \cdot 0,823 \cdot 10^{-3}}, \text{ атм}$$



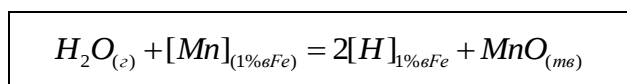
$$K_{(Al-Fe)} = 10^{\frac{10154}{T} - 6,64} = 0,0604$$

$$P_{H_2O(Al-Fe)} = \frac{[H]^2 \text{ ppm} \cdot 10^{-8}}{[\%Al]^{2/3} \cdot 0,0604}, \text{ атм}$$



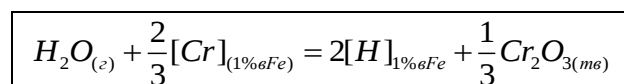
$$K_{(Si-Fe)} = 10^{\frac{4363}{T} - 5,7944} = 0,343 \cdot 10^{-3}$$

$$P_{H_2O(Si-Fe)} = \frac{[H]^2 \text{ ppm} \cdot 10^{-8}}{[\%Si]^{1/2} \cdot 0,433 \cdot 10^{-3}}, \text{ атм}$$



$$K_{(Mn-Fe)} = 10^{\frac{4692}{T} - 6,914} = 0,39 \cdot 10^{-4}$$

$$P_{H_2O(Mn-Fe)} = \frac{[H]^2 \text{ ppm} \cdot 10^{-8}}{[\%Mn] \cdot 0,39 \cdot 10^{-4}}, \text{ атм}$$



$$K_{(Cr-Fe)} = 10^{\frac{3493,3}{T} - 6,17} = 0,495 \cdot 10^{-4}$$

$$P_{H_2O(Cr-Fe)} = \frac{[H]^2 \text{ ppm} \cdot 10^{-8}}{[\%Cr]^{2/3} \cdot 0,495 \cdot 10^{-4}}, \text{ атм}$$

Следует отметить, что при присадке материалов, содержащих адсорбированную влагу, либо влагу в виде гидроксидов, парциальное давление паров воды равно примерно одной

атмосфере. В этом случае термодинамически возможно окисление всех вышеуказанных элементов (см. рисунок 3.29). Известно, что другими источниками окисления стали могут быть также оксиды шлака, шлакообразующая смесь (ШОС), футеровка агрегатов и др. [6, 8, 73]. Все эти факторы могут приводить к окислению легирующих и раскислителей, растворенных в металле, образованию неметаллических включений и снижению выхода годного за счет возникновения различных дефектов. Снижению выхода годного на предприятии могут способствовать также затягивание разливочного стакана неметаллическими включениями, наличие примесей частиц шлака в металле, неоптимальный химический состав ШОС и её расход, неравномерное охлаждение заготовки в кристаллизаторе и нарушение режима его качания, перегрев или переохлаждение металла перед отдачей его на МНРС и др. [8, 84, 114, 115]. В то же время авторами [73] было показано, что обработка водяным паром струи металла, поступающего в кристаллизатор МНРС, увеличивала содержание водорода примерно на 2 – 3 ppm, при этом в 2 – 10 раз возрастала пораженность заготовок сетчатыми трещинами, возникновение которых связывают с влиянием водорода и вторичного окисления [73].

Термодинамический расчет окисления различных элементов в реальной стали марки 09Г2С молекулами H_2O , проведенный в программе «STM» представлен на рисунке 3.30.

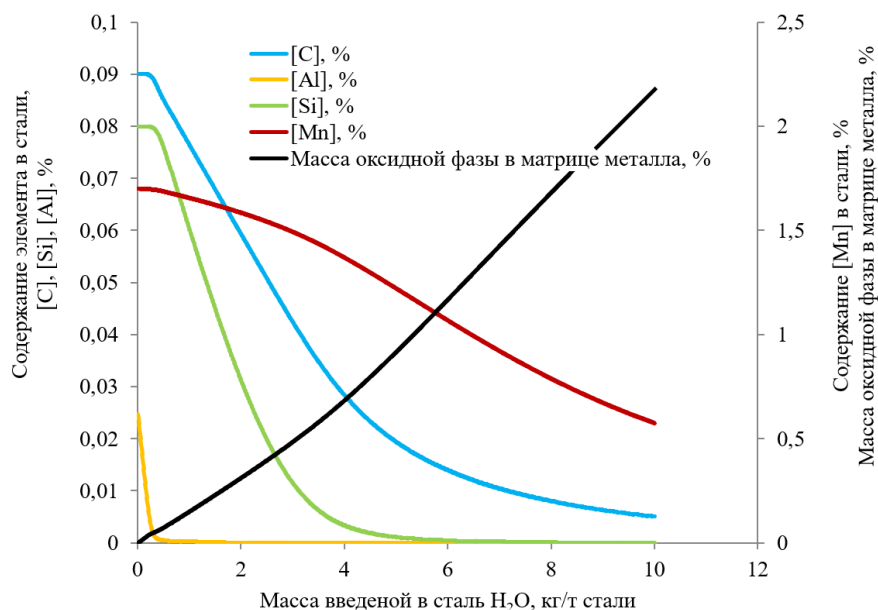


Рисунок 3.30 – Термодинамический расчет окисления различных элементов в составе стали марки 09Г2С молекулами H_2O в программе «STM»

Из рисунка 3.30 видно, что H_2O является окислителем по отношению к [C], [Si], [Mn], [Al] в реальной стали. При этом H_2O является более сильным окислителем растворенного алюминия, чем SiO_2 . Это подтверждают результаты термодинамического моделирования в программе «SyTherMa-равновесие» («STM») (рисунок 3.31).

После этого оценим окислительное влияние паров воды воздуха на высоколегированную сталь. Рассмотрим зависимость изменения содержания кислорода в металле после первичного раскисления на выпуске из ДСП и после обработки стали в АКП на плавках марки 08X18H10T, проводимых в период с 27 по 29 апреля 2020 года на ПАО «Русполимет» от парциального давления паров воды в воздухе в момент выплавки (рисунок 3.32). Данные P_{H_2O} были получены на основе климатических данных [116], по методике, изложенной в источнике [117].

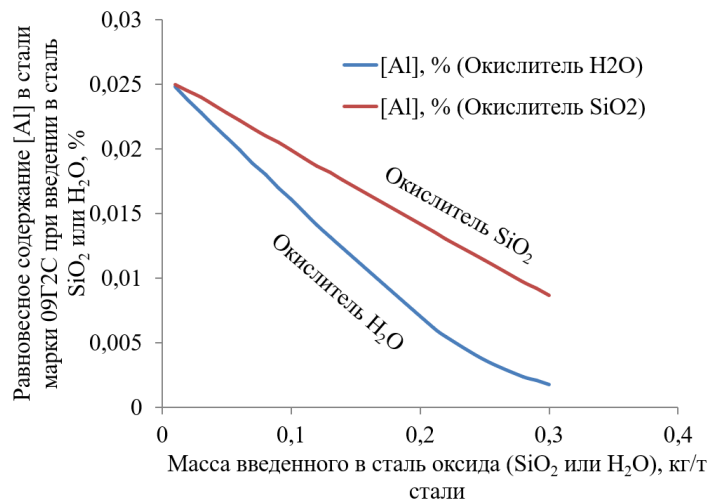


Рисунок 3.31 – Сравнительный анализ окислительной способности молекул SiO_2 и H_2O по отношению к растворенному в стали алюминию

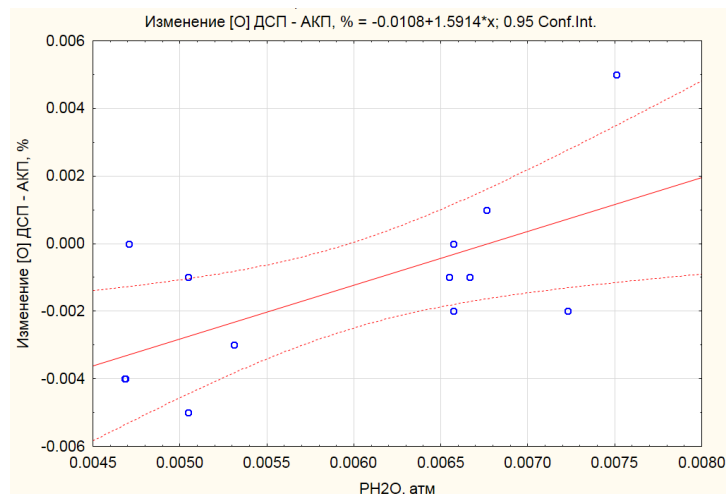


Рисунок 3.32 – Влияние парциального давления паров воды в атмосфере на изменение содержания кислорода в стали марки 08X18H10T между его замерами в дуговой сталеплавильной печи и на агрегате ковш-печь

Из рисунка 3.32 видно, что повышенное содержание паров воды в атмосфере окисляет металл вплоть до полной потери эффекта от раскислительных операций, проводимых на

агрегате ковш-печь. Из этого следует, что выплавка высоколегированной стали в периоды с высоким содержанием паров воды в атмосфере может приводить к повышенному угару элементов, в том числе и хрома, что вызывает перерасход дорогостоящих добавочных материалов.

Выполним расчет равновесных парциальных давлений паров воды P_{H_2O} , отвечающих соответствующим концентрациям рассматриваемых элементов при различных содержаниях растворенного водорода в железе и температуре 1600 °С. Результаты расчетов представлены на рисунке 3.33.

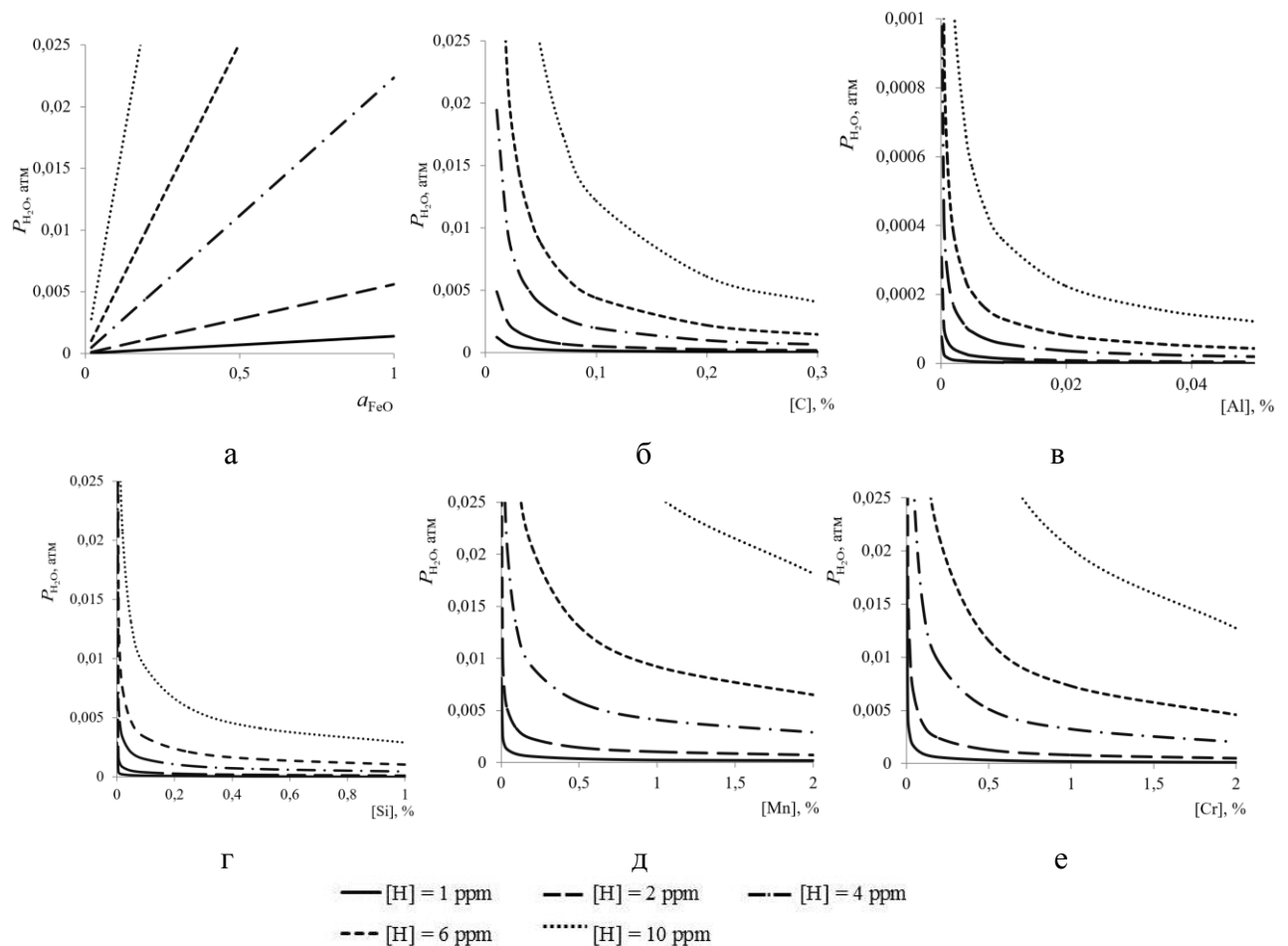


Рисунок 3.33 – Зависимость парциальных давлений паров воды, равновесных с концентрациями элементов-раскислителей при различных содержаниях водорода в металле для 1600 °С:

а – равновесие с FeO в шлаке, б – [C], в – [Al], г – [Si], д – [Mn], е – [Cr]

Из рисунка 3.33 следует, что фактических значений P_{H_2O} в атмосфере (0,001 – 0,030 атм) достаточно, чтобы окислять перечисленные элементы. Окислительная способность H_2O по отношению к железу повышается при раскислении шлака и снижении активности FeO в нем. Видно также, что при уменьшении концентрации водорода в металле, особенно при очень

низких его содержаниях (сверхчистая сталь, $[H] = 1-2 \text{ ppm}$) резко возрастает окислительная способность паров воды по отношению к рассматриваемым элементам. Склонность элементов к окислению за счет влаги увеличивается согласно их раскислительной способности: Cr, Mn, C, Si, Al. Неметаллические включения имеют сложный состав, активность оксидов в них понижена. Поэтому фактические P_{H_2O} , необходимые для окисления элементов, будут еще ниже, чем указанные на рисунке 3.33. Отметим, что при отдаче материалов, содержащих адсорбированную влагу, либо влагу в виде гидроксидов, парциальное давление паров воды будет близко к 1 атм. В этом случае будет наблюдаться еще более полное окисление рассмотренных элементов.

3.2 Исследование восстановительной способности водорода

Анализ приведенных выше реакций взаимодействия газообразного H_2O с элементами-раскислителями показывает, что их равновесная концентрация должна зависеть от остаточного давления в плавильной камере $P_{ост}$. В связи с этим возникает вопрос – существует ли термодинамическая возможность за счет вакуумирования сместить равновесие реакций влево и восстановить оксидные неметаллические включения растворенным в металле водородом. Анализ данного вопроса с точки зрения термодинамики процесса представлен на рисунке 3.34.

Результаты термодинамического моделирования способности водорода восстанавливать включения Al_2O_3 в жидком железе ($1550 \text{ }^\circ\text{C}$) при различных давлениях и исходных концентрациях углерода и водорода представлены на рисунке 3.34а. Снижение массовой доли НВ в зависимости от количества кислорода, покинувшего металл в составе CO и H_2O при различных начальных $[H]$, $[C]$ и $P_{ост}$ представлено на рисунке 3.34б. Оценка влияния начального содержания водорода в металле на его остаточную концентрацию и массу кислорода, покинувшего металл с CO и H_2O при давлении 0,005 атм., представлена на рисунках 3.34в и 3.34г. Все данные на рисунке 3.34 являются расчетными и получены в программе термодинамического моделирования «STM».

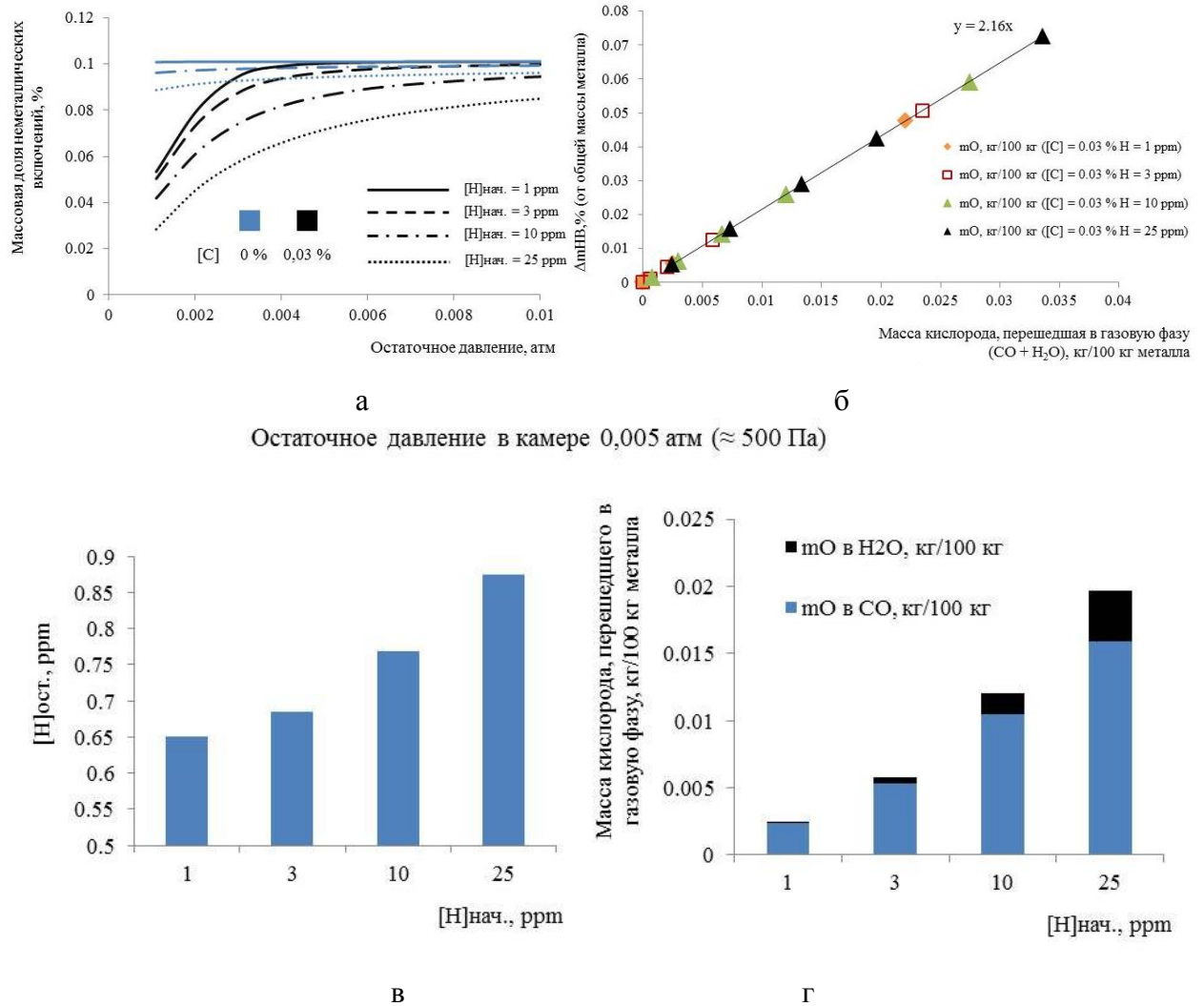


Рисунок 3.34 – Результаты термодинамического моделирования восстановления глиноземистых неметаллических включений углеродом и водородом при вакуумировании стали:

а – зависимость доли включений Al_2O_3 в жидком железе от $[H]$, $[C]$ и $P_{ост}$ в печи; б – связь массы кислорода, перешедшего в газовую фазу в составе CO и H_2O , и снижения массовой доли НВ в металле при различных $P_{ост}$ и начальных содержаниях $[H]$; в – зависимость остаточного $[H]$ в стали от его начального содержания при $P_{ост} = 0,005$ атм; г – влияние начального $[H]$ на массу кислорода, перешедшего в газовую фазу в составе CO и H_2O при $P_{ост} = 0,005$ атм.

Из рисунка 3.34а видно, что восстановление неметаллических включений углеродом и водородом при вакуумировании стали термодинамически возможно и сопровождается образованием газообразных CO и H_2O . Результаты термодинамического моделирования в программе «SyTherMa» показывают, что только водородом при $P_{ост.} = 100$ Па может быть восстановлено 4 % отн. Al_2O_3 при начальной концентрации $[H]_{нач.}$ в стали – 10 ppm, тогда как при $[C] = 0,03$ % это значение возрастает до 58 % отн. В соответствии с этим повышение начальной концентрации водорода увеличивает массу кислорода, которая может быть транспортирована в форме CO и H_2O от включения в газовую фазу. Видно, что это снижает

долю НВ (см. рисунки 3.34б и 3.34г). Стоит отметить, что при равных температуре и остаточном давлении конечное содержание водорода в стали прямо пропорционально его начальной концентрации $[H]$ (см. рисунок 3.34в). Отсюда следует, что чем выше конечное содержание водорода в металле, обработанном при одинаковой глубине вакуумирования, тем выше была начальная концентрация $[H]$ и тем меньше содержание неметаллических включений будет получено в стали.

Проанализируем влияние обработки вакуумом на загрязненность включениями металла, полученного экспериментальным путем. Внешний вид НВ в различных образцах при 1000-кратном увеличении представлен на рисунке 3.35; квадратами указаны примеры средних и малых включений, окружностями – крупных

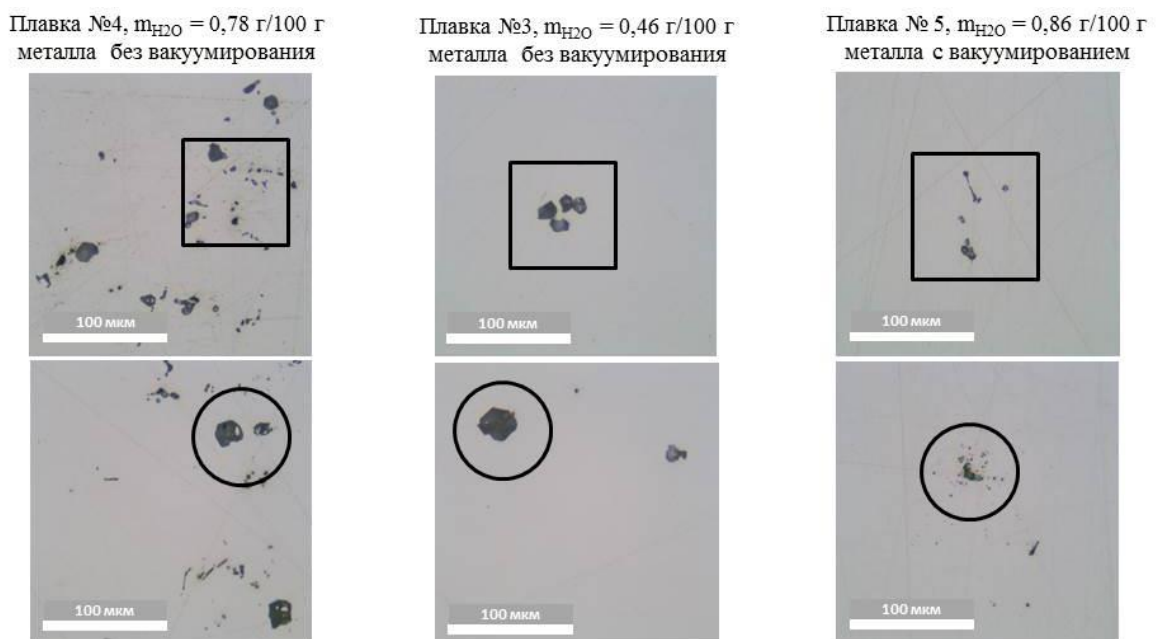


Рисунок 3.35 – Внешний вид неметаллических включений в невакуумированном (плавки №3 и №4) и вакуумированном (плавка №5) металле по результатам исследований на оптическом микроскопе «Leica» DM IRM при 1000-кратном увеличении

Из рисунка 3.35 видно, что при вакуумировании стали мелкие и средние неметаллические включения исчезают полностью, а крупные – значительно уменьшаются в размере с образованием малого ореола включений-сателлитов. Как правило, наличие небольшой группы сателлитов вокруг отдельных включений говорит о том, что ранее более крупное включение было восстановлено металлом за счет встречной диффузии раскислителя из стали и кислорода из включения [73]. Таким образом, из рисунков 3.34 и 3.35 следует, что растворенные в металле $[H]$ и $[C]$ при обработке вакуумом становятся восстановителями достаточно устойчивых глиноземистых включений.

Для подтверждения окислительной способности молекул H_2O (см. рисунок 3.34) и восстановительной способности $[\text{H}]$ (см. рисунки 3.34 и 3.35) при выплавке стали с вакуумированием и без проанализируем данные таблицы 3.4. Влияние содержания растворенного в металле водорода, массы H_2O введенной с ШОС при различном $P_{\text{ост}}$ в печи на объемную долю неметаллических включений в исследуемых образцах представлено на рисунке 3.36.

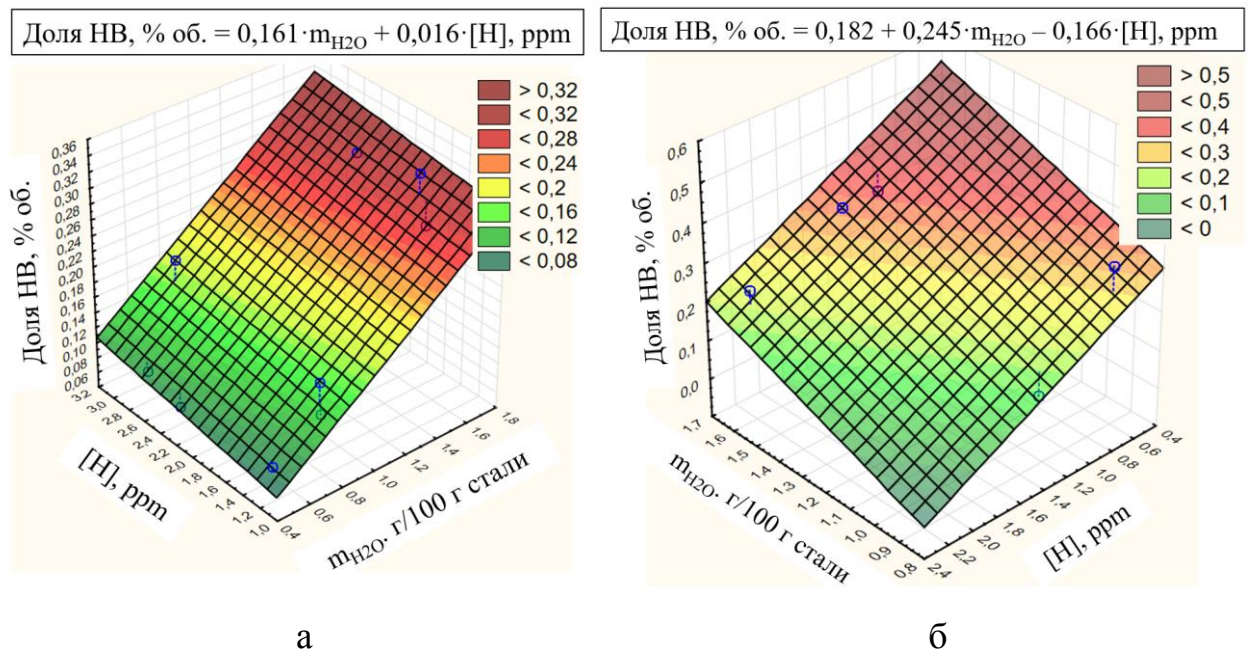


Рисунок 3.36 – Влияние массы H_2O введенной в металл с ШОС и остаточного содержания водорода в стали на объемную долю неметаллических включений в экспериментальных плавках: а – без обработки вакуумом и б – с обработкой вакуумом

Из рисунка 3.36 видно, что с повышением внесенного с ШОС количества H_2O доля неметаллических включений в металле возрастает в несколько раз. При плавке в аргоне (давление 1 атм) растворенный в металле водород не влияет на долю НВ. Обработка металла вакуумом (снижение остаточного давления до 100–1000 Па) приводит к тому, что содержащийся в стали водород начинает проявлять свои восстановительные свойства и доля включений уменьшается в несколько раз. Например, в образце №5, при $m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,86$ г/100 г стали и увеличении остаточного $[\text{H}]$ с 0,7 до 1,33 ppm объемная доля НВ снизилась с 0,34 до 0,11 об. %. То, что включения действительно восстанавливаются, подтверждает единообразие эволюции фронта фрактального $[\text{118}]$ растворения масла в уксусе (рисунок 3.37а) и неметаллического включения в металле (рисунок 3.37б).

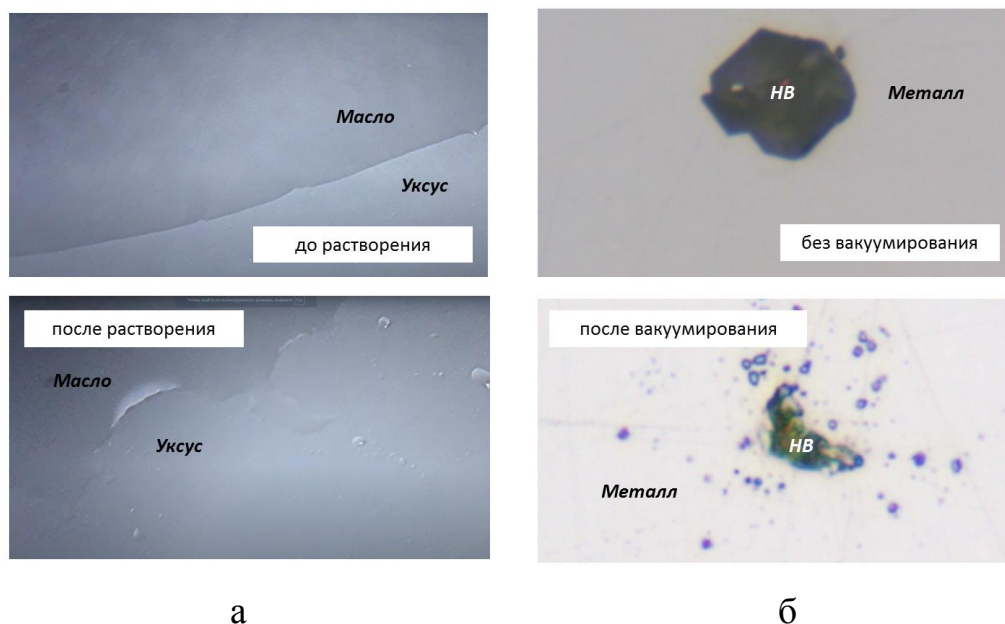


Рисунок 3.37 – Внешний вид (а) фронта фрактального растворения масла в уксусе и (б) неметаллических включений в вакуумированной и невакуумированной стали, насыщенной растворенным водородом

Любопытно, но возможно именно данный механизм лёг в основу древней технологии очистки поверхности стали от оксидных неметаллических включений. Кузнецы кельтиберов расковывали железные крицы в тонкие полосы, которые закапывали в землю. Пролежавшие в земле определенное время (иногда несколько лет), изъеденные ржавчиной пластины выкапывали и из остатков ковали хорошие мечи. Совсем на другом конце континента (не на Крайнем Западе, а на Дальнем Востоке), японские оружейники при производстве металла для своих мечей иногда также применяли подобный метод [119]. Подобно иберийским кельтам, они проковывали крицы в пластины и закапывали их в землю, как правило в болотистой местности. Подробности «ржавой» технологии можно уточнить, если от иберийских кельтов античности и японских оружейников средневековья перейти к кузнецам Кавказа более близких нам времен [119]. Данная технология дополнительного ржавления была сохранена вплоть до 19-го века. Мастера Кавказа называли её «очищением» [119]. По всей видимости именно $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в ходе высокотемпературной обработки в кузнечном горне после диссоциации становился источником водорода, что и приводило к восстановлению оксидных включений и «очищению» поверхности металла.

Выводы по главе 3

1. При выплавке стали в атмосфере аргона с присадкой влагосодержащей ШОС ведущую роль в образовании неметаллических включений играет количество влаги, введенной со шлаковой смесью. В промышленных условиях к потенциальным окислителям также можно отнести не только влагу ШОС, но и H_2O других добавочных материалов, футеровки сталковша, промковша МНРС, атмосферы.
2. Исследования показали, что повышенная влажность используемых ШОС может приводить к вспениванию шлака и увеличению содержания металлических включений в нем. В связи с этим, целесообразно использовать шлакообразующие смеси, прокаленные при высоких температурах, желательно выше $750\text{ }^{\circ}\text{C}$.
3. Термодинамические расчеты показывают, что фактических значений P_{H_2O} в атмосфере ($0,001 - 0,030\text{ атм}$) достаточно, чтобы окислять Fe, Cr, Mn, C, Si, Al. При присадке в жидкий металл материалов, содержащих сорбированную влагу, влагу в виде гидроксидов, парциальное давление паров воды близко к 1 атм. В этом случае должно наблюдаться еще более полное окисление указанных элементов. Склонность их к окислению за счет паров воды возрастает с увеличением сродства элементов к кислороду: $Fe < Cr < Mn < C < Si < Al$. Поэтому в эксперименте масса влаги, вступившая в реакцию с металлом, раскисленным кремнием, на 30 % ниже, чем со сталью, раскисленной алюминием.
4. При обработке вакуумом (100-1000 Па) растворенный в металле водород, совместно с содержащимся в стали углеродом начинает проявлять свои восстановительные свойства. Объемная доля оксидных неметаллических включений в расплаве может уменьшаться в несколько раз. Например, в образце №5, при $m_{H_2O} = 0,86\text{ г/100 г}$ стали и увеличении остаточного [H] с 0,7 до 1,33 ppm объемная доля НВ снизилась с 0,34 до 0,11 об. %.

Глава 4. Технология выплавки полупродукта в ДСП и содержание водорода в стали

4.1 Влияние окисленности металла и шлака в ДСП

Источником водорода в стали являются пары воды. При выплавке полупродукта в дуговой сталеплавильной печи основным способом удаление водорода из металла является его рафинирование пузырьками СО. Для обеспечения такого рафинирования окисляют обычно не менее 0,2–0,3 % углерода. Однако в конце и после обезуглероживания интенсивность образования пузырьков падает практически до нуля. При этом водород из газовой фазы возвращается в полупродукт. Уровень его концентрации может быть связан с окисленностью металла и шлака.

В программе термодинамического моделирования «SyTherMa-равновесие» [120] был выполнен расчет массы и состава отходящих газов в ДСП при присадке оксидов Fe_2O_3 в систему «металл-шлак» (рисунок 4.1) для условий $T = 1600^\circ\text{C}$ и $P = 1$ атм.

В качестве шихтовых материалов при моделировании были использованы:

- 1 тонна чистого железа с содержанием водорода 10 ppm;
- 80 кг реального шлака ДСП с химическим составом, %: CaO – 39,2, SiO_2 – 18, Al_2O_3 – 3,3, MgO – 2,2, FeO – 29,5, MnO – 5,7, P_2O_5 – 0,55, Cr_2O_3 – 1,1, TiO_2 – 0,45;
- Fe_2O_3 различной массы для управления окисленностью шлака.

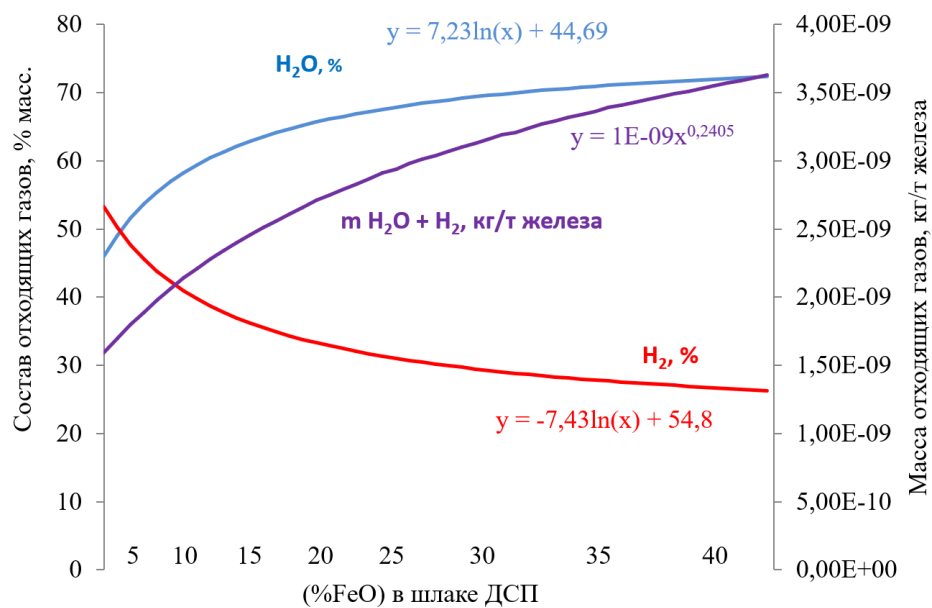


Рисунок 4.1 – Влияние содержания FeO в шлаке ДСП на массу и состав отходящих водородсодержащих газов

Из рисунка 4.1 видно, что при увеличении окисленности шлака и, соответственно металла, увеличивается количество паров воды, выделяющихся из ванны. При этом масса удаляемого молекулярного водорода уменьшается. Видно, что суммарное количество водородсодержащих газов, удаляемых из металла ($H_2 + H_2O$) растет с увеличением окисленности системы. Отсюда следует, что некоторое удаление водорода из металла в ДСП по рассматриваемому механизму термодинамически возможно.

Результаты предварительного литературного обзора и статистической оценки промышленных данных показывает, что с увеличением окисленности металла и шлака в сталеплавильном агрегате концентрация водорода в получаемом металле должна снижаться (рисунк 4.2).

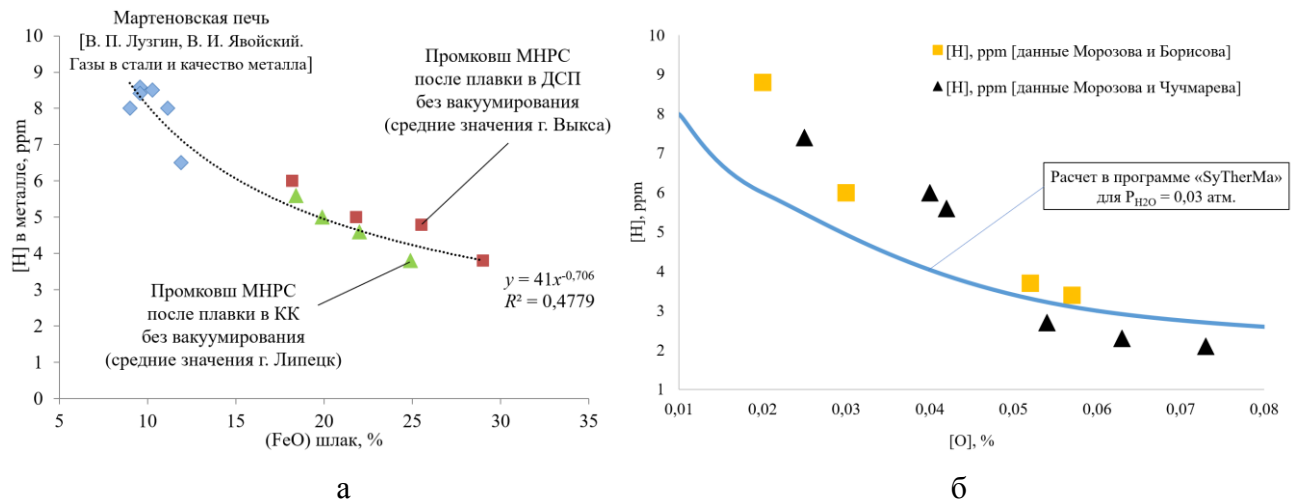


Рисунок 4.2 – Зависимость содержания водорода в металле от окисленности системы «металл-шлак»: а – влияние окисленности шлака в сталеплавильном агрегате при выплавке среднеуглеродистого полупродукта на содержание водорода в получаемом металле; б – влияние окисленности металла на содержание водорода в жидком железе при $P_{H_2O} = 22$ мм.рт.ст. (максимальное фактическое парциальное давление H_2O в атмосферном воздухе), треугольники и квадраты – экспериментальные данные [32]

По данным А. Г. Пономаренко [51] фактическая стационарная концентрация водорода в металле открытых печей всегда либо близка к равновесию, либо превышает значения, равновесные с печной атмосферой агрегата. При этом, как правило, потоки водорода в системе «металл-шлак» совпадают с кислородными потоками в системе. В соответствии с этим он утверждал, что увеличение длительности выдержки металла под шлаком в печи должно приводить к росту концентрации $[H]$ в получаемом металле. Стоит сказать, что В. И. Явойский [73] отмечал обратный эффект, когда для снижения содержания водорода в металле

необходимо увеличивать время его выдержки в печи. В связи с этим можно предположить, что должны существовать некоторые оптимальные термодинамические условия, обеспечивающие низкую концентрацию водорода в железном полупродукте.

