

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

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

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, доцент
Котельников Георгий Иванович

Москва – 2024

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 прокालке 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 выплавленной 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. Новокщеновой, 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., Varagiola 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 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.

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 состава 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. 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».

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 ВТЗ и 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Аналитический обзор литературы

В первой главе выполнен литературный анализ имеющихся публикаций, касающихся влияния технологии выплавки стали и погодных условий на процессы её рафинирования и разливки, поведение водорода, качество металла и выход годной металлопродукции.

Показано, что существует необходимость изучения количественного влияния влажности шлакообразующей смеси на уровень загрязненности стали первичными оксидными неметаллическими включениями.

При выполнении обзора не удалось обнаружить сведений о восстановлении неметаллических включений (SiO_2 , Al_2O_3) растворенными углеродом и водородом совместно.

В литературных источниках не уделяется достаточного внимания влиянию степени достижения равновесия между металлом и шлаком по кислороду и массы «болота» в ДСП на содержание водорода в стали.

Из выполненного в главе анализа следует, что существует необходимость количественного исследования одновременного влияния концентрации углерода, водорода и загрязненности стали неметаллическими включениями перед разливкой на суммарную отсортировку металлопродукции по основным дефектам типа «плена», «пузырь-вздутие», «сетчатые трещины», «УЗК-дефекты».

В главе сформулированы цель исследования и его задачи, заключающиеся в изучении технологических факторов, влияющих на поведение водорода и выход годного при производстве стали в зависимости от погодных и климатических условий.

Глава 2. Исходные материалы, оборудование и методики исследования

Во второй главе представлены материалы, оборудование и методики исследования. 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 с мая 2019-го по март 2020-го года в конвертере вместимостью 350 тонн кислородно-конвертерного цеха ПАО «НЛМК», г. Липецк. Также был обработан массив данных 6326 плавов стали, выплавленной с 2015 по 2018 год в дуговой сталеплавильной печи вместимостью 160 тонн Литейно-прокатного комплекса 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.

В главе представлен состав измерительного оборудования, использованного при выполнении работы, описана методика работы с ним. Указаны основные технологические параметры, учтенные в исследовании. Отмечены программные средства, которые были применены для анализа имеющихся данных с использованием статистических и термодинамических расчетов. Описана методология исследования рассматриваемой проблемы.

Глава 3. Влияние влажности ШОС на загрязненность стали неметаллическими включениями

В третьей главе рассмотрен вопрос влияния влажности шлакообразующей смеси (ШОС) на загрязненность стали неметаллическими включениями (НВ).

В ходе исследования была выполнена серия из 5 экспериментальных плавов стали в печи Таммана, где с влажной шлакообразующей смесью (≈ 12 г) на поверхность жидкого низкоуглеродистого металла (армко-железо, ≈ 200 г) отдавали различное количество H_2O . Химические составы АРМКО-железа и сухой шлаковой заготовки даны в таблице 1.

Расчет массы влаги, внесенной в ходе плавки с подготовленной в сушильной и прокаточной печах ШОС, представлен в таблице 2. Масса принята сухой для брикетов, обработанных при $1100^\circ C$. Влажность ШОС определяли обратным счетом после взвешивания брикетов до и после прокатки на весах с точностью до $0,01$ г.

Химический состав образцов металла определяли с использованием оптико-эмиссионного спектрометра «Bruker» Q4 Tasman, средний состав указан в таблице 3.

Анализ локального химического состава неметаллических включений на шлифах проведен на растровом электронном сканирующем микроскопе «Zeiss» EVO MA 10, оснащённом энергодисперсионным спектрометром «X-Max»; обработка данных выполнена с применением программного обеспечения AZtec 2.3. На оптическом микроскопе «Leica» DM IRM с использованием внутреннего программного обеспечения также определяли объемную долю неметаллических включений на шлифах полученных образцов. Состав, массовая и объемная доля включений в металле представлены в таблице 4.

Таблица 1 – Химический состав АРМКО-железа и сухой шлаковой заготовки, %

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

Таблица 2 – Расчет массы влаги, внесенной в ходе плавки с просушенной при разных температурах ШОС в % относительно массы металлошихты

Плавка	400 °С, влажность ШОС 22,4 %	750 °С, влажность ШОС 12,9 %	900 °С, влажность ШОС 7,5 %	Общее количество внесенной влаги	
				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
Примечание: * – относительно массы металлошихты					

Таблица 3 – Средний химический состав образцов, % масс.

Плавка	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

Таблица 4 – Расчет массовой доли НВ в составе слитка, %

Плавка	Средняя объемная доля НВ, %	Объемная доля оксида в НВ, доли			Массовая доля НВ, %
		FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
1	0,29	0,21	0,79	0,00	0,109
2	0,32	0,22	0,78	0,00	0,120
3	0,09	0,15	0,00	0,85	0,049
4	0,17	0,31	0,00	0,69	0,095
5	0,18	0,37	0,00	0,63	0,106

Связь объемной доли неметаллических включений в металле и введенной со шлакообразующей смесью удельной массы Н₂О представлена на рисунке 1.

