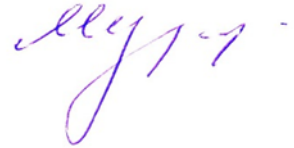


Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



МУРЗИН Александр Владимирович

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ НАУГЛЕРОЖИВАНИЯ
МЕТАЛЛА ПРИ ВЫПЛАВКЕ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛУПРОДУКТА ДСП**

05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук,
доцент Бурмасов Сергей Петрович

Екатеринбург – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 РОЛЬ НАУГЛЕРОЖИВАНИЯ МЕТАЛЛА В СОВРЕМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ	12
1.1 Развитие и современное состояние технологической схемы производства стали.....	12
1.2 Технологические проблемы науглероживания	15
1.3 Физико-химические аспекты науглероживания	27
1.4 Проблемы качества готовой стали	51
1.5 Постановка задач исследования	56
2 ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСНОСТИ И УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ РАСПЛАВОВ ПРИ НАУГЛЕРОЖИВАНИИ	60
2.1 Методика исследований	60
2.1.1 Метод исследования	60
2.1.2 Экспериментальная установка.....	61
2.1.3 Методика эксперимента	66
2.1.4 Особенности экспериментальной установки и методики обработки экспериментальных данных	68
2.2 Науглероживание как один из наиболее значимых источников неравновесности расплавов трубных сталей.....	69
2.3 Исследование особенностей формирования расплавов при науглероживании полупродукта ДСП.....	76
2.3.1 Исследование влияния кислорода	77
2.3.2 Исследование влияния серы.....	80
2.4 Выводы по главе 2. Формулировка технологических принципов науглероживания	82

3 ИССЛЕДОВАНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ОКИСЛЕННОСТИ ПОЛУПРОДУКТА	84
3.1 Методика оценки окисленности полупродукта ДСП	84
3.2 Результаты оценки окисленности полупродукта ДСП	87
3.3 Влияние технологических факторов плавки на окисленность полупродукта ДСП.....	92
3.4 Этапы совершенствования технологии плавки и стабилизации окисленности полупродукта ДСП.....	95
3.4.1 Этап 1. Разработка режимов продувки кислородом металла в ДСП.....	98
3.4.2 Этап 2. Совершенствование режима науглероживания металла в ДСП антрацитом	103
3.4.3 Этап 3. Разработка шлакового режима ДСП.....	111
3.5 Выводы по главе 3.....	115
4 РАЗРАБОТКА И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАСКИСЛЕНИЯ И НАУГЛЕРОЖИВАНИЯ МЕТАЛЛА.	117
4.1 Выбор науглероживателей	117
4.1.2 Металлургические свойства науглероживателей	120
4.2 Разработка режима раскисления алюминием	122
4.2.1 Исследование влияния раскисления алюминием на динамику формирования расплава при науглероживании железа	122
4.2.2 Выбор оптимального расхода алюминия при раскислении полупродукта ДСП.....	124
4.2.3 Выбор алюминийсодержащего материала для раскисления полупродукта	127
4.3 Периоды освоения и развития технологии.....	129
4.4 Эффективность технологических решений.....	131
4.4.1 Качество расплавов	131
4.4.2 Качество НЛЗ.....	135
4.4.3 Качество труб (дефектность)	137

4.4.4 Качество металла труб (механические свойства)	137
4.4.5 Развитие комплексной технологии раскисления и науглероживания.....	140
4.5 Выводы по главе 4.....	142
5 РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ НАУГЛЕРОЖИВАНИЯ МЕТАЛЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАРБИДА КРЕМНИЯ.....	144
5.1 Термодинамика и кинетика процесса взаимодействия карбида кремния с расплавом железа	145
5.2 Особенности формирования расплавов	153
5.3 Разработка технологического регламента.	157
5.4 Выполнение регламента корректирующих присадок по углероду на УВОС...	161
5.5 Эффективность технологии	162
5.5.1 Качество расплавов	163
5.5.2 Качество заготовки и трубы.....	163
5.5.3 Свойства металла труб.....	165
5.6 Экономическая эффективность технологии.....	167
5.7 Выводы по главе 5.....	167
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	171
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	174
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 Изменение удельного расхода материалов от внедрения комплексной технологии раскисления и науглероживания полупродукта ДСП с использованием карбида кремния	184
ПРИЛОЖЕНИЕ 2 Акт внедрения технологии науглероживании металла при выплавке трубных сталей с использованием полупродукта ДСП	185
ПРИЛОЖЕНИЕ 3 Расчёт экономической эффективности от внедрения комплексной технологии раскисления и науглероживании полупродукта ДСП с использованием карбида кремния	186