Определим термодинамические характеристики основных реакций с использованием метода комбинирования [23]. Источником водорода в металле являются пары воды в газовой фазе. Пары H_2O растворяются в шлаке, затем выходят на границу с металлом и взаимодействуют с ним. Реакция переноса водорода из газовой фазы в металл имеет вид

$$H_2O_{(г)} = 2[H]_{1\%Fe} + [O]_{1\%Fe}; \Delta G_1^0 = 207070 + 0,38 \cdot T, Дж$$

$$\lg K_1 = -\frac{\Delta G_1^0}{2,3 \cdot R \cdot T} = -\frac{207070 + 0,38 \cdot T}{19,1446 \cdot T} \approx -\frac{10816}{T} - 0,02$$

$$K_1 = \frac{a_{[H]}^2 \cdot a_{[O]}}{P_{H_2O}} = \frac{f_{[H]}^2 \cdot [H]^2 \cdot f_{[O]} \cdot [O]}{P_{H_2O}}; K_{1(1873K)} = 1,6 \cdot 10^{-6}$$

Из реакции видно, что при заданном парциальном давлении P_{H_2O} в газовой фазе концентрация водорода в металле зависит от содержания кислорода в ванне $[O]$.

При выплавке полупродукта в ДСП или кислородном конвертере концентрация и активность кислорода a_O^C может определяться содержанием углерода в металле по реакции

$$[C]_{1\%Fe} + [O]_{1\%Fe} = CO_{(г)}; \Delta G_2^0 = -23600 - 38,58 \cdot T, Дж$$

$$\lg K_2 = -\frac{\Delta G_2^0}{2,3 \cdot R \cdot T} = -\frac{-23600 - 38,58 \cdot T}{19,1446 \cdot T} \approx \frac{1233}{T} + 2,015$$

$$K_2 = \frac{P_{CO}}{a_{[C]} \cdot a_{[O]}} = \frac{P_{CO}}{f_{[C]} \cdot [C] \cdot f_{[O]} \cdot [O]}; K_{2(1873K)} = 471$$

При низком содержании углерода или отсутствии перемешивания концентрация и активность кислорода в ванне a_O^{FeO} будет определяться равновесием с FeO шлака по реакции

$$(FeO) = Fe_{(ж)} + [O]_{1\%Fe}; \Delta G_3^0 = 128000 - 55,89 \cdot T, Дж$$

$$\lg K_3 = -\frac{\Delta G_3^0}{2,3 \cdot R \cdot T} = -\frac{128000 - 55,89 \cdot T}{19,1446 \cdot T} \approx -\frac{6686}{T} + 2,92$$

$$K_3 = \frac{a_{[O]}}{a_{(FeO)}} = \frac{f_{[O]} \cdot [O]}{x_{(FeO)} \cdot \gamma_{(FeO)}}; K_{3(1873K)} = 0,224$$

В условиях реальной плавки полупродукта фактическая концентрация и активность кислорода a_O^ϕ занимает промежуточное положение между a_O^C и a_O^{FeO} : $a_O^C < a_O^\phi < a_O^{FeO}$. Тогда, в соответствии с уравнением реакции $H_2O_{(z)} = 2[H]_{1\%Fe} + [O]_{1\%Fe}$, концентрации водорода в металле будут связаны неравенством: $[H]_C > [H]_\phi > [H]_{FeO}$. Следовательно, содержание водорода в стали будет стремиться к минимуму при приближении a_O^ϕ к активности кислорода, равновесной со шлаком a_O^{FeO} . Проверим это теоретическое положение.

Выполним анализ влияния соотношения фактической окисленности металла и равновесной со шлаком окисленности полупродукта на содержание водорода в получаемом металле на примере 24 плавов, проведенных в ДСП-160 в условиях города Выкса в апреле 2018 года (рисунок 4.3). Полупродукт данных плавов был предназначен для выплавки среднеуглеродистых марок стали с $[C]$ 0,145 – 0,225 % и при этом не обрабатывался вакуумом (таблица 4.1).

Представленные в таблице 4.1 обозначения отвечают следующим параметрам:

V – основность шлака перед выпуском полупродукта из ДСП;

$\%_{\text{болото}}$ – расчетная массовая доля болота в составе завалки ДСП, %;

τ – время работы печи под током, мин;

$[O]_{\text{факт.}}$ – фактическое содержание кислорода в полупродукте ДСП перед выпуском;

$[\%C]_{\text{ДСП}}$, % – концентрация углерода в полупродукте после расплавления шихты в ДСП, %;

(FeO) – содержание FeO в шлаке перед выпуском из ДСП, %;

$[H]_{\text{МНРС}}$ – фактическая концентрация водорода в металле промковша МНРС, ppm;

$x_{FeO} \cdot \gamma_{FeO}$ – равновесная активность FeO в шлаке при $P = 1$ атм и $T = 1640$ °C (среднестатистические условия выпуска полупродукта на рассматриваемом агрегате), рассчитанная в программе SyTherMa;

$[O]_{\text{равн.}}$ – концентрация кислорода в полупродукте ДСП, равновесная с содержанием FeO в шлаке перед выпуском, ppm;

$[O]_{\text{факт.}}/[O]_{\text{равн.}}$ – критерий близости окисленностей металла и шлака в ДСП к термодинамическому равновесию.

При этом $[O]_{\text{равн.}}$ отвечало равновесию с FeO в шлаке по реакции: $(FeO) = Fe + [O]$,

$$\text{где} \quad \lg K = \lg \left(\frac{a_{Fe} \cdot a_O}{a_{FeO}} \right) \cong \lg \left(\frac{1 \cdot [\%O]_{\text{равн.}} \cdot f_o}{x_{FeO} \cdot \gamma_{FeO}} \right) = -\frac{6686}{T} + 2,92,$$

$$\text{откуда} \quad [O]_{\text{равн.}}, \text{ ppm} = x_{FeO} \cdot \gamma_{FeO} \cdot K \cdot 10^4.$$

Масса «болота» m_{δ} перед конкретной плавкой i определялась согласно модели:

$$m_{\delta(i)} = m_{\delta(i-1)}\eta_{\delta} + z_i\eta_z - k_i$$

где $m_{\delta(i-1)}$ – масса «болота» на предыдущей плавке, η_{δ} – коэффициент усвоения элементов из «болота», z_i – масса заваленной твердой шихты, η_z – коэффициент усвоения компонентов из твердой шихты, k_i – масса полупродукта, выпущенного из печи. Данная модель получена путем множественного регрессионного анализа массива нескольких тысяч промышленных плавов, проведенных в 2018 г. в ДСП-160 в условиях ЛПК, г. Выкса. Коэффициенты усвоения в среднем равны: $\eta_{\delta} = 0,99$, $\eta_z = 0,91$.

Результаты расчета представлены в таблице 4.1

Таблица 4.1 – Основные технологические характеристики выплавки полупродукта в ДСП-160

В	%болото	τ , мин	[O] _{факт.} , ppm	[%C] _{ДСП} , %	(FeO), %	[H] _{МНРС} , ppm	$X_{FeO} \cdot \gamma_{FeO}$	[O] _{равн.} , ppm	$\frac{[O]_{факт.}}{[O]_{равн.}}$
2,47	23,2	39,3	520	0,097	20,61	3,5	0,320	851	0,61
2,39	16,1	40,2	487,1	0,118	20,97	5,6	0,324	862	0,57
2,37	23,3	41	281,5	0,116	19,61	3,8	0,310	825	0,34
2,28	15,2	39,3	546,4	0,095	20,52	4,3	0,319	849	0,64
2,38	23,9	38,8	510	0,079	23,46	5	0,346	921	0,55
2,70	20,9	40,3	423,9	0,076	26,73	4,9	0,371	987	0,43
2,71	20,8	39	779,1	0,045	28,4	2,5	0,382	1016	0,77
2,52	16,8	38,4	451,8	0,080	24,45	3,9	0,354	942	0,48
2,01	23,5	39,5	404,4	0,106	22,43	4,1	0,337	897	0,45
2,54	23,1	37,2	573,7	0,061	27,32	5	0,375	998	0,58
2,12	23,5	39,6	401,6	0,076	21,27	6,7	0,326	867	0,46
2,29	12,6	40,6	580,1	0,062	26,2	6,9	0,367	976	0,59
2,30	19,3	42,7	240	0,213	17,33	8,2	0,286	761	0,32
2,47	23,1	40,8	380,9	0,124	25,19	4,1	0,360	958	0,40
2,51	20,0	39,6	315,4	0,078	20,76	4,7	0,322	857	0,37
2,51	21,3	39,2	567	0,053	21,74	4,8	0,331	881	0,64
2,26	21,0	42,5	511,7	0,060	23,67	6,5	0,347	923	0,55
2,03	19,8	39,1	374,8	0,093	22,68	6,3	0,339	902	0,42
2,29	19,7	39,5	517,7	0,079	20,68	5,4	0,321	854	0,61
2,42	20,6	40,1	518	0,070	23,41	5,4	0,345	918	0,56
1,89	24,7	40,6	412,3	0,109	25,66	4,8	0,363	966	0,43
2,38	20,0	40,1	631	0,089	22,49	4,9	0,337	897	0,70
2,13	21,5	40,1	442,7	0,091	23,28	4	0,344	915	0,48
1,86	0,0	44,4	256,6	0,091	24,94	7,5	0,358	952	0,27

Данные таблицы 4.1 показывают, что при приближении $[O]_{факт.}$ к $[O]_{равн.}$, когда отношение $[O]_{факт.}/[O]_{равн.}$ растет – концентрация водорода в металле падает. Это подтверждает

вышеизложенные теоретические предположения о снижении концентрации водорода в полупродукте при приближении окисленности металла к равновесию со шлаком.

Кроме этого, на концентрацию водорода может влиять длительность выплавки полупродукта. Средствами интенсификации процесса расплавления шихты в ДСП без конструктивного вмешательства являются наращение массы «болота» в печи и окисление железа шихты. За счет этих мер металл получает дополнительное тепло, которое сокращает необходимое время работы печи под током (рисунок 4.3).

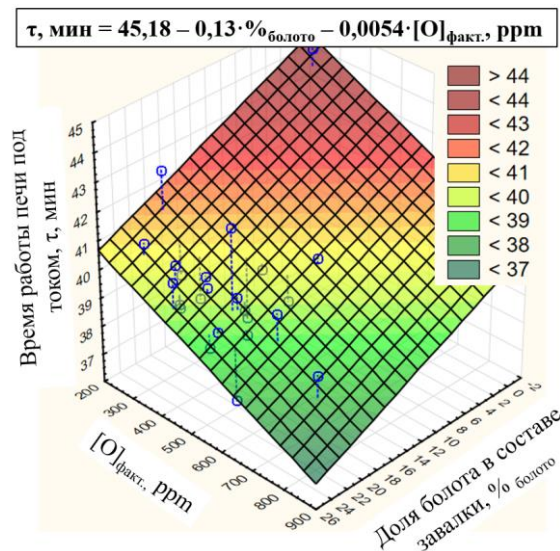


Рисунок 4.3 – Зависимость длительности работы печи под током от окисленности полупродукта перед выпуском и доли болота в составе завалки в ДСП

В связи с этим по данным таблицы 4.1 построим зависимость концентрации водорода в металле на этапе промковша МНРС от близости системы «металл-шлак» в ДСП к равновесию: $[O]_{\text{факт.}}/[O]_{\text{равн.}}$ и доли «болота» в составе шихты (рисунок 4.4а).

Установим связь концентрации водорода в полупродукте и металле на этапе разливки. Анализ мировых статистических данных [9, 10, 11, 121] (таблица, Приложение А и рисунок 1.15) показывает, что фактическое содержание водорода в металле перед разливкой зависит от концентрации $[H]$ в полупродукте сталеплавильного агрегата (мартеновской печи, кислородного конвертера или дуговой сталеплавильной печи) по следующему уравнению: $[H]_{\text{промк МНРС}} = 0,77 \cdot [H]_{\text{ст.-п. агр.}} + 3,26$, $R^2 = 0,72$, где $[H]_{\text{ст.-п. агр.}} = ([H]_{\text{промк МНРС}} - 3,26)/0,77$. Используя полученное уравнение, можно также оценить зависимость концентрации водорода в получаемом полупродукте ДСП от $[O]_{\text{факт.}}/[O]_{\text{равн.}}$ и доли «болота» в составе шихты ДСП (рисунок 4.4б).

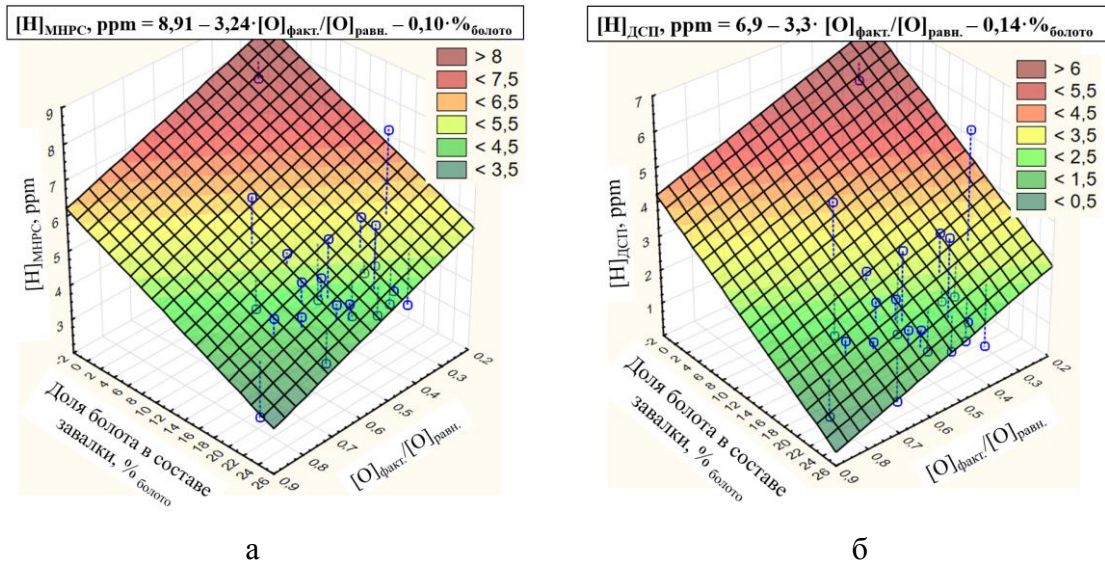


Рисунок 4.4 – Зависимость (а) фактической концентрации водорода в металле на этапе промковша МНРС и (б) расчетной концентрации водорода в получаемом полупродукте ДСП от близости системы «металл-шлак» к равновесию: $[O]_{\text{факт.}}/[O]_{\text{равн.}}$ и доли «болота» в составе шихты ДСП

Из рисунка 4.4 следует, что для достижения низкой концентрации водорода в углеродистой стали необходимо наращивать долю болота в составе завадки ДСП и приближать окисленность металла к равновесию со шлаком. Это можно сделать за счет наведения более основного шлака и снижения концентрации углерода в полупродукте по расплавлению шихты в ДСП (рисунок 4.5).

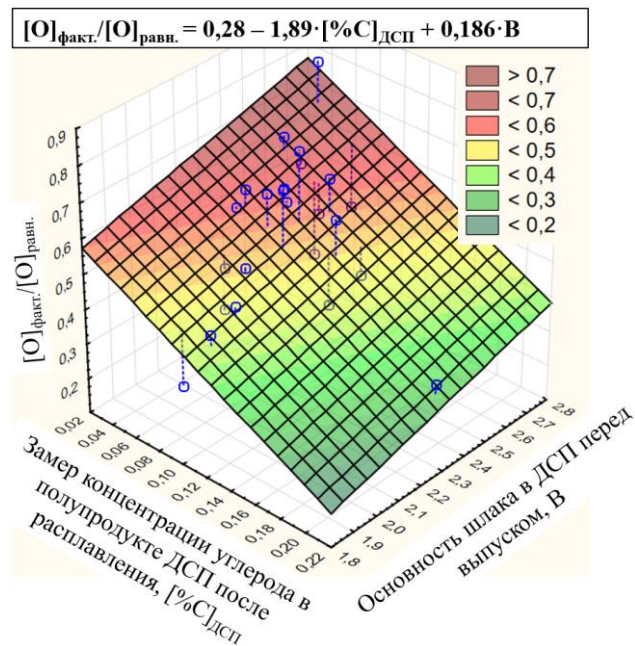


Рисунок 4.5 – Влияние основности шлака и содержания углерода в полупродукте по расплавлению на близость окисленности металла и шлака в ДСП к равновесию

Таким образом, для достижения низких концентраций водорода в получаемой стали необходимо выплавлять полупродукт в ДСП с наибольшей долей «болота» в составе завалки и наименьшим содержанием углерода по расплавлению (рисунок 4.6).

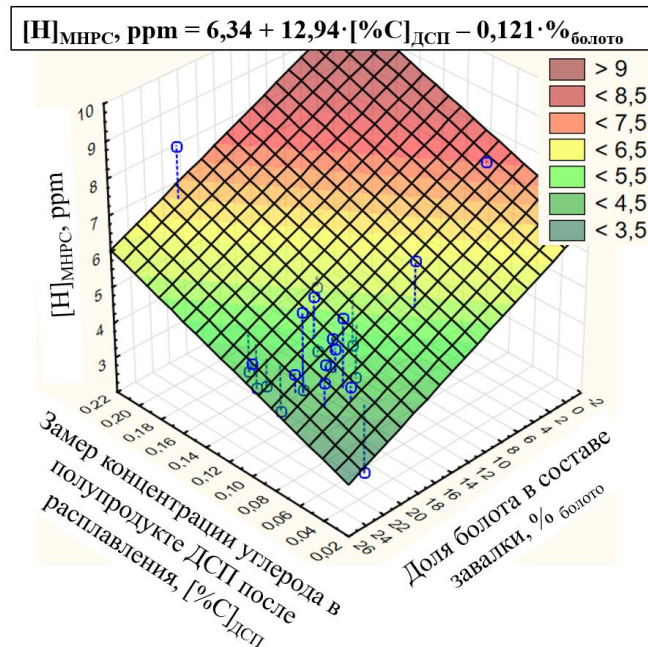


Рисунок 4.6 – Зависимость фактической концентрации водорода в металле на этапе промковша МНРС от содержания углерода в полупродукте по расплавлению и доли «болота» в составе шихты ДСП

4.2 Воздействие погодных условий и технологических приемов в ДСП

Согласно данным источника [122] насыщение водородом металла происходит через шлаковую фазу согласно реакции: $2(\text{OH}^-) \leftrightarrow 2[\text{H}] + [\text{O}] + (\text{O}^{2-})$. Из реакции следует, что для снижения концентрации водорода в металле необходимо снижение активности влаги в шлаке. Это возможно благодаря повышению его основности. В работе [123] получили выражение для определения коэффициента активности $\gamma_{\text{Ca}_{0,5}\text{OH}}$ для шлаков с основностью $B = 1 \dots 10$:

$$\lg \gamma_{\text{Ca}_{0,5}\text{OH}} = 0,017 \cdot B^2 - 0,266 \cdot B + 1,298; B = 1 \dots 10$$

Представленные уравнения относятся к средней температуре – 1790 К. Приведенные значения $\gamma_{\text{Ca}_{0,5}\text{OH}}$ с 1790 К можно пересчитать на другую температуру с использованием теории

регулярных растворов [51]: $\lg \gamma_{\text{Ca}_{0,5}\text{OH}}^T = \frac{1790}{T} \cdot \lg \gamma_{\text{Ca}_{0,5}\text{OH}}^{1790}$. Из этих уравнений следует, что

повышение основности и снижение температуры шлака приводит к снижению $\gamma_{Ca_{0,5}OH}$ и увеличению его влагоемкости. Шлак работает как промежуточная емкость для водорода при его перекачке из металла в газовую фазу.

На рисунке 4.7 представлен статистический анализ и результаты множественной регрессии влияния основности и массы шлака в ДСП-160 на содержание водорода в среднеуглеродистой стали на этапе промковша МНРС.

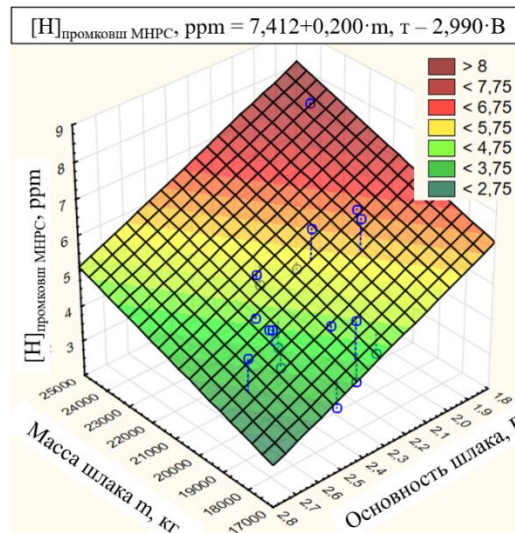


Рисунок 4.7 – Зависимость содержания водорода в среднеуглеродистой стали на этапе промковша МНРС от основности и массы шлака в ДСП

Из рисунка 4.7 можно сделать вывод о том, что содержание водорода в стали на этапе промковша МНРС в зависимости от шлакового режима ДСП может быть спрогнозировано по уравнению: $[H]_{\text{МНРС, ppm}} = 7,412 + 0,2 \cdot m_{\text{шл}}, \text{ т} - 2,99 \cdot B$.

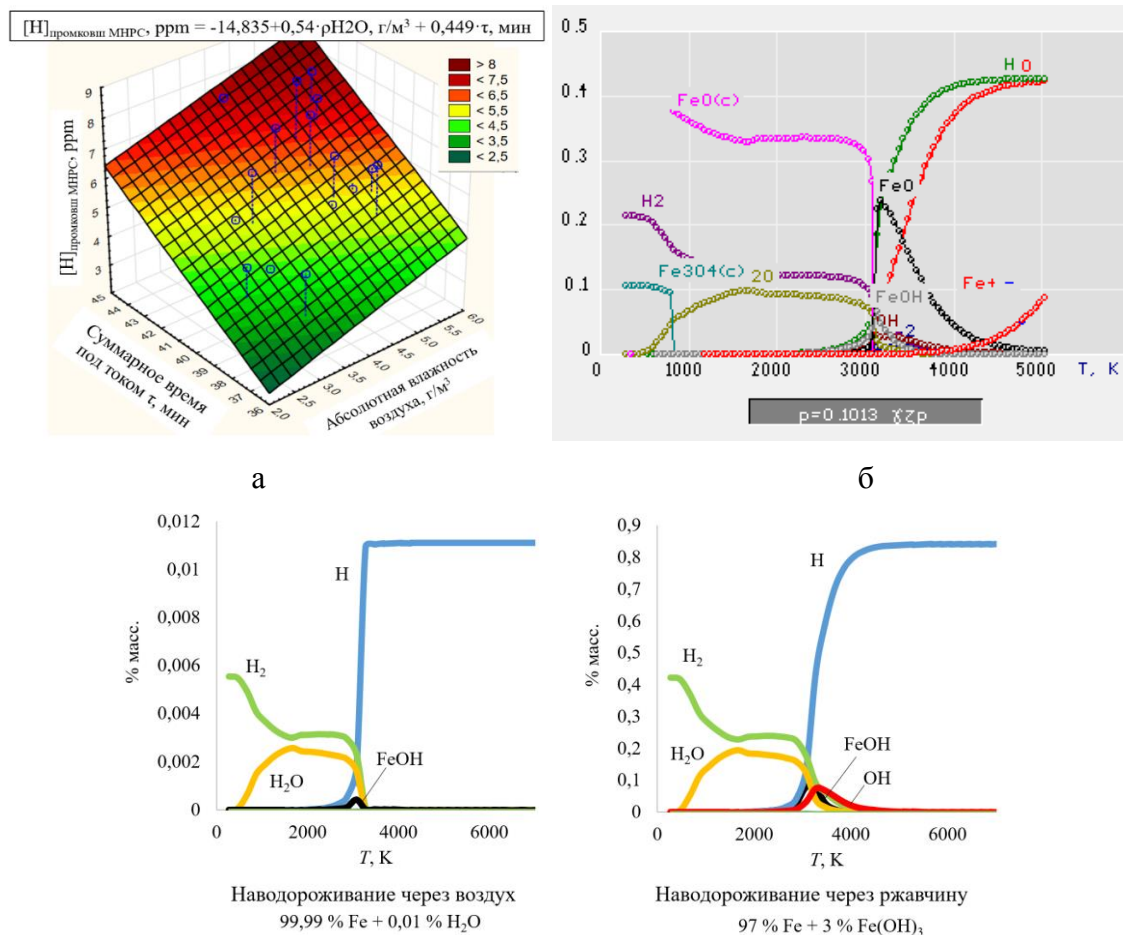
Однако при этом стоит помнить, что процессы поглощения водорода металлом в ДСП определяются не только шлаком. Существенным источником водорода в процессе выплавки стали является влага окружающей среды, в частности, влага воздуха в рабочем пространстве печи. При этом H_2O , попадая в зону горения дуг, активизируется и диссоциирует с образованием продуктов, имеющих высокое сродство к компонентам стали. По данным [124] температура дуги в печи ДСП теоретически существует в зоне температур от 3 до 12 тыс. °С.

Влияние длительности работы печи под током и абсолютной влажности воздуха представлено на рисунке 4.8а. Результаты моделирования образования продуктов в зоне горения дуг ДСП в программе «Тетра» при 0,1013 МПа представлены на рисунках 4.8б и 4.8в.

При термодинамическом моделировании в программе «Тетра» был рассмотрен процесс образования комплекса соединений, содержащих водород и кислород для двух случаев: при

взаимодействии железа (99,99 % масс.) с влагой (0,01 % масс.) и железа (97 % масс.) с ржавчиной ($\text{Fe}(\text{OH})_3 = 3$ % масс.). Результаты моделирования (рисунок 4.8) показывают, что в высокотемпературной зоне действительно происходит диссоциация молекул H_2O и образование активизированных атомов водорода в газовой фазе. В случае, когда эта перегретая фаза контактирует с металлом, должны развиваться процессы поглощения водорода ванной (плазменный эффект).

Для того, чтобы подтвердить данное положение выполним анализ констант равновесия для реакций взаимодействия основных водородсодержащих компонентов газовой фазы в зоне горения дуг с металлом и шлаком: $\text{FeOH}_{(г)} = \text{FeO}_{(ж)} + \frac{1}{2}\text{H}_{2(г)}$ и $2\text{H}_{(г)} = \text{H}_{2(г)}$ (рисунок 4.8). Константы образования $\text{H}_{2(г)}$ по данным моделирования в программе «Тетра» представлены на рисунке 4.9.



в

Рисунок 4.8 – Влияние влаги и электрической дуги в ДСП на наводороживание металла:
а – фактическая зависимость содержания водорода в среднеуглеродистом металле на этапе МНРС от длительности работы печи под током и абсолютной влажности воздуха; влияние температуры на образование продуктов взаимодействия металла с:
б – влагой (мольная доля);
в – с влагой и ржавчиной (массовые проценты)

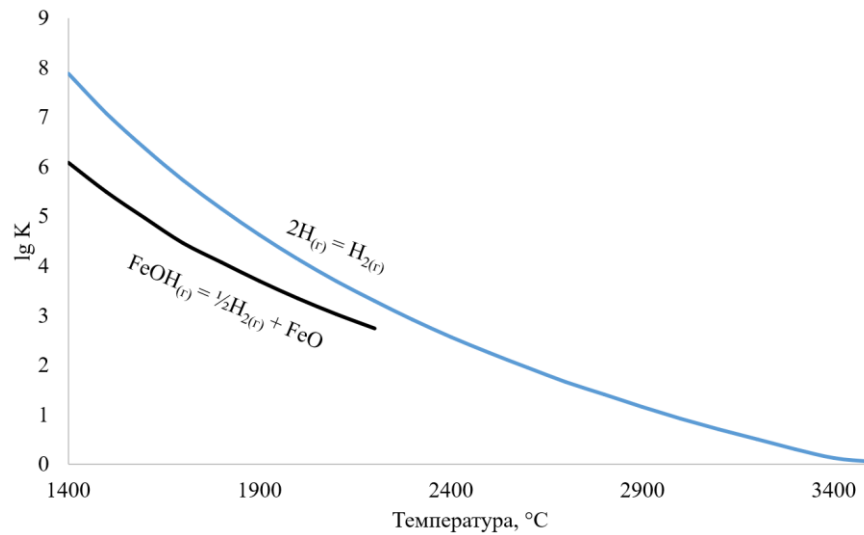


Рисунок 4.9 – Константы равновесия реакций образования $H_{2(r)}$ из $FeOH_{(r)}$ и $2H_{(r)}$ согласно термодинамическому анализу в программе «Terra»

Рассмотрим, во сколько раз возрастет парциальное давление $P_{H_{2(z)}}$ при мгновенном переносе состояния из условий повышенных температур в зоне дуги ($P_{H_2, 2200^\circ C}$) в условия металла ДСП ($P_{H_2, 1600^\circ C}$). Будем считать, что при таком переносе будет меняться только давление водорода $P_{H_{2(z)}}$ при постоянстве активности всех других компонентов.

Выполним расчет отношения $\frac{P_{H_2, 1600^\circ C}}{P_{H_2, 2200^\circ C}}$ для рассматриваемых реакций.

$$FeOH_{(r)} = FeO_{(ж)} + \frac{1}{2}H_{2(r)}, \quad K = \frac{a_{FeO} \cdot P_{H_2}^{1/2}}{a_{FeOH}}$$

$$\frac{P_{H_2, 1600^\circ C}}{P_{H_2, 2200^\circ C}} = \left(\frac{K_{1600^\circ C}}{K_{2200^\circ C}} \right)^2$$

$$2H_{(r)} = H_{2(r)}, \quad K = \frac{P_{H_2}}{P_H^2}$$

$$\frac{P_{H_2, 1600^\circ C}}{P_{H_2, 2200^\circ C}} = \frac{K_{1600^\circ C}}{K_{2200^\circ C}}.$$

Результаты расчета отношения $\frac{P_{H_2, 1600^\circ C}}{P_{H_2, 2200^\circ C}}$ представлены на рисунке 4.10.

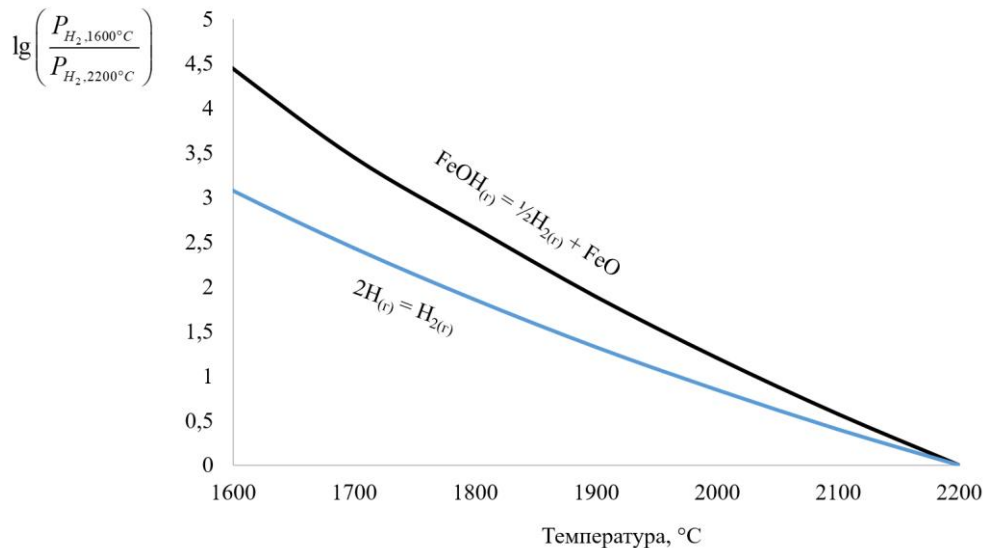


Рисунок 4.10 – Расчет изменения $P_{H_{2(g)}}$ при мгновенном переносе газовой фазы из состояния повышенных температур (зона дуги, 2200 °C) в условия металла ДСП (1600 °C)

Из рисунка 4.10 видно, что полученные в зоне горения дуг $FeOH_{(r)}$ и $2H_{(r)}$ при взаимодействии со сталью, например в условиях оголения металла в области шлаковых лунок, способны насытить и даже пересытить металл водородом. Это связано с тем, что парциальное давление водорода в газовой фазе возрастает на несколько порядков. Из рисунка 4.8б видно, что для вышеописанного примера при $T = 2200$ °C и общем давлении 1 атм парциальное давление $H_{2(r)}$ равно $\approx 0,12$ атм. При переносе газовой фазы из зоны высоких температур к металлу парциальное давление $H_{2(r)}$, характеризующее химический потенциал водорода, должно повыситься минимум в 1000 раз. Это обстоятельство как раз и является движущей силой насыщения металла водородом в зоне горения дуги.

Из рисунков 4.8–4.10 видно, что влага воздуха и воздействие электрических дуг в печи способны значительно влиять на содержание водорода в металле реакционной зоны. Отсюда следует, что помимо регулирования шлакового режима необходимо сокращать длительность работы печи под током для выплавки полупродукта в ДСП. В первую очередь, это возможно, например, при увеличении массы «болота» в печи.

Влияние массы «болота» и основности шлака в ДСП-160 на содержание водорода в получаемом невакуумированном металле с $[\%C] = 0,145-0,225$ % в условиях ЛПК АО «ВМЗ», г. Выкса в апреле 2018 г. представлено на рисунке 4.11.

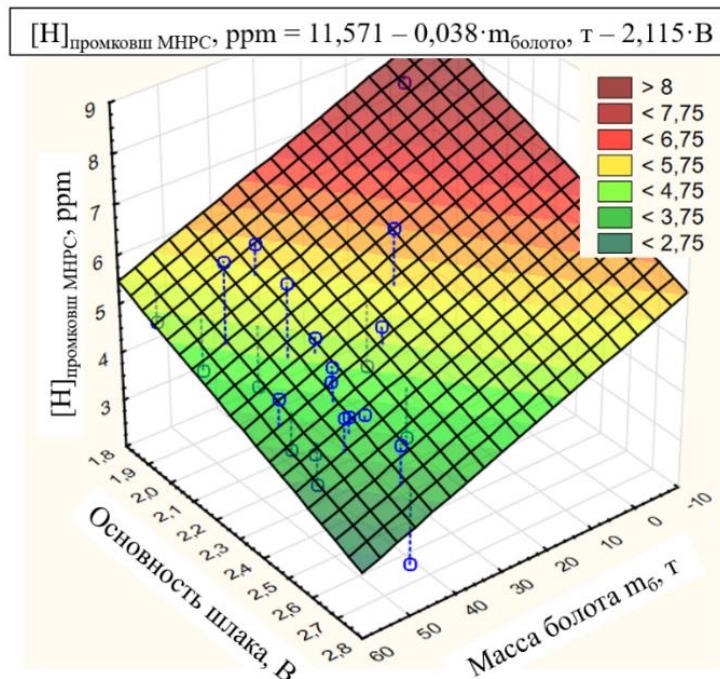


Рисунок 4.11 – Влияние массы «болота» и основности шлака в ДСП-160 на содержание водорода в получаемом невакуумированном металле с $[\%C] = 0,145-0,225 \%$ в условиях ЛПК АО «ВМЗ», г. Выкса

Из рисунка 4.11 видно, что увеличение основности шлака и массы «болота» в ДСП приводит к снижению концентрации водорода в получаемом металле.

Таким образом, используя сталеплавильный агрегат, можно эффективно управлять концентрацией водорода в невакуумированном металле. Показано, что наиболее низкие концентрации водорода достигаются в том случае, когда содержание кислорода в стали близко к равновесию с концентрацией оксидов железа в шлаке, а шлак имеет повышенную основность и пониженную массу.

Важное влияние оказывает работа дуг в ДСП. Высокие температуры в зоне горения дуг приводят к активизации влаги воздуха, что выражается в росте концентрации водорода в получаемой стали при увеличении длительности работы печи под током и абсолютной влажности воздуха. Одним из средств, позволяющих сократить время работы ДСП под током, является увеличение массы «болота» в печи и окисленности металла, как индикатора использования реакции окисления железа газообразным кислородом для получения дополнительного тепла.

Выводы по главе 4

1. Сталеплавильный агрегат может являться эффективным инструментом управления концентрацией водорода в металле, выплавляемом без обработки вакуумом. Установлено, что наиболее низкие концентрации водорода достигаются в том случае, когда содержание кислорода в стали близко к равновесию с концентрацией оксидов железа в шлаке.
2. Для получения более низких концентраций водорода в стали необходимо снижать массу шлака и активность влаги в нем. Снижение активности влаги в шлаке может быть достигнуто за счет повышения его основности.
3. Концентрация водорода в стали возрастает при увеличении длительности работы печи под током и абсолютной влажности воздуха. Для снижения влияния данного эффекта необходимо увеличивать массу «болота» в печи и повышать окисленность полупродукта.

Глава 5. Совершенствование технологии выплавки низколегированной стали с учетом погодных условий

5.1 Статистический анализ

Ведущей тенденцией последних десятилетий, как в отечественной, так и мировой металлургии является борьба с целым спектром вредных примесей, начиная от неметаллических включений и заканчивая отдельными газами [125, 126, 127], которые оказывают влияние на образование дефектов непрерывнолитой заготовки и конечной металлопродукции: «сетчатые трещины», «плены», «пузыри-вздутия», «дефекты-УЗК» и др. В основном работы здесь ограничиваются исследованием состава и структуры образующихся неметаллических включений [128, 129, 130] как отдельного объекта или рассматриваются только частные аспекты производства стали без учета влияния влаги атмосферного воздуха и содержания водорода в стали при различной концентрации углерода в ней [131 - 136]. В связи с этим возникает необходимость исследования вышеперечисленных дефектов и отсортировки стали в зависимости от содержания водорода и углерода в металле перед непрерывной разливкой.

В ходе предварительного анализа влияния содержания водорода в стали на образование вышеперечисленных дефектов было обнаружено, что стали с различным содержанием углерода по-разному реагируют на снижение концентрации водорода в металле промковша. В одних случаях это приводит к повышению выхода годного, в других – к понижению, в третьих – образовывались своего рода экстремумы. Вследствие этого складывается впечатление, что не существует единой для всей металлургии рекомендуемой концентрации водорода в стали, что должно иметь место некоторое оптимальное содержание водорода, которое может зависеть от концентрации углерода в ней.

Таким образом, целью данного исследования является анализ влияния соотношения концентраций водорода и углерода в низко- и среднеуглеродистых низколегированных сталях на образование различных групп дефектов непрерывнолитой заготовки (НЛЗ) и далее на уровень отсортировки металлопродукции на металлургическом предприятии.