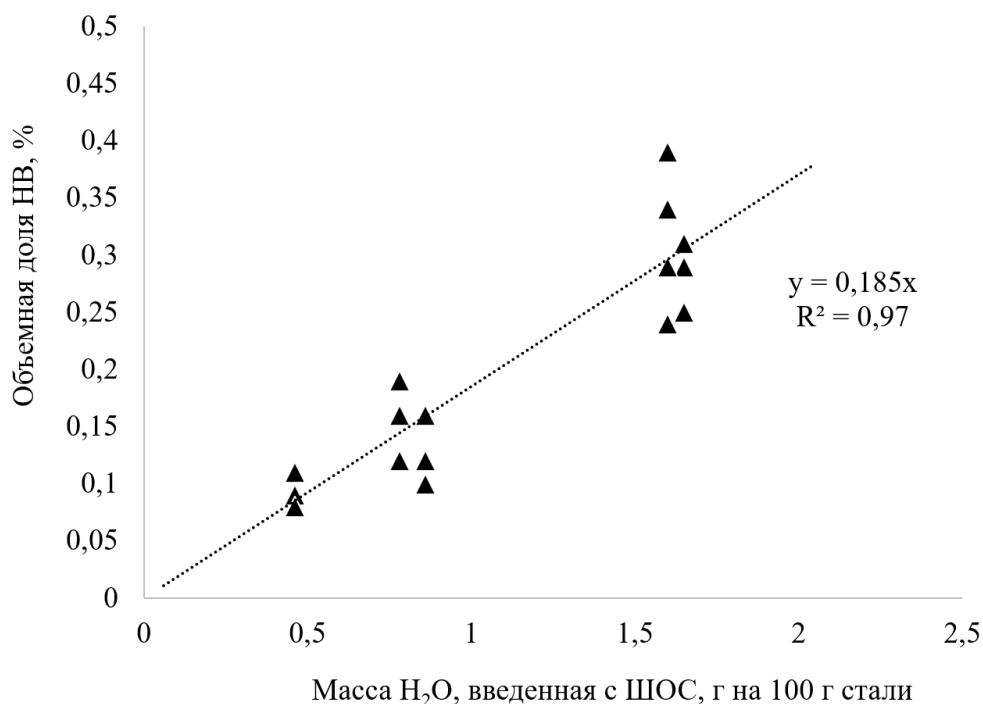


Рисунок 1 – Зависимость объемной доли неметаллических включений в слитке от удельной массы H₂O, внесенной с ШОС на 100 г металла

Диапазон значений, полученных в ходе эксперимента (рисунок 1), отвечает уровню максимальной загрязненности низколегированной стали неметаллическими включениями, полученной в условиях реального производства (% об.): АКП – 0,5; вакууматор RH – 0,35; промковш МНРС – 0,12 (Житенев А. И. Разработка методов оценки неметаллических включений в стали транспортного назначения для совершенствования технологии ее производства: дис. ... канд. техн. наук. СПб.: СПбПУ, 2019). Из рисунка 1 видно, что влага принимает активное участие в образовании оксидных неметаллических включений, которое может быть описано следующими реакциями:

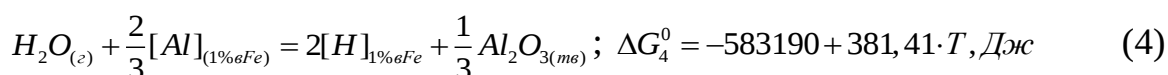
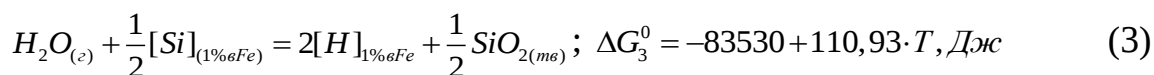
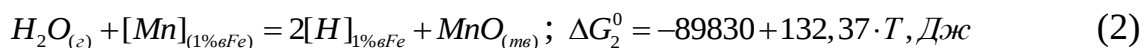
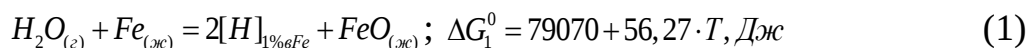


Рисунок 1, уравнения (1-4) и приведенные в диссертации термодинамические расчеты показывают, что влага является достаточно сильным окислителем по отношению к активным компонентам стали – марганцу, кремнию, алюминию.

В главе было выполнено также исследование восстановительной способности растворенного в металле водорода по отношению к оксидным неметаллическим включениям при обработке стали вакуумом. Согласно принципу Ле-Шателье равновесие реакций (1-4) можно сместить в сторону восстановления оксидов за счет снижения парциального давления H_2O в газовой фазе. Остаточное давление в ходе эксперимента составляло 100–1000 Па. Содержание водорода в стали определяли с помощью анализатора «LECO» RH-402. Совместное влияние обработки металла вакуумом, массы H_2O , введенной с ШОС, и содержания растворенного в стали водорода на объемную долю неметаллических включений в исследуемых образцах представлено на рисунке 2.