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

При переходе к современным высокоинтенсивным процессам в корне изменились технологические подходы к получению заданного содержания углерода в стали. Если ранее стремились к получению концентрации углерода на выпуске из плавильного агрегата в пределах целевого диапазона для заданной марки стали, то концепция современного высокоинтенсивного процесса в большинстве случаев предполагает получение стали из унифицированного низкоуглеродистого полупродукта путем науглероживания металла в ковше. Это не только сделало науглероживание неотъемлемым элементом современной технологии производства стали, но и привело к большому количеству вариантов его реализации с точки зрения степени науглероживания, типа используемых карбюризаторов, способа науглероживания, технологического этапа, где реализуется ввод углеродсодержащих материалов. При этом общепринятая научно-обоснованная концепция науглероживания металла, учитывающая особенности качества стали и полупродукта, полученного высокоинтенсивными процессами, до настоящего времени полностью не сформировалась. Поэтому исследования, направленные на разработку технологии науглероживания металла при выплавке трубных сталей ответственного назначения с использованием полупродукта ДСП, несомненно, актуальны для теории и практики высокоинтенсивных процессов.

Степень разработанности темы исследования

Наиболее системные исследования науглероживания расплавов железа были выполнены применительно к условиям конвертерного и мартеновского процессов и касались, прежде всего, вопросов оптимизации усвоения углеродистых материалов, мало затрагивая проблему влияния науглероживания на качество стали, которая ставилась в соответствие с выравниванием химического состава по углероду.

Исследованиями А.М. Самарина, А.А. Вертмана, Б.А. Баума и ряда других отечественных ученых, направленными на изыскание резервов повышения качества металлических материалов показано, что наиболее полно реализовать потенциальные возможности, заложенные химическим составом, в том числе по углероду, позволяет формирование перед кристаллизацией равновесных, микрооднородных структурных состояний расплавов железа. В связи с этим, время полного растворения науглероживателя корректно ставить в соответствие не выравниванию химического состава, а устранению микронеоднородности расплава. Завершённость этого процесса в прецизионных расплавах железа изучена недостаточно, а в промышленных расплавах современных высокоинтенсивных процессов практически не изучалась.

Цель работы

Разработка и промышленное внедрение эффективных технологий науглероживания высокоокисленного полупродукта ДСП при производстве качественных сталей трубного сортамента.

Задачи исследования:

1. Исследование влияния науглероживания металла на равновесность расплавов и качество стали.
2. Исследование особенностей формирования расплавов при науглероживании полупродукта ДСП.
3. Анализ возможностей повышения эффективности науглероживания за счет оптимизации окисленности полупродукта.
4. Исследование способов повышения эффективности науглероживания за счет комплексного решения задач раскисления и науглероживания.
5. Разработка технологии науглероживания металла при выплавке трубных сталей с использованием полупродукта ДСП.
6. Промышленное внедрение разработанной технологии и оценка ее эффективности.

Научная новизна

Впервые выполнены систематические исследования влияния параметров технологии науглероживания полупродукта на качество трубных сталей. Установлено, что науглероживание может являться одной из наиболее значимых причин появления дефектов литого и деформированного металла и снижения уровня свойств.

Впервые получены систематические данные о влиянии науглероживания на неравновесность расплавов и качество готовой стали.

Впервые изучены закономерности формирования равновесных расплавов при науглероживании железа в зависимости от примесного состава. Экспериментально показано отрицательное влияние кислорода и серы на формирование расплавов железа при науглероживании. Расширены представления о природе влияния окисленности металла, его раскисления и десульфурации на эффективность науглероживания.

Получены новые данные об уровне окисленности полупродукта ДСП и влиянии технологических параметров плавки на активность кислорода в расплаве.

Уточнены термодинамические и впервые получены кинетические и реологические закономерности взаимодействия карбида кремния с расплавами железа. Установлено отрицательное влияние кремния на макро- и микропроцессы усвоения углерода расплавом.