Чтобы решить данную проблему обратились к анализу отсортировки и прорывов металла в зависимости от соотношений концентраций водорода и углерода в стали. Наиболее ясно имеющееся здесь противоречие можно представить в виде графиков, отражающих влияние содержания углерода в стали на число прорывов при разливке металла и количество плавок, на которых были обнаружены трещины (рисунок 5.1).

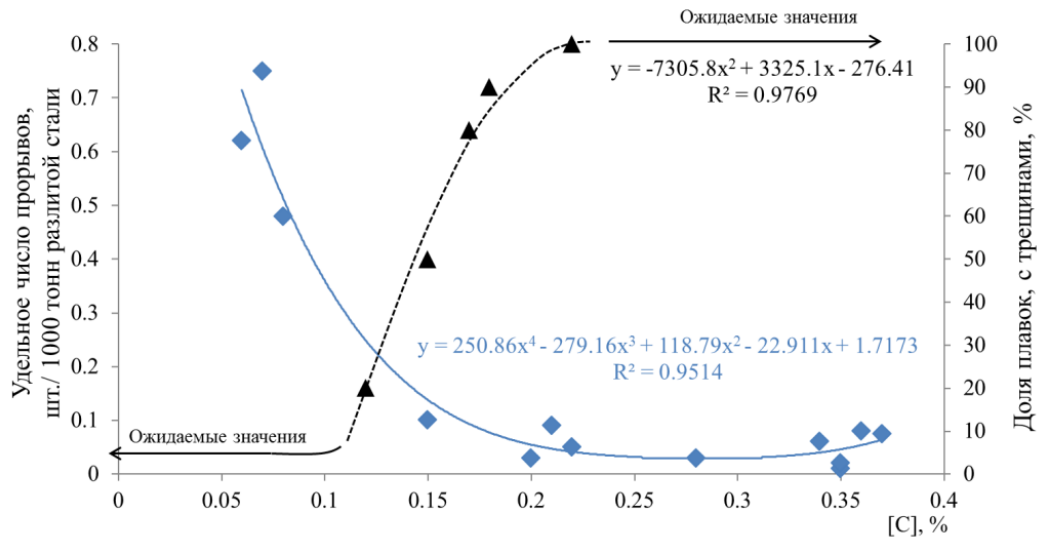


Рисунок 5.1 – Влияние содержания углерода в НЛЗ на число прорывов и долю плавок с сетчатыми трещинами при непрерывной разливке стали: ▲ – доля плавок с сетчатыми трещинами (слябовая НЛЗ) [36], ◆ – удельное число прорывов (сортовая НЛЗ) [3]

Из рисунка 5.1 видно, что повышение содержания углерода в стали по-разному влияет на количество прорывов при разливке и частоту обнаружения сетчатых трещин в металле, хотя эти явления практически тождественны. Дело в том, что представление данных зависимостей подобным образом не совсем корректно, так как не учитывается содержание водорода в металле. Исследования, приведенные в источниках [3, 36], были выполнены для разных групп металлопроката, имеющих в своем составе неодинаковое количество растворенного водорода. В работе [36] объектом исследования были слябы геометрией $150 \times (1000-1200)$ мм, тогда как в [3] анализировали сортовую заготовку 100×100 мм. В слябах содержание водорода составляло 6,3-6,7 ppm [137], в сортовой заготовке концентрация $[H] = 2$ ppm [138].

Для восстановления значения содержания водорода в металле промковша по концентрации $[H]$ в твердой заготовке на основе литературных данных [11, 7, 137, 138, 139, 140, 141, 142] было проведено исследование связи между ними. Полученное уравнение связи имеет вид:

$$[H]_{\text{промковш}} \text{ МНРС} = 1,326 \cdot [H]_{\text{НЛЗ}} + 0,902, R^2 = 0,84.$$

Из уравнения следует, что если содержание водорода в сортовой или слябовой заготовке было равно 2 и 6,5 ppm, то в промковше МНРС концентрация $[H]$ в стали была равна 3,5 и 9,5 ppm соответственно.

Преобразуем рисунок 1, отложив на оси X – концентрацию $[C]$ в стали, на оси Y – содержание $[H]$, а по оси Z некоторый безразмерный коэффициент, учитывающий уровень

опасности возникновения прорывов или трещин; при этом безразмерный коэффициент принимается равным единице для максимального числа прорывов или трещин, а нуль для минимального.

Рассмотрим пример получения безразмерного коэффициента для одной из точек. Ранее уже было сказано, что принятое содержание водорода в стали промковша рассматриваемой сортовой заготовки составляет 3,5 ppm. Рассмотрим экспериментальную точку, отвечающую $[C] = 0,08 \%$. Число прорывов при данной концентрации углерода составляет 0,48 шт./1000 т разлитой стали при условии, что зафиксированный максимум отвечает 0,75 шт./1000 т. Тогда безразмерный коэффициент ущерба (относительный риск отсортровки) для данной точки составит $0,48/0,75 = 0,64$. Подобным образом были получены значения коэффициента и для других точек, заимствованных из источников [3, 36]. После этого по данным координат имеющихся 18 точек в программе «STATISTICA» была получена функция поверхности относительного риска отсортровки от $[C]$ и $[H]$ (рисунок 5.2).

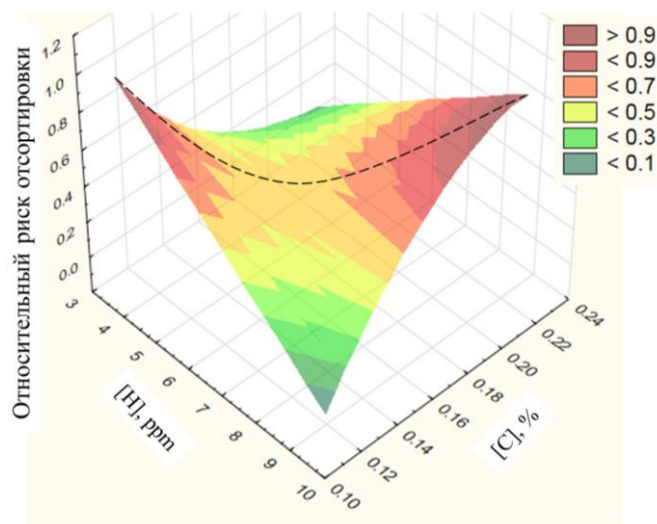


Рисунок 5.2 – Влияние содержания $[C]$ и $[H]$ стали промковша МНРС на относительный риск отсортровки непрерывнолитых заготовок по экспериментальным данным [3, 36]

Анализ рисунка 5.2 показывает, что существует некоторое оптимальное соотношение углерода и водорода в стали, обеспечивающее минимальное число сетчатых трещин и прорывов при разливке металла.

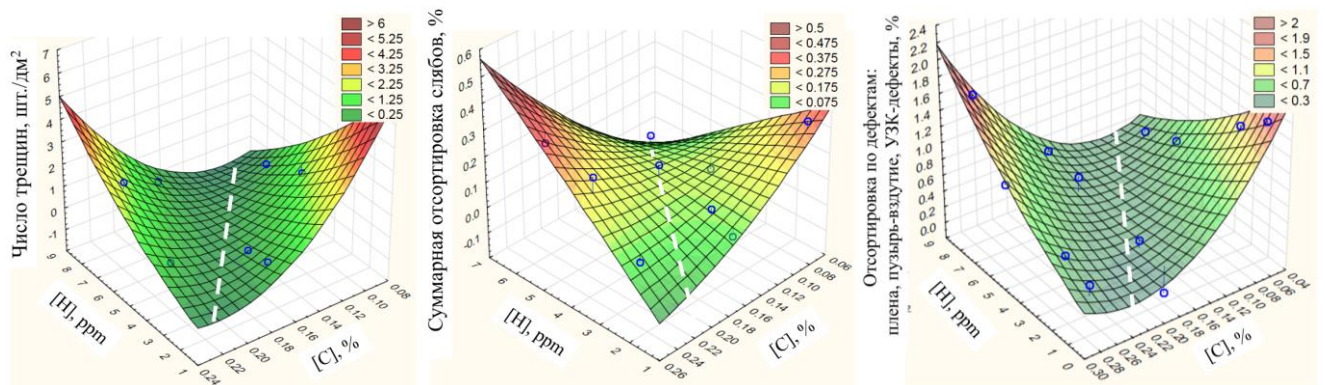
В этом отношении любопытны результаты ряда промышленных экспериментов по обдувке струи разливаемой стали водяным паром, проведенных В. И. Явойским и др. в Липецке [84]. К сожалению, на момент выхода статьи авторам [84] не удалось в полной мере обработать полученные данные, были отмечены лишь некоторые эффекты по росту числа сетчатых трещин на получаемых сляках. В данной работе их результаты были систематизированы и

представлены в рассматриваемой системе координат (рисунок 5.3а). Из рисунка 5.3а также следует, что минимальное число таких трещин наблюдается при определенном соотношении [C] и [H].

Далее, для подтверждения существования оптимальных соотношений [C] и [H], был выполнен анализ 5335 плавок, проведенных с мая 2019-го по март 2020-го годов в кислородно-конвертерном цехе (завод «Н») с точки зрения влияния соотношения концентраций углерода и водорода в стали на этапе промковша МНРС на суммарную отсортировку слябов с геометрией 310×2000-2080 мм (5.3б). Рисунок 5.3б по своей логике соответствует рисункам 5.2 и 5.3а.

Для доказательства воспроизводимости полученных результатов о существовании оптимальных [H] при заданном [C] выполнено аналогичное исследование на другом заводе. Был обработан массив данных 6326 плавок, проведенных в 2015-2018 годы на Литейно-прокатном комплексе (ЛПК, АО «ОМК», г. Выкса), по отсортировке листа, полученного из заготовки, отлитой на тонкослябовой МНРС с кристаллизатором 90,5×1400 мм. Результаты исследования представлены на рисунке 5.3в.

Точки на рисунках 5.3а, 5.3б и 5.3в отвечают средним значениям групп данных с определенными диапазонами [H] и [C].



(а) $n_{\text{трещ.}} \text{ шт./дм}^2 = 17,75 - 2,020 \cdot [\text{H}] - 154,2 \cdot [\text{C}] + 0,040 \cdot [\text{H}]^2 + 9,610 \cdot [\text{H}] \cdot [\text{C}] + 323,08 \cdot [\text{C}]^2$

(б) $\Sigma_{\text{отс. сляба}} \text{ \%} = 0,620 - 0,086 \cdot [\text{H}] - 3,930 \cdot [\text{C}] - 0,035 \cdot [\text{H}]^2 + 1,830 \cdot [\text{H}] \cdot [\text{C}] - 4,130 \cdot [\text{C}]^2$

(в) $\Sigma_{\text{отс. листа}} \text{ \%} = 2,694 - 0,302 \cdot [\text{H}] - 20,671 \cdot [\text{C}] + 0,008 \cdot [\text{H}]^2 + 1,433 \cdot [\text{H}] \cdot [\text{C}] + 43,047 \cdot [\text{C}]^2$

а

б

в

Рисунок 5.3 – Влияние содержания углерода и водорода в стали на этапе промковша МНРС на:

а – число сетчатых трещин в слябе, б – суммарную отсортировку слябов,

в – суммарную отсортировку листа по дефектам плена, пузырь-вздутие, УЗК-дефектам

Из рисунков 5.2 и 5.3 видно, что, несмотря на различие типов получаемой заготовки на машине непрерывной разливки (сортовая заготовка, толстый сляб или тонкий сляб с непрерывным переделом его в лист), образуется область оптимальных значений [C] и [H],

отвечающих минимальному уровню образования трещин и прочих дефектов, что отвечает минимуму отсортировки металлопродукции. На рисунке 5.3 оценочно эта область отмечена белыми штриховыми линиями.

Результаты статистического исследования, представленные на рисунках 5.2 и 5.3, отобразим форме соответствующих уравнений для прогноза числа сетчатых трещин на поверхности сляба (X), суммарной отсортировки листа, произведенного из тонкослябовой НЛЗ (Y), вероятности риска отсортировки по причине наличия трещин и прорывов в сортовой и слябовой заготовках (Z), суммарной отсортировки толстых слябов (W), где [C] выражено в %, а [H] в ppm. Для анализа адекватности полученных основных моделей (уравнения: X, Y, X, W) также были рассчитаны коэффициенты детерминации – R^2 и критерии Фишера $F_{\text{расч}} \leq$ или $\geq F_{\text{факт}}$. Коэффициенты R^2 и критерии $F_{\text{расч}} \leq$ или $\geq F_{\text{факт}}$ получены при сравнении прогнозируемых модельных величин X, Y, X, W и значений сглаженных скользящим средним по фактическим точкам [143].

$$X = 17,75 - 154,20 \cdot [C] - 2,02 \cdot [H] + 323,08 \cdot [C]^2 + 9,61 \cdot [C] \cdot [H] + 0,04 \cdot [H]^2, \text{ шт./дм}^2,$$

$$(R^2 = 0,89; F_{\text{расч}}: 15,45 > F_{\text{факт}}: 6,94)$$

$$Y = 2,69 - 20,67 \cdot [C] - 0,30 \cdot [H] + 43,05 \cdot [C]^2 + 1,43 \cdot [C] \cdot [H] + 0,01 \cdot [H]^2, \%,$$

$$(R^2 = 0,89; F_{\text{расч}}: 34,97 > F_{\text{факт}}: 4,27)$$

$$Z = 3,25 - 17,03 \cdot [C] - 0,47 \cdot [H] - 0,34 \cdot [C]^2 + 2,76 \cdot [C] \cdot [H] + 0,004 \cdot [H]^2, \text{ усл. ед.},$$

$$(R^2 = 0,94; F_{\text{расч}}: 157,7 > F_{\text{факт}}: 3,47)$$

$$W = 0,61 - 3,93 \cdot [C] - 0,086 \cdot [H] - 4,13 \cdot [C]^2 + 1,83 \cdot [C] \cdot [H] - 0,035 \cdot [H]^2, \%,$$

$$(R^2 = 0,96; F_{\text{расч}}: 62,57 > F_{\text{факт}}: 5,14).$$

Так как во всех случаях критерии Фишера $F_{\text{расч}} > F_{\text{факт}}$ и коэффициенты детерминации $R^2 > 0,8$ – все предлагаемые модели можно признать достаточно хорошими и с достоверностью 95 % регрессионные уравнения адекватны реальному процессу [143].

Анализ уравнений для X, Y, Z и W и графиков на рисунках 5.2 и 5.3 показывает, что минимальному уровню дефектов и отсортировки отвечают оптимальные значения желательного содержания водорода в металле в зависимости от концентрации углерода в стали:

$$[H]_{X \min} = -66,67 \cdot [\% C] + 16,33, \text{ ppm};$$

$$[H]_{Y \min} = -70,00 \cdot [\% C] + 16,40, \text{ ppm};$$

$$[H]_{Z \min} = -69,23 \cdot [\% C] + 15,92, \text{ ppm};$$

$$[H]_{W \min} = -66,23 \cdot [\% C] + 15,19, \text{ ppm}.$$

Отообразим полученные уравнения на одном графике (рисунок 5.4).

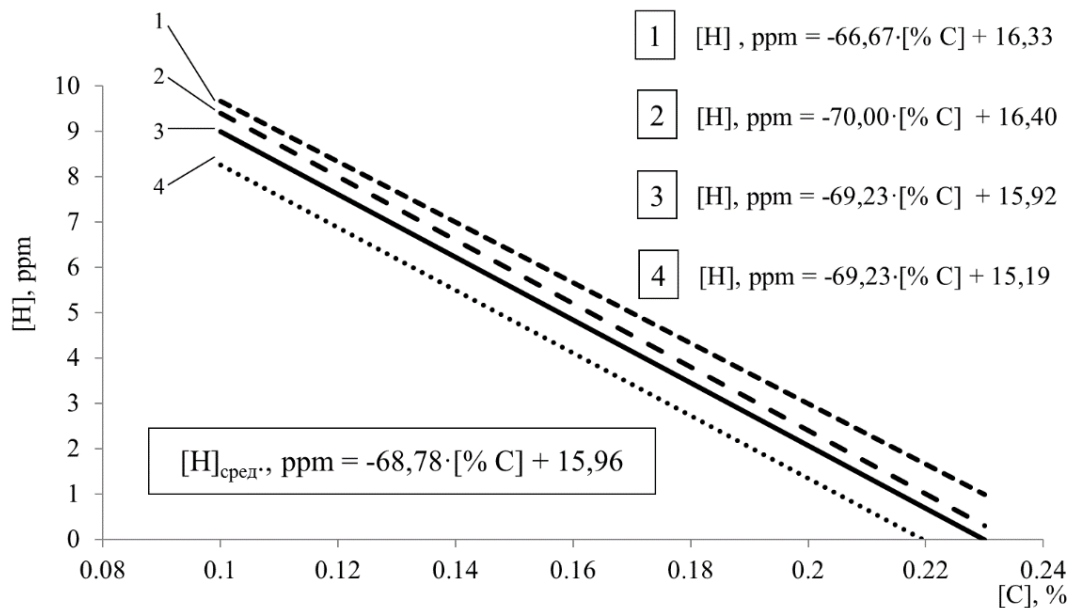


Рисунок 5.4 – Влияние концентрации углерода на оптимальное содержание водорода в стали, при котором достигается минимум числа дефектов и суммарной отсортировки металлопродукции; прямые и уравнения, отвечающие минимуму: 1 – сетчатых трещин сляба, шт./дм²; 2 – суммарной отсортировки листа, полученного из тонкослябовой НЛЗ, %; 3 – трещин и прорывов в сортовой и слябовой заготовках, условные единицы; 4 – суммарной отсортировки толстых слябов, %

Из рисунка 5.4 видно, что оптимальное содержание водорода при различных концентрациях углерода в стали, рекомендуемое по результатам обработки массивов данных с разных предприятий, воспроизводится с достаточно большой близостью. Это говорит о том, что данное явление не может быть случайностью. Уравнение, отвечающее оптимальному [H] при заданном [C] в стали промковша МНРС, полученное по усредненным значениям уравнений 1–4 (см. рисунок 5.4), имеет вид: $[H] = -68,78 \cdot [\%C] + 15,96$, ppm. Из него следует, что для низколегированных сталей в диапазоне концентраций углерода от 0,05 до 0,23 мас. % для снижения суммарной отсортировки НЛЗ целесообразно при низких содержаниях углерода в металле иметь повышенные концентрации водорода в нем. При содержании углерода в стали более 0,23 мас. % наличие водорода в стали вообще нежелательно, а при [C] менее 0,05 мас. % концентрация водорода должна находиться на максимально допустимом уровне. Стоит помнить, что слишком высокое содержание [H] приводит к росту числа прорывов металла на МНРС [34], поэтому следует ограничиться верхним пределом [H] – до 7 ppm. Таким образом, это уравнение будет наиболее полезным для интервала концентраций углерода в стали от 0,13 до 0,22 %.

В развитие анализа данных, представленных на рисунке 5.3в, целесообразно рассмотреть влияние [H] и [C] на отсортировку листа по отдельным группам дефектов листа для трубной стали (промышленные данные за 2015–2018 годы, ЛПК, АО «ВМЗ», г. Выкса), которые в значительной степени определяют уровень качества металлопродукции. Результаты анализа показаны на рисунке 5.5.

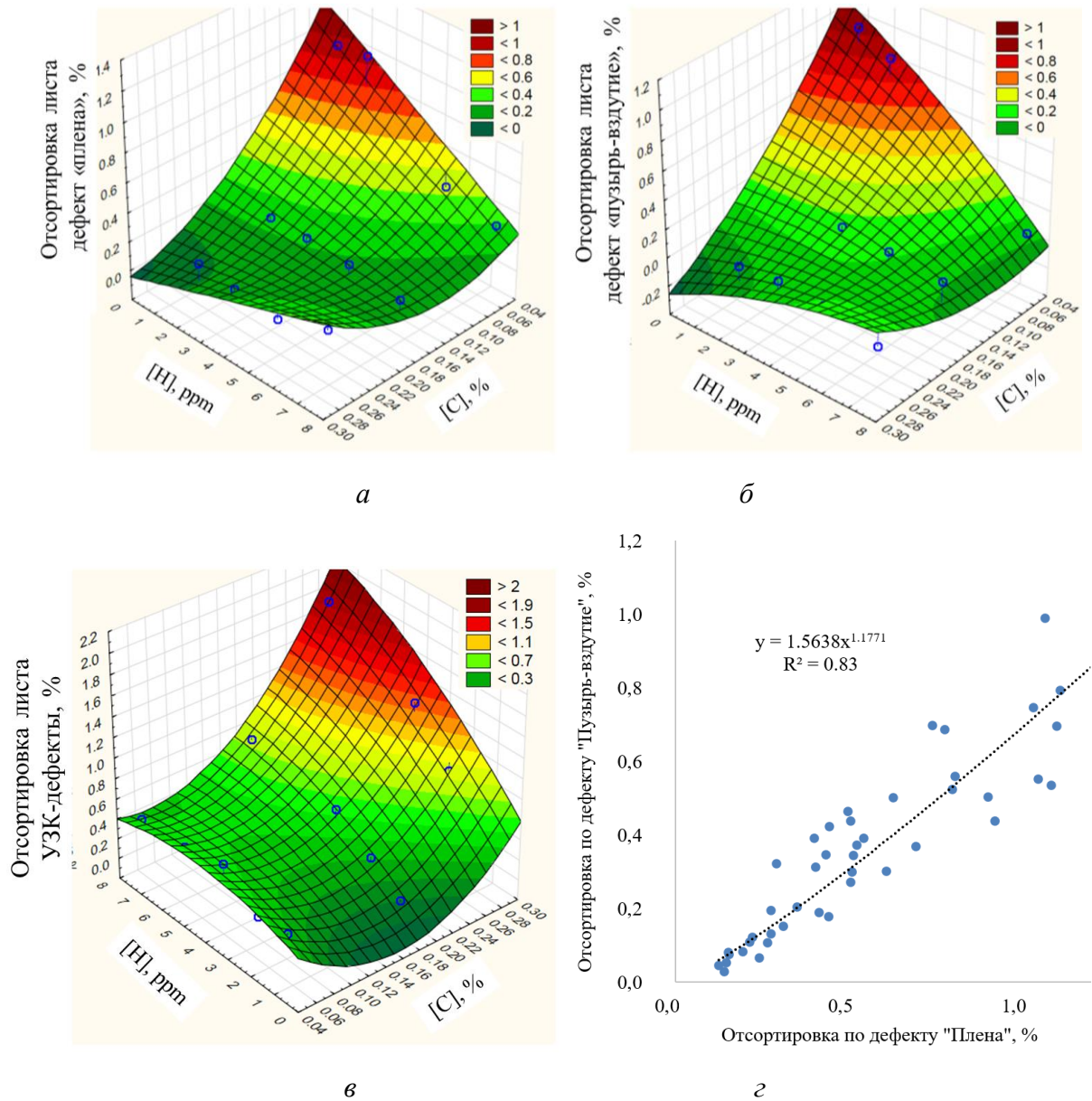
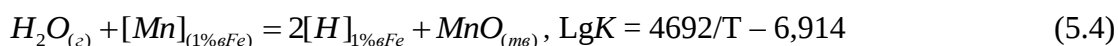
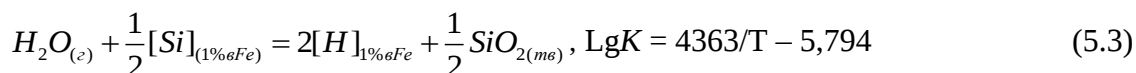
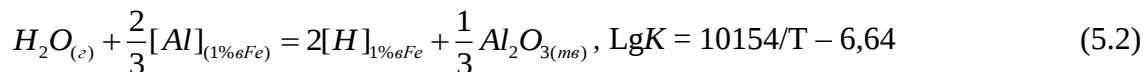
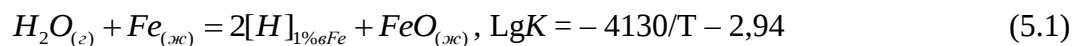


Рисунок 5.5 – Влияние соотношения [H] и [C] на отсортировку листа по отдельным группам дефектов трубной стали: а – «пленка», б – «пузырь-вздутие», в – УЗК-дефекты, г – связь среднемесячной отсортировки листа по дефектам «пленка» и «пузырь-вздутие»

Из рисунков 5.5а и 5.5б видно, что в зоне низких содержаний углерода в стали отсортировка листа по дефектам «плена» и «пузырь-вздутие» возрастает при снижении содержания водорода. Одновременное наличие пленки оксидов и пузырей можно объяснить развитием процессов взаимодействия влаги с компонентами стали в ходе её разливки по реакциям:



Из реакций 5.1–5.5 следует, что повышение концентрации водорода в стали способно препятствовать этому процессу, а увеличение содержания углерода (реакция 5.5) может приводить к защите компонентов стали от окисляющего воздействия потока молекул H_2O .

Отметим, что отрицательное влияние влаги на окисление металла проявляется, например, в процессах локальной коррозии трубной стали [144, 145, 146]. В результате взаимодействия металла с влагой и кислородом воздуха в ходе разливки стали на МНРС образуются включения, которые представлены в основном оксидами. В процессе кристаллизации они могут стать концентраторами напряжений и вызвать локальное разрушение заготовки [147, 148, 149, 150]. Об усилении влияния паров воды в воздухе на его окислительную способность по отношению к стали в ходе её разливки также свидетельствуют данные, приведенные в исследовании [6]. Авторы сообщают, что при переходе от водяного к водовоздушному вторичному охлаждению заготовки на МНРС в 2–3 раза увеличилось содержание паров воды в газовой фазе, что привело к значительному росту окажинообразования. Также повышение содержания H_2O атмосфере воздуха увеличивает его окислительную способность по отношению к жидкой стали в ходе её выплавки [151, 152].

Таким образом, дефект «плена», вызванный последствиями окисления металла, и дефект «пузырь-вздутие», связанный с локальным пересыщением водорода в стали, должны коррелировать между собой, так как влага является одновременно источником и кислорода, и водорода.

По данным статистического анализа связь среднемесячной отсортировки листа по дефектам «плена» и «пузырь-вздутие» за период с 2015 по 2018 годы отвечает следующему уравнению:

$$\text{Отсортировка «пузырь-вздутие»} = 1,564 \cdot (\text{отсортировка «плена», \%})^{1,177}, R^2 = 0,83$$

Вообще потенциальными носителями H_2O могут быть: шлакообразующая смесь (ШОС), добавляемая в промковш и кристаллизатор, атмосферный воздух, футеровка. Ранее, авторами [153] уже было показано, что влага воздуха может оказывать значительное влияние на снижение выхода годной стали. Поэтому первоочередной мерой в борьбе с данными группами дефектов может быть тщательная защита металла от контакта с влагой в процессе плавки и разливки. Из рисунка 5.5в видно также, что при высоком содержании углерода и водорода в стали происходит рост количества дефектов, связанных с ликвационными процессами, приводящими к расслоению металла, образованию трещин, пор и прочих нарушений сплошности матрицы. Это всё проявляется в форме УЗК-дефектов.

Таким образом, при суммировании вышеуказанных тенденций (рисунки 5.5а, 5.5б и 5.5в) и образуется оптимальное соотношение $[H]$ и $[C]$ в стали промковша МНРС, при котором наблюдается минимум поверхностных и внутренних дефектов (рисунок 5.3в).

Учитывая проблему водородной хрупкости обратимой и необратимой, а также инициировании диффузионным водородом мартенситного превращения, что только ухудшает качество стали, можно сказать, что рекомендации по некоторому повышению до оптимальной концентрации водорода распространяются только на низкоуглеродистые стали с концентрацией углерода, не превышающей $\approx 0,2\%$. Стали с более высоким содержанием углерода нуждаются в глубокой дегазации и минимальном содержании водорода, это вытекает из теории и практики металлургии. В частности, это хорошо видно из рисунка 5.4, на котором оптимальная концентрация водорода, рекомендуемая для средне- и высокоуглеродистых сталей, близка к нулю.

Стоит отметить, что полученные в данной работе результаты вполне согласуются с представлениями [79, 154]. Согласно М. А. Штремелю [154] количество «диффузионно подвижного» - «свободного» водорода, участвующего в деформации и разрушении, в первую очередь, зависит от притока его из ловушек (ранее «связанного» водорода) при испытании. Таким образом, если сократить число потенциальных ловушек, например включений, то негативное влияние водорода в ходе разливки, прокатки и эксплуатации будет снижено.

Согласно [79] при мягком напряженном состоянии водородного охрупчивания в сталях практически не наблюдается. (Отметим, что мягкое напряженное состояние характерно для

низкоуглеродистой стали). В мартенситных или дисперсионно твердеющих сталях, обладающих высоким пределом текучести, наличие даже следов водорода оказывается достаточным для того, чтобы вызвать охрупчивание стали при комнатной температуре [79].

Таким образом, полученные модели не противоречат имеющимся сведениям о влиянии водорода и углерода на пластические свойства и охрупчивание стали.

Оценим снижение уровня дефектов и отсортровки металлопродукции при условии, что плавка и разливка проводятся согласно рекомендациям по оптимизации содержания водорода в стали с заданной концентрацией углерода. В число учитываемых показателей отсортровки включены дефекты: сетчатые трещины, плена, пузырь-вздутие, УЗК-дефекты, а также суммарная отсортровка толстых слябов, листа и число прорывов при разливке сортовой заготовки. Эффект от оптимизации в сравнении со среднестатистическими и максимальными производственными значениями представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Сравнение уровня дефектов непрерывнолитой заготовки и листа в зоне оптимума со среднестатистическими и максимальными значениями отсортровки полученного металла

Параметр	Opt	Med	Max	Eff
Условное обозначение	А	Б	В	$(B - A) \cdot 100 \% / B$ $(B - A) \cdot 100 \% / B$
(X) Число сетчатых трещин на поверхности сляба, шт./дм ²	0,18	0,65	2,09	72 % (Med) 91 % (Max)
(Y) Суммарная отсортровка листа, полученного из тонкослябовой НЛЗ, %	0,22	0,75	1,65	71 % (Med) 87 % (Max)
(Z) Вероятность риска отсортровки по причине наличия трещин и прорывов в сортовой и слябовой заготовках, усл. ед.	0,17	0,54	1	69 % (Med) 83 % (Max)
(W) Суммарная отсортровка толстых слябов, %	0,053	0,180	0,336	71 % (Med) 84 % (Max)
Примечание: Opt – зона оптимума, Max – максимальные значения, Med – среднестатистическое значение, Eff – эффект от перехода в зону оптимума				

Анализ данных таблицы показывает, что переход на оптимальное соотношение углерода и водорода в стали более чем на 70 % снизит уровень отсортровки металлопродукции на предприятии в сравнении со среднестатистическими значениями и на 80–90 % по отношению к максимальным.

При этом стоит помнить, что оптимизационные модели, представленные на рисунке 5.5, относятся к климатическим условиям среднерусской равнины и мало чем отличаются друг от друга. Чтобы получить универсальные уравнения, позволяющие прогнозировать уровень дефектов стали, производимой в любой точке мира, необходимо обратиться к механизму их образования.

По данным исследования [3] основными поверхностными дефектами листа в условиях ЛПК, г. Выкса являются «плена», «пузырь-вздутие» и поверхностные трещины. Результаты металлографического анализа [3] показали, что поверхностные дефекты как правило сопровождаются большим количеством неметаллических включений, состоящих в основном из оксидов Са, Al и Fe. Также участки металла, прилегающего к дефектам, отличаются неравномерностью деформации [3], это может говорить о зональном снижении пластичности металла в присутствии водорода. Типичный вид дефектов «плена» и «пузырь-вздутие» представлен на рисунке 5.6.

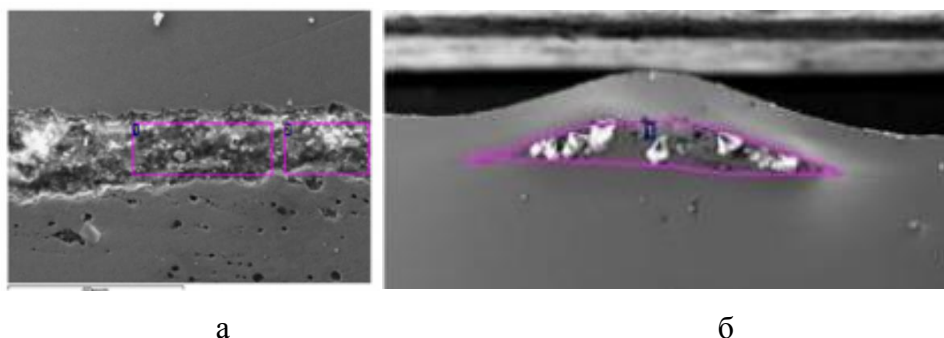
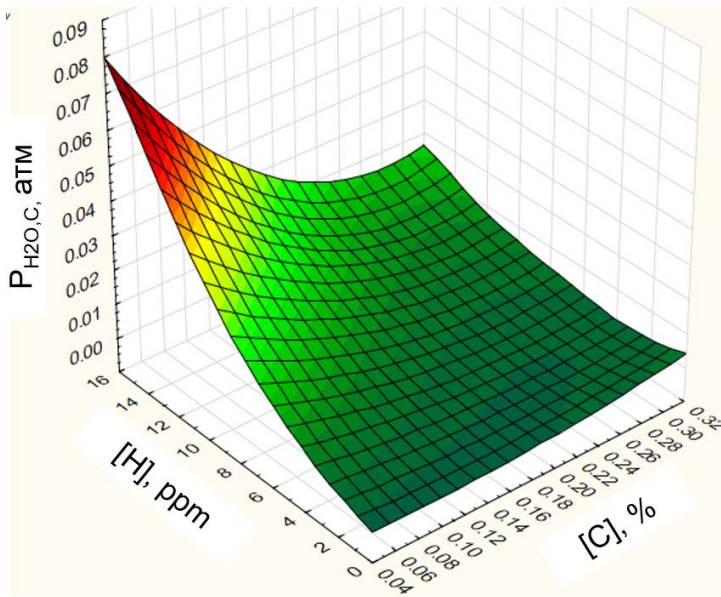


Рисунок 5.6 – Типичный вид дефектов: а – «плена», б – «пузырь-вздутие» [3]

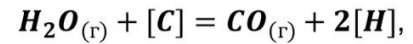
Таким образом, можно предположить, что значительное влияние на образование поверхностных дефектов оказывает влага. Вступая в реакцию с металлом, она насыщает поверхностные слои кислородом и водородом, что вызывает образование оксидных неметаллических включений, снижение пластичности металла и его охрупчивание водородом в растворе.

5.2 Термодинамическое обоснование

Критерием, характеризующим термодинамически благоприятные условия для потока кислорода и водорода из воздуха в металл, может быть разность потенциалов фактического парциального давления паров воды в воздухе и P_{H_2O} равновесного с концентрацией углерода и водорода в стали (рисунок 5.7).



1550 C, 1 атм



$$\lg K_C = -\frac{9280}{T} + 1,87; K_C = 6,019 \cdot 10^{-4}$$

$$P_{H_2O,C} = \frac{[H]^2 \text{ ppm} \cdot 10^{-8}}{[\%C] \cdot 6,019 \cdot 10^{-4}}, \text{ атм}$$

$$\Delta \ln P_{H_2O} = \ln P_{H_2O, \text{факт}} - \ln P_{H_2O,C}$$

Рисунок 5.7 – Расчет парциального давления паров воды в газовой фазе, равновесного с [C] и [H] в стали

Из рисунка 5.7 видно, что снижение концентрации водорода в металле должно приводить к увеличению разницы между $P_{H_2O, \text{факт}}$ и P_{H_2O} , равновесный с металлом. При этом увеличение содержания углерода в стали должно вызывать снижение интенсивности окисления компонентов металла (Fe, Si, Al) за счет разбавления влагосодержащей атмосферы угарным газом CO.

Выполним статистический анализ влияния разности потенциалов $\Delta \ln P_{H_2O}$ на отсортировку листа из марок стали с различным содержанием углерода в условиях ЛПК, г. Выкса за 2018 г. (рисунок 5.8).

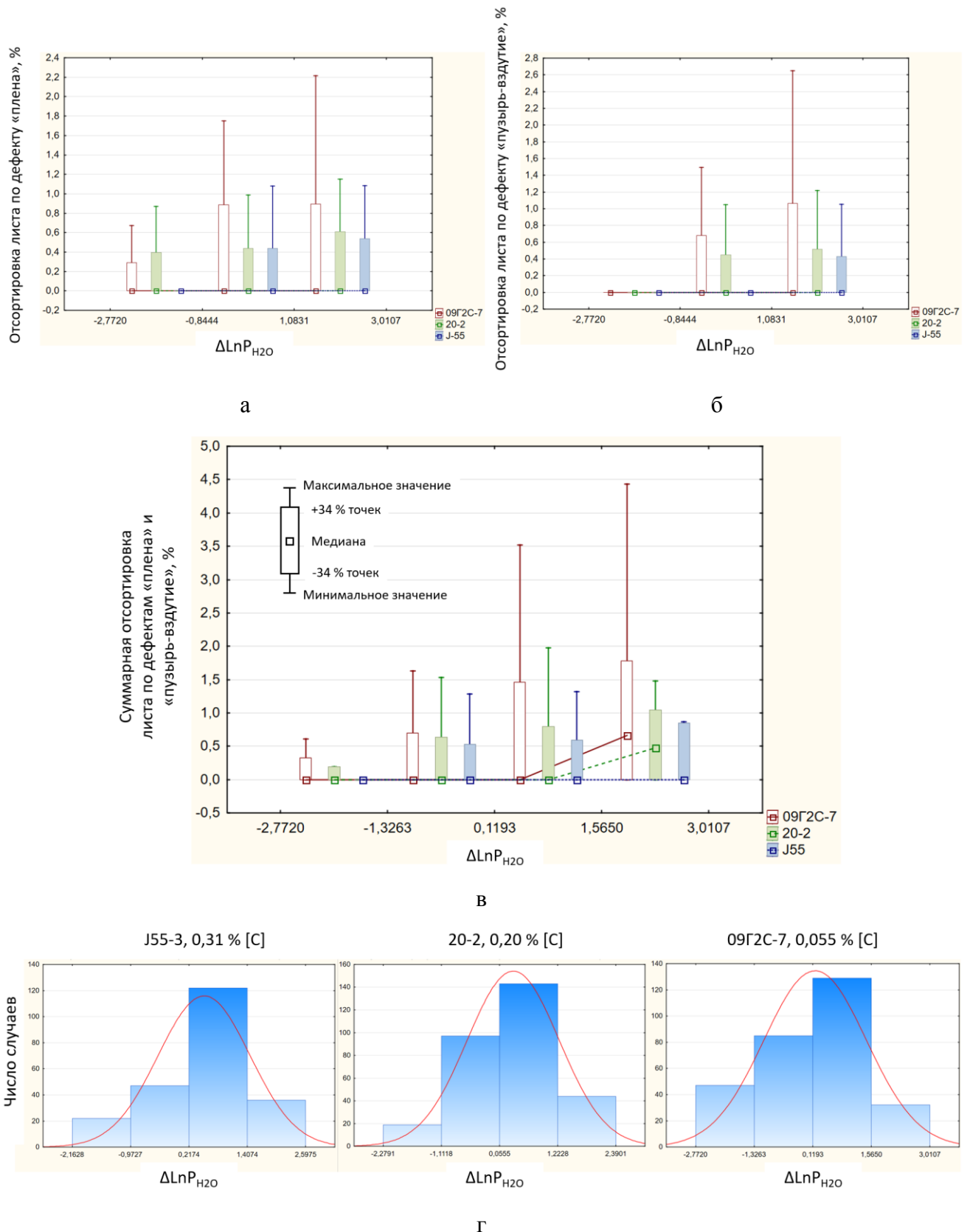


Рисунок 5.8 – Влияние $\Delta \ln P_{H_2O}$ на отсортировку листа различных марок стали в условиях ЛПК, г. Выкса за 2018 г. по дефектам: а – плена, б – пузырь-вздутие, в – суммарная отсортировка по этим дефектам; г – статистическое распределение случаев $\Delta \ln P_{H_2O}$ для рассматриваемых марок

Статистический анализ, представленный на рисунке 5.8 показывает, что действительно, стали с большим содержанием углерода в стали менее склонны к образованию поверхностных дефектов типа «плена» и «пузырь-вздутие». При этом увеличение $\Delta \ln P_{H_2O}$ приводит к росту отсортировки стального листа по этим дефектам на всех рассмотренных сталях. В связи с этим для условий ЛПК г. Выкса по возможности рекомендуется отказаться от выплавки или вакуумирования низкоуглеродистой стали типа 09Г2С-7 в летний период (рисунок 5.9), это позволит снизить отсортировку листа из этой стали по поверхностным дефектам «плена» и «пузырь-вздутие» за счет уменьшения $\Delta \ln P_{H_2O}$ при некотором повышении $[H]$ в стали. Это происходит за счет смещения равновесия реакции $H_2O_{(r)} + [C] = CO_{(r)} + 2[H]$ влево.