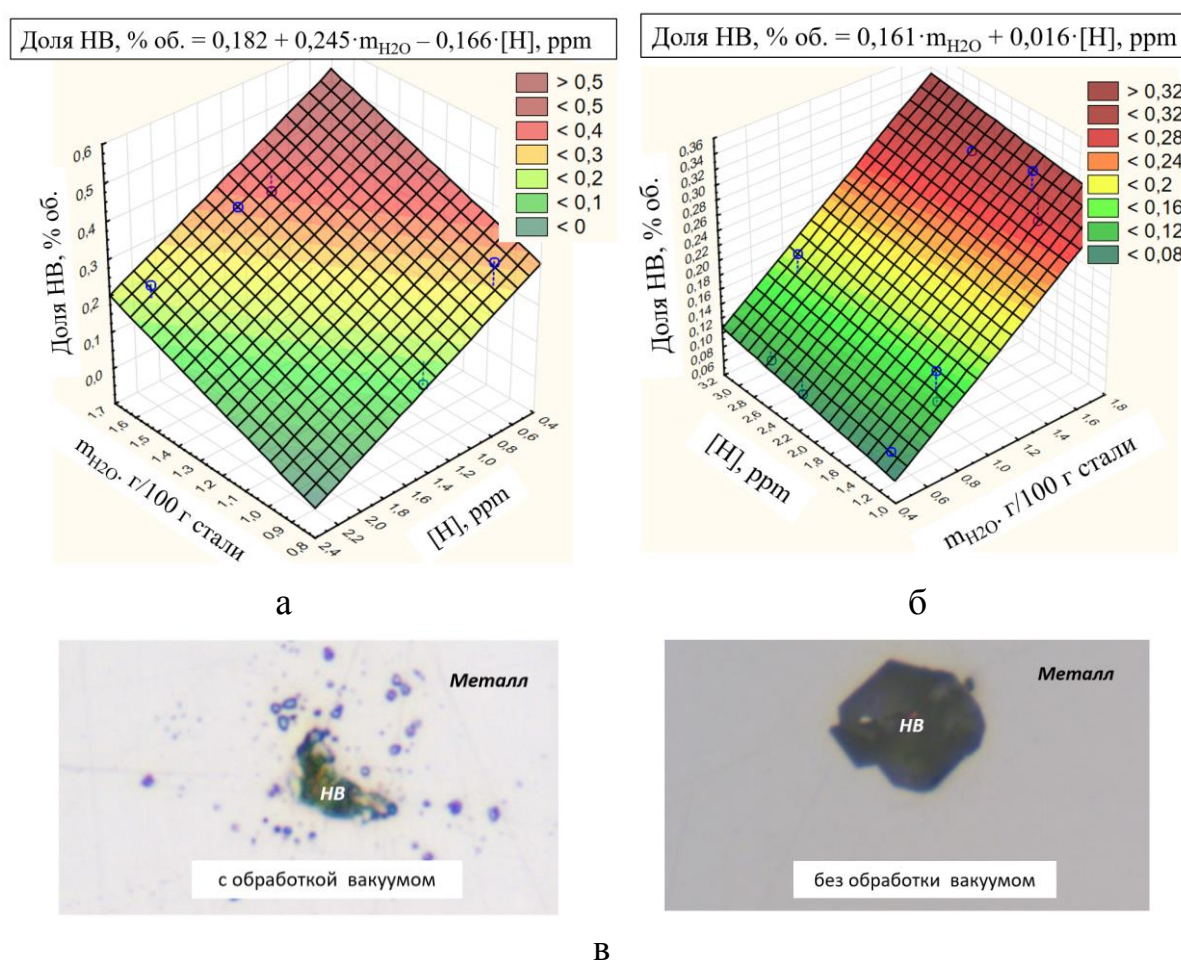


Рисунок 2 – Восстановление оксидных неметаллических включений растворенным в стали водородом в условиях вакуума (100–1000 Па); зависимость объемной доли оксидных неметаллических включений от массы H_2O , введенной в металл с ШОС, и остаточного содержания водорода в:

а – вакуумированной стали, б – невакуумированной стали;

в – типичный внешний вид неметаллических включений в вакуумированной и невакуумированной стали

Рисунок 2 показывает, что при использовании вакуумирования увеличение концентрации водорода в стали приводит к уменьшению объемной доли неметаллических включений. То, что это снижение вызвано не только кипом металла, но и развитием процессов восстановления включений водородом, показывают выполненные в главе термодинамические расчеты и анализ морфологии этих включений. Их типичный вид в образцах, полученных с обработкой и без обработки стали вакуумом представлен на рисунке 2в.

Из рисунка 2в видно, что при наличии в металле водорода в условиях вакуума происходит дробление включений и их частичное восстановление.

Результаты термодинамического моделирования в программе «SyTherMa» показывают, что в железе при $P_{\text{ост.}} = 100$ Па только водородом может быть восстановлено 4 % отн. Al_2O_3 при начальной концентрации $[\text{H}]_{\text{нач.}}$ в стали – 10 ppm, при учете $[\text{C}] = 0,03$ % это значение возрастает с 4 до 58 % отн. Без участия водорода это значение составляет 45 отн. %.

Таким образом, в третьей главе 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.

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 .

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

В четвертой главе на примере промышленных данных Литейно-прокатного комплекса (ЛПК, г. Выкса) выполнен анализ влияния погодных условий и режима выплавки полупродукта в ДСП на концентрацию водорода в невакуумированной низколегированной стали с $[\text{C}] = 0,14-0,22$ % (рисунок 3).