Теоретическая и практическая значимость работы

Обоснована возможность повышения качества литого и деформированного металла посредством оптимизации технологии науглероживания полупродукта ДСП.

Установлен оптимальный диапазон окисленности полупродукта современной сверхмощной ДСП при производстве трубных сталей. Показана возможность получения целевой окисленности за счет оптимизации режима продувки кислородом, технологии ввода антрацита в ДСП и шлакового режима.

Опираясь на результаты исследований, сформулированы общие принципы технологии науглероживания полупродукта при выплавке стали современными высокоинтенсивными процессами.

Доказана эффективность предложенных принципов путем разработки и внедрения комплексной технологии раскисления и науглероживания полупродукта при выплавке трубных сталей в ДСП на 100-процентной твердой завалке.

Обоснованы технологические принципы использования карбида кремния при выплавке трубных сталей современным высокоинтенсивным процессом, на основе которых разработан вариант комплексной технологии раскисления и науглероживания, внедрение которого при выплавке трубных сталей в ДСП дало значительный экономический эффект.

Методология и методы исследования

Методология работы базируется на совершенствовании технологии сталеплавильных процессов на базе изучения структурных особенностей и закономерностей формирования расплавов на основе железа, заложенной в работах Б.А. Баума и его сотрудников. Для достижения поставленной цели и решения задач в рамках проведения диссертационной работы использовались следующие методы: вискозиметрии расплавов металлов (бесконтактный метод крутильных колебаний тигля с расплавом), металлографическая микроскопия, производственный эксперимент, статистические методы анализа и моделирования.

Положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Экспериментально обоснованное положение о том, что науглероживание является одним из наиболее значимых источников неравновесности расплавов трубных сталей, существенно влияющих на качество литого и деформированного металла.
2. Установленное в результате исследований методом вискозиметрии отрицательное влияние кислорода и серы на продолжительность формирования

микрооднородного, равновесного структурного состояния расплава после науглероживания железа.

3. Возможность сокращения продолжительности формирования расплава после науглероживания железа за счет повышения глубины раскисления и десульфурации металла.
4. Технологические принципы повышения эффективности науглероживания полупродукта ДСП:
 - регламентация окисленности полупродукта;
 - комплексное решение технологических задач раскисления, науглероживания и десульфурации с опережающим глубоким рафинированием металла от нежелательных примесей;
 - применение в качестве основного карбюризатора искусственных графитов и электродного боя, исключив использование природных углеродсодержащих материалов;
 - использование карбида кремния только для предварительного раскисления полупродукта;
 - минимизация степени науглероживания в ходе внепечной обработки и смещение корректировок по углероду в случае их необходимости на начальные этапы обработки.
5. Возможность целенаправленного получения целевой окисленности полупродукта за счет согласованной оптимизации режима продувки кислородом, технологии использования в ДСП антрацита и шлакового режима.
6. Реализация разработанных принципов науглероживания в виде двух вариантов комплексной технологии раскисления и науглероживания полупродукта ДСП при производстве трубных сталей: без применения и с использованием карбидкремнийсодержащих материалов.
7. Экспериментальные и промышленные данные об эффективности разработанных вариантов комплексной технологии раскисления и

науглероживания полупродукта при производстве трубных сталей с использованием современной ДСП-135 на 100-процентной твердой завалке.

Степень достоверности результатов работы

Достоверность результатов определяется использованием в работе современных методов физико-химического исследования и статистического анализа процессов с использованием специализированных пакетов прикладных программ, а также промышленной реализацией технологических решений со значительным экономическим эффектом.

Личный вклад автора

Заключается в том, что автор принимал непосредственное участие в определении цели и задач исследований, проведении лабораторных и опытно-промышленных экспериментов, анализе и обработке полученных результатов, разработке технологического регламента науглероживания высокоокисленного полупродукта ДСП, его внедрении при производстве трубных сталей, подготовке рукописей статей в научные журналы.