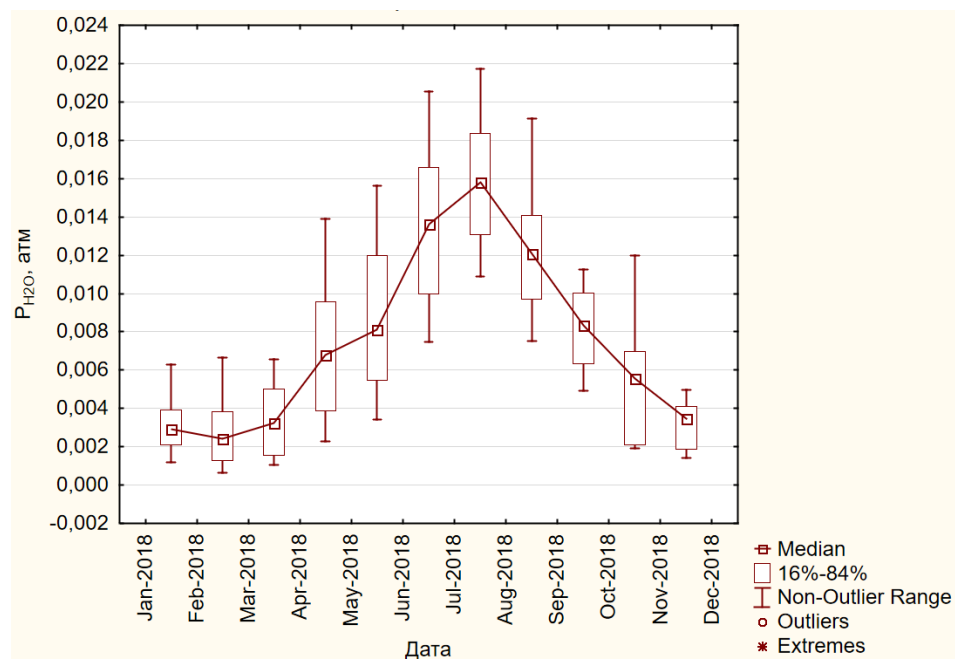


Рисунок 5.9 – Среднемесячное парциальное давление паров воды в воздухе в условиях г. Выкса, 2018 г. Расчет по данным [155]

Стоит понимать, что в ряде случаев, для более тонкого управления технологией и планом выплавки на предприятии качественных оценок недостаточно, поэтому необходимо получить количественную модель, которая позволит прогнозировать отсортировку листа по дефектам «плена» и «пузырь-вздутие» для всего диапазона марок стали, выплавляемых в условиях ЛПК, г. Выкса.

Модели, прогнозирующие отсортировку листа по данным дефектам в зависимости от содержания углерода в стали и $\Delta \ln P_{H_2O}$, пропорциональной разности химических потенциалов H_2O , построенные по среднеарифметическим значениям методом сглаживания полиномом, представлены на рисунке 5.10.

$$\Delta \ln P_{H_2O} = \ln(P_{H_2O\phi}) - \ln(P_{H_2O\rho}) = \ln(P_{H_2O\phi} / P_{H_2O\rho})$$

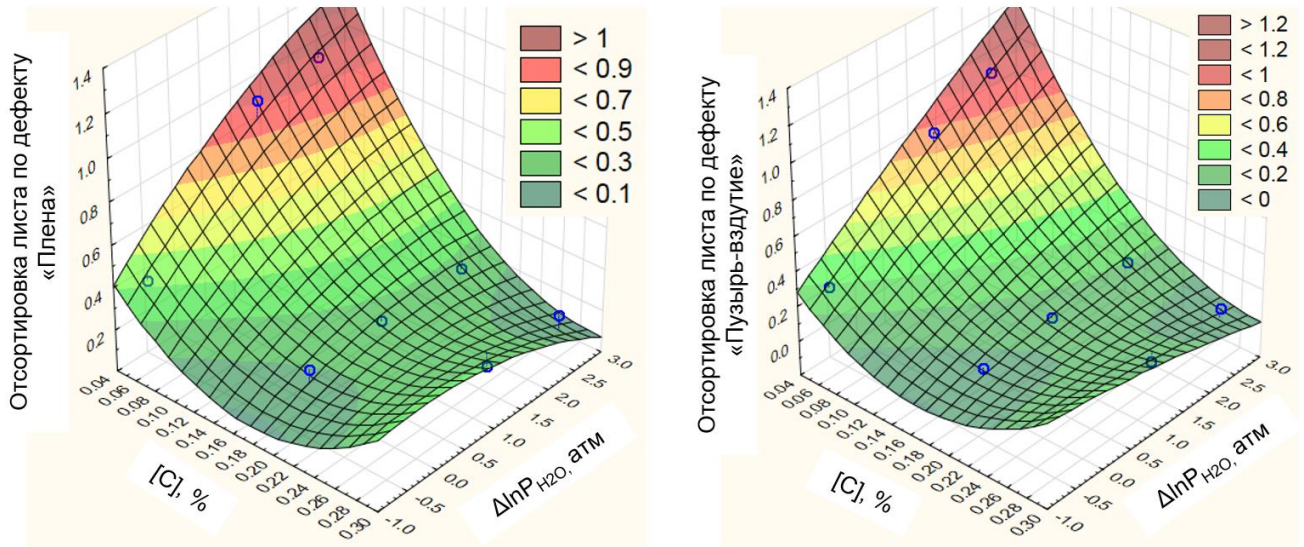


Рисунок 5.10 – Зависимости отсортировки листа по дефектам (а) «пленка» и (б) «пузырь-вздутие» от $[C]$ и $\Delta \ln P_{H_2O}$ (6317 плавков в ЛПК за 2018 г., каждая точка отвечает средним значениям для ≈ 800 плавков)

Для малых значений $\Delta \ln P_{H_2O}$ может быть заменена разницей $\Delta P_{H_2O} \approx P_{H_2O\phi} - P_{H_2O\rho}$ (рисунок 5.11).

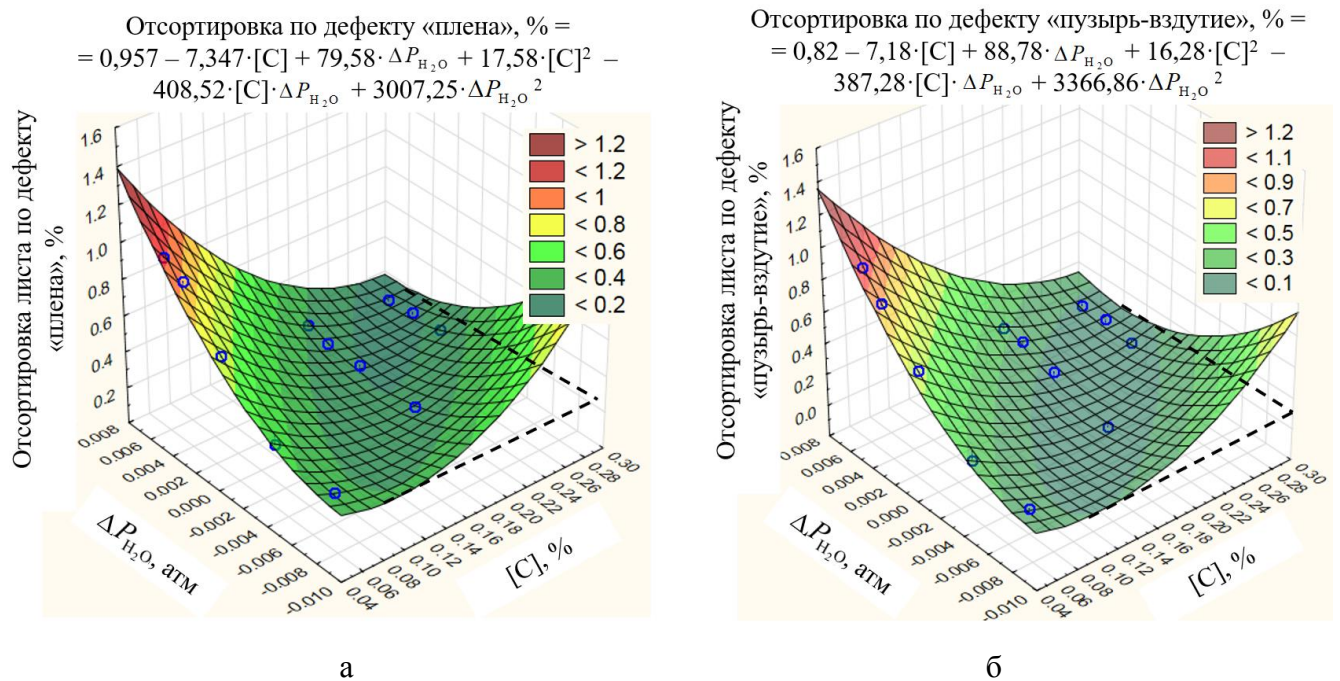
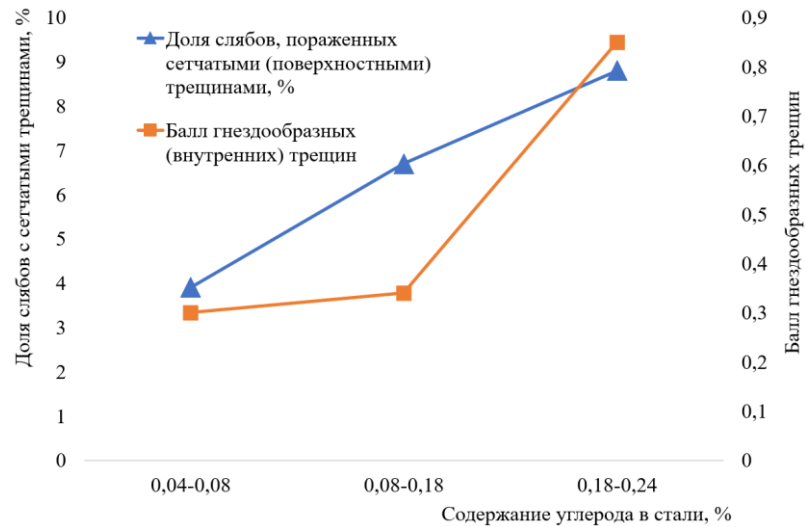
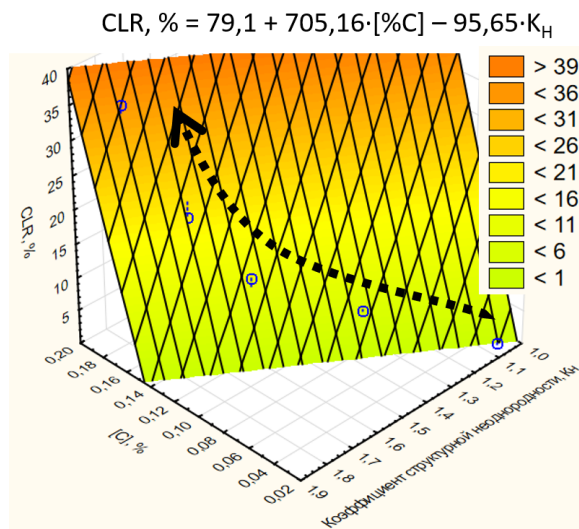


Рисунок 5.11 – Зависимость отсортировки листа по дефектам (а) «пленка» и (б) «пузырь-вздутие» от ΔP_{H_2O} и $[C]$ (6317 плавков в ЛПК за 2018 г., каждая точка отвечает средним значениям для ≈ 500 плавков)

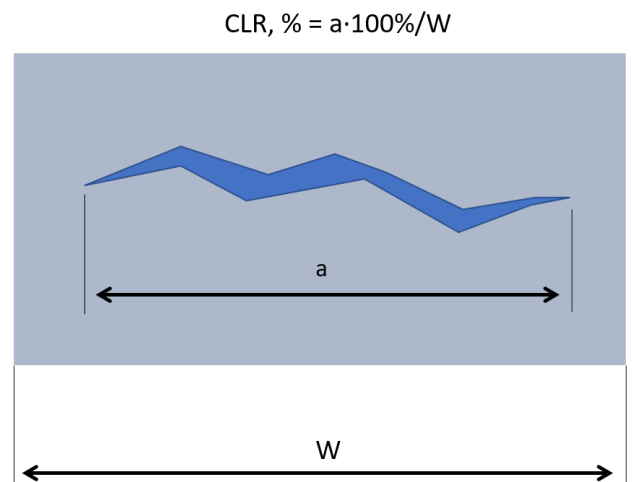
При этом стоит помнить, что кроме поверхностных дефектов существует и ряд объемных дефектов, в том числе УЗК-дефекты, которые в большей степени зависят от содержания углерода и водорода в стали и в меньшей от фактического парциального давления паров воды в воздухе. Как правило, они включают в себя различного рода несплошности матрицы металла – поры, трещины и т.д. Исследования [83, 156] показывают, что в сталях с большим содержанием углерода склонность к образованию трещин под влиянием водорода в металле возрастает (рисунок 5.12).



а



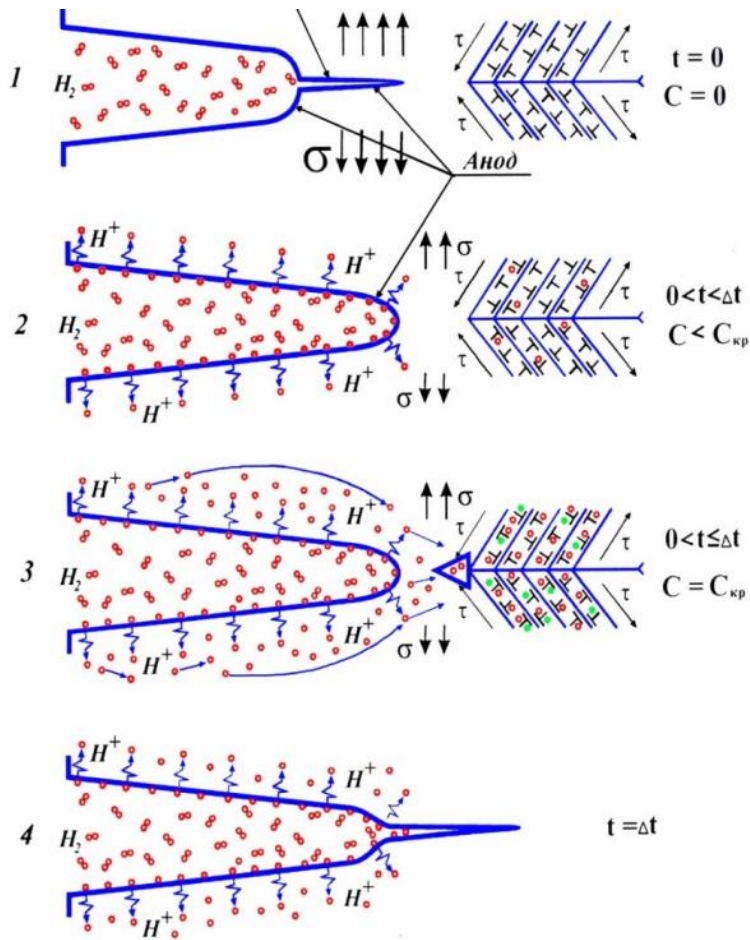
б



в

Рисунок 5.12 – Влияние [%C] в стали на её склонность к водородному трещинообразованию: а – зависимость доли слябов с сетчатыми трещинами и балла гнездообразных трещин от [%C] в стали [83], б – зависимость CLR от содержания углерода и коэффициента структурной неоднородности в стали [156], в – методика расчета сопротивления стали водородному растрескиванию CLR [157]

Авторы [83] прилагают следующую схему развития трещин в стали с участием углерода металла под влиянием водорода (рисунок 5.13).



Физико-механическая модель роста трещины: ○ - диффузия водорода; ● - сегрегация углерода; ⊥ - дислокации.

Рисунок 5.13 – Физико-механическая модель роста трещины с участием [H] и [C] [158]

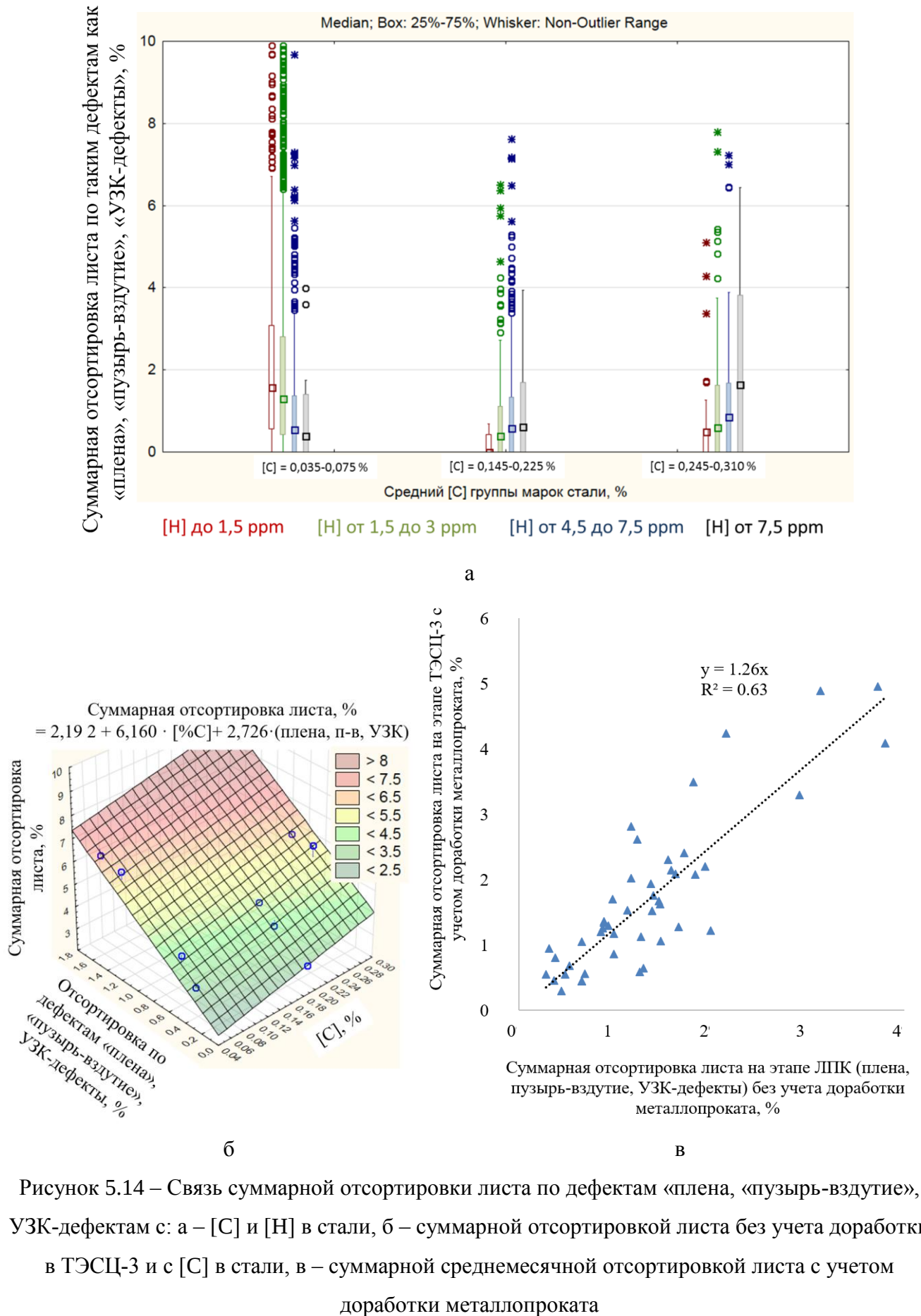
Рисунок 5.13 показывает, что совокупное влияние водорода и углерода в условиях деформации стали ускоряет образование трещин в металле, что подтверждается результатами исследований (см. рисунок 5.12). Качественно, с опорой на [11] механизм образования трещин можно описать следующим образом. Рост трещин за счет водорода происходит не непрерывно, а скачками. После очередного скачка устанавливается равновесие между давлением водорода в трещине и сопротивлением металла в её устье. При этом концентрация водорода в окружающей среде превышает величину, отвечающую равновесному давлению водорода в трещине. Поэтому диффузионно-подвижный водород продолжает поступать в трещину и скапливаться в её устье, при этом повышается давление в трещине и охрупчивается металл устья. При очередном повышении давления водорода и напряжения в устье, превышающего критическое,

происходит очередной скачок трещины, и она замирает до следующего цикла, который описан выше.

В связи с этим увеличение содержания углерода в стали должно приводить к снижению отсортировки металла по таким поверхностным дефектам как «плена» и «пузырь-вздутие», однако увеличивает количество трещин в металле, что и должно выражаться в отсортировке листа по причине УЗК-дефектов. Таким образом, в зависимости от фактического давления паров воды в воздухе во время разливки, содержания углерода и водорода в стали существует некоторый оптимум, отвечающий минимальному уровню суммарной отсортировки листа. Связь суммарной отсортировки, содержания углерода в стали и отсортировки по дефектам «плена», «пузырь-вздутие» и УЗК-дефектам представлена на рисунке 5.14.

Рисунки 5.10, 5.11 и 5.14а показывают, что для минимизации суммарной отсортировки листа в условиях ЛПК г. Выкса по дефектам «плена», «пузырь-вздутие» и УЗК-дефектам в сталях с $[C] = 0,035-0,075 \%$ целесообразно повышение содержания водорода для снижения разницы ΔP_{H_2O} , тогда как в сталях с $[C] > 0,145 \%$ необходимо иметь минимальное $[H]$ для уменьшения отсортировки листа по дефектам связанным с трещинообразованием (УЗК-дефектам). Видно также, что суммарная отсортировка листа без учета доработки его в ТЭСЦ-3 (трубоэлектросварочного цеха № 3) линейно возрастает при увеличении отсортировки по этим трем группам дефектов и концентрации углерода в стали (см. рисунок 5.14б). При этом суммарная среднемесячная отсортировка листа с учетом доработки практически отвечает (на $\approx 80 \%$) суммарной отсортировке по дефектам «плена», «пузырь-вздутие» и УЗК-дефектам. В связи с этим можно сказать, что оптимизация технологии и марочного плана плавок с опорой на минимизацию отсортировки листа только по этим трем группам дефектов обеспечит значительное снижение всей отсортировки на предприятии: на 70 % по отношению к средним значениям и на 80–90 % по отношению к максимальным (таблица 5.1).

В развитии этого подхода с использованием корректировки сортамента предприятия и используемой на заводе технологии выплавки стали можно адаптироваться к погодным условиям и минимизировать уровень отсортировки без значительного объема инвестиций.



Учитывая, что основной вклад при управлении концентрацией водорода в стали играет сталеплавильный агрегат, то для ЛПК г. Выкса одним из наиболее простых методов корректировки плана выплавки стали может быть марочное распределение плавов в сериях. Так как для снижения отсортировки листа необходимо в низкоуглеродистых сталях иметь более высокое содержание водорода, а в среднеуглеродистых минимальное – то сталь с $[C] = 0,035-0,075 \%$ разумно расположить в начале и конце серии плавов в ДСП, когда производится наращение и снижение массы болота, а сталь с $[C] > 0,145 \%$ в центре серии, когда масса болота максимальна (рисунок 5.15). Это обусловлено влиянием остатка жидкого металла в печи на длительность работы электрически дуг в ДСП и активизацией паров воды в атмосфере агрегата.

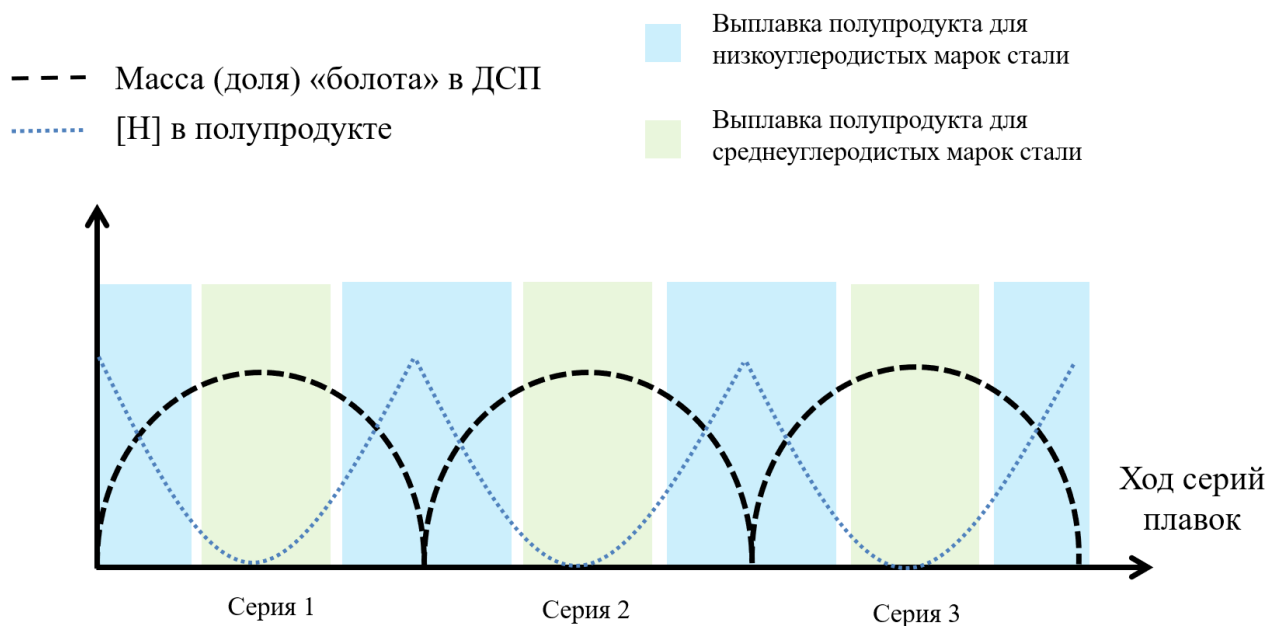


Рисунок 5.15 – Рациональное распределение плавов низкоуглеродистых и среднеуглеродистых марок в сериях ДСП

Более точно план плавов может быть оптимизирован с учетом моделей, представленных на рисунках 5.5, 5.10, 5.11 и 5.14.

Рассмотрим термодинамический механизм образования несплошностей в матрице металла с участием водорода. В эксперименте, описанном в источнике [85] в вакууме разламывали образец металла и исследовали состав газовой фазы, выделяющейся из металла в результате излома. Было показано, что этот выделяющийся газ имеет следующий уровень сигнала, нВ: $H_2 - 1000$; $CH_2 - 1,08$; $CH_4 - 0,89$; $H_2O - 14,4$; $CO/N_2 - 2,03$; $CO_2 - 0,48$. Согласно методике, изложенной в источнике [159] выполним расчет парциальных давлений газов в момент разрушения образца и их распределение в условиях фонового режима (таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Расчет парциального давления газов согласно методике [159]

Газ	H ₂	CH ₄	CH ₄	H ₂ O	CO/N ₂	CO ₂
Чувствительность	0,47	1,3	1,3	1,6	1	1,2
В момент разрушения						
Уровень сигнала, нВ	1000	1,08	0,89	14,4	2,03	0,48
Уровень сигнала, мВ	0,001	$1,08 \cdot 10^{-6}$	$8,9 \cdot 10^{-7}$	$1,44 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$
Парциальное давление	0,00021	$8,31 \cdot 10^{-8}$	$6,85 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-8}$
%	99,395	0,039	0,032	0,420	0,095	0,019
Фоновые значения						
Уровень сигнала, нВ	5,12	1,37	0,67	18,4	2,05	0,4
Уровень сигнала, мВ	$5,12 \cdot 10^{-6}$	$1,37 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-7}$	$1,84 \cdot 10^{-5}$	$2,05 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$
Парциальное давление	$1,09 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-7}$	$5,15 \cdot 10^{-8}$	$1,15 \cdot 10^{-6}$	$2,05 \cdot 10^{-7}$	$3,33 \cdot 10^{-8}$
%	41,348	4,000	1,956	43,650	7,781	1,265
Примечание: P_{H_2}/P_{H_2O} в момент разрушения ≈ 240 , фоновое значение ≈ 1 .						

Результаты расчета показали, что в момент разрушения образца содержание водорода H₂ в газовой фазе в ≈ 200 раз выше, чем в фоновом режиме. При этом отношение P_{H_2}/P_{H_2O} в момент разрушения ≈ 240 .

Исследование химического состава газовой фазы в пузырях-вздутиях динамной стали [92] (C – 0,015; Mn – 0,05; Si – 0,25; S – 0,01; Al – 0,02 %) показало, что в полости пузырей также создается восстановительная атмосфера: 85,3 % CH₄, 14,2 % N₂, 0,5 % CO₂. Кислорода, водорода и окиси углерода в газе обнаружено не было. Вид пузырей отвечает вытянутым строчкам пузырей овальной формы 4–30 мм. Внутренняя поверхность пузыря не окислена, и имеет блестящий вид. По своему характеру внутренняя рваная поверхность пузыря отвечает хрупкому излому. На поверхности изломов видны неметаллические включения овальной или остроугольной формы, сопровождаемые сетью трещин.

В ходе исследования [92] установили, что пузыри-вздутия имеют два типа внутренней поверхности: с металлическим блеском и с матовым налетом, состоящим из оксидной неметаллической фазы, который в основном представлен оксидами кремния и алюминия. Отмечается, что такие неметаллические включения могут находиться на границе сразу двух пузырей, соединенных микротрещинами. Термодинамический анализ показал, что наиболее предпочтительная реакция взаимодействия водорода с углеродом, растворенным в альфа-железе. Анализ показал, что первопричиной возникновения пузырей-вздутий являются скопления неметаллических включений, вблизи которых образуются поры.

Также то, что влияние водорода на образование дефектов в комплексе с неметаллическими включениями подтверждают источники [160, 161]. По данным [160] водород является причиной не только флокенов и пузырей, но и шиферного излома.

Выполним термодинамическое моделирование состава газовой фазы в диапазоне температур 500-1600 °C в стали с содержанием $[C] = 0,1, 0,3$ и 1% при давлении 1-100 атм. Исходное содержание Al_2O_3 в стали принято согласно источникам [55, 50] и имеющимся статистическим данным предприятий – 25 ppm. Исходная концентрация алюминия и кислорода в стали принято соответственно $[Al] = 0,025\%$, $[O] = 5$ ppm. Содержание водорода в металле варьировали в интервале: 1–10 ppm. Результаты расчета в программе «SyTherMa-равновесие» представлены на рисунках 5.16–5.23.

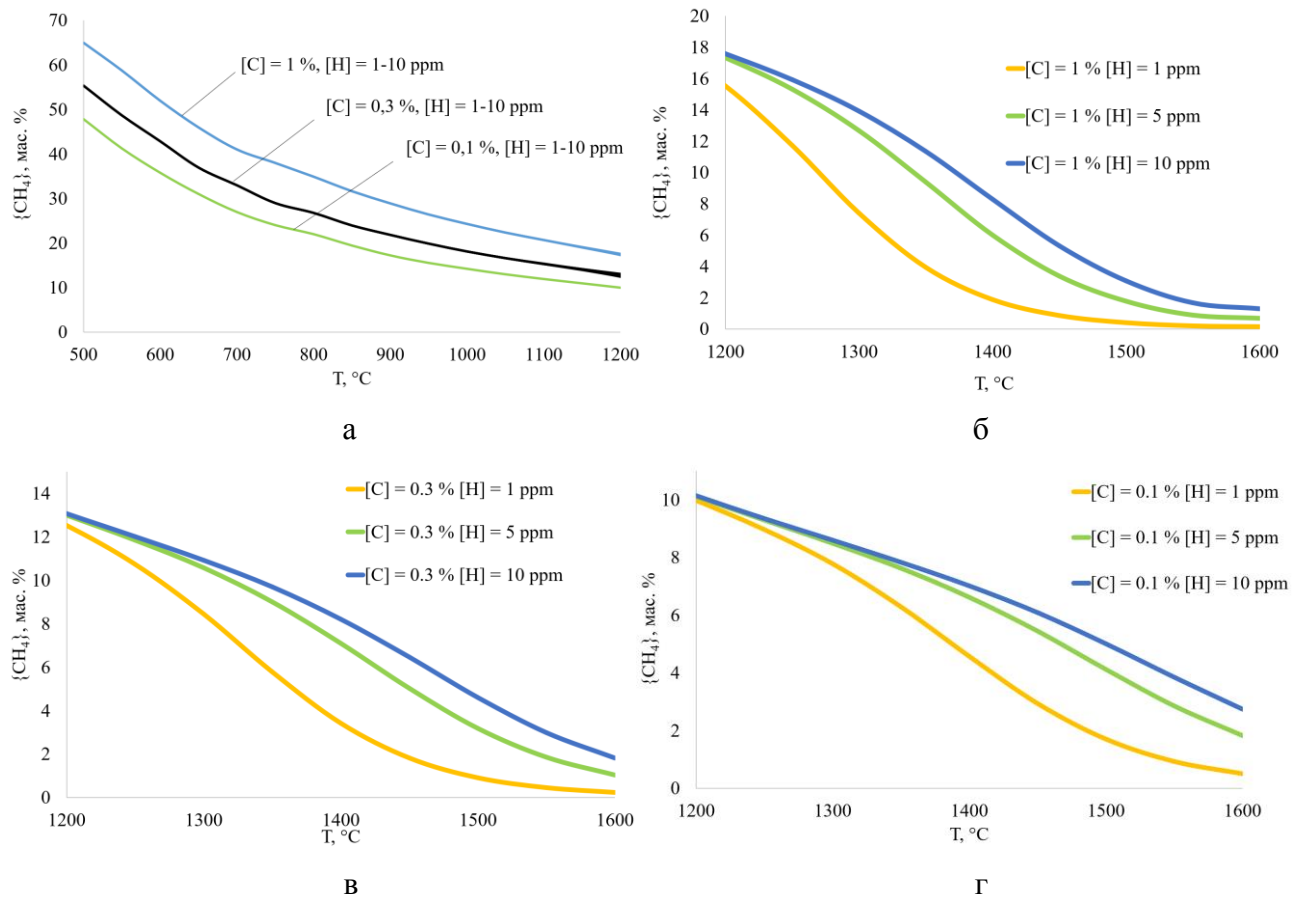


Рисунок 5.16 – Зависимость массового содержания метана в газовой фазе в зависимости от температуры, концентрации углерода и водорода в стали при 1 атм:
а – $[C] = 0,1, 0,3, 1\%$, $T = 500-1200$ °C; б – $[C] = 1\%$, $T = 1200-1600$ °C;
в – $[C] = 0,3\%$, $T = 1200-1600$ °C; г – $[C] = 0,1\%$, $T = 1200-1600$ °C

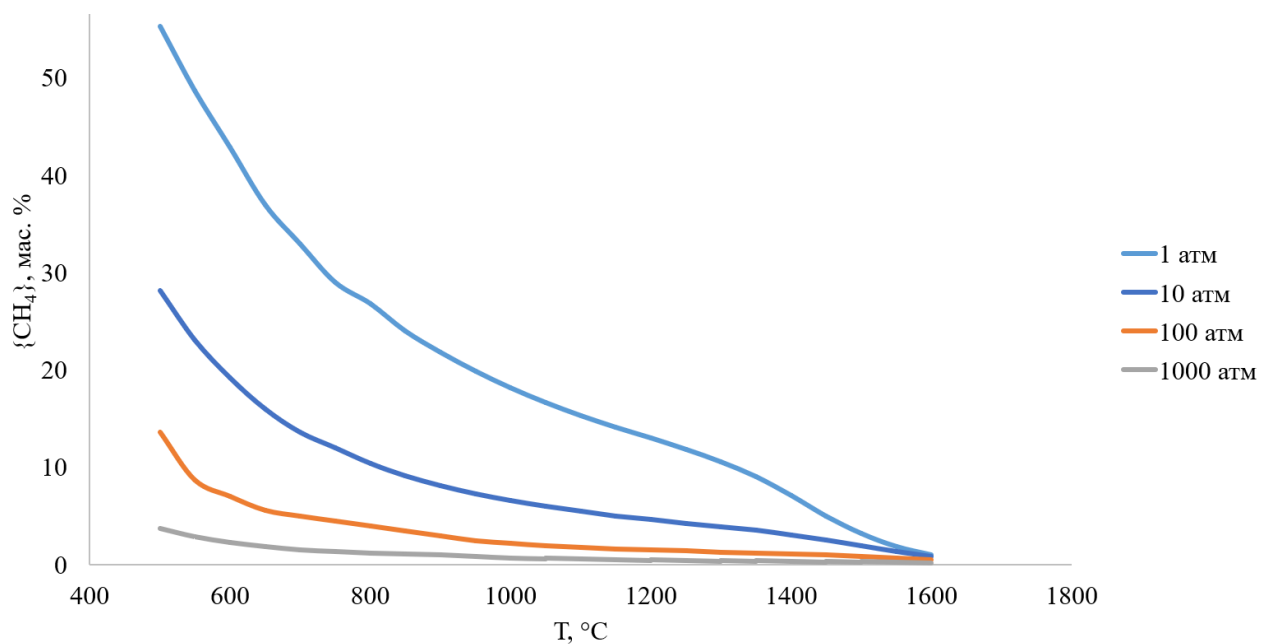


Рисунок 5.17 – Зависимость массового содержания метана в газовой фазе в зависимости от температуры и давления в стали с $[C] = 0,3 \%$, $[H] = 5 \text{ ppm}$