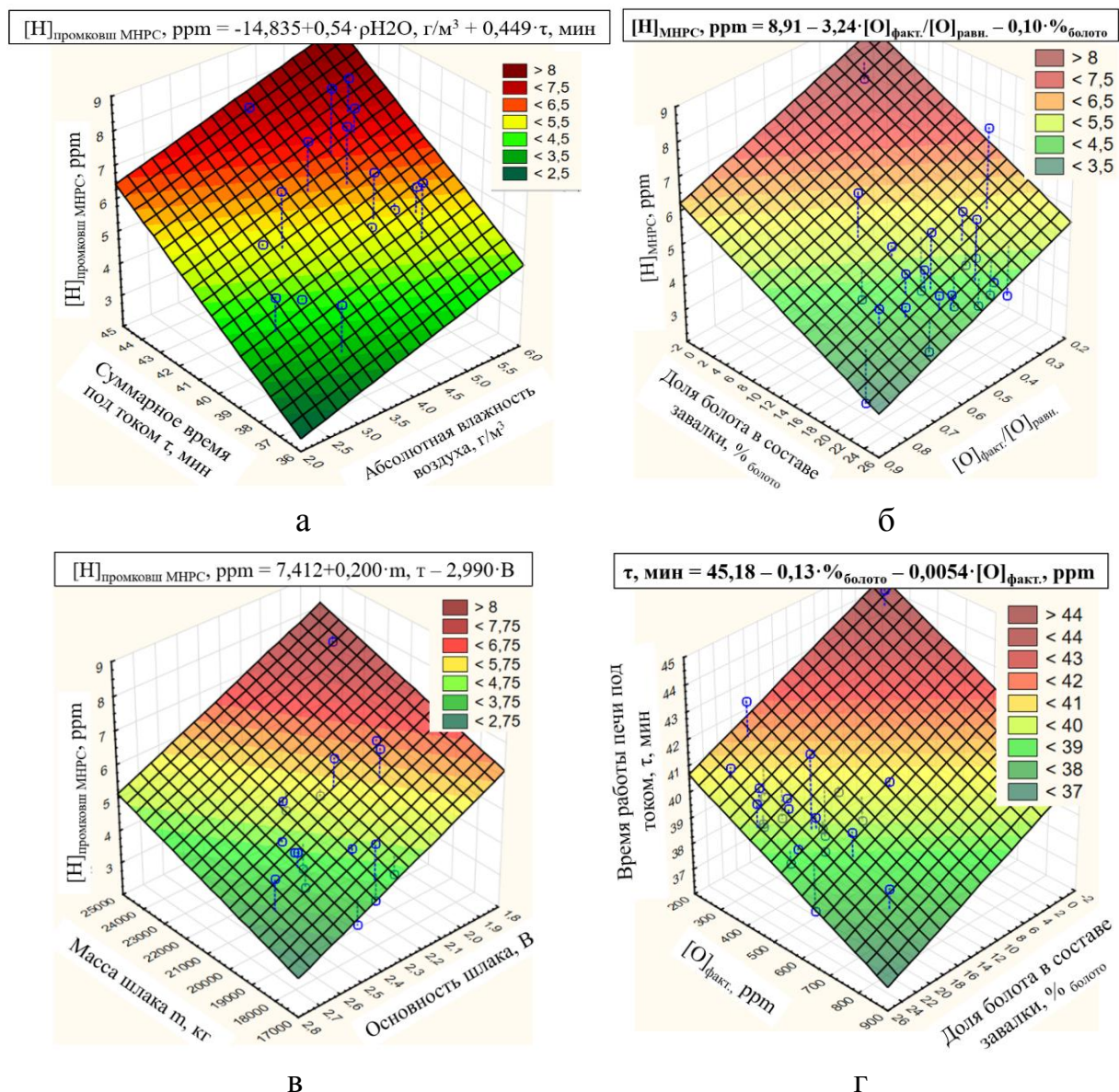


Рисунок 3 – Зависимость фактической концентрации водорода в невакуумированной низколегированной стали с $[C] = 0,14-0,22 \%$ на этапе промковша МНРС от погодных условий и режима выплавки полупродукта в ДСП: а – от абсолютной влажности воздуха и времени работы печи под током; б – от отношения фактической окисленности металла к равновесной со шлаком; в – от массы и основности шлака в ДСП; г – влияние окисленности металла и доли «болота» в составе завалки ДСП на время работы печи под током

Рисунок 3а показывает, что увеличение влажности воздуха в момент выплавки полупродукта и длительности работы печи под током (времени активирующего воздействия электрических дуг) приводит к росту содержания водорода в металле.

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

$$H_2O_{(г)} = 2[H]_{1\%Fe} + [O]_{1\%Fe}; \Delta G_5^0 = 207070 + 0,38 \cdot T, Дж \quad (5)$$

$$\lg K_5 = -\frac{10816}{T} - 0,02; K_5 = \frac{a_{[H]}^2 \cdot a_{[O]}}{P_{H_2O}} = \frac{f_{[H]}^2 \cdot [H]^2 \cdot f_{[O]} \cdot [O]}{P_{H_2O}}; K_{5,1873K} = 1,6 \cdot 10^{-6}$$

Из реакции (5) 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 определяется содержанием углерода в металле по реакции (6):

$$[C]_{1\%Fe} + [O]_{1\%Fe} = CO_{(г)}; \Delta G_6^0 = -23600 - 38,58 \cdot T, Дж \quad (6)$$

$$\lg K_6 = \frac{1233}{T} + 2,015; K_6 = \frac{P_{CO}}{a_{[C]} \cdot a_{[O]}} = \frac{P_{CO}}{f_{[C]} \cdot [C] \cdot f_{[O]} \cdot [O]}; K_{6,1873K} = 471$$

При низком содержании углерода или отсутствии перемешивания концентрация и активность кислорода в ванне a_O^{FeO} будет определяться равновесием с FeO шлака по реакции (7):

$$(FeO) = Fe_{(ж)} + [O]_{1\%Fe}; \Delta G_7^0 = 128000 - 55,89 \cdot T, Дж \quad (7)$$

$$\lg K_7 = -\frac{6686}{T} + 2,92; K_7 = \frac{a_{[O]}}{a_{(FeO)}} = \frac{f_{[O]} \cdot [O]}{x_{(FeO)} \cdot \gamma_{(FeO)}}; K_{7,1873K} = 0,224$$

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 (5), 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} .

Расчет равновесной с (FeO) в шлаке концентрации кислорода $[O]_{равн., FeO}$ провели для $T = 1640$ °C (среднестатистическая температура выпуска полупродукта) согласно реакции (7). Из выражения константы K_7 получим:

$$[O]_{равн., FeO}, ppm = x_{FeO} \cdot \gamma_{FeO} \cdot K_7 \cdot 10^4.$$

Величину коэффициента активности γ_{FeO} определяли по теории регулярных ионных растворов с использованием программы «SyTherMa».