Апробация работы

Материалы диссертации были доложены и обсуждены на 6 международных конференциях:

- XVI международная научно-практическая конференция «ТРУБЫ-2008», г. Челябинск, 2008г.
- X международный конгресс сталеплавильщиков, г. Магнитогорск, 2008г.;
- XI международный конгресс сталеплавильщиков, г. Нижний Тагил, 2010г.;
- XII международный конгресс сталеплавильщиков, г. Выкса, 2012г.;
- XIII международный конгресс сталеплавильщиков, г. Полевской, 2014г.;
- XIV международный конгресс сталеплавильщиков, г. Электросталь, 2016г.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 13 научных работ, из них в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК РФ – четыре. Другие публикации – 10.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы приложений; изложена на 186 страницах, включает 67 рисунков, 19 таблиц, список литературы содержит 82 наименования.

1 РОЛЬ НАУГЛЕРОЖИВАНИЯ МЕТАЛЛА В СОВРЕМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ

1.1 Развитие и современное состояние технологической схемы производства стали

В настоящее время преобладает концепция построения технологии на металлургических заводах, предполагающая максимальную интенсификацию всех сталеплавильных процессов путем использования комплекса мощных технологических воздействий, в том числе интенсивной продувки кислородом. Основной чертой современной технологической схемы сталеплавильного производства является выделение этапов получения в плавильных агрегатах низкоуглеродистого полупродукта и доведение элементного и примесного состава металла до заданного в агрегатах внепечного рафинирования. Науглероживание является неотъемлемым элементом технологии при производстве стали современными высокоинтенсивными процессами, так как в большинстве случаев с целью повышения технико-экономической эффективности технология предполагает получение стали из унифицированного низкоуглеродистого полупродукта. Соответственно, в настоящих условиях разработка оптимальных принципов технологии науглероживания может рассматриваться как одно из ключевых направлений совершенствования сталеплавильного производства.

В работе [1] В.Б. Охотский привел достаточно подробный обзор развития процессов науглероживания стали. Задача науглероживания стали возникла с появлением сталеплавильных процессов, получающих сталь в жидком состоянии, в первую очередь выплавленной в томасовском конвертере, где она передувалась до $\leq 0,01$ % С для получения достаточно низкого содержания фосфора. Вначале науглероживали зеркальным чугуном.

В 1888 году J.H. Darby, директор одного из заводов в Великобритании, предложил процесс, получивший название Darby process и значительно удешевлявший технологическую операцию науглероживания. Его суть – присадка

угля на выпуске в ковш с целью науглероживания. Эта технология нашла применение для науглероживания не только томасовской, но и мартеновской и бессемеровской стали.

В то время на металлургических заводах использовали различные варианты технологии использования угля для науглероживания стали. Они отличались по месту и способу ввода:

- на дно ковша перед выпуском;
- брикеты из антрацита или древесного угля, сцементированные известковым молоком;
- в конвертер коробки из тонкого листового железа с мелким коксом;
- в мартеновскую печь уголь в бумажных пакетах.

Хотя в целом, несмотря на экономическую эффективность, в 1890-1930 годы Darby process не получил распространение. Предпочитали использовать либо марганцевые сплавы из-за относительной дешевизны, упрощения организации, меньших колебаний усвоения углерода и большей однородности стали по его содержанию, либо высококачественные чугуны сортов Lonsdel и Solvey или синтетические чугуны, выплавленные в ЭДП (3-3,5 % C).

Широкое распространение простая технология присадки угля под струю при выпуске металла в ковш получила с 1940-х годов.

В 1975 г. фирма Pfizer Inc. (США) использовала для ввода порошков в металл так называемую порошковую проволоку и новую технологию применили для ввода карбонизаторов.

При производстве стали классическими подовыми монопроцессами науглероживание как элемент технологии нашло достаточно широкое применение для корректировки содержания углерода в металле при мягком расплавлении. Для этого использовали различные кускообразные карбюризаторы [32] и чугун. Достаточно широкое распространение получило науглероживание металла путем вдувания порошкообразных углеродсодержащих материалов непосредственно в агрегаты. Согласно [8] вдувание этих материалов в сталеплавильные агрегаты

различных типов преследовало следующие цели:

- снижение расхода чугуна;
- корректировка содержания углерода в жидком металле по ходу плавки в мартеновском и электросталеплавильном цехах;
- снижение окисленности металла и шлака перед выпуском плавки.