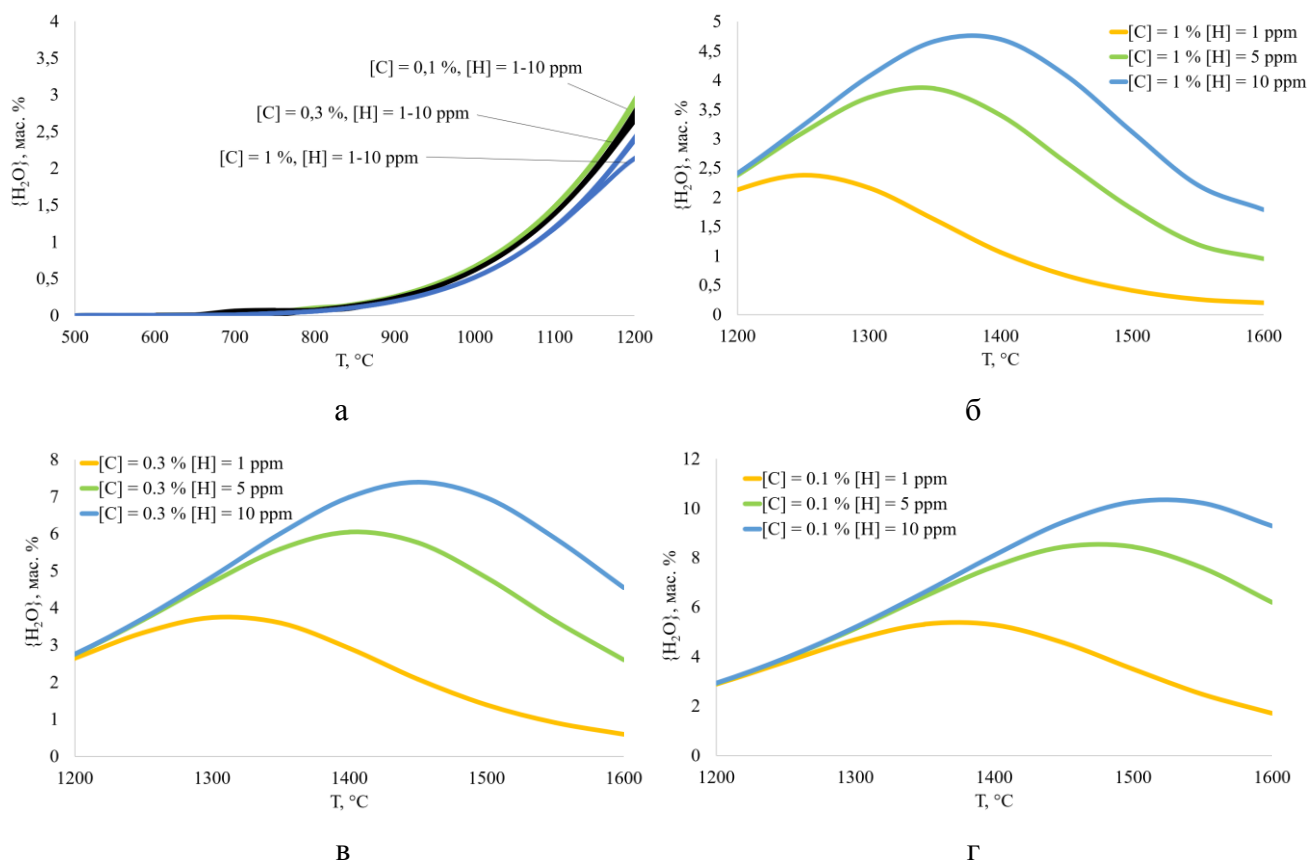


Рисунок 5.18 – Зависимость массового содержания паров воды в газовой фазе в зависимости от температуры, концентрации углерода и водорода в стали при 1 атм:

а – $[C] = 0,1, 0,3, 1 \%$, $T = 500-1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$; б – $[C] = 1 \%$, $T = 1200-1600 \text{ }^{\circ}\text{C}$;

в – $[C] = 0,3 \%$, $T = 1200-1600 \text{ }^{\circ}\text{C}$; г – $[C] = 0,1 \%$, $T = 1200-1600 \text{ }^{\circ}\text{C}$

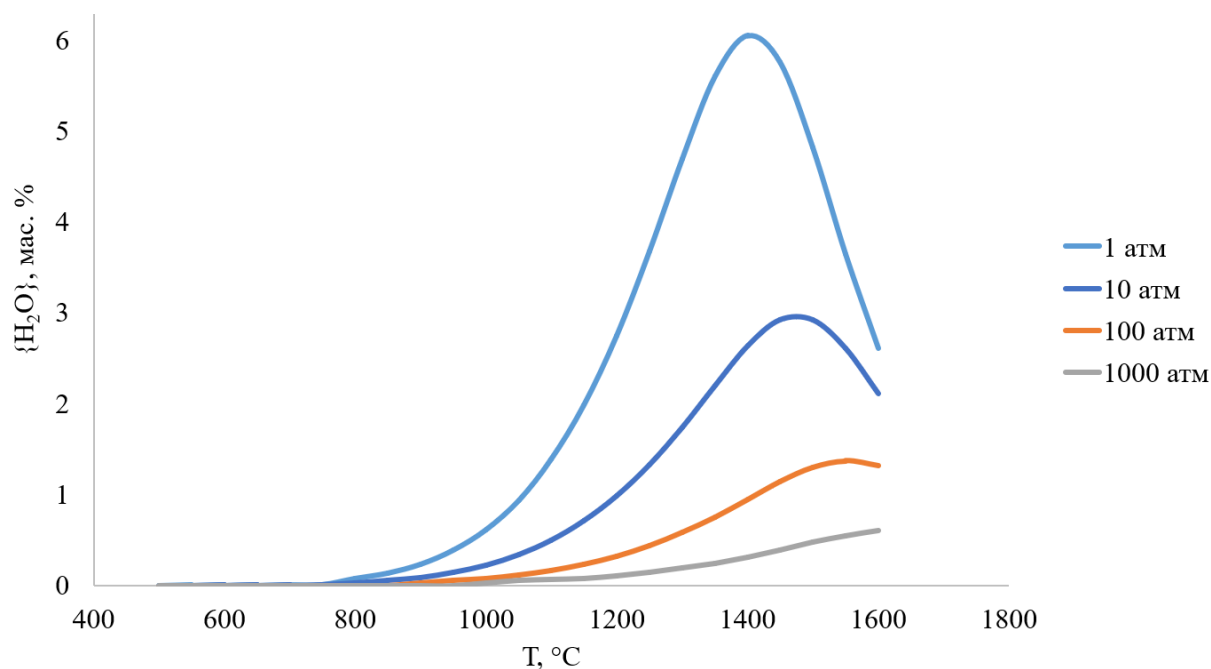


Рисунок 5.19 – Зависимость массового содержания паров воды в газовой фазе в зависимости от температуры и давления в стали с $[C] = 0,3 \%$, $[H] = 5 \text{ ppm}$

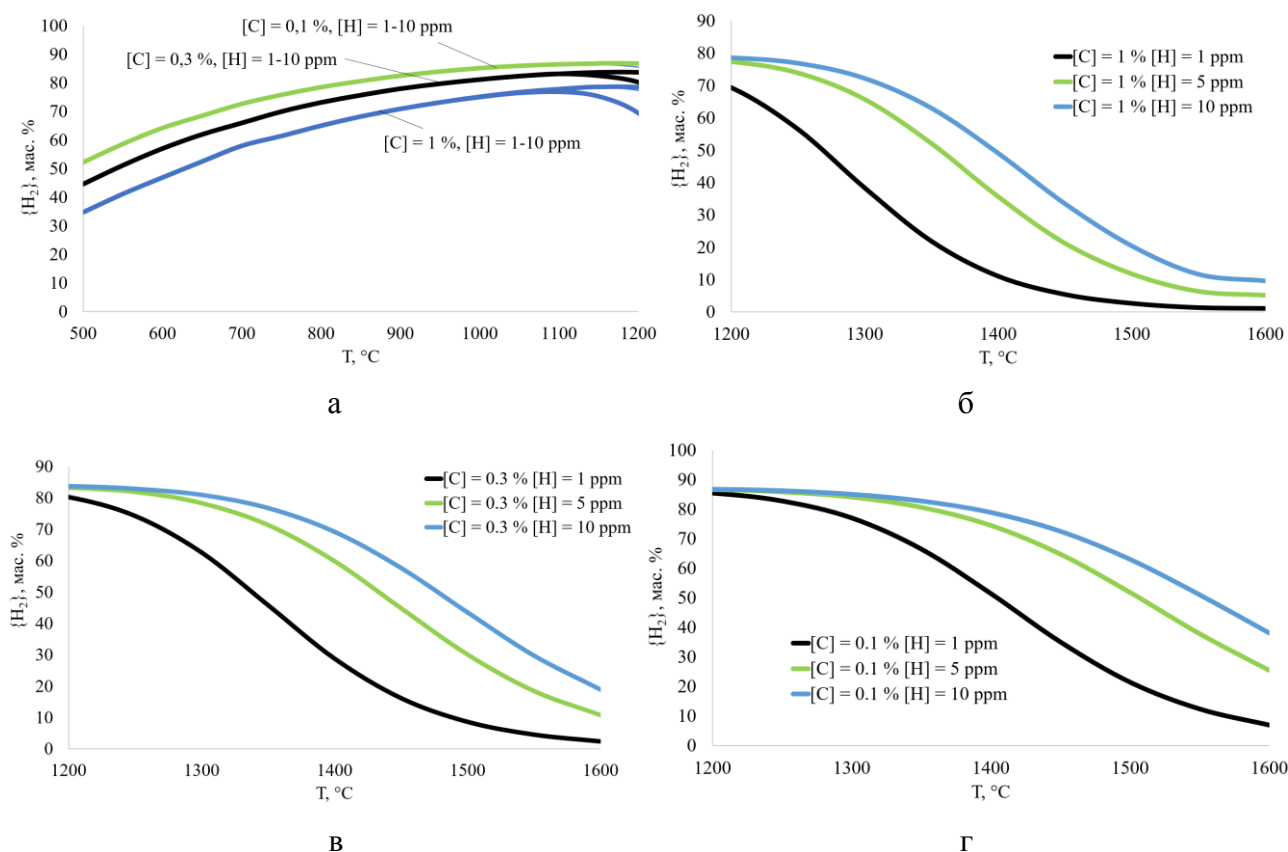


Рисунок 5.20 – Зависимость массового содержания молекулярного водорода в газовой фазе в зависимости от температуры, концентрации углерода и водорода в стали при 1 атм:

а – $[C] = 0,1, 0,3, 1 \%$, $T = 500-1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$; б – $[C] = 1 \%$, $T = 1200-1600 \text{ }^{\circ}\text{C}$;

в – $[C] = 0,3 \%$, $T = 1200-1600 \text{ }^{\circ}\text{C}$; г – $[C] = 0,1 \%$, $T = 1200-1600 \text{ }^{\circ}\text{C}$

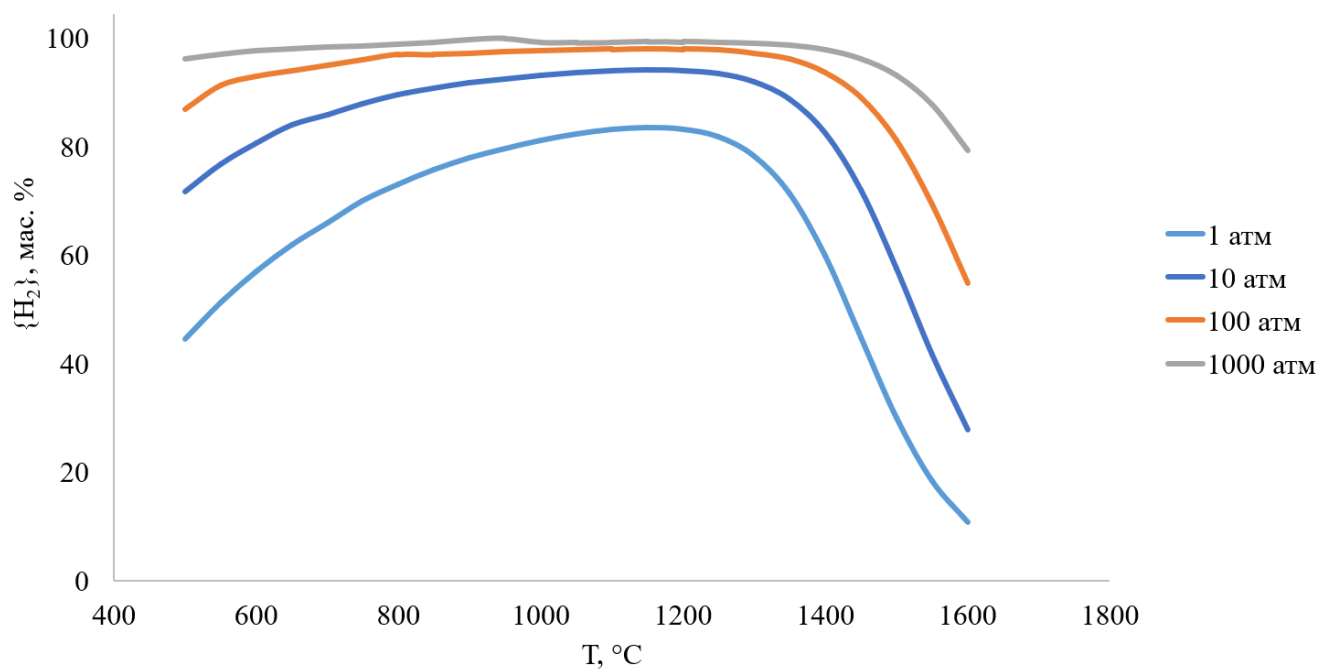


Рисунок 5.21 – Зависимость массового содержания молекулярного водорода в газовой фазе в зависимости от температуры и давления в стали с $[C] = 0,3 \%$, $[H] = 5 \text{ ppm}$

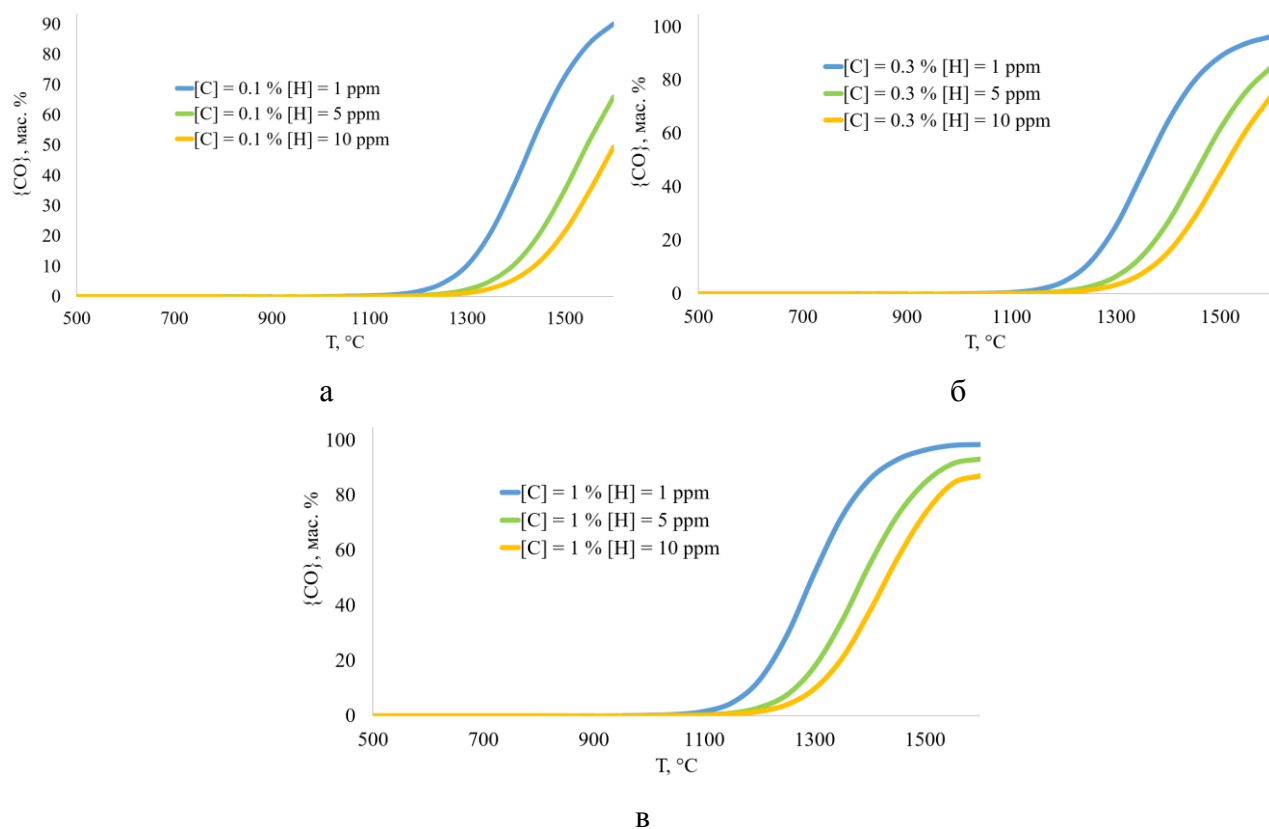


Рисунок 5.22 – Зависимость массового содержания угарного газа в газовой фазе в зависимости от температуры, концентрации углерода и водорода в стали при 1 атм:

а – $[C] = 0,1 \%$, $T = 1200-1600 \text{ } ^\circ\text{C}$; б – $[C] = 0,3 \%$, $T = 1200-1600 \text{ } ^\circ\text{C}$;

в – $[C] = 1 \%$, $T = 1200-1600 \text{ } ^\circ\text{C}$

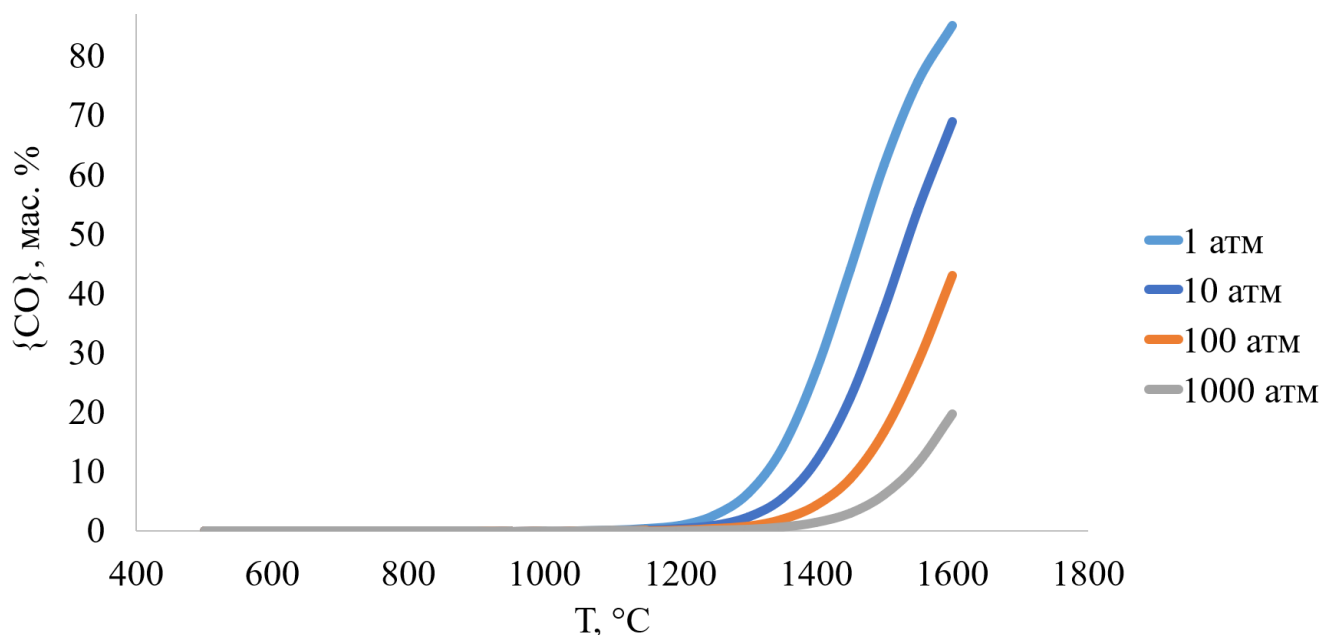


Рисунок 5.23 – Зависимость массового содержания угарного газа в газовой фазе в зависимости от температуры и давления в стали с $[C] = 0,3 \%$, $[H] = 5 \text{ ppm}$

Анализ данных рисунков 5.16-5.23 показывает, что даже низкого содержания в стали углерода (0,1 %) и водорода (1 ppm) достаточно, чтобы в области низких температур образовывать значимое количество метана. При этом основным условием, обеспечивающим его концентрацию в пузырях-вздутиях, является остаточное давление в матрице стали на уровне 1-10 атм, которое может отвечать поверхностным слоям разливаемого еще пластичного металла.

При этом благоприятными условиями для выделения молекулярного водорода являются высокое давление (100-1000 атм) и температура ниже барьера кристаллизации. В этой связи наиболее предрасположенными к образованию внутренних несплошностей, трещин, флокенов и т.д. должны быть высокопрочные стали способные выдерживать такое внутреннее давление. В этой связи способность таких сталей выдерживать высокие нагрузки косвенно может является причиной их охрупчивания за счет создания благоприятных условий для выделения молекулярного водорода в газовую фазу сначала в виде микропор, а далее трещин.

Согласно полученным результатам анализа промышленных данных существует оптимальное соотношение углерода и водорода в стали, обеспечивающее минимальный уровень отсортровки. При низком содержании углерода и водорода образуется большое количество поверхностных дефектов, тогда как при высоких их концентрациях возрастает отсортровка стали по внутренним УЗК-дефектам. Выполним термодинамический анализ образования оптимального соотношения концентраций углерода и водорода в стали перед разливкой, обеспечивающее минимальный уровень отсортровки стали.

По данным [52] оксидная часть неметаллических включений в современной стали представлена в основном Al_2O_3 . Согласно источнику [70] и результатам термодинамического моделирования, проведенного в главе 4 восстановление неметаллических включений водородом возможно, даже оксидов Al_2O_3 в условиях погружного сталеразливочного стакана при давлении 0,1 атм. И так как в ходе разливки и кристаллизации стали протекает множество реакций восстановления Al_2O_3

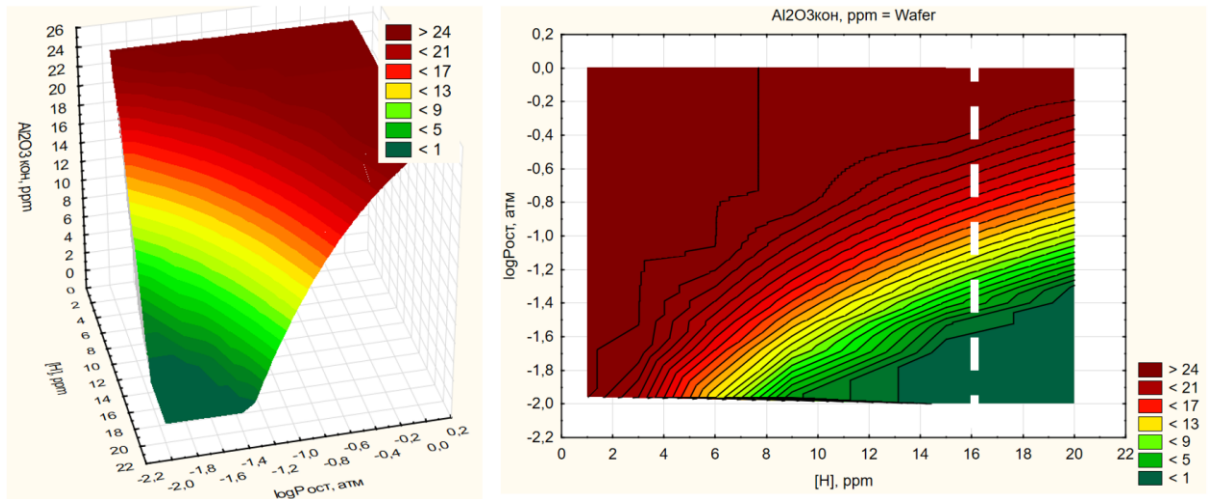
$$Al_2O_3 + 6[H] = 2[Al] + 3H_2O; \Delta G_1^0 = 620990 - 395,99 \cdot T \text{ Дж}; \lg K_1 = -\frac{32437}{T} + 20,68$$

$$Al_2O_3 + 3[C] = 2[Al] + 3CO; \Delta G_2^0 = 1175000 - 513,95 \cdot T \text{ Дж}; \lg K_2 = -\frac{61375}{T} + 26,846$$

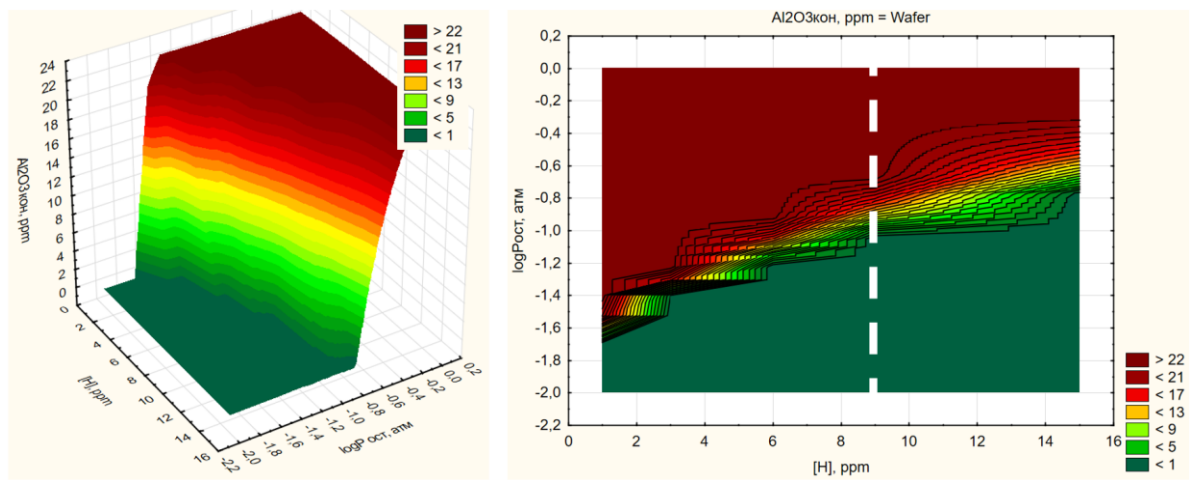
$$Al_2O_{3(mg)} + 3 \cdot H_{2(g)} = 2 \cdot [Al]_{1\%} + 3 \cdot H_{2O(g)} \quad \Delta G_4^0 = 802190 - 198,65 \cdot T \text{ Дж};$$

$$\lg K_4 = -\frac{\Delta G_4^0}{(\ln 10) \cdot R \cdot T} = \frac{-41902}{T} + 10,38$$

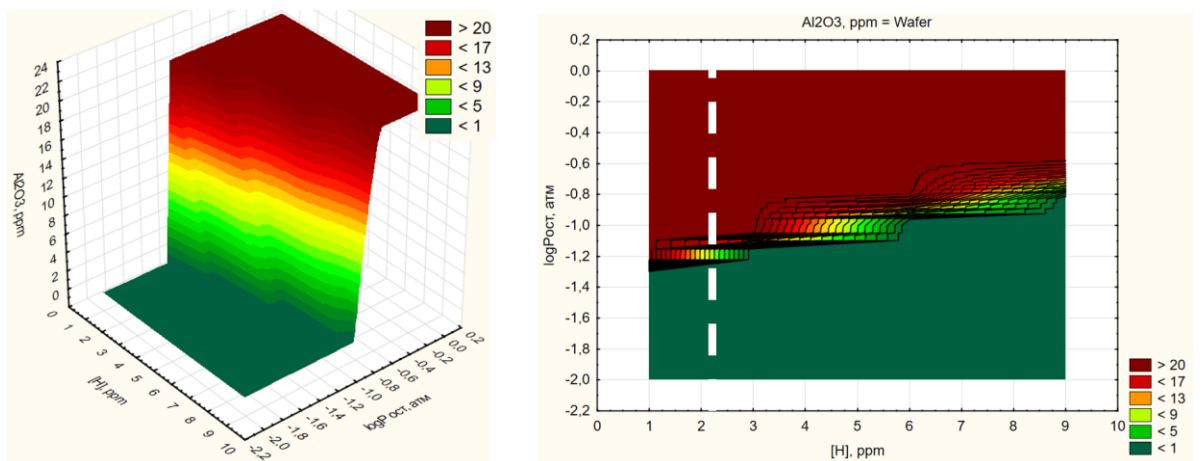
с параллельным образованием H_2 , CH_4 , H_2O , N_2 , CO , CO_2 и др. – ручной термодинамический расчет представляется весьма затруднительным. В связи с этим выполним термодинамическое моделирование восстановления Al_2O_3 водородом и углеродом при 1550 °С в железе и стали с содержанием $[C] = 0,1$ и $0,2$ % в диапазоне давлений 0,01-1 атм в программе термодинамического моделирования «SyTherMa». Исходное содержание Al_2O_3 в стали принято согласно источникам [55, 50] и имеющимся статистическим данным предприятий – 25 ppm. Исходная концентрация алюминия и кислорода в стали принято соответственно $[Al] = 0,025$ %, $[O] = 5$ ppm. Содержание водорода в металле варьировали в интервале: 1–20 ppm. Результаты расчета в программе «SyTherMa-равновесие» представлены на рисунке 5.24.



а



б



в

Рисунок 5.24 – Результаты термодинамического моделирования восстановительной способности водорода и углерода по отношению к Al_2O_3 при 1550 °С при различном остаточном давлении: а – $[\% \text{C}] = 0$; б – 0,1; в – 0,2

На основе данных рисунка 5.24 выполним термодинамическое обоснование наличие оптимума отсортровки стали в зависимости от содержания углерода и водорода в металле промковша. Согласно полученному уравнению:

$$[H], \text{ppm} = -68,78 \cdot [\%C] + 15,96$$

рекомендуемое содержание водорода в зависимости от концентрации углерода в стали должно составить:

- при $[C] = 0 \%$: $[H] = 15,96 \text{ ppm}$;
- при $[C] = 0,1 \%$: $[H] = 9,08 \text{ ppm}$;
- при $[C] = 0,2 \%$: $[H] = 2,204 \text{ ppm}$.

Графически эти концентрации представлены на рисунке 6.24 в виде белых штриховых линий. В комплексе на одной сетке координат переходные зоны начала и конца восстановления Al_2O_3 в металле с различным содержанием углерода в диапазоне давлений представлены на рисунке 5.25.

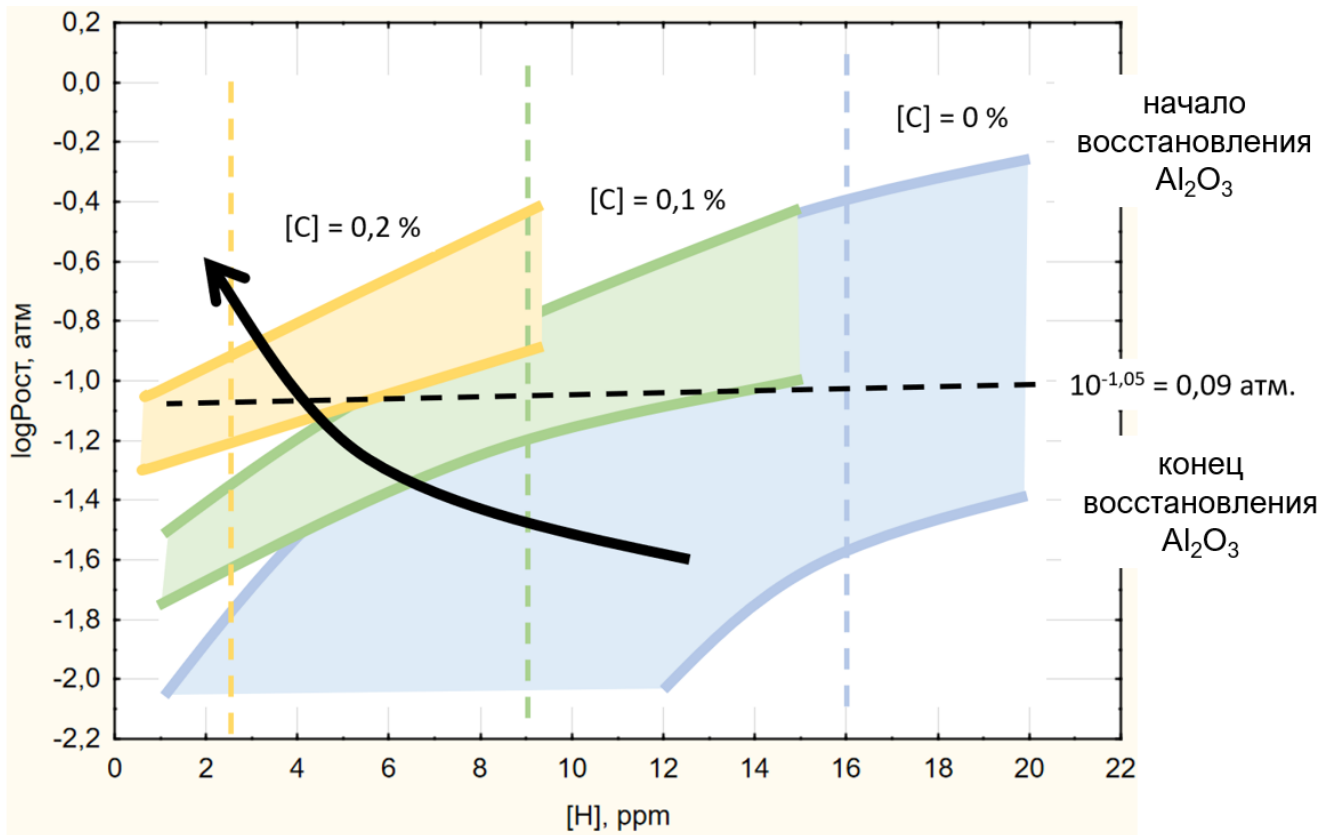


Рисунок 5.25 – Графический анализ зависимости оптимального содержания водорода в стали в зависимости от концентрации углерода в ней

Из рисунка 5.25 видно, что рекомендуемые концентрации водорода в металле с различным содержанием углерода отвечают условиям, когда при остаточном давлении 0,09 атм. восстанавливается более 50 % исходного количества Al_2O_3 . Отсюда следует, что в условиях недостаточного восстановления включений (при недостаточном количестве водорода в стали) в металле термодинамически складываются условия отвечающие высокой концентрации НВ и склонности металла к взаимодействию с влагой окружающей среды. При избыточном содержании $[\text{H}]$, водород не может быть вовлечен в реакцию восстановления Al_2O_3 , содержащегося в стали и выделяется в поры в ходе кристаллизации металла с последующим образованием трещин в нем. Также из рисунка 5.25 следует, что при увеличении $[\text{C}]$ в стали зона начала восстановления Al_2O_3 смещается в сторону более высоких давлений (стрелка, рисунок 5.25). При этом металл с $[\text{C}] > 0,2 \%$ в условиях разрежения $\approx 0,09$ атм. сталеразливочного корундового стакана будет полностью восстанавливать содержащийся в металле Al_2O_3 . В этих условиях будут создаваться благоприятные условия для образования трещин и пор избыточным количеством водорода. В этой связи наличие даже следов $[\text{H}]$ в стали с $[\text{C}] > 0,2 \%$ можно считать критическим.

Таким образом, с термодинамической точки зрения, наличие практического оптимума концентраций $[\text{C}]$ и $[\text{H}]$ в металле промковша может быть объяснено процессами взаимодействия $[\text{C}]$, $[\text{H}]$, Al_2O_3 в зоне разрежения сталеразливочного стакана МНРС.

Скриншоты расчета в программе «SyTherMa» для металла с химическим составом, представленном на рисунке 5.26 изображены на рисунке 5.27.

Элемент	% содержание
Al	0,0250
Fe	99,87
O	0,0005
Al_2O_3	0,0025
H	0,0007
C	0,1000

Рисунок 5.26 – Исходный химический состав металла

Назад

Назад + Сохранить

Температура, С

1550

Давление, атм

1

Вагнер, %

ТРИП

Исходные данные

Результаты расчета

Металл					Шлак					Газ				
Элем.	Масса	f _i	X	%	Соед.	Масса	Gamma	X	%	Соед.	Масса	P _i	X	%
Al	251,18	1,0157	0,0005	0,0251	Al2O3	22,77	0,9998	0,9883	99,17	Al	1,28E-011	5,26E-007	1,56E-006	0,0010
C	1000,00	1,0375	0,0046	0,1000	Fe2O3	0,0001	1,0193	3,46E-006	0,0005	Al2O	2,31E-009	3,66E-005	0,0001	0,1843
Fe	9,99E+005	1,0000	0,9944	99,87	FeO	0,1902	0,1997	0,0117	0,8283	AlO	8,52E-015	2,20E-010	6,50E-010	6,79E-007
H	7,0000	1,0155	0,0004	0,0007	ИТОГО	22,96				AlO2	1,63E-020	3,07E-016	9,09E-016	1,30E-012
O	6,0066	0,7019	2,09E-005	0,0006						CO	5,38E-007	0,0213	0,0631	42,93
ИТОГО	1,00E+006									CO2	4,52E-010	1,14E-005	3,37E-005	0,0360
										Fe	1,76E-009	3,49E-005	0,0001	0,1401
										FeO	3,06E-011	4,72E-007	1,40E-006	0,0024
										H2	5,58E-007	0,3068	0,9077	44,46
										H2O	1,12E-007	0,0069	0,0203	8,8967
										H4C	4,21E-008	0,0029	0,0086	3,3543
										O2	5,01E-019	1,74E-014	5,13E-014	3,99E-011
										ИТОГО	1,25E-006			

а

Назад

Исходные данные

Результаты расчета

Температура, С		1550		Давление, атм		0,1		Вагнер, %		ТРИП				
Металл					Шлак					Газ				
Элем.	Масса	f _i	X	%	Соед.	Масса	Gamma	X	%	Соед.	Масса	P _i	X	%
Al	256,31	1,0157	0,0005	0,0256	Al2O3	13,05	0,9998	0,9884	99,18	Al	0,0002	5,37E-007	5,37E-006	0,0017
C	996,90	1,0372	0,0046	0,0997	Fe2O3	7,01E-005	1,0190	3,39E-006	0,0005	Al2O	0,0290	3,71E-005	0,0004	0,3013
Fe	9,99E+005	1,0000	0,9945	99,87	FeO	0,1076	0,1996	0,0116	0,8177	AlO	1,06E-007	2,21E-010	2,21E-009	1,10E-006
H	5,1750	1,0154	0,0003	0,0005	ИТОГО	13,15				AlO2	2,01E-013	3,05E-016	3,05E-015	2,09E-012
O	5,9442	0,6998	2,07E-005	0,0006						CO	6,5593	0,0210	0,2098	68,11
ИТОГО	1,00E+006									CO2	0,0054	1,11E-005	0,0001	0,0564
										Fe	0,0218	3,49E-005	0,0003	0,2259
										FeO	0,0004	4,66E-007	4,66E-006	0,0039
										H2	1,6147	0,0717	0,7174	16,77
										H2O	1,0150	0,0050	0,0505	10,54
										H4C	0,3849	0,0021	0,0215	3,9968
										O2	6,03E-012	1,69E-014	1,69E-013	6,27E-011
										ИТОГО	9,6306			

б

Назад

Назад + Сохр

Температура, С

1550

Давление, атм

0,01

Вагнер, %

▼

ТРИР

▼

Исходные данные

Результаты расчета

Металл					Шлак					Газ				
Элем.	Масса	f _i	X	%	Соед.	Масса	Gamma	X	%	Соед.	Масса	P _i	X	%
Al	262,99	1,0241	0,0005	0,0263	Al2O3	2,63E-006	0,9995	0,9930	99,51	Al	0,0051	5,55E-007	5,55E-005	0,0145
C	987,52	1,0367	0,0046	0,0988	Fe2O3	1,39E-011	1,0000	3,35E-006	0,0005	Al2O	0,3135	1,32E-005	0,0013	0,8958
Fe	9,99E+005	1,0000	0,9948	99,87	FeO	1,31E-008	0,9339	0,0070	0,4932	AlO	3,94E-007	2,70E-011	2,70E-009	1,13E-006
H	1,4595	1,0156	8,06E-005	0,0001	ИТОГО	2,65E-006				AlO2	8,80E-014	4,40E-018	4,40E-016	2,51E-013
O	0,7029	0,6981	2,44E-006	7,03E-005						CO	23,35	0,0025	0,2457	66,72
ИТОГО	1,00E+006									CO2	0,0023	1,53E-007	1,53E-005	0,0065
										Fe	0,6615	3,49E-005	0,0035	1,8902
										FeO	0,0013	5,50E-008	5,50E-006	0,0038
										H2	4,3784	0,0064	0,6400	12,51
										H2O	2,9896	0,0005	0,0489	8,5432
										H4C	3,2927	0,0006	0,0605	9,4094
										O2	2,55E-012	2,35E-016	2,35E-014	7,30E-012
										ИТОГО	34,99			

в

Рисунок 5.27 – Результаты расчета в программе «SyTherMa» для металла с химическим составом, представленном на рисунке 5.26; P_{ост}: а – 1 атм, б – 0,1 атм, в – 0,01 атм

Ниже представлены скриншоты результатов расчета для данной стали с варьированием содержания водорода: 1, 7 и 15 ppm при P_{ост} = 0,1 атм.