Результаты выполненного в главе термодинамического и статистического анализа представлены на рисунке 3б. Они показывают, что для достижения более низких концентраций водорода в металле необходимо приближаться к состоянию равновесия между металлом и шлаком и сокращать время работы дуг, например, за счет наращивания массы «болота» в ДСП (рисунок 3г).

Кроме этого, в ходе анализа литературы и статистического исследования подтверждено, что для более эффективного удаления водорода из металла необходимо снижать массу шлака и повышать его основность (рисунок 3в).

Таким образом, в главе 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. 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.

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

В пятой главе выполнен статистический анализ влияния погодных условий, а также концентраций углерода и водорода в стали на суммарную отсортировку листа, полученного из непрерывнолитого сляба сечением 90,5×1400 мм, по УЗК-дефектам, плене и пузырю-вздутию (ЛПК, г. Выкса – 6326 плавов).

Известно, что плена и пузырь-вздутие относятся к поверхностным дефектам стали. В соответствии с этим отсортировка металлопродукции должна возрастать при увеличении потока водорода и кислорода из окружающей среды к поверхности стали. Одним из критериев качественной оценки этого потока является величина $\Delta \ln P_{H_2O} = \ln(P_{H_2O, \phi}) - \ln(P_{H_2O, p}) = \ln(P_{H_2O, \phi} / P_{H_2O, p})$, где $P_{H_2O, \phi}$ – фактическое давление паров воды в атмосфере, атм; $P_{H_2O, p}$ – парциальное давление паров воды, равновесное с концентрациями [H] и [C] в стали. При температуре 1550 °С и давлении 1 атм согласно реакции (8):

$$H_2O_{(z)} + [C] = CO_{(z)} + 2[H]; \quad (8)$$

$$\lg K_8 = -\frac{9280}{T} + 1,87; \quad K_{8,1550^\circ C} = 6,019 \cdot 10^{-4};$$

равновесное парциальное давление H_2O составит:

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

Зависимость объема отсортровки стального листа по дефектам плена и пузырь-вздутие от величины $\Delta \ln P_{H_2O}$ и содержания углерода в стали представлена на рисунке 4. Всего было проанализировано 6326 плавов в ЛПК за 2018 г., каждая точка отвечает средним значениям для ≈ 800 плавов.

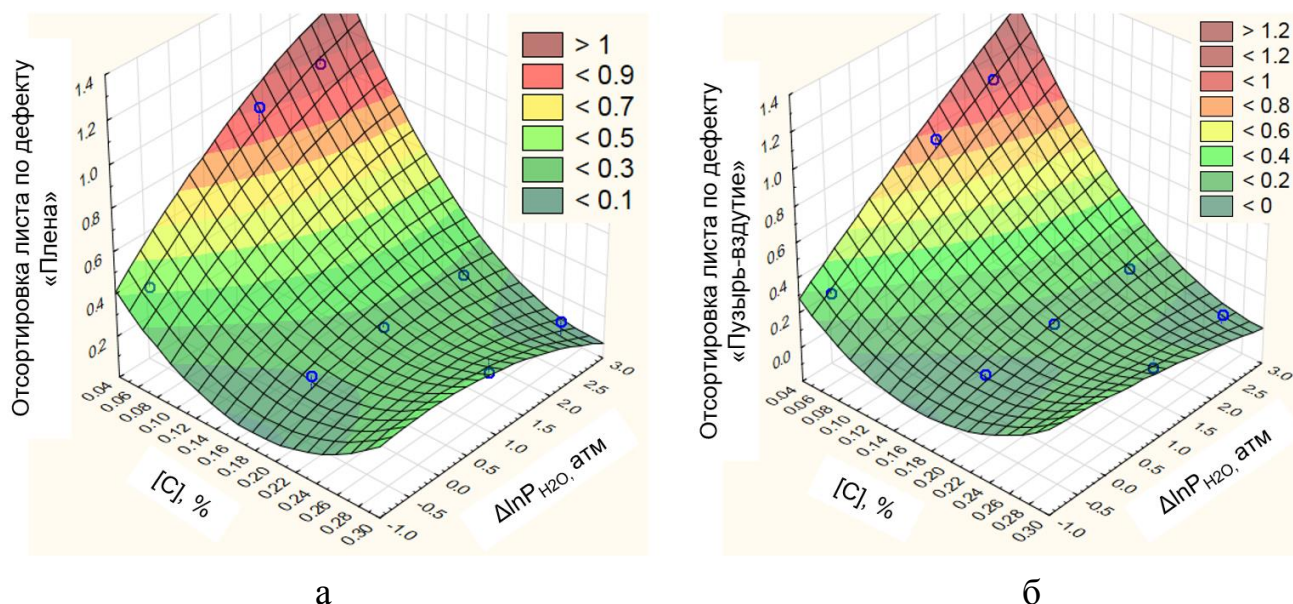


Рисунок 4 – Влияние $[C]$ и $\Delta \ln P_{H_2O}$ на отсортровку листа по поверхностным дефектам: а – «плен»; б – «пузырь-вздутие»

Рисунок 4 показывает, что в низкоуглеродистой стали с увеличением $\Delta \ln P_{H_2O}$ возрастает отсортровка листа по поверхностным дефектам: плена и пузырь-вздутие. Это связано с тем, что при росте $\Delta \ln P_{H_2O}$ увеличивается поток водорода и кислорода, переносимых с H_2O из воздуха в поверхностные слои разливаемого металла. Из рисунка следует, что наименее подвержены образованию поверхностных дефектов стали с повышенным содержанием углерода.

Стоит отметить, что углерод и водород усиливают ликвацию в стали и соответственно должны способствовать росту внутренних УЗК-дефектов. В связи

с этим, при наложении зависимостей отсортировки стального листа по поверхностным и внутренним дефектам, может существовать зона оптимальных концентраций углерода и водорода в стали, в которой обеспечивается минимальный уровень суммарной отсортировки.