В кислородно-конвертерном процессе использование технологии науглероживания рассматривается как одно из направлений интенсификации и повышения эффективности. С одной стороны, продувка до нижнего предела для заданной марки стали с выпуском плавки без науглероживания обеспечивает наилучший уровень и стабильность параметров качества стали [4]. С другой стороны, жесткие ограничения по содержанию углерода приводят к значительному числу додувок из-за повышенного содержания углерода и фосфора в металле. Способ исключения додувок – прекращение подачи кислорода при пониженном содержании углерода в металле с последующим его науглероживанием, что ускоряет ассимиляцию извести и улучшает дефосфорацию металла.

Авторы работы [5] согласны, что технология с продувкой кислородом до низких концентраций углерода с последующим науглероживанием упрощает технологию и корректировку по температуре, но отмечают, что это снижает выход жидкой стали. Кроме того они указывают, что такая технология позволяет получить требуемый химический состав стали, но не всегда гарантирует ее качество. Апробированные способы получения заданной концентрации углерода путем доливки жидкого чугуна в конвертер не получили широкого распространения из-за излишнего содержания фосфора, повышенной окисленности ковшевого шлака и металла, усложнения организации производства и удлинения технологического цикла [4].

Авторы работы [5] не отрицают возможность использования углерода на выпуске, но считают целесообразным не науглероживать, а предварительно раскислять металл углеродом. В работе [10] указывают на то, что вдувание

углерода может быть использовано для снижения окисленности металла. При этом возможно снижение превышения окисленности металла над равновесным значением до 20-30 ppm.

Науглероживание является неотъемлемым элементом получения стали современным электродуговым процессом. Реализация концепции высокоинтенсивной плавки в сверхмощной ДСП предполагает, в большинстве случаев, выпуск из агрегата полупродукта со значительно меньшим содержанием углерода, чем требуется в заданной марке стали. При этом можно отметить, что технология науглероживания полупродукта:

- отличается значительным разнообразием вариантов [3, 7, 9, 14, 15, 19];
- постоянно совершенствуется, исходя, прежде всего, из стремления получить максимальную производительность при обеспечении требуемого качества стали;
- в большинстве случаев, подвергается оптимизации с учетом специфики оборудования и технологии конкретного предприятия, а также конкретного марочного сортамента.

Несмотря на то, что ввод карбюризаторов порошковой проволокой и вдуванием обеспечивает его стабильное усвоение на уровне, близком к 100 %, в большинстве случаев в настоящее время предпочитают использовать более экономичную технологию присадки его насыпью. Порошковые углеродсодержащие проволоки используют преимущественно для точной доводки содержания углерода на установках «ковш-печь».

1.2 Технологические проблемы науглероживания

Анализ литературных данных позволяет рассматривать в качестве основной технологической проблемы науглероживания – стабильность получения заданной концентрации углерода в металле, которая, в свою очередь, тесно связана с проблемой стабильности усвоения углерода карбюризатора.

Именно усвоение большинство авторов рассматривают как один из главных

параметров, характеризующих эффективность науглероживания. При этом в качестве факторов, оказывающих наибольшее влияние на эффективность науглероживания, называют способ науглероживания и тип используемого науглероживателя.

Среди способов науглероживания в литературе, прежде всего, рассматривают три варианта:

- сыпание науглероживателя под струю выпускаемого металла [1, 2, 4],
- вдувание в металл порошка науглероживателя [7, 19, 31];
- ввод порошковой проволоки [14, 15, 16].

Два последних с точки зрения усвоения имеют очевидные преимущества:

1) Усвоение при сыпании науглероживателя под струю выпускаемого металла:

- по данным работы [1] стремиться к 0,7 (с ростом содержания раскислителей к 0,8);
- по данным работы [4] составляет от 48,4 до 98,5 % в зависимости от типа науглероживателя;
- согласно работе [16] при использовании кускового кокса 40-50 %;
- по данным работы [31] при корректировке по углероду (не более 0,1 %) конструкционных сталей, выплавленных в ДСП, составило 31÷67 % (в среднем 44 %).

2) Усвоение при вдувании порошка:

- по данным работы [7] составило 80-100 % (величина науглероживания 0,01-0,1 %);
- по данным работы [19] при науглероживания унифицированного низкоуглеродистого полупродукта ДСП (0,06-0,1 % С) угольным инжектором на агрегате ковш-печь до достаточно высоких концентраций углерода (до 0,67-0,69 % С) после предварительного раскисления кремнием и марганцем составило 88-100 %;
- согласно работе [31] при корректировке по углероду не более чем на 0,1 % конструкционных сталей, выплавленных в ДСП, при использовании коксовой

пыли установки сухого тушения кокса усвоение составило $80\div 100$ % (в среднем 92 %).