Температура, С		1550		Давление, атм		0,1		Вагнер, %		ТРИР				
Исходные данные				Результаты расчета										
Металл					Шлак					Газ				
Элем.	Масса	f _i	X	%	Соед.	Масса	Gamma	X	%	Соед.	Масса	P _i	X	%
Al	251,15	1,0154	0,0005	0,0251	Al2O3	22,83	0,9998	0,9883	99,17	Al	1,34E-010	5,26E-007	1,43E-005	0,0022
C	1000,00	1,0365	0,0046	0,1000	Fe2O3	0,0001	1,0193	3,46E-006	0,0005	Al2O	2,42E-008	3,66E-005	0,0010	0,3918
Fe	9,99E+005	1,0000	0,9948	99,87	FeO	0,1908	0,1997	0,0117	0,8286	AlO	8,90E-014	2,20E-010	6,00E-009	1,44E-006
H	1,0000	1,0155	5,52E-005	0,0001	ИТОГО	23,02				AlO2	1,71E-019	3,07E-016	8,38E-015	2,77E-012
O	5,9773	0,7052	2,08E-005	0,0006						CO	5,62E-006	0,0213	0,5813	91,23
ИТОГО	1,00E+006									CO2	4,72E-009	1,14E-005	0,0003	0,0766
										Fe	1,84E-008	3,49E-005	0,0010	0,2979
										FeO	3,20E-010	4,72E-007	1,29E-005	0,0052
										H2	2,63E-007	0,0139	0,3782	4,2727
										H2O	1,67E-007	0,0010	0,0268	2,7038
										H4C	6,28E-008	0,0004	0,0113	1,0192
										O2	5,23E-018	1,74E-014	4,73E-013	8,49E-011
										ИТОГО	6,16E-006			

а

Назад

Назад +Скоп

Температура, С

1550

Давление, атм

0,1

Вагнер, %

ТРИР

Исходные данные

Результаты расчета

Металл					Шлак					Газ				
Элем.	Масса	f _i	X	%	Соед.	Масса	Gamma	X	%	Соед.	Масса	P _i	X	%
Al	256,31	1,0157	0,0005	0,0256	Al2O3	13,05	0,9998	0,9884	99,18	Al	0,0002	5,37E-007	5,37E-006	0,0017
C	996,90	1,0372	0,0046	0,0997	Fe2O3	7,01E-005	1,0190	3,39E-006	0,0005	Al2O	0,0290	3,71E-005	0,0004	0,3013
Fe	9,99E+005	1,0000	0,9945	99,87	FeO	0,1076	0,1996	0,0116	0,8177	AlO	1,06E-007	2,21E-010	2,21E-009	1,10E-006
H	5,1750	1,0154	0,0003	0,0005	ИТОГО	13,15				AlO2	2,01E-013	3,05E-016	3,05E-015	2,09E-012
O	5,9442	0,6998	2,07E-005	0,0006						CO	6,5593	0,0210	0,2098	68,11
ИТОГО	1,00E+006									CO2	0,0054	1,11E-005	0,0001	0,0564
										Fe	0,0218	3,49E-005	0,0003	0,2259
										FeO	0,0004	4,66E-007	4,66E-006	0,0039
										H2	1,6147	0,0717	0,7174	16,77
										H2O	1,0150	0,0050	0,0505	10,54
										H4C	0,3849	0,0021	0,0215	3,9968
										O2	6,03E-012	1,69E-014	1,69E-013	6,27E-011
										ИТОГО	9,6306			

б

Температура, С		1550		Давление, атм		0,1		Вагнер, %		ТРИР				
Исходные данные														
Результаты расчета														
Металл					Шлак					Газ				
Элем.	Масса	f _i	X	%	Соед.	Масса	Gamma	X	%	Соед.	Масса	P _i	X	%
Al	263,15	1,0198	0,0005	0,0263	Al2O3	5,05E-005	0,9975	0,9938	99,56	Al	0,0008	5,53E-007	5,53E-006	0,0024
C	991,20	1,0374	0,0046	0,0991	Fe2O3	2,67E-010	1,0021	3,35E-006	0,0005	Al2O	0,1028	2,92E-005	0,0003	0,3270
Fe	9,99E+005	1,0000	0,9945	99,87	FeO	2,22E-007	0,4754	0,0062	0,4376	AlO	2,87E-007	1,33E-010	1,33E-009	9,12E-007
H	5,8452	1,0155	0,0003	0,0006	ИТОГО	5,07E-005				AlO2	3,15E-013	1,06E-016	1,06E-015	1,00E-012
O	3,4741	0,6954	1,21E-005	0,0003						CO	17,10	0,0121	0,1213	54,41
ИТОГО	1,00E+006									CO2	0,0082	3,72E-006	3,72E-005	0,0262
										Fe	0,0981	3,49E-005	0,0003	0,3121
										FeO	0,0010	2,71E-007	2,71E-006	0,0031
										H2	8,2221	0,0810	0,8103	26,16
										H2O	3,9386	0,0043	0,0434	12,53
										H4C	1,9573	0,0024	0,0242	6,2280
										O2	9,18E-012	5,70E-015	5,70E-014	2,92E-011
										ИТОГО	31,43			

в

Рисунок 5.28 – Результаты расчета в программе «SyTherMa» для металла с химическим составом, представленном на рисунке 5.26; [H]_{исх}, ppm: а – 1, б – 7, в – 15

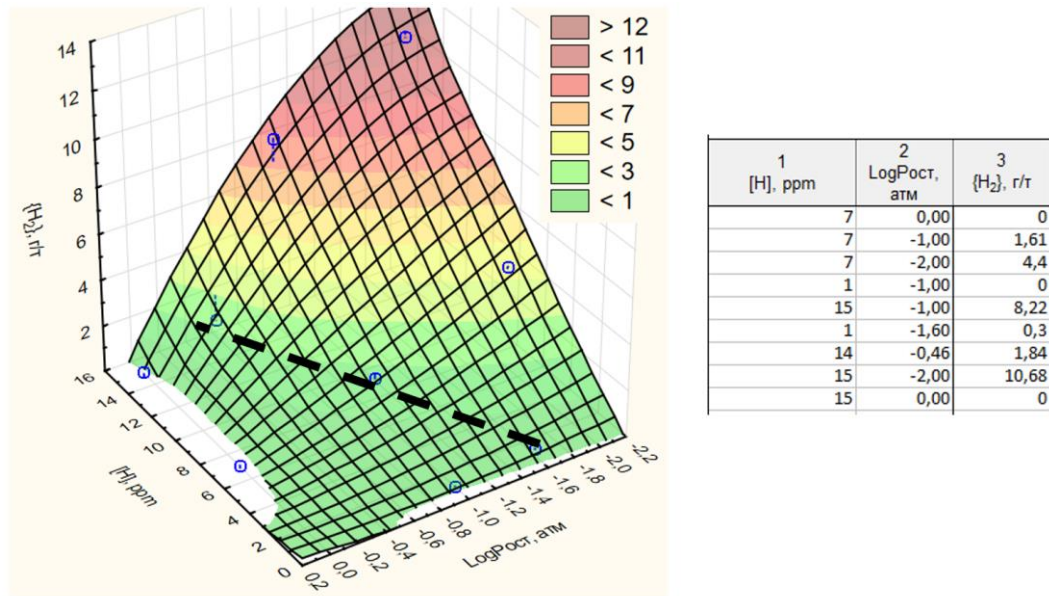


Рисунок 5.29 – Термодинамический анализ зависимости количества H_2 , выделяющегося в газовую фазу в зависимости от исходного содержания водорода в металле с остаточного давления стали с составом, представленным на рисунке 5.26

Из рисунка 5.29 видно, что рекомендуемые условия оптимального содержания водорода в стали с содержанием 0,1 % [C] в зависимости от исходного содержания водорода в металле и остаточного давления, отвечают условиям, при которых в достаточной степени развиваются процессы восстановления Al_2O_3 (рисунок 5.24б) и H_2 выделяется в газовую фазу в минимальных количествах.

Слева от штриховой линии (рисунок 5.29): Al_2O_3 еще не восстанавливается, в связи с этим в металле остается большое количество НВ, что приводит к возникновению поверхностных дефектов. Справа от штриховой линии – процесс восстановления Al_2O_3 завершен, в газовую фазу интенсивно выделяется H_2 , образуя в толще металла газовые несплошности, что в дальнейшем может быть выражено в виде микропор, трещин и прочих внутренних дефектов.

Для подтверждения этого было выполнено термодинамическое моделирование равновесной массы Al_2O_3 и газовой фазы в условиях сталеразливочного стакана: $T = 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{ост}} = 0,1\text{ атм.}$ в зависимости от исходного содержания углерода и водорода в металле; $[O]_{\text{исх}} = 5\text{ ppm}$, $Al_2O_{3\text{исх}} = 25\text{ ppm}$, $[Al]_{\text{исх}} = 0,025\text{ \%}$. Результаты моделирования представлены на рисунке 5.30.

Рисунок 5.30 показывает, что масса оставшегося в металле Al_2O_3 и газовой фазы при $T = 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{ост}} = 0,1\text{ атм}$ зависят от исходного содержания углерода и водорода в стали. Также можно сказать, что с увеличением содержания углерода и водорода в металле снижается

остаточное количество Al_2O_3 и увеличивается масса выделяющейся газовой фазы. В этой связи металл с более высоким содержанием углерода и водорода должен быть менее склонен к образованию поверхностных дефектов, так как его структура должна быть в меньшей степени ослаблена неметаллическими включениями. При этом увеличение концентрации углерода и водорода в металле должно приводить к возрастанию массы выделяющейся газовой фазы, что должно быть выражено в образовании большего количества микропузырьков в теле слитка, которые в связи с вязкостью металла не успевают удалиться из разливаемого слитка и становятся центрами миграции водорода в ходе кристаллизации. В связи с этим стали с более высокой концентрацией углерода и водорода перед разливкой должны страдать от внутренних дефектов несплошности (трещин, пузырей, флокенов и т.д.).

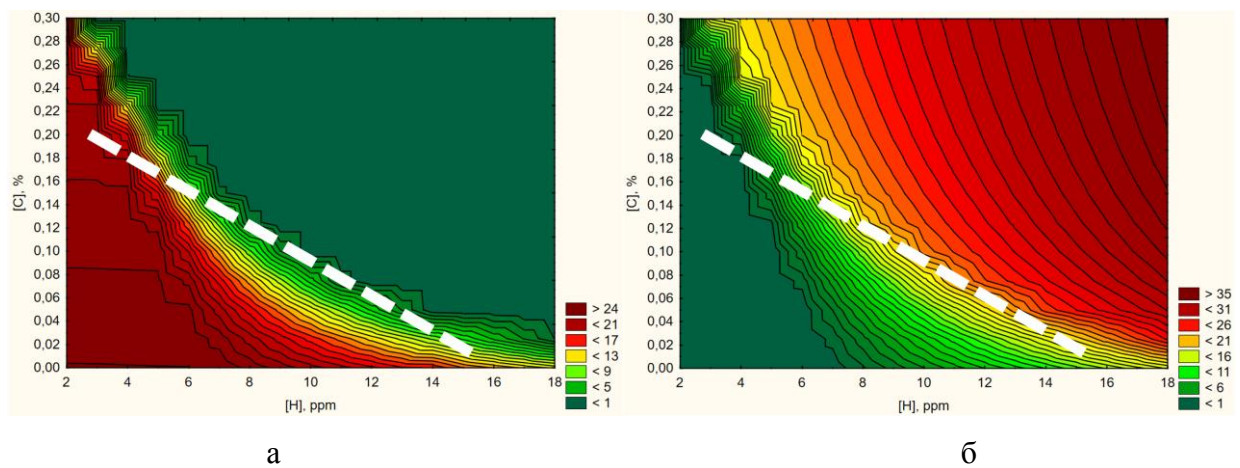


Рисунок 5.30 – Зависимость равновесной массы (а) Al_2O_3 и (б) газовой фазы от исходного содержания углерода и водорода в металле, г/т

Таким образом, при наложении рассмотренных зависимостей в условиях погружного сталеразливочного стакана и образуется практический оптимум соотношения углерода и водорода в стали, обеспечивающий минимальный уровень отсортровки стали по внутренним и поверхностным дефектам (рисунок 5.31). Координаты оптимума отвечают белым штриховым линиям на рисунке 5.30. Величина $m_{н.ф.макс}$ на рисунках 5.31а и 5.31б отвечает наибольшему абсолютному значению массы неметаллической фазы: Al_2O_3 ($m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$) или газов ($m_{г.ф.}$).

Критерием общего влияния неметаллической фазы может являться сумма масс неметаллических включений и газов, отвечающих равновесию в условиях разрежения, наблюдающегося в зазоре между погружным стаканом и струёй металла: $\Sigma m_{н.ф.} = m_{\text{Al}_2\text{O}_3} + m_{г.ф.}$, где: $m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – оставшаяся в металле после совместного восстановления углеродом и водородом масса Al_2O_3 ; $m_{г.ф.}$ – масса газовой фазы, термодинамически способной выделиться из стали.

Для удобства анализа результаты моделирования были представлены не в абсолютной, а относительной форме. Значения $m_{Al_2O_3}$ и $m_{г.ф.}$ были пронормированы с использованием максимальных цифр, характерных для стали с $[C]_{исх} = 0,05 \%$: $m_{Al_2O_3 \max} = 24,04$ г/т при $[H]_{исх} = 0$ ppm; $m_{г.ф. \max} = 30,24$ г/т при $[H]_{исх} = 18$ ppm (рисунки 5.31в и 5.31г). На рисунке 5.31 минимальное количество неметаллической фазы отвечает зеленому цвету, а координаты оптимальных концентраций углерода и водорода в стали, обеспечивающих минимальный уровень суммарной отсортировки по поверхностным и внутренним дефектам, обозначены белой штриховой линией.

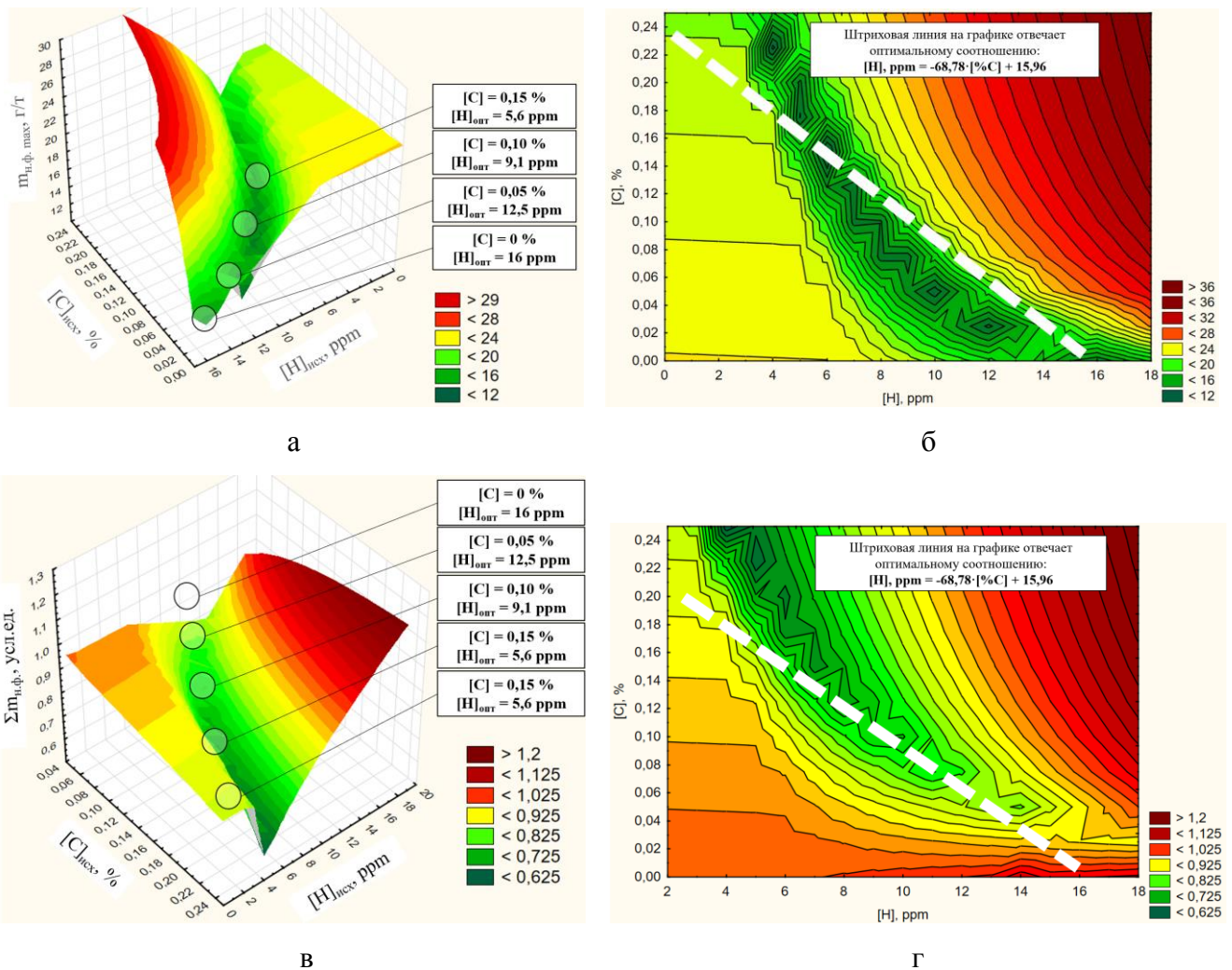


Рисунок 5.31 – Термодинамический анализ влияния исходных содержаний $[C]_{исх}$ и $[H]_{исх}$ в железе и стали на образование массы Al_2O_3 и газовой фазы в условиях погружного сталеразливочного стакана при 1550°C и $P = 0,1$ атм;

зависимость величины $m_{н.ф. \max}$ от $[C]_{исх}$ и $[H]_{исх}$: а – 3D-вид, б – вид сверху;

зависимость величины $\Sigma m_{н.ф.}$ от $[C]_{исх}$ и $[H]_{исх}$: в – 3D-вид, г – вид сверху

Из данных рисунка 5.31 видно, что оптимальное соотношение углерода и водорода, отвечающее минимальному уровню отсортировки стали, качественно согласуется с расчетной минимальной суммой масс Al_2O_3 и газовой фазы в металле в условиях погружного сталеразливочного стакана.

Получим уравнение связи предлагаемого критерия $\Sigma m_{н.ф.}$ с реальным уровнем суммарной отсортировки $\Sigma_{отс.лист}$ стального листа в условиях ЛПК г. Выксы. Для решения данной задачи использовали уравнение (в) (см. рисунок 5.3в) и сведения о зависимости $\Sigma m_{н.ф.}$ от тех же параметров $[H]$ и $[C]$ (см. рисунок 5.31г). Задавая значения $[H] = 0 - 20$ ppm с шагом 1 ppm и $[C] = 0 - 0,3$ % с шагом 0,025 %, получили соответствующие значения отсортировки и общей массы неметаллической фазы. График зависимости $\Sigma_{отс.лист}$ от $\Sigma m_{н.ф.}$ представлен на рисунке 5.32.

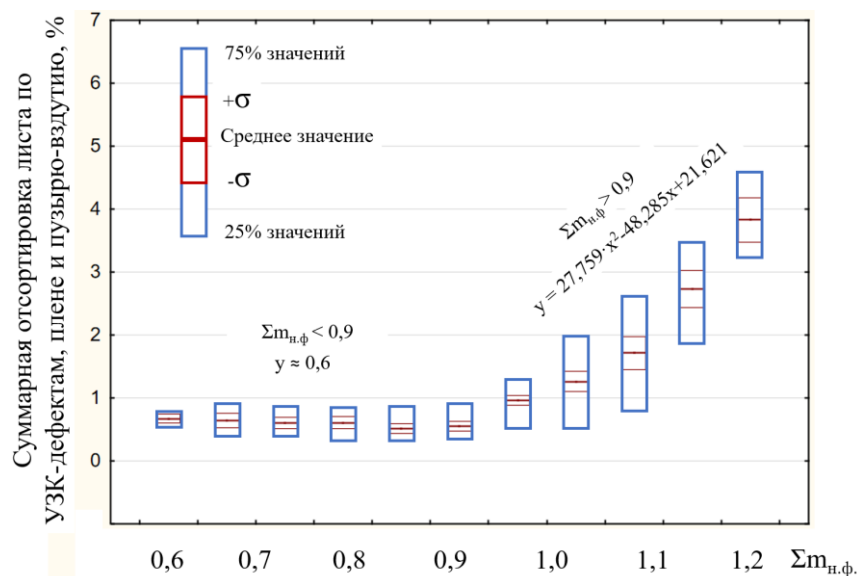


Рисунок 5.32 – Связь $\Sigma m_{н.ф.}$ с реальным уровнем суммарной отсортировки листа $\Sigma_{отс.лист}$

Рисунок 5.32 показывает, что при значениях $\Sigma m_{н.ф.}$ ниже 0,9 суммарная отсортировка стального листа по УЗК-дефектам, плене, пузырю-вздутию практически не меняется и находится на уровне 0,6 %, однако при $\Sigma m_{н.ф.}$ выше 0,9 величина $\Sigma_{отс.лист}$ стремительно возрастает. Таким образом, общая относительная величина массы неметаллической фазы не должна превышать 0,9 или отвечать следующему соотношению $m_{Al_2O_3}$ и $m_{г.ф.}$ в абсолютных единицах, г/т: $m_{Al_2O_3} < 21,636 - 0,795 \cdot m_{г.ф.}$.

Выполним аналогичное исследование для толстых слябов. Согласно вышеописанной методике, получим связь $\Sigma m_{н.ф.}$ с количеством сетчатых трещин $n_{трещ.}$ и общей отсортировкой толстых слябов $\Sigma_{отс.сляб}$ (см. уравнения (а) и (б) для рисунков 5.3а и 5.3б).

Сетчатые трещины – дефект очень чувствительный к охрупчиванию стали [6, 84, 193]. Поэтому большое число таких трещин на толстых слябах характерно для сталей с повышенным содержанием углерода и водорода в металле (см. рисунок 5.3а). Стоит отметить, что при высоких концентрациях $[C]$ и $[H]$ также увеличивается количество газов, способных выделиться в металле при прохождении его через зону разрежения погружного сталеразливочного стакана.

Низкоуглеродистые стали относительно пластичны. При снижении концентрации водорода их пластичность должна дополнительно повышаться, а количество сетчатых трещин – сокращаться. Однако выполненное ранее моделирование (см. рисунок 5.31г) показывает, что при разрежении в зазоре погружного сталеразливочного стакана снижение концентрации водорода ухудшает восстановление включений. Рост массы остающихся включений $m_{Al_2O_3}$ в данном случае должен приводить к увеличению хрупкости стали и следовательно отсортировки по этому дефекту. То есть в случае сетчатых трещин также образуется зона оптимальных концентраций углерода и водорода, для которой количество трещин и суммарная отсортировка толстого сляба будут минимальны.

Проведем оценку данной связи для интервала концентраций углерода $[C] = 0,08–0,25 \%$ и водорода $[H] = 2–7 \text{ ppm}$, отвечающих условиям ПАО «НЛМК», г. Липецк. Результаты статистического анализа представлены на рисунке 5.33.

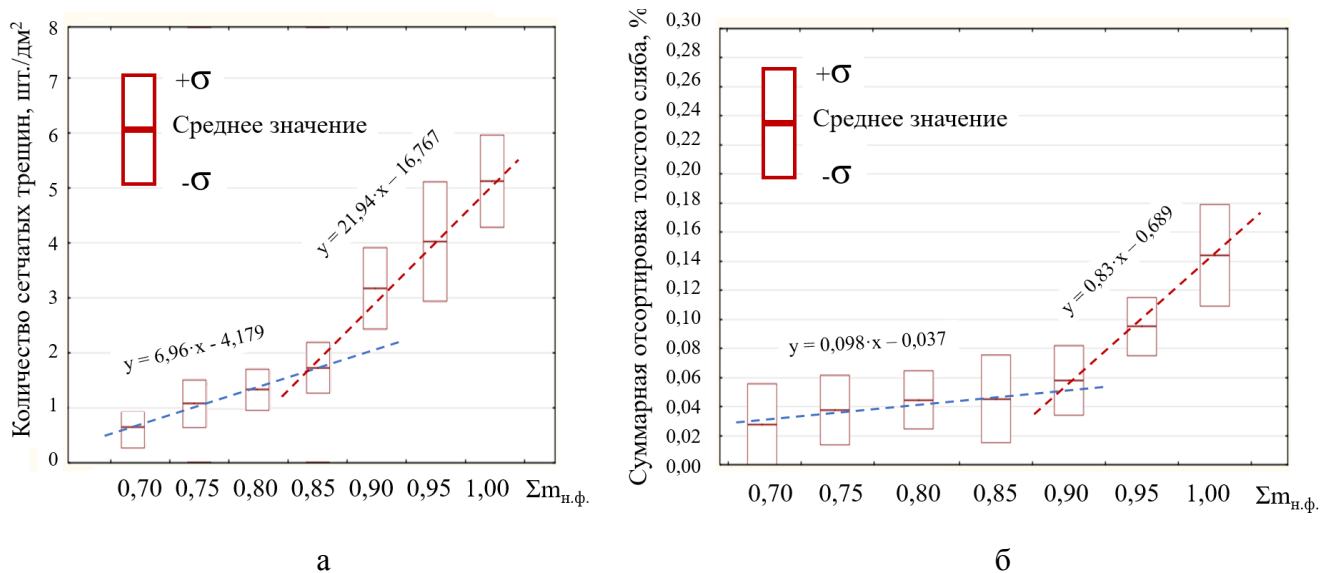


Рисунок 5.33 – Связь $\Sigma m_{н.ф.}$ с (а) плотностью сетчатых трещин на толстом слябе $n_{трещ.}$ и (б) уровнем суммарной отсортировки толстого сляба $\Sigma_{отс.сляб}$

Рисунок 5.33 показывает, что количество сетчатых трещин и общий уровень отсортировки толстых слябов начинает расти уже со значений $\Sigma m_{н.ф.}$ выше 0,7. Сначала это

относительно медленный рост, но по достижении $\Sigma m_{н.ф.} = 0,9$ количество трещин и отсортровка слябов стремительно возрастают. Данный эффект аналогичен тому, что наблюдается на листе, полученном из сляба тонкослябовой МНРС (рисунок 5.32). Это говорит о том, что в абсолютном выражении (г/т) рекомендация по $\Sigma m_{н.ф.}$ к толстому слябу может быть аналогичной $m_{Al_2O_3} < 21,636 - 0,795 \cdot m_{г.ф.}$.

Таким образом, при выплавке и разливке низколегированной стали необходимо обеспечивать такие условия, при которых после воздействия на металл разрежения между струей и погружным стаканом в стали будет оставаться наименьшая масса включений; при этом масса газовой фазы, термодинамически способной выделиться из металла, также должна быть минимальной. То есть формировать непрерывнолитую заготовку нужно из чистой стали, чистой и по включениям, и по газам.

Выводы по главе 5

1. Минимизировать уровень дефектов и отсортровки металлопродукции можно за счет обеспечения оптимального соотношения концентраций водорода и углерода в стали на этапе промковша в соответствии с уравнением:

$$[H, \text{ppm}] = -68,78 \cdot [\% C] + 15,96.$$

Данное уравнение справедливо для низколегированных сталей с содержанием углерода от 0,13 до 0,22 %. При $[C] < 0,13$ % рекомендуемая концентрация водорода составляет 7 ppm; при $[C] > 0,22$ % следует иметь минимально возможное содержание водорода в стали.

2. Переход на оптимальное соотношение углерода и водорода в стали более чем на 70 % снизит уровень отсортровки металлопродукции на предприятии в сравнении со среднестатистическими значениями и на 80–90 % по отношению к максимальным.
3. Получен расчетный параметр $\Sigma m_{н.ф.}$, отвечающий равновесной со сталью сумме масс неметаллических включений и газов, выделяющихся из струи металла, протекающей через погружной сталеразливочный стакан. С помощью этого параметра можно прогнозировать уровень общей отсортровки металлопродукции по основным дефектам (пузырь-вздутие, плена, сетчатые трещины, УЗК-дефекты). Для того, чтобы минимизировать отсортровку металла по данным типам дефектов величина $\Sigma m_{н.ф.}$ должна отвечать следующему соотношению $m_{Al_2O_3}$ и $m_{г.ф.}$ в г/т:

$$m_{Al_2O_3} < 21,636 - 0,795 \cdot m_{г.ф.}.$$

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

К настоящему времени на фоне экологических проблем сложилось мнение, что промышленность и металлургия, в частности, существенно влияют на окружающую среду. В то же время в стороне остается вопрос об обратном влиянии среды на состояние и развитие металлургического производства. В связи с этим цель данной работы состояла в том, чтобы устранить этот недостаток, то есть исследовать и оценить влияние факторов окружающей среды (погоды и климата) на технологические процессы, качество металлопродукции, уровень отсортировки стали и выход годной металлопродукции.

В работе основной объем исследований проведен с использованием больших массивов данных промышленных плавов низколегированной стали с концентрацией углерода в диапазоне 0,035-0,310 %. Выполнен анализ 5335 плавов, проведенных в кислородном конвертере вместимостью 350 тонн с мая 2019-го по март 2020-го года с получением слэбов сечением 310×2000 мм в кислородно-конвертерном цехе (ПАО «НЛМК», г. Липецк). Также был обработан массив данных 6326 плавов стали, выплавленной в дуговой сталеплавильной печи вместимостью 160 тонн с 2015 по 2018 год, разлитых на МНРС с сечением кристаллизатора 90,5×1400 мм в Литейно-прокатном комплексе (АО «ОМК», г. Выкса). Установлены основные статистически-значимые технологические и климатические факторы, влияющие на отсортировку металла.

В лабораторной печи Таммана проведено пять плавов углеродистой стали с обработкой шлакообразующей смесью различной влажности. Выполнено исследование загрязненности полученного металла неметаллическими включениями и водородом.

Полученные результаты исследования можно сформулировать следующим образом:

1. На основе экспериментальных исследований установлено, что между ростом влажности шлакообразующей смеси и уровнем загрязненности стали первичными оксидными неметаллическими включениями существует устойчивая, практически линейная, связь. Для углеродистой стали, раскисленной кремнием и алюминием, разработаны соответствующие математические модели, позволяющие прогнозировать объемную долю первичных оксидных неметаллических включений в металле в зависимости от массы влаги, внесенной шлакообразующей смесью.
2. В результате физико-химического анализа и экспериментального исследования установлено, что в условиях вакуума содержащийся в стали водород совместно с углеродом способен частично восстанавливать включения на основе Al_2O_3 .
3. Получена зависимость концентрации водорода в невакуумированной низколегированной стали на этапе разливки от содержания оксидов железа в шлаке и

концентрации кислорода в металле при выплавке полупродукта в дуговой печи. Установлено, что наиболее низкие концентрации водорода достигаются в том случае, когда содержание кислорода в стали близко к равновесию с концентрацией оксидов железа в шлаке.

4. Показано, что увеличение остатка жидкого металла в дуговой печи при выплавке полупродукта способствует снижению концентрации водорода в получаемой стали. Это объясняется общим понижением активирующего влияния дуги по отношению к влаге воздуха за счет сокращения длительности работы печи под током при увеличении массы остатка жидкого металла.

5. Предложен расчетный параметр, равный равновесной со сталью общей массе неметаллических включений и газов, выделяющихся из струи металла, протекающей через погружной сталеразливочный стакан. С помощью этого параметра можно прогнозировать уровень общей отсортировки металлопродукции по основным дефектам (пузырь-вздутие, плена, сетчатые трещины, УЗК-дефекты).

6. С использованием полученных в работе моделей можно оценивать количество оксидной неметаллической фазы в матрице получаемого металла в зависимости от количества влаги, вступившей с ним во взаимодействие.

7. Полученные количественные зависимости содержания водорода в невакуумированной стали от массы жидкого остатка, а также содержаний кислорода в металле и оксидов железа в шлаке на этапе выплавки полупродукта в дуговой печи позволят получать сталь с пониженным содержанием водорода без использования обработки вакуумом.

8. С использованием моделей, прогнозирующих уровень отсортировки проката, разработана программа ЭВМ «H₂O-Steel» (свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022614004 (в реестре программ для ЭВМ от 16 марта 2022 г.)). Программа позволяет корректировать технологию выплавки стали таким образом, чтобы с учетом химического состава металла, типа получаемого продукта, технологии и складывающихся погодных условий прогнозировать уровень отсортировки по различным группам дефектов и рекомендовать оптимальный план выплавки стали.

Практическую значимость подтверждают документы об использовании рекомендаций по совершенствованию технологии выплавки стали с предприятий:

– АО «Волжский трубный завод». Отзыв на материалы по диссертационному исследованию Подкура С. В.: Совершенствование технологии выплавки трубной марки стали в условиях АО «Волжский трубный завод».

– АО «Оскольский завод металлургического машиностроения». Справка об использовании рекомендаций по совершенствованию технологии выплавки стали S355J2G3N, разработанных в диссертационном исследовании Подкура С. В.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шебаниц Э. Н. Разработка шлакообразующих смесей на основе плавленных флюсов для МНЛЗ № 1–2 ПАО «ММК им. Ильича» / Э. Н. Шебаниц, А. А. Ларионов, Н. Ф. Анищенко и др. // *Металл и литье Украины*. – 2012. – № 2–3. – С. 225–226.
2. Анищенко Н. Ф. Разработка шлакообразующих смесей для разливки стали на МНЛЗ МК «Азовсталь» / Н. Ф. Анищенко, В. В. Кислица, О. Б. Исаев и др. // *Металл и литье Украины*. – 2010. – № 9–10. – С. 44–48.
3. Ботников С. А. Влияние химического состава и технологии рафинирования низкоуглеродистой и среднеуглеродистой стали на параметры разливки сортовой МНЛЗ: автореф. дисс. ... канд. техн. наук / С. А. Ботников; ЮУрГУ. – Челябинск, 2009. – 23 с.
4. Мурапталова Р. Р. Краевые точечные загрязнения сортовой непрерывнолитой заготовки / Р. Р. Мурапталова, А. М. Столяров, М. В. Потапова // *Теория и технология металлургического производства*. – 2017. – №4 (23). – С. 23–25.
5. Анисимов К. Н. Создание шлакообразующих смесей для непрерывной разливки слябовых заготовок на основе оценки их физико-химических параметров, обеспечивающих получение качественной продукции: дис. ... канд. техн. наук / К. Н. Анисимов; ЦНИИ ЧерМет им. И. П. Бардина. – М., 2018. – 151 с.
6. Куклев А. В. Практика непрерывной разливки / А. В. Куклев, А. В. Лейтес. – М.: Металлургиздат, 2011. – 432 с.
7. Николаев А. О. Совершенствование технологии производства трубной стали с низким содержанием водорода в кислородно-конвертерных цехах: дис. ... канд. техн. наук. Специальность 05.16.02 Металлургия черных, цветных и редких металлов / А. О. Николаев; МГТУ им. Г. И. Носова. – Магнитогорск, 2015. – 137 с.
8. Ботников С. А. Современный атлас дефектов непрерывнолитой заготовки и причины возникновения прорывов кристаллизующейся корочки металла / С. А. Ботников. – 2-е изд. – Волгоград, 2011. – 97 с.
9. Морозов А. Н. Водород и азот в стали / А. Н. Морозов. – М.: Металлургия, 1968. — 280 с.
10. Чуйко Н. М. Теория и технология электроплавки стали / Н. М. Чуйко, А. Н. Чуйко. – Киев; Донецк: Головное издательство, 1983. – 248 с.
11. Касаткин Г. Н. Водород в конструкционных сталях / Г. Н. Касаткин. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 336 с.
12. Вульфович М. С. Днепропеталь: страницы истории. Становление 1931–1941. Хроника событий / М. С. Вульфович, Ю. Н. Рыльский. – Запорожье: Арт – Пресс, 2002. – 235 с.

13. Эфрон Л. И. Металловедение в «большой» металлургии. Трубные стали / Л. И. Эфрон. – М.: Металлургиздат, 2012. – 696 с.
14. Алешин Н. П. Сварка. Резка. Контроль: Справочник. В 2-х томах. Т.1 / Н. П. Алешин, Г. Г. Чернышев, Э. А. Гладков и др. – М.: Машиностроение, 2004. – 624 с.
15. Расщупкин В. П. Дефекты металла: учеб. пособие по дисциплине «Материаловедение и ТКМ» для механических специальностей вузов / В.П. Расщупкин, М. С. Корытов. – Омск: Изд-во СибАДИ, 2006. – 37 с.
16. Мягих П. Н. Наводороживание и водородное охрупчивание наноструктурированной стали 09Г2С: магистерская дис. Материаловедение и технологии наноматериалов / П. Н. Мягих; Тольяттинский государственный университет. – Тольятти, 2016. – 79 с.
17. Смирнов А. Н. Влияние водорода на частоту прорывов металла при непрерывной разливке стали / А. Н. Смирнов, М. В. Епишев, В. В. Кислица, С. А. Нагорный. Донецкий національний технічний університет // Наукові праці. «Металургія». 2007. Вып. 9 (122). – С. 80-85.
18. Piccone T. J. The effect of hydrogen on mold heat removal in continuous casting / Thomas J. Piccone, Samuel M. Smith // Iron and Steel Tehnology. – 2011. – № 41. July. – С. 75-82. Англ.
19. Лопухов Г. А. Дегазация металлургических расплавов / Г. А. Лопухов, Е. З. Кацов // Теория металлургических процессов. Т. 6 (Итоги науки и техники, ВИНТИ АН СССР). – М., 1987. – С. 3–67.
20. Stahlfehleratlas. Herausgegeben von einem Autorenkollektiv der Stahlberatungsstelle Freiberg. – Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1971. – 260 S., 365 Abb., Ln. М 48. Нем
21. Семин А. Н. Исследование влияния водорода на выход годного при производстве трубных марок стали на ЛПК г. Выкса: магистерская дис. / А. Н. Семин; НИТУ «МИСиС». – М., 2013. – 124 с.
22. Горчаков Л. Н. Влияние давления водорода на механизм водородной коррозии углеродистой стали / Л. Н. Горчаков, А. М. Добротворский, Л. М. Романова, С. А. Вальковская // Химическая техника. – 2016. – №1. – С. 46–49.
23. Григорян В. А. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов: сб. задач с решениями / В. А. Григорян, А. Я. Стомахин, Ю. И. Уточкин и др. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: МИСиС, 2007. – 318 с.
24. СТО ГГИ 52.08.37-2015. Влагозапасы и промерзание почв, испарение с почвы и водной поверхности при региональном изменении климата рекомендации по расчету и прогнозу. [Электронный ресурс] – URL: <https://files.stroyinf.ru/Index2/1/4293755/4293755869.htm> (дата обращения 07.02.2023)

25. Кузнецов М. С. Исследование процессов рафинирования металлического расплава от азота и водорода с целью совершенствования технологии производства низколегированной стали: дис. ... канд. техн. наук / М. С. Кузнецов. – М., 2011. – 188 с.
26. Дефекты стали. справ. изд. / под ред. С. М. Новокщеновой, М. И. Виноград. – М.: Металлургия, 1984. – 199 с.
27. Штремель М. А. Разрушение. В 2 кн. Кн. 2. Разрушение структур: монография / М. А. Штремель. – М.: Изд. Дом НИТУ «МИСиС», 2015. – 975 с.
28. Рошин В. Е. Структура и дефекты стальных слитков и заготовок: учеб. пособие / В. Е. Рошин, А. В. Рошин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2008. – 280 с.
29. Рошин В. Е., Структуры и дефекты деформированного металла в заготовках: учеб. пособие / В. Е. Рошин, А. В. Рошин. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.; Вологда: Инфра-Инженерия, 2021. – 340 с.
30. Рошин В. Е. Электрометаллургия и металлургия стали: учебник. / В. Е. Рошин, А. В. Рошин. – 4-е изд., перераб. и доп. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2013. – 572 с.
31. Ежов А. А. Дефекты в металлах: справочник-атлас / А. А. Ежов, Л. П. Герасимова. – М.: Русский университет, 2002. – 360 с.
32. Явойский В. И. Металлургия стали. / В. И. Явойский, С. Л. Левин, В. И. Баптизманский и др. – М.: Металлургия, 1973. – 816 с.
33. Шаповалов В. И. Влияние водорода на структуру и свойства железоуглеродистых сплавов / В. И. Шаповалов – М.: Металлургия, 1982. – 232 с.
34. Смирнов А. Н. Теория и практика непрерывного литья заготовок / А. Н. Смирнов, А. Я. Глазков, В. Л. Пилюшенко и др. – Донецк: ДонГТУ, ООО «Лебедь», 2000. – 371 с.
35. Ковалев П. В. Совершенствование сквозной технологии производства холоднокатаного листа на основе исследования природы его дефектов: автореф. дис. ... канд. техн. наук / П. В. Ковалев. – СПб., 2006. – 24 с.
36. Лейтес А. В. Защита стали в процессе непрерывной разливки / А. В. Лейтес. – М.: Металлургия, 1984. – 200 с.
37. Бернштейн М. Л. Атлас дефектов стали: пер. с нем. / М. Л. Бернштейн. – М.: Металлургия, 1979. – 188 с.
38. Евтеев Д. П. Непрерывное литьё стали / Д. П. Евтеев, И. Н. Колыбалов. – М.: Металлургия, 1984. – 200 с.
39. Аскольдов В. И. К вопросу о сетчатых трещинах на поверхности слябов / В. И. Аскольдов, Е. И. Акимова, Е. И. Ермолаева // Сталь. – 1970. – №11, – С. 1003.