Влияние содержания углерода и водорода в стали на этапе промковша МНРС на суммарную отсортировку листа по плене, пузырям-вздутиям и УЗК-дефектам представлено на рисунке 5.

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

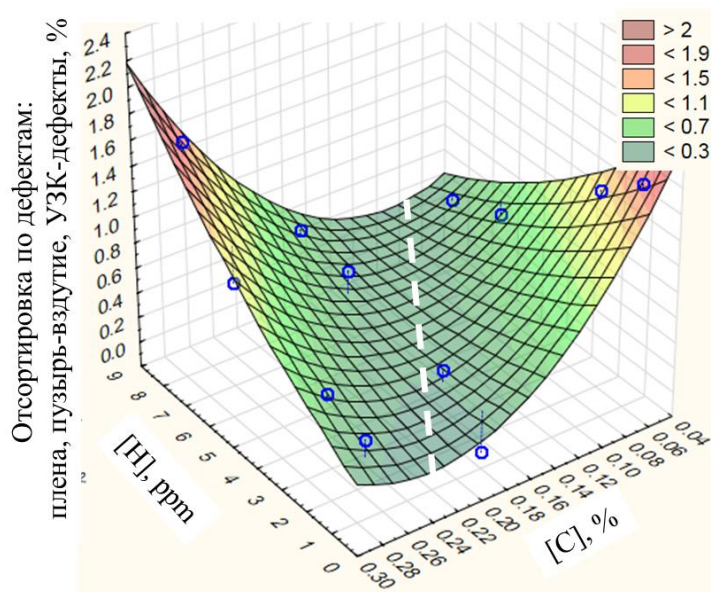


Рисунок 5 – Влияние содержания углерода и водорода в стали на этапе промковша МНРС на суммарную отсортировку листа по дефектам: плене, пузырь-вздутие, УЗК-дефекты в условиях ЛПК АО «ОМК», г. Выкса

Видно, что минимальному уровню суммарной отсортировки металла (штриховая линия) соответствуют концентрации водорода и углерода, отвечающие уравнению: $[\text{H}], \text{ppm} = -68,78 \cdot [\% \text{C}] + 15,96$.

Поверхностные и УЗК-дефекты зависят от содержания неметаллических включений и газов в стали. В связи с этим в программе «SyTherMa» было выполнено термодинамическое моделирование совместного восстановления глиноземистых включений водородом и углеродом в стали с $[\text{C}] = 0\text{--}0,3 \%$ при $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении $0,1 \text{ атм}$. Давление $0,1 \text{ атм}$ характерно для зазора между струей металла и стенкой погружного сталеразливочного стакана (Смирнов А. Н. Металлургические мини-заводы. Донецк: Норд-Пресс, 2005). Исходное содержание включений Al_2O_3 в стали принято согласно среднестатистическим данным предприятия – 25 ppm . Концентрации алюминия и кислорода в стали

приняты равными: $[Al] = 0,025 \%$, $[O] = 5 \text{ ppm}$. Содержание водорода в металле варьировали в интервале от 1 до 20 ppm.

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:

$$\Sigma m_{н.ф.} = m_{Al_2O_3} + m_{г.ф.},$$

где: $m_{Al_2O_3}$ – 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 представлены не в абсолютной, а в относительной форме. Значения $m_{Al_2O_3}$ и $m_{г.ф.}$ были пронормированы с использованием максимальных цифр, характерных для стали с $[C]_{исх} = 0,05 \%$: $m_{Al_2O_3, \max} = 24,04 \text{ г/т}$ при $[H]_{исх} = 0 \text{ ppm}$; $m_{г.ф., \max} = 30,24 \text{ г/т}$ при $[H]_{исх} = 18 \text{ ppm}$. Результаты расчета представлены на рисунке 6.

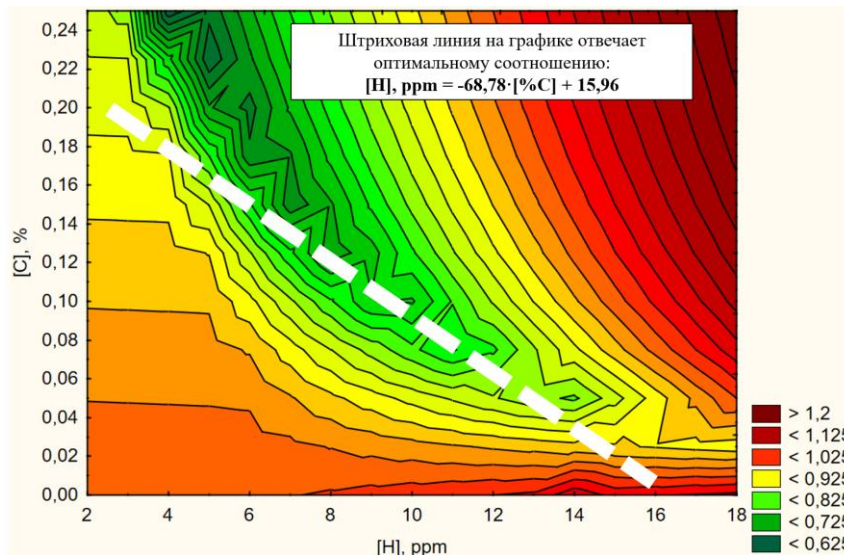


Рисунок 6 – Результаты термодинамического моделирования влияния исходных содержаний $[C]_{исх}$ и $[H]_{исх}$ в стали на относительную суммарную массу неметаллических фаз $\Sigma m_{н.ф.}$ (включений Al_2O_3 и газов) в условиях погружного сталеразливочного стакана при $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 0,1 \text{ атм}$

На рисунке 6 минимальная масса неметаллических фаз отвечает зеленому цвету, а координаты оптимальных концентраций углерода и водорода в стали,

обеспечивающих минимальный уровень суммарной отсортировки по поверхностным и внутренним дефектам, отвечают белой штриховой линии.

Термодинамическое моделирование стали в условиях погружного сталеразливочного стакана показывает, что отвечающие минимальному уровню отсортировки листа оптимальные концентрации $[C]$ и $[H]$ в металле промковша МНРС (рисунок 5) согласуются с минимальной равновесной суммой неметаллических фаз $\Sigma m_{н.ф.}$, учитывающей массу включений Al_2O_3 и газовой фазы (рисунок 6).

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 (см. рисунок 5) и сведения о зависимости $\Sigma m_{н.ф.}$ от тех же параметров $[H]$ и $[C]$ (см. рисунок 6). 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 7.

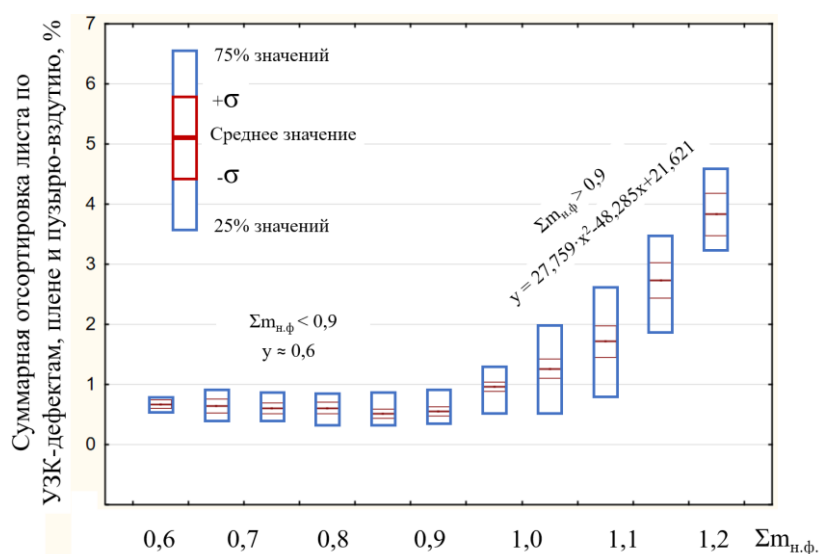


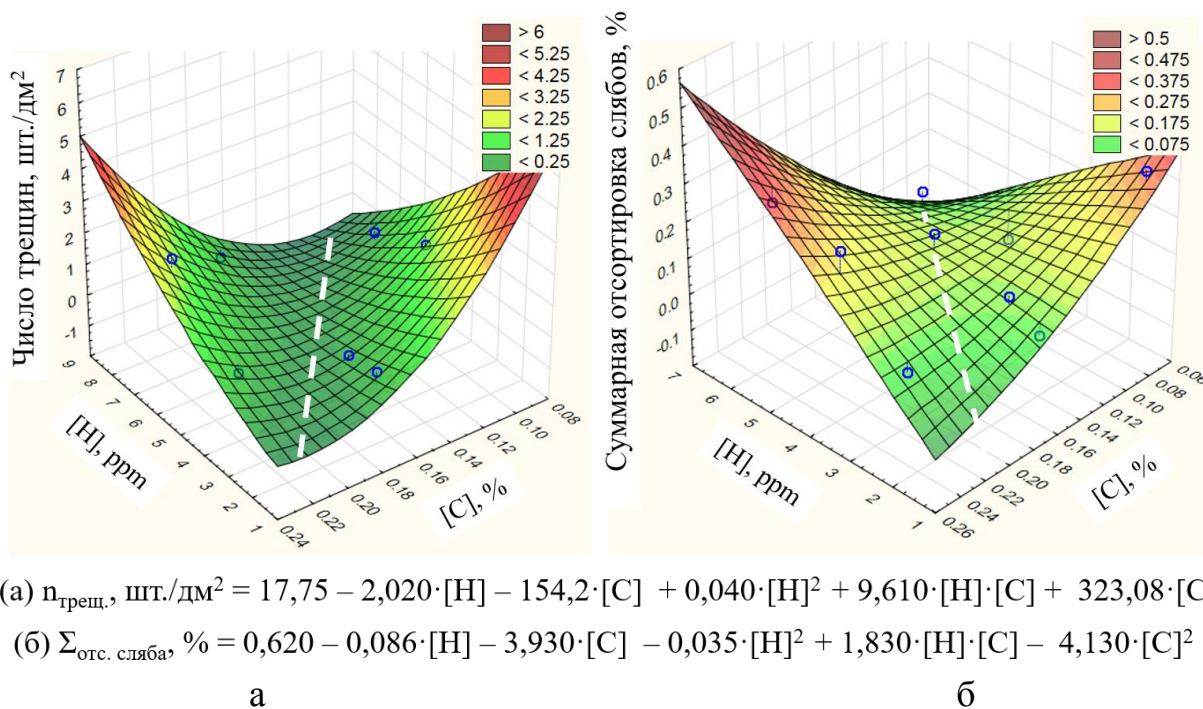
Рисунок 7 – Связь $\Sigma m_{н.ф.}$ с уровнем суммарной отсортировки стального листа $\Sigma_{отс.лист}$

Рисунок 7 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 растет.