40. Казачков Е. А. Структура и свойства шлаков, образующихся из шлакообразующих смесей в кристаллизаторе МНЛЗ / Е. А. Казачков, С. В. Ларионова // Вестник Приазовского государственного технического университета. – 2004. – №14. – С. 73–77.
41. Козырев Н. А. Непрерывная разливка стали и сплавов: учеб. пособие / Н. А. Козырев, Р. А. Гизатулин, Д. В. Валуев; Юргинский технологический институт. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 406 с.
42. Вдовин К. Н. Шлакообразующие смеси для непрерывнолитой разливки стали / К. Н. Вдовин, А. А. Ряхов, А. Б. Великий // Теория и технология металлургического производства. – 2017. – № 4 (23). – С. 4–22.
43. Селиванов В. Н. Исследование шлакообразования в промежуточном ковше МНЛЗ / В. Н. Селиванов, Э. В. Дюльдина, Е. П. Лозовский, А. В. Коротин // Известия вузов. Черная металлургия. – 2013. – № 5. – С. 7–11.
44. Бойченко С. Б. Об удалении водорода из непрерывнолитых флокеночувствительных сталей в промежуточном ковше / С. Б. Бойченко, Б. М. Бойченко, Е. В. Синегин, Л. С. Молчанов // IX Международная научно-практическая конференция «Тепло- и массообменные процессы в металлургических системах». [Электронный ресурс] – URL: <https://core.ac.uk/download/72009825.pdf> (дата обращения 07.10.2023)
45. Адрианов Д. Н. Численное моделирование движения потоков стали в промежуточном ковше / Д. Н. Адрианов, М. Н. Новиков, А. И. Столяров // Вестник ГГТУ ИМ. п. о. Сухого. – 2010. – №3. – С. 25–34.
46. Левицкая Т. А. Разработка новых составов шлакообразующих смесей для защиты металла во время непрерывной разливки стали // IX Международная научно-практическая конференция «Тепло- и массообменные процессы в металлургических системах». [Электронный ресурс] – URL: <https://core.ac.uk/reader/72009882> (дата обращения 07.10.2023)
47. Шалимов А. Г. Инновационное развитие электросталеплавильного производства: монография / А. Г. Шалимов, А. Е. Семин, М. П. Галкин, К. Л. Косырев. – М.: Металлургиздат, 2014. – 308 с.
48. Явойский В. И. Теория процессов производства стали / В.И. Явойский. – М.: Металлургиздат, 1963. – 820 с.
49. Семернин Г. В. Исследование и разработка эффективных технологий ковшевой обработки сталей для труб нефтепромыслового назначения: автореф. дисс. ... канд. техн. наук / Г. В. Семернин; ЦНИИчермет им. И. П. Бардина. – Москва, 2012. – 28 с.
50. Житенев А. И. Разработка методов оценки неметаллических включений в стали транспортного назначения для совершенствования технологии ее производства: дис. ...

- канд. техн. наук. / А. И. Житенев; Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого. – СПб., 2019. – 171 с.
51. Григорян В. А. Теоретические основы электросталеплавильных процессов / В. А. Григорян, Л. Н. Белянчиков, А. Я. Стомахин. – М.: Metallurgy, 1987. – 272 с.
 52. Зайцев А. И. Комплексные неметаллические включения и свойства стали / А. И. Зайцев, В. С. Крапошин, И. Г. Родионова и др. – М.: Metallurgizdat, 2015. – 276 с.
 53. Шаповалов А. Н. Теория металлургических процессов: учебно-методическое пособие. – Новотроицк: НФ НИТУ «МИСиС», 2015. – 91 с.
 54. Бояршинов В. А. Рафинирующие переплавы сталей и сплавов в вакууме: моногр. / В. А. Бояршинов, Ал. Г. Шалимов, А. И. Щербаков, И. Петрман, И. Неядлы. – М.: Metallurgy, 1979. – 304 с.
 55. Хорошилов А. Д. Анализ и разработка технологии ковшевой обработки сверхнизкоуглеродистых сталей с целью повышения качества поверхности автолитового проката: дис. ... канд. техн. наук / А. Д. Хорошилов. – М., 2022. – 193 с.
 56. Смирнов А. Н. Повышение конкурентоспособности непрерывной разливки сортовой заготовки / А. Н. Смирнов, А. Л. Подкорытов, Д. Н. Турунов // Metall and Casting Ukraine. – 2010. – №6. – С. 7–11.
 57. Кузнецов С. Н. Исследование физико-химических особенностей формирования продуктов раскисления малоуглеродистых низкремнистых сталей в связи с проблемами их разливаемости на сортовых МНЛЗ: автореф. дис. ... канд. техн. наук / С. Н. Кузнецов. – М., 2009. – 25 с.
 58. Bai H. Effects of Clogging, Argon, Injection, and Continuous Casting Conditions on Flow and Air Aspiration in Submerged Entry Nozzles / H. Bai, B. G. Thomas // Metallurgical and Materials Transactions. – 2001. – August. – Vol. 32B. – P. 707–722.
 59. Rackers K. G. Clogging in Continuous Casting Nozzles / K. G. Rackers, B. G. Thomas // Iron and Steel Society. – 1995. – Vol. 78. – P. 723–734.
 60. Ellingham Diagrams. University of Cambridge [Электронный ресурс] – URL: https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/printall.php (дата обращения 10.10.2023)
 61. William J. Engelhard. Dissolution of gaseous hydrogen in high strength steels at elevated temperatures: thesis of Master of Science (Metallurgical Engineering) // William J. Engelhard; Golden, Colorado, 1990. – 120 p. [Электронный ресурс] – URL: https://repository.mines.edu/bitstream/handle/11124/13180/Engelhard_10783056.pdf?sequence=1 (дата обращения 10.10.2023)

62. Ellingham H. J. T. Reducibility of oxides and sulphides in metallurgical processes / H. J. Ellingham // J. Soc. Chem. Ind., London. – 1944. – 63 (5). – pp. 125–160, doi:10.1002/jctb.5000630501.
63. Ю. С. Кузнецов. Термодинамический анализ восстановления оксидов железа в газовых смесях (CO–H₂) в присутствии углерода / Ю. С. Кузнецов, Г. Г. Михайлов, О. И. Качурина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2017. – Т. 17. №4. – С. 5–21.
64. Островский Д. Я. Производство ферросплавов. Вчера. Сегодня. Завтра / Д. Я. Островский, О. В. Голубев, П. И. Черноусов. – М.: ООО «АртСервис дизайн», 2023. – 555 с.
65. Юсфин Ю. С., Пашков Н. Ф. Metallurgy of iron: textbook for universities / reviewer G. N. Eланский. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. — 464 с.
66. Рыбенко И. А. Развитие теоретических основ и разработка ресурсосберегающих технологий прямого восстановления металлов с использованием метода инструментальной системы моделирования и оптимизации: автореф. дисс. ... докт. техн. наук / И. А. Рыбенко; СибГИУ, Новокузнецк, 2018. – 40 с.
67. Brinkman L. Thermochemical Hydrogen Storage via the Reversible Reduction and Oxidation of Metal Oxides / L. Brinkman, B. Bulfin, A. Steinfeld // Energy Fuels, 2021. – №35. – pp. 18756–18767
68. Смирнов А. Н. Metallurgical mini-factories / A. N. Smirnov, V. M. Saifonov, L. V. Дорохова, А. Ю. Цупрун. – Донецк: Норд-Пресс, 2005. – 469 с.
69. Франценюк И. В. Современные технологии производства металлопроката на НовоЛипецком металлургическом комбинате. Прил. Атлас микроструктур металлопроката / И. В. Франценюк, Л. И. Франценюк. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. – 208 с.
70. Грацианов Ю. А. Metallurgy of precision alloys. / Ю. А. Грацианов, Б. Н. Путимцев, Б. В. Молотиллов и др. – М.: Metallurgy, 1975. – 448 с.
71. Поволоцкий Д. Я. Внепечная обработка стали : Учебник для вузов / Д. Я. Поволоцкий, В. А. Кудрин, А. Ф. Вишкарёва. – М.: МИСиС, 1995. – 256 с.
72. Дурынин В. А. Исследование и совершенствование технологии производства с целью повышения ресурса стальных изделий из крупных поковок ответственного назначения / В. А. Дурынин, Ю. П. Солнцев. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2006. – 272 с.
73. Явойский В. И. Включения и газы в сталях / В. И. Явойский, С. А. Близнюков, А. Ф. Вишкарёв и др. – М.: Metallurgy, 1979. – 272 с.
74. Стеблов А. Б. Работа электродуговой сталеплавильной печи с жидким остатком металла / А. Б. Стеблов // Литьё и металлургия. – 2016. – 1(62). – С. 66–71.

75. Журавлев А. А. Расчеты материальных и энергетических балансов при выплавке стали в дуговых сталеплавильных печах : учебно-методическое пособие / А. А. Журавлев, В. Ф. Мысик, А. В. Жданов. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2016. – 128 с.
76. Ушаков М. В. Разработка и освоение технологии выплавки стального полупродукта в дуговой сталеплавильной печи под магнезиальными шлаками: дисс. ... канд. техн. наук / М. В. Ушаков; Институт металлургии Уро РАН, Екатеринбург, 2021. – 113 с.
77. Бигеев В. А. Металлургические технологии в высокопроизводительном электросталеплавильном цехе : учебное пособие / В. А., А. М. Столяров, А. Х. Валиахметов – Москва ; Вологда : Инфра-Инженерия, 2020. – 320 с.
78. Галактионова Н. А. Водород в металлах / Н. А. Галактионова. – М.: Металлургия, 1967. – 303 с.
79. Энгель Л. Растровая электронная микроскопия. Разрушение: справ. изд.: пер. с нем. / Л. Энгель, Г. Клингеле. – М.: Металлургия, 1986. – 232 с.
80. Казаков А. А. Неметаллические включения в стали. Природа. Оценка. Управление / А. А. Казаков // VI Междунар. школа «Физическое материаловедение», Тольятти, Россия, 30.09.2013–5.10.2013 г. [Электронный ресурс ссылка] – URL: <https://slide-share.ru/nemetallicheskievklucheniya-v-stalipriroda-ocenka-upravleniekazakov-aleksandr-37109> (дата обращения 13.08.2019)
81. Науменко В. В. Исследование дефектов наружной поверхности труб большого диаметра / В. В. Науменко, О. А. Багмет, К. С. Сметанин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2017. – Т. 83. – № 6. – С. 26–31.
82. Юрченко Д. В. Усовершенствование вторичного охлаждения слабов при непрерывной разливке стали на криволинейной машине с вертикальным участком / Д. В. Юрченко, А. С. Казаков, В. П. Филиппова и др. // Вестник МГТУ им. Г. И. Носова. – 2008. – №4. – С. 68–69
83. Мищенко И. О. Управление уровнем дефектов поверхности и макроструктуры непрерывно-литых слабов МНЛЗ радиально-криволинейного типа: автореф. дис. ... канд. техн. наук / И. О. Мищенко. – М., 2006. – 25 с.
84. Явойский В. И. О влиянии водорода на возникновение сетчатых трещин в слябах, отливаемых на МНЛЗ / В. И. Явойский, В. П. Лузгин, С. В. Колпаков и др. // Сталь. – 1975. – №3. – С. 220–223
85. Лузгин В. П. Газы в стали и качество металла. / В. П. Лузгин, В. И. Явойский. – М.: Металлургия, 1983. – 232 с.
86. Uda M. Effect of Hydrogen on Blowhole Formation in Pure Iron during Solidification / M. Uda, D. Takehiro, S. Ohno // Transactions of Iron and Steel Institute of Japan. – 1976. Vol. 16. – №12. – P. 664–672.

87. Elliott J. F. Thermochemistry for Steelmaking / J. F. Elliott, M. Gleiser, V. Ramakrishna. Т. II: Reading, Mas~. Addison-Wesley, 1963. – P. 491.
88. Гельд П. В. Водород в металлах и сплавах / П. В. Гельд, Р. А. Рябов. – М.: Metallurgy, 1974. – 272 с.
89. Склюев П. В. Водород и флокены в крупных поковках / П. В. Склюев. – М.: Машгиз, 1963. – 188 с.
90. Чуйко Н. М. Удаление водорода из твердой стали путем диффузии / Н. М. Чуйко // Сталь. – 1951. – №6. – С. 487–493.
91. Новиков И. И. Металловедение: учебник / И. И. Новиков, В. С. Золоторевский, В. К. Портной и др.; под ред. В. С. Золоторевского. – 2-е изд., испр. – М.: Изд. Дом НИТУ «МИСиС», [б. г.]. – Т. 1: Основы металловедения, 2014. – 496 с.
92. Токарев А. В. Физико-химические особенности процессов производства конвертерной стали с низким и особо низким содержанием углерода и его влияние на технологию производства трансформаторной стали: автореф. дис. ... канд. техн. наук / А. В. Токарев. – Челябинск, 1991. – 18 с.
93. Бокштейн Б. С. Диффузия атомов и ионов в твердых телах / Б. С. Бокштейн, А. Б. Ярославцев. – М.: МИСиС, 2005. – 362 с.
94. Ефимов С. В. Разработка комплексной технологии производства крупных штамповых плит Cr–Ni–Mo–V композиции легирования для предотвращения флокеноподобных дефектов и повышения эффективности термической обработки: дис. ... канд. техн. наук / С. В. Ефимов; ЦНИИ КМ «Прометей» – Санкт-Петербург, 2022. – 223 с.
95. Эмиссионный спектрометр «TFS» ARL 4460. [Электронный ресурс] – URL: <https://all-pribors.ru/docs/54698-13.pdf> (дата обращения 31.05.2023).
96. Бокк Д. Н. Определение неметаллических включений в металлических сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с искровым возбуждением (обзор) / Д. Н. Бокк, В. А. Лабусов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2018. – Т.84. – №12. – С. 5–15.
97. Прибор «Heraeus» Multi-Lab III. [Электронный ресурс] – URL: <https://all-pribors.ru/docs/29752-12.pdf> (дата обращения 31.05.2023).
98. Прибор «Heraeus» Hydris. [Электронный ресурс] – URL: <https://all-pribors.ru/docs/24054-08.pdf> (дата обращения 31.05.2023).
99. Метод определения азота и кислорода в стали, используемый в исследовании. [Электронный источник] – URL: <http://lab17imet.ru/methods/gas/no/> (дата обращения 10.11.2020).

100. Метод определения водорода в стали, используемый в исследовании. [Электронный ресурс] – URL: <http://lab17imet.ru/methods/gas/h/> (дата обращения 10.11.2020).
101. Микроскоп сканирующий электронный «Zeiss» EVO MA 10. [Электронный ресурс] – URL: <https://all-pribors.ru/docs/58416-14.pdf> (дата обращения 31.05.2023)
102. Микроскоп исследовательский для тестирования материалов «Leica» DM IRM. [Электронный ресурс] – URL: <https://all-pribors.ru/docs/35858-07.pdf> (дата обращения 31.05.2023)
103. Оптико-эмиссионный спектрометр «Bruker» Q4 Tasman [Электронный ресурс] – URL: <https://all-pribors.ru/docs/41185-09.pdf> (дата обращения 31.05.2023)
104. Mihok L. Utilization of ironmaking and steelmaking slag / L. Mihok, P. Demeter, D. Barikova, K. Selerova // Metallurgija. – 2006. – № 45. – P. 163–168.
105. Патент RU 2430808: Шлакообразующая смесь для непрерывной разливки стали / Н. М. Сапаев, Н. А. Козырев, Д. В. Бойков, Л. В. Корнева, Н. Х. Мухатдинов, А. В. Токарев, Е. П. Кузнецов. [Электронный ресурс]. – URL: <https://findpatent.ru/patent/243/2430808.html> (дата обращения: 01.12.2020).
106. Дюльдина Э. В. Формирование шлака в промежуточном ковше МНЛЗ / Э. В. Дюльдина, В. Н. Селиванов, Е. П. Лозовский // Вестник МГТУ им. Г. И. Носова. – 2009. – № 4. – С. 26–30.
107. Манюров Ш. Б. Разработка технологии снижения поверхностного окисления и обезуглероживания стальных заготовок при нагреве с применением кратковременных технологических защитных покрытий: дис. ... канд. техн. наук / Ш. Б. Манюров; ЦНИИ ЧерМЕТ им И. П. Бардина. – М., 2014. – 158 с.
108. Никитина А. В. Безгалогенные антипирены – наполнители на основе смеси гидромагнетит + хантит для полимерных материалов / А. В. Никитина, И. Д. Симонов-Емельянов // Пластические массы. – 2018. – № 7–8. – С. 37–41.
109. Ильвес В. Г. Свойства аморфного нанопорошка диоксида кремния, полученного импульсным электронным испарением / В. Г. Ильвес, М. Г. Зуев, С. Ю. Соковнин, А. М. Мурзакаев // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – Вып. 12. – С. 2439–2446.
110. Вакалова Т. В. Химический анализ силикатных материалов: метод. указания к лаб. практикуму / Т. В. Вакалова, В. Н. Гурина, И. Б. Ревва, В. В. Горбатенко. – Томск: Томский политехнический институт, 2007. – 28 с.
111. Шайдулина А. А. Разработка технологии получения цеолитов и гидроксида алюминия при переработке нефелинового концентрата: дис. ... канд. техн. наук / А. А. Шайдулина; Санкт-Петербургский горный университет. – СПб., 2019. – 113 с.

112. Schuldyakov K.V. The Properties of Slag Cement and Its Influence on the Structure of the Hardened Cement Paste / K. V. Schuldyakov, L. Ya. Kramar, B. Ya. Trofimov // *Procedia Engineering*. – 2016. – No 150. – P. 1433–1439.
113. Божесков А. Н. Исследование и совершенствование технологии внепечной обработки и непрерывной разливки стали с нормируемым нижним пределом содержания алюминия и серы с целью повышения ее разливаемости: дис. ... канд. техн. наук / А. Н. Божесков; ЦНИИ ЧерМет им. И. П. Бардина. – М., 2019. – 136 с.
114. Смирнов А. Н. Современные проблемы и решения в области подготовки стали к непрерывной разливке / А. Н. Смирнов, С. В. Куберский, Е. Н. Смирнов // *Черная металлургия*. – 2018. – № 11. – С. 43–50.
115. Алексеенко А. А. Влияние некоторых технологических факторов на разливаемость раскисленной алюминием стали сортовой МНЛЗ / А. А. Алексеенко, Е. В. Байбекова, С. Н. Кузнецов и др. // *Электromеталлургия*. – 2007. – № 3. – С. 4–18.
116. Климатические данные для г. Кулебаки в период с 27 по 29 апреля 2020 года. [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.meteoservice.ru/archive/kulebaki/2020/04/29> (дата обращения 11.02.2021)
117. Подкур С. В. Анализ влияния влажности атмосферы на дефекты непрерывнолитой заготовки из трубной стали / С. В. Подкур, Г. И. Котельников, А. Е. Семин, А. Н. Божесков // *Электromеталлургия*. – 2021. – № 2. – С. 28–34.
118. Стромберг А. Г. Физическая химия: учебник для хим. спец. вузов / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко; под ред. А. Г. Стромберга. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Высш. шк., 1999. – 527 с.
119. Архангельский Л. Тайна «инистого» железа / Л. Архангельский. [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.arhangelskie.com/index.php/10-stati/22-stat-ja-05-tajna-inistogo-zheleza> (дата обращения: 29.02.2022).
120. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021668194. «SyTherMa-равновесие» / А. А. Толстоуцкий, Г. И. Котельников, С. А. Ботников. В Реестре программ для ЭВМ 11.11.2021. – 1 с.
121. Hurtig J. B. Hydrogen pick-up after vacuum degassing / J.B. Hurtig, D. Sichen // *Ironmaking and Steelmaking*. – 2015. – Vol. 42. – No 1. – P. 49–54. Англ.
122. Новохатский И. А., Есин О. А., Чучмарев С. К. О диффузии водорода в расплавленных шлаках / И. А. Новохатский, О. А. Есин, С. К. Чучмарев // *Докл. АН СССР*. – 1961. – Т. 136. – № 4. – С. 868–870.

123. Мовенко Д. А. Исследование раскисления и модифицирования металла с целью совершенствования процессов технологии производства низколегированной трубной стали: дис. ... канд. техн. наук / Д. А. Мовенко. – М., 2013. – 127 с.
124. Лысаков А. А. Электротехнология: учеб. пособие / А. А. Лысаков. – Ставрополь, 2010. – 30 с.
125. Ботников С. А. Разработка и внедрение алгоритма корректировки технологии производства «чистой стали» на базе комплексного учета повышенных требований к качеству металлопродукции и производительности цеха / С. А. Ботников // Сб. тр. XVI Междунар. конгресса сталеплавыльщиков. – Екатеринбург. – 2021. – С. 44–51.
126. Дуб А. В. Неметаллические включения в низколегированной трубной стали / А. В. Дуб, Н. В. Баруленкова, Т. В. Морозова и др. // Metallurg. – 2005. – № 4. – С. 67–73.
127. Григорович К. В. Формирование неметаллических включений в низкоуглеродистых сталях, раскисненных алюминием / К. В. Григорович, Pär Jönsson, А. В. Карасев и др. // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 3: тез. докл. – Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016. – С. 66.
128. Дуб А. В. Влияние неметаллических включений на свойства и коррозионную стойкость низколегированных трубных сталей / А. В. Дуб, С. И. Марков, Т. В. Морозова и др. // Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2009. – № 4. – С. 36–42.
129. Kanbe Y. Analysis of Largest Sulfide Inclusions in Low Carbon Steel by Using Statistics of Extreme Values / Yuichi Kanbe, Andrey Karasev, Hidekazu Todoroki, Pär G. Jönsson // Steel research int. – 2011. – Vol. 82. – № 4. – P. 313–322.
130. Григорович К. В. Исследование структуры и металлургического качества рельсовых сталей различных производителей / К. В. Григорович // Металлы. – 2006. – № 5. – С. 1–16.
131. Григорович К. В. Влияние технологии раскисления трубных сталей на состав и количество неметаллических включений / К. В. Григорович, Т. В. Шибаета, А. М. Арсенкин // Металлы. – 2011. – № 5. – С. 164–169.
132. Зайцев А. И. Новые типы неблагоприятных неметаллических включений на основе $MgO \cdot Al_2O_3$ и металлургические факторы, определяющие их содержание в металле / А. И. Зайцев, И. Г. Родионова, Г. В. Семернин // Metallurg. – 2011. – № 2. – С. 50–55.
133. Алексеенко А. А. Выплавка стали с заданными характеристиками неметаллических включений / А. А. Алексеенко, Д. А. Пономаренко // Электрометаллургия. – 2009. – № 2. – С. 15–22.
134. Белянчиков Л. Н. Сталь на рубеже столетий / Л. Н. Белянчиков, Д. И. Бородин, В. С. Валавин и др.; под науч. ред. Ю. С. Карабасова. – М.: МИСиС, 2001. – 664 с.

135. Морозова Т. В. Влияние технологии производства стали на однородность структуры и загрязненность металла неметаллическими включениями с целью повышения надежности магистральных трубопроводов: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Т. В. Морозова; ОАО НПО «ЦНИИТМАШ». – М., 2012. – 23 с.
136. Казаков А. А. Управление процессами образования неметаллических включений при производстве конвертерной стали / А. А. Казаков, П. В. Ковалев, С. В. Рябошук и др. // Черные металлы. – 2014. – № 4. – С. 43–48.
137. Писковец В. М. Повышение эффективности обезводороживания конструкционных сталей с использованием контактного поглотителя водорода: автореф. дис. ... канд. техн. наук / В. М. Писковец; Московский вечерний институт. – М., 1995. – 26 с.
138. Черненко В. Т. Водородное охрупчивание высокопрочной низкоуглеродистой кремнемарганцовистой арматурной стали / В. Т. Черненко, О. Г. Сидоренко, И. П. Федорова и др. // Термист. [Электронный ресурс]. – URL: https://termist.com/bibliot/period/stal/1988/06_085.htm (дата обращения: 20.09.2020)
139. Roca Bragana S. Hydrogen Potential Sources in Refractory Materials during Steel Casting / S. Bragana, J. Hohemberger, J. Vicenzi et al. // Steel research int. – 2006. – Vol. 77. – No 6. – P. 400–403. DOI: 10.1002/srin.200606405.
140. EUR 26397 – Hydrogen assessment in steel products and semi-products. European Commission. Research Fund for Coal and Steel. – Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2014. – 134 p.
141. Fruehan R. J. Hydrogen and Nitrogen Control in Ladle and Casting Operations / Richard J. Fruehan, Siddhartha Misra // Iron and Steel Technology. – 2005. – No 1(4). – 62 p.
142. Морозов А. Н. Внепечное вакуумирование стали / А. Н. Морозов, М. М. Стрекаловский, Г. И. Чернов, Я. Е. Кацельсон. – М.: Metallurgia, 1975. – 288 с.
143. Мельниченко А. С. Статистический анализ в металлургии и материаловедении: учебник / А. С. Мельниченко. – М.: Изд. Дом НИТУ «МИСиС», 2009. – 268 с.
144. Tait W. S. Controlling Corrosion of Chemical Progressing Equipment / W. S. Tait // Handbook of Environmental Degradation of Materials. 3rd ed. – 2018. – P. 583–600.
145. Heidersbach R. Metallurgy and Corrosion Control in Oil and Gas Production / R. Heidersbach. – 2nd ed. – NY: John Wiley & Sons, Inc., 2018. 354 p.
146. Papavinasam S. Pitting corrosion / S. Papavinasam // Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies. Series in Energy. – Cambridge: Woodhead Publish., 2017. P. 663–688.
147. Loder D. On the capability of nonmetallic inclusions to act as nuclei for acicular ferrite in different steel grades / D. Loder, S. K. Michellic, A. Maehofer, Ch. Bernhard // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2017. – Vol. 8. – P. 3534–3543.

148. Lou H.-N. Evolution of Inclusions and Associated Microstructure in Ti-Mg Oxide Metallurgy Steel / H.-N. Lou, C. Wang, B.-X. Wang et al. // ISIJ Int. – 2019. – Vol. 59. – P. 312–318.
149. Silva A. C. The effects of non-metallic inclusions on properties relevant to the performance of steel in structural and mechanical applications / A. C. Silva // Journal of Materials Research and Technology. – 2019. – Vol. 8. – P. 2408–2422.
150. Zhang T. Transient Behavior and Thermodynamics of Inclusions in Al-Ti-Deoxidized and Ca-Treated Steel / T. Zhang, Y. Li, C. Lu, M. Jiang // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2018. – Vol. 49. – No 6. – P. 3534–3543.
151. Подкур С. В. Влияние массового содержания кислорода в воздухе на технико-экономические показатели выплавки стали 08X18H10T / С. В. Подкур, Г. И. Котельников, А. Е. Семин, А. Д. Рябцев, А. А. Гарченко // Тяжелое машиностроение, 2021 – № 9. – С.22-29
152. Подкур С. В. Подход к планированию выплавки стали с учетом погодных факторов / С. В. Подкур, Г. И. Котельников, С. А. Ботников, С. А. Сомов // Тяжелое машиностроение. – 2022. – № 1–2. – С. 29–35.
153. Подкур С. В. Выход годной стали на металлургических заводах мира в зависимости от крупнодисперсных осадков / С. В. Подкур, Г. И. Котельников, А. В. Павлов, Д. А. Мовенко // Черные металлы. – 2021. – № 3. – С. 66–73.
154. Штремель М. А. Прочность сплавов. Ч. II. Деформация: учебник для вузов / М. А. Штремель. – М.: МИСиС, 1997. – 527 с.
155. Архивные климатические данные / Погода и климат. [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.pogodaiklimat.ru/> (дата обращения: 23.01.2023).
156. Носоченко А. О. Исследование влияния углерода на центральную химическую и структурную неоднородность и комплекс свойств низколегированных трубных сталей: дис. ... канд. техн. наук / А. О. Носоченко. – М., 2003. – 170 с.
157. NACE Standard TM 0284-2003 – [Электронный ресурс]. URL: <https://icdn.tradew.com/file/201801/1572618/pdf/6800351.pdf> (дата обращения 28.01.2023)
158. Басиев К. Д. Влияние водород-углеродного взаимодействия на природу дислокационного разрушения / К. Д. Басиев, А. А. Бигулаев, Э. В. Дзарукаев и др. // Упорядочение в минералах и сплавах. – 2014. – Вып. 17. – Т. 1. – С. 254–260.
159. Лабораторная работа № 5. По курсу Физические методы исследований. Основы масс-спектропии. Кафедра молекулярной и биологической физики Московский физико-технический институт (государственный университет). М., 2005. – 17 с. [Электронный ресурс]. – URL: <https://mipt.ru/dbmp/upload/2ec/lab05-arphlf43pam.pdf> (дата обращения 07.02.2023).

160. Марков С. И. Металловедческие основы производства заготовок для высоконадежных элементов энергетических и трубопроводных систем: дис. ... д-ра техн. наук / С. И. Марков. – М., 2012. – 83 с.
161. Васин О. Е. Атлас дефектов: науч.-техн. сб. / О. Е. Васин, В. М. Югай, Р. А. Садрtdинов и др. – Екатеринбург, 2008. – 56 с.
162. Каталог онлайн калькуляторов «Планеткальк». [Электронный ресурс]. – URL: <https://planetcalc.ru> (дата обращения 10.10.2017)
163. Метео-портал «Гидромет». [Электронный ресурс]. – URL: <http://atm563.phys.msu.ru> (дата обращения 10.10.2017)
164. Метео-портал «World Weather Information Service. World Meteorological Organization». [Электронный ресурс]. – URL: <http://worldweather.wmo.int> (дата обращения 10.10.2017)
165. Информационный портал «Погода в мире». [Электронный ресурс]. – URL: <https://global-weather.ru> (дата обращения 10.10.2017)
166. Метео-портал «Weather Spark. The Weather Year Round Anywhere on Earth». [Электронный ресурс]. – URL: <https://weatherspark.com> (дата обращения 8.02.2018)
167. Онлайн платформа текущих погодных условий на Земле «Windy». [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.windy.com> (дата обращения 1.11.2017)
168. Специализированный поисковик тревел-услуг «TravelAsk». [Электронный ресурс]. – URL: <http://travelask.ru> (дата обращения 4.07.2018)
169. Метео-портал «ЯндексПогода». [Электронный ресурс]. – URL: <https://yandex.ru/pogoda> (дата обращения 23.08.2022)
170. Портал с архивными данными погоды в мире «История погоды». [Электронный ресурс]. – URL: <http://weatherarchive.ru/Pogoda> (дата обращения 1.1.2018)
171. Портал качества воздуха в мире «IQAir». [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.airvisual.com> (дата обращения 10.10.2022)
172. Справочник теплофизических свойств веществ в зависимости от температуры и давления «Thermalinfo.ru». [Электронный ресурс]. – URL: <http://thermalinfo.ru> (дата обращения 10.10.2022)
173. Николаев А. О. Совершенствование технологии производства трубной стали с низким содержанием водорода в кислородно-конвертерных цехах: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Специальность 05.16.02 Metallurgy черных, цветных и редких металлов / А. О. Николаев; МГТУ им. Г. И. Носова. – Магнитогорск, 2015. – 24 с.
174. Бигеев В. А. Факторы, влияющие на содержание водорода в кислородно-конвертерной стали / В. А. Бигеев, А. О. Николаев // Теория и технология металлургического

- производства: межрегион. сб. науч. тр. / под ред. В. М. Колоколыцева. Вып. 12. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. унта, 2012. – С. 75–78.
175. Fetisov A. A. Modern technologies for the out-of-furnace / A. A. Fetisov, L. V. Matveicheva, M. A. Tret'yakov, S. V. Vinogradov // *Metallurgist*. – 2000. – Vol. 44. – No 5–6. – P. 38–39.
 176. Шевченко Е. А. Проблемы получения качественной слэбовой заготовки на МНЛЗ № 2 ОАО «Уральская Сталь» / Е.А. Шевченко, А.Н. Шаповалов // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy*. – 2013. – № 1. – С. 68–73.
 177. Кодиров Т. А., Еланский Д. Г. Технология обработки стали на ковшевом вакууматоре АО «Узметкомбинат» / Т. А. Кодиров, Д. Г. Еланский // *Сб. тез. конф. 70-е Дни науки студентов НИТУ «МИСиС»*. – М., 2015 г. [Электронный ресурс]. – URL: <https://research.misis.ru/sciencedays#history> (дата обращения: 10.10.2022).
 178. Sörlin J. Optimization of Argon Blowing during Vacuum Tank Degassing to Increase Toughness in Steel Wear Plate / Jens Sörlin // Luleå University of Technology Department of Engineering Sciences and Mathematics. [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.diva-portal.org> (дата обращения: 12.03.2019).
 179. Misra S. Hydrogen and nitrogen control in steelmaking at U. S. Steel / S. Misra, Y. Li, I. Sohn // *AISTech 2009 – Proceedings of the Iron and Steel Technology Conference*. AISTech – Iron and Steel Technology Conference Proceedings. – 2009. – Vol. 1. – P. 829–840.
 180. Claudiu Teletin. Researches on the presence of hydrogen during continuous casting of steel / Claudiu Teletin, Ion Crudu, Constantin Spânu // *International Conference on Diagnosis and Prediction in Mechanical Engineering Systems (DIPRE'09) 22–23 October 2009, Galati, Romania*.
 181. Sahoo P. P. Mechanism and Control of Hydrogen Induced Abnormal Sticky Behavior in Slab Casting Mould / Preeti Prakash Sahoo, Bapin Kumar Rout, Pabitra Palai // *ISIJ International*. – 2015. – Vol. 55. – No. 5. – P. 993–999.
 182. Boichenko S. B. The possibilities of hydrogen removal from continuously cast steel with flake susceptibility in the tundish / S. B. Boichenko, B. M. Boichenko, E. V. Sinegin, L. S. Molchanov; National Metallurgical Academy of Ukraine // *Metallurgical and Mining Industry*. – 2016. – No 6. – P. 108 – 112.
 183. Бойченко С. Б. Механизм и кинетика процессов, определяющих содержание водорода в стали в промежуточном ковше МНЛЗ / С. Б. Бойченко, Ю. С. Пройдак, Б. М. Бойченко // *Процессы литья*. – 2013. – № 3 (99). – С. 29–32.
 184. Андрианов Н. В. Исследование технологии вакуумной дегазации стали на установке ковшевого вакуумирования (VD) / Н. В. Андрианов, С. В. Терлецкий, А. В. Оленченко; РУП «БМЗ» // *Литье и металлургия*. – 2005. – № 2 (34). – С. 28–31.

185. Molnár M. Influence of dry tundish working lining and cold start of casting on steel cleanliness / Marek Molnár, Gabriel Tréfa, Gabriel Grimplini et al. // *Acta Metallurgica Slovaca – Conference, Košice, Slovakia*. – 2014. – Vol. 4. – P. 172–180.
186. Metod for producing killed steels for continuous casting / Sankichi Hori, Yasunori Owada, Akihiko Kusano. United States Patent 4,152,140. May 1, 1979. – 29 p.
187. Способ контроля содержания фосфора, серы и водорода в жидкой стали. Shougang / Гуань Шунькуань, Шань Цинлинь, Ре Йошидате, Чжан Бинлун, Чжу Лисинь, Ли Сянкуй, Ли Юнлинь, Ван ЛиТянь Чжихун, Река Ширайва, Чжао Юньтан, Гао Шэньюн. CN 102367503 А. Пекин, Китай. Дата регистрации патента: 07.03.2012 г. – 7 с.
188. Braganca S. R. Reduction of the Hydrogen Content in the Continuous Casting of Steel / S. R. Braganca, J. M. Hohemberger, J. Vicenzi et al. // *Laboratório de Cerâmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. – LACER/UFRGS, Brazil*. [Электронный ресурс]. – URL: https://www.rhimagnesita.com/wp-content/uploads/2017/10/RHI_Bulletin_2015-01_Metec_Edition-data.pdf (дата обращения: 13.05.2020).
189. Vrbeč K. Changes in Hydrogen Content During Steelmaking / Katja Vrbeč, Jakob Lamut, Metod Marolt, Matjaž Knap. // *Archives of Metallurgy and Materials*. – 2015. – № 60. – P. 297–299. DOI: 10.1515/amm-215-0047.
190. Yoshiyuki Ueshima. Hydrogen-induced Sticker Breakouts in Continuous Casting of Steel: Chemical Reactions between Ambient Atmosphere, Molten Flux, Molten Steel and Solidified Shell / Yoshiyuki Ueshima, Toshiaki Mizoguchi, Toshiyuki Kajitani; Nippon Steel Corporation, Technical Development Bureau. Shintomi 20-1, Futtsu, Chiba, 293-8511 Japan. [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.pyrometallurgy.co.za/MoltenSlags2012/W083.pdf> (дата обращения: 13.05.2020)
191. Baragiola S. Hydrogen assessment in steel products and semi-products (HYDRAS) / S. Baragiola, I. Unamuno, A. Sormann et al. – Luxembourg, Luxembourg: Research Fund for Coal and Steel, 2014. – P. 33–47. doi:10.2777/55658.
192. Кудрин В. А. Внепечная обработка чугуна и стали / В. А. Кудрин. – М.: Металлургия, 1992. – 336 с.
193. Степанов А. Т. О причинах поражения поверхности слэбов из стали St 52 сетчатыми трещинами / А. Т. Степанов, В. В. Малов, Н. Н. Суворин // *Вестник Череповецкого государственного университета*. – 2014. – №3. – С. 21–24.

Приложение А. Мировая база климат-технологических данных

При построении статистических моделей используют заранее сформированные базы данных. Представленная ниже база была построена с использованием сведений о среднегодовых значениях основных климатических и погодных факторов [162–172] и содержании водорода в металле на различных этапах металлургического передела: от полупродукта в сталеплавильном агрегате до готовой твердой заготовки после разливки [173–192]. Были учтены следующие климатические и погодные параметры:

N – среднее число дней в году только с дождем и снегом (суммарное число дней с осадками за вычетом дней с мелкодисперсными осадками: туман, морось);

T , °C – среднегодовая температура воздуха;

P – среднегодовое атмосферное давление, мм рт.ст.;

H – среднегодовое количество осадков, мм/год;

RH – среднегодовая относительная влажность воздуха, %;

D – среднегодовая абсолютная влажность воздуха, г/м³;

$P_{2,5}$ – среднегодовое содержание мелкодисперсной пыли в воздухе, мкг/м³;

УФ – среднегодовой ультрафиолетовый индекс;

$T_{тр}$ – среднегодовая температура точки росы, К;

V – среднегодовая скорость ветра, км/ч;

R – среднегодовая инсоляция, кВт·ч/м²;

h – среднегодовая ясность неба, %;

W – среднегодовое испарение влаги с учетом ясности неба и инсоляции при теплоемкости испарения влаги 0,627 кВт·ч/кг, мм/год [172];

$P_{H_2O}^{0,5}$ – корень квадратный из среднегодового парциального давления паров воды в воздухе, атм^{0,5};

K_C – среднегодовой индекс сухости;

K_B – среднегодовой коэффициент увлажнения;

$\Delta T_{тр}$ – дефицит точки росы, °C.