Таким образом, общая относительная масса неметаллической фазы не должна превышать 0,9; или отвечать следующему соотношению $m_{Al_2O_3}$ и $m_{г.ф.}$ в абсолютных единицах, г/т:

$$m_{Al_2O_3} < 21,636 - 0,795 \cdot m_{г.ф.}$$

Аналогичное исследование выполнено для толстых слябов применительно к условиям ПАО «НЛМК», г. Липецк. Согласно вышеописанной методике, получим связь $\Sigma m_{н.ф.}$ с количеством сетчатых трещин $n_{трещ.}$ и общей отсортировкой слябов $\Sigma_{отс.сляб}$ сечением 310×2000 мм (см. уравнения (а) и (б) для рисунков 8а и 8б).



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

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

Рисунок 8 – Влияние содержания углерода и водорода в стали на этапе промковша МНРС на: а – число сетчатых трещин в слябе, б – суммарную отсортировку толстых слябов в условиях ПАО «НЛМК», г. Липецк

Сетчатые трещины – это чувствительный к охрупчиванию стали дефект. Поэтому большое число таких трещин на толстых слябах характерно для сталей с повышенным содержанием и углерода, и водорода в металле (см. рисунок 8а). Действительно, при высоких концентрациях [С] и [Н] увеличивается количество влияющих на образование трещин газов, способных выделяться в металле при прохождении его через зону разрежения погружного сталеразливочного стакана (см. рисунок 6).

Низкоуглеродистые стали относительно пластичны. При снижении концентрации водорода их пластичность должна становиться еще выше, а количество сетчатых трещин соответственно сокращаться. Однако выполненное ранее моделирование (см. рисунок 6) 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, к росту отсортировки по этому дефекту. То есть, в случае сетчатых трещин, также должна наблюдаться зона оптимальных концентраций углерода и водорода, для которой количество трещин и суммарная отсортировка толстого сляба будут минимальны.

Проведем оценку связи $\Sigma m_{н.ф.}$ с плотностью сетчатых трещин на толстом слябе $n_{трещ.}$ и уровнем суммарной отсортировки толстого сляба $\Sigma_{отс.сляб}$ для интервала концентраций углерода $[C] = 0,08\text{--}0,25\%$ и водорода $[H] = 2\text{--}7\text{ ppm}$, отвечающих условиям ПАО «НЛМК», г. Липецк. Результаты статистического анализа представлены на рисунке 9.

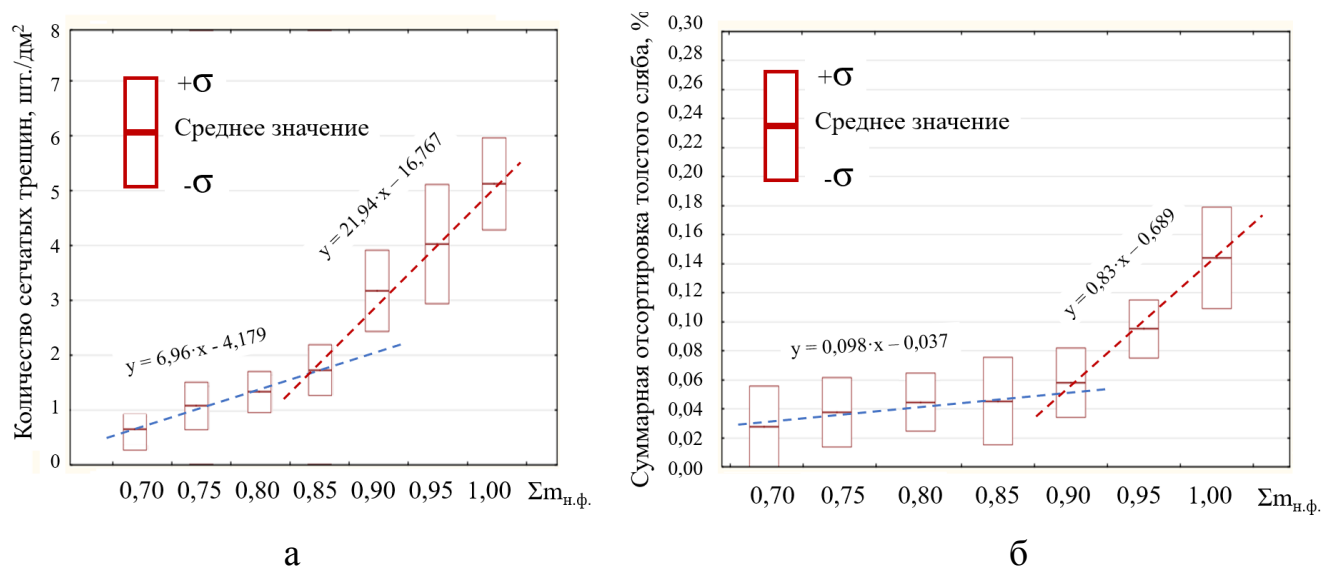


Рисунок 9 – Связь расчетной относительной массы неметаллических фаз $\Sigma m_{н.ф.}$ с:

- а – плотностью сетчатых трещин на толстом слябе $n_{трещ.}$;
- б – уровнем суммарной отсортировки толстого сляба $\Sigma_{отс.сляб}$

Рисунок 9 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 отсортировка слябов стремительно возрастают. Данный эффект аналогичен тому, что наблюдается на листе, полученном из сляба

тонкослябовой МНРС (рисунок 7). Поэтому в абсолютном выражении (г/т) рекомендация по $\Sigma m_{н.ф.}$ к толстому слябу является такой же, как и для листа, полученного в условиях ЛПК, г. Выкса: $m_{Al_2O_3} < 21,636 - 0,795 \cdot m_{г.ф.}$.

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.

В главе 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).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

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 позволяют 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.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в рецензируемых журналах из списка ВАК

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;
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;
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;
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;
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 // Электromеталлургия, 2021. – № 2. – С. 28-34;
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;
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.