Среднегодовые значения перечисленных параметров для разных регионов мира представлены в табл. А.1.

Ожидаемой ключевой функцией отклика металла на влияние климатических и погодных условий окружающей среды является содержание водорода в стали на протяжении всего хода выплавки. В соответствии с этим необходимо вести учет концентрации водорода в

металле начиная с момента его расплавления и до окончательного затвердевания в форме непрерывнолитой заготовки.

Говоря о моменте расплавления, стоит разделять принципиально разные технологии выплавки стали на мини-заводах, использующих в качестве сталеплавильного агрегата дуговые сталеплавильные печи, и заводах полного цикла, комбинатах, на которых полупродукт выплавляют в кислородных конвертерах. В связи с этим условным начальным этапом проявления реакции металла на воздействие различных факторов окружающей среды на протяжении технологической линии получения стали приняты сталеплавильные агрегаты: дуговая сталеплавильная печь, кислородный конвертер и мартеновская печь. При этом полученная авторами данной работы база данных была сформирована с учетом того, что воздействие климата и погоды на содержание водорода в стали не прекращается вплоть до получения готового твердого металла после его разливки, учитывалось содержание водорода в стали во всех технологических агрегатах. Используемые в табл. А.2 условные обозначения содержания водорода в металле, ppm, представлены ниже (значения величин со знаком «*» получены авторами данной работы в ходе статистического анализа промышленных данных):

[Н]_{ДСП} – содержание водорода в металле в дуговой сталеплавильной печи перед выпуском из агрегата;

[Н]_{КК} – содержание водорода в металле в кислородном конвертере перед выпуском из агрегата;

[Н]_{МП} – содержание водорода в металле в мартеновской печи перед раскислением в агрегате;

[Н]_{АКП} – содержание водорода в металле в конце обработки на АКП;

[Н]_В – содержание водорода в металле сразу после вакуумирования;

[Н]_{МНРС} – содержание водорода в невакуумированном металле проковша МНРС;

[Н]_{МНРС В} – содержание водорода в вакуумированном металле проковша МНРС;

[Н]_З – содержание водорода в готовой заготовке, сталь не была обработана вакуумом;

[Н]_{ЗВ} – содержание водорода в готовой заготовке, сталь была обработана вакуумом.

Таким образом, в результате анализа экспериментальных литературных данных авторами работы была сформирована мировая база климатотехнологических параметров, представленная в табл. А.1 и А.2. Приведенные в ней значения могут быть основой для построения статистических моделей зависимости концентрации водорода в металле на различных этапах технологической цепочки выплавки стали от климатических и погодных условий.

Таблица А.1 – База среднегодовых климатических данных для мест расположения металлургических заводов мира

Место расположения завода	Марка стали	№	N	T	P	H	RH	D	P _{2,5}	УФ	T _p	V	R	h	W	P _{H₂O} ^{0,5}	K _c	K _b	Δ
г. Выкса, РФ	09Г2С	1	159	5,1	762,8	289	77	5,3	9,9	2,8	274,5	11,4	1156	39	354	0,0815	1,22	0,82	3,64
г. Магнитогорск, РФ	Автокузовная	2	134	3,4	762,8	283	72	4,4	21,1	2,67	271,9	12,4	1305	46	447	0,0743	1,58	0,63	4,53
	Углеродистая	3	134	3,4	762,8	283	72	4,4	21,1	2,67	271,9	12,4	1305	46	447	0,0743	1,58	0,63	4,53
	Трубная	4	134	3,4	762,8	283	72	4,4	21,1	2,67	271,9	12,4	1305	46	447	0,0743	1,58	0,63	4,53
	Трубная	5	134	3,4	762,8	283	72	4,4	21,1	2,67	271,9	12,4	1305	46	447	0,0743	1,58	0,63	4,53
г. Ревда, РФ	Арматурная	6	207	1,5	762,8	444	81	4,4	9,9	1,92	271,6	12,6	1153	36	336	0,0733	0,75	2,6	2,92
	Арматурная	7	207	1,5	762,8	444	81	4,4	9,9	1,92	271,6	12,6	1153	36	336	0,0733	0,75	2,6	2,92
	Арматурная	8	207	1,5	762,8	444	81	4,4	9,9	1,92	271,6	12,6	1153	36	336	0,0733	0,75	2,6	2,92
г. Липецк, РФ	Углеродистая	9	133	5,2	762,8	418	76	5,2	14,1	3	274,3	13,4	1218	50	444	0,0809	1,06	0,94	3,9
г. Таганрог, РФ	Трубная	10	97	10,3	762,6	256	69	6,6	13,1	3,92	277,8	17,9	1404	52	525	0,0918	2,05	0,49	5,48
г. Нижний Тагил, РФ	Рельсовая	11	144	1,5	762,8	342	78	4,2	9,9	2,17	271,1	11,3	1059	34	295	0,072	0,86	1,16	3,47
	Cr-Ni-Mo	12	144	1,5	762,8	342	78	4,2	9,9	2,17	271,1	11,3	1059	34	295	0,072	0,86	1,16	3,47
г. Новотроицк, РФ	09Г2С	13	98	4,7	762,8	224	70	4,7	29,8	3	272,6	15,8	1382	46	471	0,0763	2,1	0,48	5,1
	10ХСНДА	14	98	4,7	762,8	224	70	4,7	29,8	3	272,6	15,8	1382	46	471	0,0763	2,1	0,48	5,1
	K52-1	15	98	4,7	762,8	224	70	4,7	29,8	3	272,6	15,8	1382	46	471	0,0763	2,1	0,48	5,1
	Трубная	16	98	4,7	762,8	224	70	4,7	29,8	3	272,6	15,8	1382	46	471	0,0763	2,1	0,48	5,1
г. Челябинск, РФ	Cr-Ni-Mo	17	195	3,1	762,8	440	77	4,6	10,1	2,25	272,4	13	1160	44	384	0,0755	0,87	1,14	3,71
г. Волжский, РФ	Трубная	18	95	8,8	762,7	235	60	5,3	27	3,67	274,5	19,7	1428	49	512	0,0815	2,17	0,46	7,36
г. Бекабад, Узбекистан	Углеродистая	19	37	13,9	762,4	506	77	9,2	34,3	4,5	282,9	8,3	1837	62	781	0,1091	1,54	0,65	4,07
г. Мариуполь, Украина	Углеродистая	20	43	9,8	762,7	336	69	6,4	17,2	3,92	277,3	19	1461	54	558	0,0902	1,66	0,6	5,46
	Cr-Ni-Mo	21	43	9,8	762,7	336	69	6,4	17,2	3,92	277,3	19	1461	54	558	0,0902	1,66	0,6	5,46
	Трубная	22	43	9,8	762,7	336	69	6,4	17,2	3,92	277,3	19	1461	54	558	0,0902	1,66	0,6	5,46
г. Колпино, РФ	Высоколегир.	23	166	4,8	762,5	514	79	5,3	6,1	2,25	274,5	11,5	1014	36	293	0,0816	0,57	1,75	3,31
г. Укселесунд, Швеция	Листовая-IF	24	76	8,1	762,7	397	78	6,5	6,6	2,58	277,5	15,9	1077	52	403	0,0907	1,02	0,98	3,56
г. Гэри, Индиана	Трубная	25	86	11	762,6	814	73	7,3	9,4	3,78	279,3	13,9	1583	53	597	0,0966	0,73	1,36	4,69
г. Садат-Сити, Египет	Углеродистая	26	25	22,1	761,4	16	52	10,2	18,4	6,25	284,7	12,9	2150	84	1180	0,1161	71,9	0,01	10,37
г. Атланта, США	Трубная	27	115	17	762,1	1268	68	9,9	10,6	4,92	284	9,1	1813	56	719	0,1137	0,56	1,76	5,89
	Листовая-IF	28	115	17	762,1	1268	68	9,9	10,6	4,92	284	9,1	1813	56	719	0,1137	0,56	1,76	5,89
	Легированная	29	115	17	762,1	1268	68	9,9	10,6	4,92	284	9,1	1813	56	719	0,1137	0,56	1,76	5,89
г. Бохум, Германия	Легированная	30	142	10,3	762,6	605	79	7,6	13,9	3,67	279,7	11,3	1236	41	392	0,0979	0,65	1,54	3,57
г. Веланд, Канада	Легированная	31	144	9,1	762,7	586	76	6,8	7,7	3,42	278	14	1508	50	546	0,0925	0,93	1,07	4,06
г. Галац, Румыния	Трубная	32	66	11,5	762,6	339	65	6,7	13,1	4,17	278	56,7	1521	57	607	0,0924	1,79	0,56	6,46
г. Джамишидпур, Индия	Трубная	33	127	26,6	760,7	1146	65	12,4	64,4	3,83	278,9	8	1629	57	653	0,1292	0,57	1,76	11,64
г. Днепропетровск, Украина	Углеродистая	34	81	9,5	762,7	363	66	6	13,8	3,75	276,5	14	1402	50	510	0,0875	1,41	0,71	6,08
г. Жлобин, Беларусь	Углеродистая	35	125	7,1	762,8	462	80	6,3	15,5	3	276,9	13	1226	39	375	0,0887	0,81	1,23	3,26
г. Запорожье, Украина	Углеродистая	36	81	9,7	762,7	339	67	6,2	13,8	3,83	276,8	15,4	1530	52	569	0,0886	1,68	0,6	5,92
г. Кантон, Огайо, США	Легированная	37	134	12	762,6	740	79	7,9	10,3	3,75	280,4	11,3	1562	49	560	0,1003	0,76	1,32	3,56
г. Карлсбург, Швеция	Легированная	38	56	6,1	762,8	642	77	5,7	9,1	2,5	275,3	10,5	1042	36	303	0,084	0,47	2,12	3,8
г. Коутсвилл, Пенсильвания, США	Легированная	39	120	12,5	762,5	1012	72	7,9	9,3	3,75	280,5	11,3	1633	54	624	0,1006	0,2	1,62	5,01
г. Кошице, Словакия	Листовая-IF	40	107	9,1	762,7	465	75	4,6	17,6	3,5	277,9	8,8	1377	50	501	0,0922	1,08	0,93	4,16
г. Ле-Крезе, Франция	Легированная	41	77	9,9	762,7	614	78	7,3	7,3	3,3	279,2	9,1	1424	46	484	0,0964	0,79	1,27	3,62
г. Муроран, Хокайда, Япония	Арматурная	42	236	9,3	762,7	265	79	7,1	10,3	2,6	278,8	13,6	1612	49	577	0,095	2,18	0,46	3,49
г. Оита, Япония	Углеродистая	43	184	17,7	762	1629	73	11	12,4	3,8	285,9	14	1482	49	529	0,1205	0,32	3,08	4,84
г. Острава, Чехия	Cr-Ni-Mo	44	95	8,9	762,7	535	74	6,5	30,1	3,17	277,6	11,4	1319	47	457	0,0911	0,85	1,17	4,32

Продолжение таблицы А.1

Место расположения завода	Марка стали	№	<i>N</i>	<i>T</i>	<i>P</i>	<i>H</i>	<i>RH</i>	<i>D</i>	<i>P</i> _{2,5}	<i>УФ</i>	<i>T</i> _p	<i>V</i>	<i>R</i>	<i>h</i>	<i>W</i>	<i>P</i> _{H₂O} ^{0,5}	<i>K</i> _C	<i>K</i> _B	Δ
г. Пекин, Китай	Углеродистая	45	12	13	762,5	430	36	4,2	50,9	4,75	271,6	7,7	1674	68	766	0,073	1,78	0,56	14,53
г. Питтсбург, США	Трубная	46	160	12	762,5	799	74	7,9	10,1	4,17	280,6	9,7	1564	49	557	0,101	0,7	1,43	4,45
г. Порту Алегри, Бразилия	Углеродистая	47	18	20,3	761,7	1314	71	12,5	16,2	5,58	288	9,4	1861	58	756	0,1291	0,58	1,74	5,35
г. Златоуст, РФ	Углеродистая	48	92	2,1	762,8	411	75	4,2	4	3,12	271,1	11,1	1252	41	396	0,0721	0,96	1,04	3,96
г. Целе, Словения	Легированная	49	153	10,2	762,7	812	78	7,5	14,6	3,5	279,6	5,6	1438	50	523	0,0977	0,64	1,55	3,59
г. Эри, Пенсильвания, США	Углеродистая	50	166	10,3	762,7	711	80	7,7	8,9	3,3	280	17	1523	48	535	0,099	0,75	1,33	3,28
	Cr-Ni-Mo	51	166	10,3	762,7	711	80	7,7	8,9	3,3	280	17	1523	48	535	0,099	0,75	1,33	3,28
г. Ферфилд, Алабама, США	LC	52	117	17,8	762	1210	73	11	9,8	5,25	285,8	8,5	1744	56	691	0,1203	0,57	1,75	4,95
	MC	53	117	17,8	762	1210	73	11	9,8	5,25	285,8	8,5	1744	56	691	0,1203	0,57	1,75	4,95
	HC	54	117	17,8	762	1210	73	11	9,8	5,25	285,8	8,5	1744	56	691	0,1203	0,57	1,75	4,95
г. Сиракьюс, Нью-Йорк, США	Трубная	55	139	9,5	762,7	831	80	7,3	7,7	3,42	279,1	12,3	1465	45	496	0,096	0,6	1,67	3,35
г. Шеффилд, Англия	Легированная	56	150	9,1	762,7	539	79	6	12,8	2,92	278,6	15,4	1166	40	365	0,0941	0,68	1,48	3,54
г. Тиба, Япония	Трубная	57	102	16,5	762,2	1395	68	9,6	11	5	283,5	15,9	1614	53	611	0,1116	0,44	2,28	5,95
г. Хомстед, Пенсильвания, США	Углеродистая	58	160	10,3	762,7	773	82	7,9	10,1	3,75	280,4	11,1	1535	48	541	0,1003	0,7	1,43	2,87
г. Монровилл, Пенсильвания, США	Углеродистая	59	159	11,1	762,6	422	77	7,8	10,1	3,58	280,3	9,1	1576	49	564	0,1001	1,34	0,75	3,82
г. Оберрит, Швейцария	Углеродистая	60	127	7,8	762,8	913	78	6,4	11,2	3,25	277,2	7,1	1171	68	537	0,0898	0,59	1,7	3,63
г. Екатеринбург, РФ	Углеродистая	61	216	1,5	762,8	444	81	4,4	9,9	1,92	271,6	12,6	1153	36	336	0,0733	0,76	1,32	2,92
г. Каронно-Пертузелла, Италия	Легированная	62	29	13,4	762,4	352	65	7,6	22,1	4,25	280	7,3	1551	66	692	0,0989	1,97	0,51	6,43
г. Бисаури (Бильбао), Бискаия, Испания	Cr-Ni-Mo	63	144	14,2	762,4	220	77	9,4	9,7	3,67	283,1	11,8	1577	55	616	0,1101	2,79	0,36	4,02
г. Леобен, Штирия, Австрия	Трубная	64	189	7,8	762,8	226	81	6,6	14,7	3	277,8	5,9	1387	57	557	0,0916	2,47	0,41	2,98
	HC	65	189	7,8	762,8	226	81	6,6	14,7	3	277,8	5,9	1387	57	557	0,0916	2,47	0,41	2,98
г. Лулео, Швеция	LC	66	73	3,2	762,8	161	80	4,8	4,9	2,42	273	16	1077	49	383	0,0774	2,38	0,42	3,13
г. Линц, Австрия	Трубная	67	95	9,2	762,7	852	76	4,6	18	3,33	278,2	10,5	1369	49	487	0,0931	0,57	1,75	4,01
г. Квангян, Южная Корея	Трубная	68	123	12,4	762,5	1296	65	7,5	8	4,82	279,7	13,5	1661	54	643	0,0979	0,5	2	5,74
г. Кроуфордсвилл, Индиана, США	Трубная	69	134	12,1	762,5	1025	73	7,9	6	4,75	280,4	15,6	1686	55	658	0,1004	0,64	1,56	4,69
г. Аннен, Виттен, Германия	Легированная	70	143	10,4	762,6	678	73	7,1	7	2,85	278,8	17,2	1256	41	395	0,0949	0,58	1,72	4,63
г. Новокузнецк, РФ	Арматурная	71	102	6,2	762,8	456	73	3,8	10	3,15	274,7	10,2	1307	39	399	0,0822	0,88	1,14	4,48

Таблица А.2 – База концентраций водорода в металле на основных технологических этапах выплавки и разлива стали в условиях различных заводов мира

Место расположения завода	Марка стали	№	[H] _{дсп}	[H] _{кк}	[H] _{мп}	[H] _{акп}	[H] _в	[H] _{мнрс}	[H] _{мнрс в}	[H] _з	[H] _{зв}
г. Выкса, РФ	09Г2С	1	–	–	–	–	1,1*	5,5*	2,29*	–	–
г. Магнитогорск, РФ	Автокузовная	2	–	2,3 [173]	–	1,8 [173]	0,75 [173]	–	1,25 [173]	–	0,5 [173]
	Углеродистая	3	–	3,3 [173]	–	5,5 [173]	1,5 [173]	–	2 [173]	–	1 [173]
	Трубная	4	–	–	–	10,75 [173]	2,5 [173]	–	3 [173]	–	1 [173]
	Трубная	5	–	1 [174]	–	–	1,35 [174]	–	1,95 [174]	–	1 [174]
г. Ревда, РФ	Арматурная	6	2 [9]	–	4 [9]	–	–	–	–	–	–
	Арматурная	7	3 [9]	–	5 [9]	–	–	–	–	–	–
	Арматурная	8	4 [9]	–	6 [9]	–	–	–	–	–	–
г. Липецк, РФ	Углеродистая	9	–	–	–	–	–	3,4*	1,5*	–	–
г. Таганрог, РФ	Трубная	10	–	–	–	–	2*	–	–	–	–
г. Нижний Тагил, РФ	Рельсовая	11	–	4 [175]	–	5,42 [175]	1,42 [175]	–	2 [175]	–	–
	Cr-Ni-Mo	12	–	–	4,45 [11]	6,65 [11]	–	6,6 [11]	–	–	–
г. Новотроицк, РФ	09Г2С	13	–	–	–	–	–	6,95 [176]	–	–	–
	10ХСНДА	14	–	–	–	–	–	6,9 [176]	–	–	–
	K52-1	15	–	–	–	–	–	6,75 [176]	–	–	–
	Трубная	16	–	–	–	–	–	7,95 [25]	–	–	–
г. Челябинск, РФ	Cr-Ni-Mo	17	–	–	6,1 [11]	8,7 [11]	–	9 [11]	–	–	–
г. Волжский, РФ	Трубная	18	–	–	–	–	1,33*	–	–	–	–
г. Бекабад, Узбекистан	Углеродистая	19	7 [177]	–	–	–	2 [177]	–	–	–	–
г. Мариуполь, Украина	Углеродистая	20	–	–	1,2 [137]	–	0,5 [137]	4 [137]	–	2,89 [11]	–
	Cr-Ni-Mo	21	–	–	2,3 [137]	–	1,1 [137]	6 [22] 9,2 [11]	–	–	–
	Трубная	22	–	–	–	–	–	8,5 [137]	–	6,5 [137]	–
г. Колпино, РФ	Высоколегир.	23	–	–	3,8 [11]	2,62 [11]	1,53 [11]	–	1,66 [11]	–	–
г. Укселесунд, Швеция	Листовая-IF	24	–	–	–	–	–	–	1,5 [178]	–	–
г. Гэри, Индиана	Трубная	25	–	–	–	–	–	5,74 [179]	–	–	–
г. Садат-Сити, Египет	Углеродистая	26	6*	–	–	–	–	–	–	–	–
г. Атланта, США	Трубная	27	–	–	–	4,66 [98]	1,06 [98]	–	3,7 [98]	–	–
	Листовая-IF	28	–	–	–	–	2,2 [98]	–	–	–	–
	Легированная	29	–	–	–	6 [98]	1,5 [98]	–	–	–	–
г. Бохум, Германия	Легированная	30	–	–	–	–	–	–	–	–	1 [142]
г. Веланд, Канада	Легированная	31	–	–	–	–	1,9 [142]	–	–	–	–
г. Галац, Румыния	Трубная	32	–	–	–	–	–	7,3 [180]	–	3,6 [180] 6,5 [180]	–
г. Дхамшидпур, Индия	Трубная	33	–	–	–	–	3,5 [181]	10,5 [181]	–	–	–

Продолжение таблицы А.2

Место расположения завода	Марка стали	№	[H] _{дсп}	[H] _{кк}	[H] _{мп}	[H] _{акп}	[H] _в	[H] _{мнрс}	[H] _{мнрс в}	[H] _з	[H] _{зв}
г. Днепропетровск, Украина	Углеродистая	34	–	–	–	5 [182]	0,75 [183]	–	2 [182]	–	–
г. Жлобин, Беларусь	Углеродистая	35	–	–	–	3,9 [184]	2,3 [184]	–	2,9 [184]	–	–
г. Запорожье, Украина	Углеродистая	36	5,75 [10]	–	–	–	2,3 [142]	–	–	–	–
г. Кантон, Огайо, США	Легированная	37	–	–	–	–	–	–	1,5 [142]	–	–
г. Карлскуга, Швеция	Легированная	38	–	–	–	–	2,4 [142]	–	–	–	–
г. Коутсвилл, Пенсильвания, США	Легированная	39	–	–	–	4,5 [142]	1,7 [142]	–	–	–	–
г. Кошице, Словакия	Листовая-IF	40	–	–	–	–	–	–	1,77 [185]	–	–
г. Ле-Крезе, Франция	Легированная	41	–	–	–	3,5 [142]	1,3 [142]	–	–	–	–
г. Муроран, Хокайда, Япония	Арматурная	42	–	–	–	3,5 [142]	1,5 [142]	–	–	2 [142]	–
г. Оита, Япония	Углеродистая	43	–	1,76 [186]	–	–	–	–	–	–	1,16 [186]
г. Острава, Чехия	Cr-Ni-Mo	44	–	–	–	4,2 [142]	1,8 [142]	–	–	–	–
г. Пекин, Китай	Углеродистая	45	–	–	–	–	1,1 [187]	–	–	–	–
г. Питтсбург, США	Трубная	46	–	–	–	3,8 [141]	–	–	–	2,4 [142]	1,5 [142]
г. Порту Алегри, Бразилия	Углеродистая	47	–	–	–	–	2,47 [139]	–	3,41 [139]	–	2,73 [188]
г. Златоуст, РФ	Углеродистая	48	–	–	3 [48] 4 [48]	–	–	–	–	–	–
г. Целе, Словения	Легированная	49	4,83 [189]	–	–	4,8 [189]	–	5,82 [189]	–	–	–
г. Эри, Пенсильвания, США	Углеродистая	50	–	–	–	–	–	–	3,2 [142]	–	1,05 [142]
	Cr-Ni-Mo	51	–	–	–	–	–	–	2,9 [142]	–	0,95 [142]
г. Ферфилд, Алабама, США	LC	52	–	–	–	–	–	5,31 [18]	–	–	–
	MC	53	–	–	–	–	–	6,58 [18]	–	–	–
	HC	54	–	–	–	–	–	8,7 [18]	–	–	–
г. Сиракьюс, Нью-Йорк, США	Трубная	55	–	–	–	–	1,2 [142]	–	–	–	–
г. Шеффилд, Англия	Легированная	56	–	–	–	–	–	–	0,9 [142]	–	–
г. Тиба, Япония	Трубная	57	–	–	–	–	–	–	4 [190]	–	–
г. Хомстед, Пенсильвания, США	Углеродистая	58	–	–	–	–	2,25 [142]	–	–	–	–
г. Монровилл, Пенсильвания, США	Углеродистая	59	–	–	5 [142]	–	–	–	–	–	–
г. Оберрит, Швейцария	Углеродистая	60	–	–	–	5 [142]	1 [142]	–	2 [142]	–	–
г. Екатеринбург, РФ	Углеродистая	61	3 [142]	–	4 [142]	–	–	–	–	–	–
г. Каронно-Пертузелла, Италия	Легированная	62	3,9 [191]	–	–	5,85 [191]	1,6 [191]	5,8 [191]	–	4,27 [191]	2 [191]
г. Бисаури (Бильбао), Бискаия, Испания	Cr-Ni-Mo	63	4,42 [191]	–	–	5,15 [191]	1,29 [191]	6,59 [191]	1,95 [191]	–	0,9 [191]
г. Леобен, Штирия, Австрия	Трубная	64	–	–	–	–	1,4 [191]	–	2,3 [191]	–	1,3 [191]
	HC	65	–	5 [191]	–	–	1,4 [191]	–	2,3 [191]	–	1,3 [191]
г. Лулео, Швеция	LC	66	–	5,35 [191]	–	–	–	–	3,2 [191]	4,77 [191]	1,6 [191]

Окончание таблицы А.2

Место расположения завода	Марка стали	№	[H] _{дсп}	[H] _{кк}	[H] _{мп}	[H] _{акп}	[H] _в	[H] _{мнрс}	[H] _{мнрс в}	[H] _з	[H] _{зв}
г. Линц, Австрия	Трубная	67	–	–	–	4,65 [47]	1,5 [47]	–	–	–	–
г. Кванъян, Южная корея	Трубная	68	–	–	–	–	2 [47] 2,5 [47]	–	–	–	–
г. Кроуфордсвилл, Индиана, США	Трубная	69	5,5 [47]	–	–	2,5 [47]	0,7 [47]	–	–	–	–
г. Аннен, Витген, Германия	Легированная	70	–	–	–	–	2,85 [192]	–	–	–	–
г. Новокузнецк, РФ	Арматурная	71	–	–	–	6,2 [138] 8,37 [138]	–	–	–	–	–

Приложение Б. Акты внедрения и регистрации результатов
диссертационного исследования

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2022614004

H2O-Steel

Правообладатель: *Подкур Сергей Валерьевич (RU)*

Авторы: *Подкур Сергей Валерьевич (RU), Котельников
Георгий Иванович (RU), Волков Николай Алексеевич
(RU), Пименов Евгений Дмитриевич (RU)*



Заявка № 2022611933

Дата поступления 15 февраля 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 16 марта 2022 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Документ подписан электронной подписью
Сертификат 68b80077c14e40f03a94edbd24145d5c7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 20.11.2022 по 26.05.2023

Ю.С. Зубов



СПРАВКА

Об использовании рекомендаций по совершенствованию технологии выплавки стали S355J2G3N, разработанных в диссертационном исследовании Подкура С. В.

В процессе исследования и совершенствования технологии производства трубной стали S355J2G3N в условиях АО «ОЗММ» были использованы рекомендации по совершенствованию технологии выплавки стали S355J2G3N, разработанные в диссертационном исследовании аспиранта кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов НИТУ «МИСиС» Подкура Сергея Валерьевича. Суть этих рекомендаций сводится к выбору рационального времени плавки, в течении которого разница фактической температуры воздуха и температуры точки росы превышает 5 °С, а абсолютная влажность воздуха не достигает 8 г/м³. Также рекомендовано использование аргона либо сухого воздуха при разливке для защиты металла от вторичного окисления и взаимодействия металла с влагой, содержащейся в воздухе.

Главный металлург АО «ОЗММ»

Д. В. Дремов

Руководитель работы по
договору №101/19-501 от 04.09.19
НИТУ «МИСиС», зав. каф. ЛТиХОМ, д.т.н.

В. Д. Белов



УТВЕРЖДАЮ

Главный инженер АО «ВТЗ»

Н.В. Трутнев

ОТЗЫВ

На материалы по диссертационному исследованию Подкура С. В. Совершенствование технологии выплавки трубной стали в условиях АО «Волжский трубный завод».

В процессе исследования и совершенствования технологии производства трубной стали в условиях АО «ВТЗ» были использованы рекомендации по совершенствованию технологии выплавки трубной стали, разработанные в диссертационном исследовании аспиранта кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов НИТУ «МИСиС» Подкура Сергея Валерьевича. Суть этих рекомендаций сводится к выбору рационального времени плавки флокеночувствительных марок стали, в течение которого разница фактической температуры воздуха и температуры точки росы превышает 5 °С, а абсолютная влажность воздуха находится ниже уровня 5 г/м³. Также рекомендована подача аргона либо сухого воздуха в промковш МНРС при разливке стали для защиты металла от вторичного окисления и взаимодействия металла с влагой, содержащейся в воздухе.

Начальник технического управления

С.В. Тумашев

Приложение В. Краткое содержание исследований, выполненных для АО «ВТЗ» и АО «ОЗММ»

Рассмотрим влияние погодных и климатических условий на отсортировку трубного металла по различным дефектам на АО «ВТЗ» и АО «ОЗММ». В условиях АО «ВТЗ» наблюдается значительная отбраковка круглой непрерывнолитой заготовки по дефектам: горячий разрыв, раковина и примеси шлаковых включений. Заготовки, производимые на предприятии АО «ОЗММ» отличаются повышенной отсортировкой по УЗК-дефектам.

Как уже было показано выше, целый спектр дефектов стали может быть спровоцирован потоком кислорода и водорода извне. Источником такого потока может быть влага воздуха и материалов. Одним из критериев влажности атмосферы является абсолютная влажность воздуха. Абсолютная влажность воздуха d , г/м³, связана с парциальным давлением паров воды P_{H_2O} в атмосфере и при небольших значениях P_{H_2O} может быть выражена уравнением (В.1):

$$d \approx 803,536 \cdot P_{H_2O \text{ факт}} \quad (\text{В.1})$$

При взаимодействии паров воды с железом более половины молекул воды восстанавливается с выделением водорода (степень восстановления $\alpha = 0,54$ при 1600 °С) и его дальнейшим растворением в металле. Тогда равновесное содержание водорода в металле может быть определено из выражения закона Сиверта (В.2):

$$[\%H] = K \cdot (\alpha \cdot P_{H_2O \text{ факт}})^{0,5}, \quad (\text{В.2})$$

где K – константа равновесия реакции растворения водорода в железе $\frac{1}{2} H_2 = [H]$;

α – степень диссоциации H_2O по реакции $H_2O_{(г)} + Fe = H_{2(г)} + FeO_{(ж)}$;

$P_{H_2O \text{ факт}}$ – фактическое парциальное давление паров воды в атмосфере, атм.

Зависимость константы K от температуры передается уравнением (В.3):

$$\lg K_{Fe} = -1900/T - 1,577. \quad (\text{В.3})$$

Дефицит точки росы (разница между фактической температурой воздуха и температурой точки росы) может быть рассчитан по формуле (В.4):

$$\Delta T_{mp} = \frac{b \left(\frac{aT}{b+T} + \ln RH \right)}{a - \left(\frac{aT}{b+T} + \ln RH \right)}, \quad (B.4)$$

где T и T_{mp} – прогнозируемая температура воздуха и температура точки росы, °C;

a и b – вспомогательные константы, $a = 17,27$, $b = 237,7$;

RH – относительная влажность воздуха в долях единицы.

Из приведенных формул видно, что парциальное давление паров воды в атмосфере пропорционально абсолютной влажности воздуха, в то время как концентрация $[H]$ в металле должна зависеть от P_{H_2O} . Поэтому можно строить зависимости количества дефектов и выхода годного напрямую от абсолютной влажности воздуха во время выплавки стали. Рассмотрим данную связь применительно к стальной низколегированной круглой заготовке, выплавленной в условиях Волжского трубного завода (ВТЗ) в период зимы – весны 2019 г. (рисунок В.1).

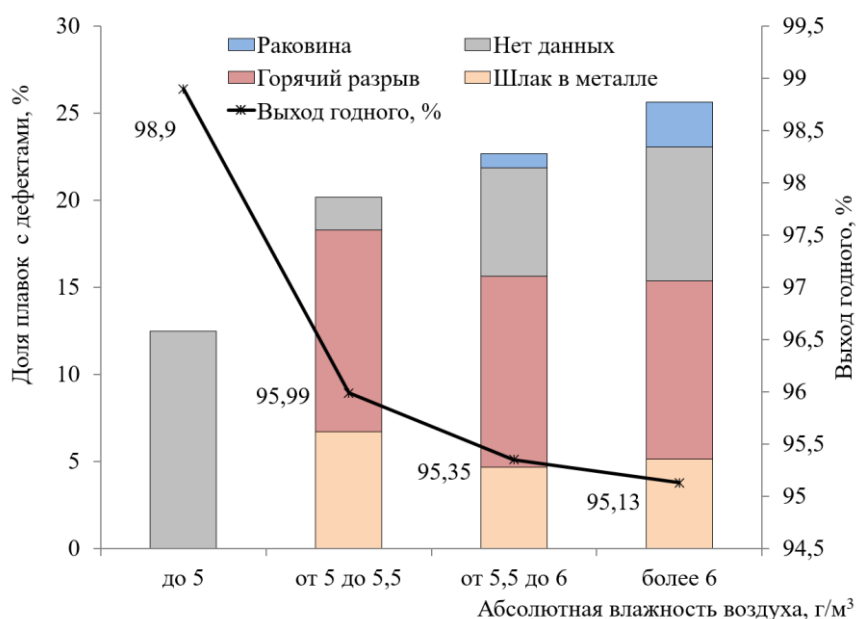


Рисунок В.1 – Влияние абсолютной влажности воздуха на долю плавков с дефектами и выход годной заготовки (без учета потерь на окалину)

На рисунке В.1 видно, что абсолютная влажность достаточно сильно влияет на долю плавков с дефектами. Увеличение влажности более 5 г/м³ приводит к росту доли дефектных плавков от 12 до 25 %, т.е. практически в 2 раза. Стоит отметить, что в случае, когда абсолютная влажность воздуха превосходит барьер в 5 г/м³, наблюдается возникновение целого ряда новых дефектов (набор дефектов расширяется): горячий разрыв, раковина и

примеси шлака в металле. Согласно уравнению (В.4) в рассматриваемых климатических условиях АО «ВТЗ» $d = 5 \text{ г/м}^3$ отвечает дефициту точки росы $\Delta T_{\text{тр}} = 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, для снижения отсортровки и повышения выхода годного низколегированной круглой заготовки в условиях АО «ВТЗ» необходимо более рационально выбирать время плавки флокеночувствительных марок стали, в течение которого разница фактической температуры воздуха и температуры точки росы превышает $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, а абсолютная влажность воздуха находится ниже уровня 5 г/м^3 . Также рекомендуется подача аргона либо сухого воздуха в промковш МНРС при разливке стали для защиты металла от вторичного окисления и взаимодействия металла с влагой, содержащейся в воздухе.

Выполним анализ влияния абсолютной влажности воздуха d во время выплавки стали в ДСП на отсортровку металла по ультразвуковым (УЗК) дефектам в условиях Оскольского завода металлургического машиностроения (ОЗММ) (таблица В.1). В анализируемом массиве из одной плавки № П получали две заготовки № З.

Зависимость отсортровки заготовки из стали S355J2G3N в условиях ОЗММ в период 13.10.2019 – 16.10.2019 от абсолютной влажности воздуха во время выплавки металла в ДСП представлена на рисунке В.2.

Таблица В. 1 – Основные данные по выплавке и отсортровке заготовки из стали S355J2G3N в условиях ОЗММ в период 13.10.2019 – 16.10.2019

№ П-№ З	Завалка ДСП		Выпуск из ДСП		$d, \text{ г/м}^3$	Заключение по УЗК	Отсортровка металла плавки, %
	Время	Дата	Время	Дата			
1-1	15:55	13.10	21:55	13.10	8,1	Удовлетворяет	50
1-2	15:55	13.10	21:55	13.10	8,1	Брак	
2-1	22:15	13.10	2:10	14.10	8,4	Брак	50
2-2	22:15	13.10	2:10	14.10	8,4	Удовлетворяет	
3-1	3:15	14.10	7:35	14.10	8,5	Удовлетворяет	50
3-2	3:15	14.10	7:35	14.10	8,5	Брак	
4-1	10:25	14.10	14:45	14.10	9,3	Брак	100
4-2	10:25	14.10	14:45	14.10	9,3	Брак	
5-1	16:40	14.10	20:40	14.10	8,7	Брак	100
5-2	16:40	14.10	20:40	14.10	8,7	Брак	
6-1	22:55	14.10	4:05	15.10	8	Удовлетворяет	0
6-2	22:55	14.10	4:05	15.10	8	Удовлетворяет	
7-1	22:50	15.10	4:25	16.10	7	Удовлетворяет	0
7-2	22:50	15.10	4:25	16.10	7	Удовлетворяет	

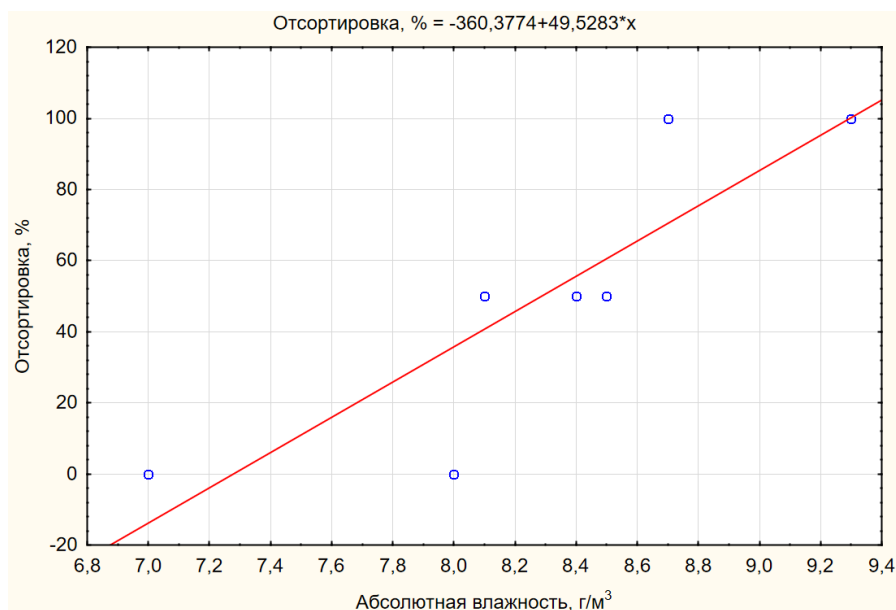


Рисунок В.2 – Зависимость отсортировки заготовки по УЗК-дефектам из стали S355J2G3N в условиях ОЗММ в период 13.10.2019 – 16.10.2019 от абсолютной влажности воздуха во время выплавки металла в ДСП

По данным рисунка В.2 видно также, что при увеличении абсолютной влажности воздуха во время выплавки стали возрастает отсортировка металла и по УЗК-дефектам. Условной границей начала роста отсортировки можно принять абсолютную влажность, равную 8 г/м^3 . Согласно уравнению (В.4) в рассматриваемых климатических условиях АО «ОЗММ» $d = 8 \text{ г/м}^3$ отвечает дефициту точки росы $\Delta T_{mp} = 5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Таким образом, для снижения отсортировки заготовки из стали S355J2G3N по УЗК-дефектам в условиях АО «ОЗММ» необходимо более рационально выбирать время плавки, в течение которого разница фактической температуры воздуха и температуры точки росы превышает $5 \text{ }^\circ\text{C}$, а абсолютная влажность воздуха не достигает 8 г/м^3 . Также рекомендуется использование аргона либо сухого воздуха при разливке для защиты металла от вторичного окисления и взаимодействия металла с влагой, содержащейся в воздухе.