3) Усвоение при вводе порошковой углеродсодержащей проволоки:

- по данным работы [14] при выплавке низко- и среднеуглеродистых сталей в среднем составило 68-71 %, легированных 83 %;
- согласно работе [15] для корректировки содержания углерода (науглероживание на $0,014\div 0,044$ %) в случае выплавки кордового металла (70К -0,72-0,74 %; 80К – 0,82-0,84 %) составило 98,1-100 %;
- по данным работы [16] 95-100 %.

Отмечается вариант корректировки содержания углерода путем присадки углерода на шлак с последующей продувкой [7]. Усвоение углерода при этом составляло $0\div 60$ %. При науглероживании коксовой пылью на установке внепечной обработки в условиях ЭСПЦ ОАО «Носта» в среднем усвоение составляло 25 % [14].

Кроме величины усвоения углерода, не менее важным с точки зрения эффективности технологии является стабильность усвоения. По данным работы [2] в ККЦ ПАО «ЕВРАЗ – ДМЗ им. Петровского» нестабильность усвоения углерода приводит к тому, что около 2 % плавков требуют переназначения из-за непопадания в заданные пределы содержания углерода. Опять же вдувание порошков и ввод проволоки характеризуются большей стабильностью усвоения, что дает возможность попадания в относительно узкие пределы содержания углерода. В частности, согласно работе [18] на ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат» при переходе от науглероживания коксиком на порошковую проволоку имело место:

- возрастание точности попадания в интервал 0,02 % с 75 % до 95 %;
- снижение колебаний содержания углерода в пробах, отобранных по ходу разливки: при использовании проволоки максимальное отклонение – 0,014 %, коксика – 0,034 %.

С другой стороны, при каждом способе ввода отмечается определенный

разброс степени усвоения. Это может быть связано с влиянием других технологических параметров.

По данным работы [1] с точки зрения усвоения науглероживателя при засыпании из бункера под струю металла на выпуске могут быть отмечены следующие моменты:

- усвоение уменьшается по мере уменьшения степени науглероживания. Предположительная причина - существование более или менее постоянных в широком диапазоне прироста содержания углерода потерь карбюризатора на раскисление металла и шлака и от взаимодействия с воздухом, доля которых от присаженной массы растёт с уменьшением последней;
- с ростом температуры усвоение науглероживателя возрастает, что связано с влиянием на скорость массообменных процессов;
- влияние окисленности шлака связано с наличием передув. Без передув окисленность шлака практически не влияет. При передув с ростом окисленности шлака усвоение снижается;
- экстремальное влияние на усвоение науглероживателя времени выпуска. При малом диаметре выпускного отверстия и большом времени выпуска ниже скорость циркуляции и больше попадание углерода в шлак. В противном случае в ковш попадает больше шлака;
- сложный характер влияния основности шлака: максимумы усвоения характерны для составов шлака, соответствующих двухкальциевому и трехкальциевому силикатам. Это связывается с влиянием вязкости шлака.

В работе [4] также отмечают, что при науглероживании на выпуске путем дачи карбюризаторов под струю металла усвоение увеличивается с возрастанием степени науглероживания.

Авторы работы [7] в ходе отработки технологии науглероживания путем вдувания порошка оценили характер влияния на степень усвоения углерода ряда технологических параметров:

- 1) При увеличении начальной концентрации углерода с 0,1 % до 0,3 % степень

усвоения возрастает, а далее изменяется незначительно. Причина, по мнению авторов, – снижение и стабилизация окисленности металла, уменьшение его когезии, улучшение условий контактирования с коксом, сокращение потерь с окислением.

- 2) Содержание алюминия влияет незначительно, несколько повышая усвоение.
- 3) Содержание кремния и марганца не влияет.
- 4) Влияния температуры металла на усвоения углерода не обнаружено (считают, что более важна не абсолютная температура, а величина перегрева над температурой ликвидус).

В работе [10] также приводятся результаты изучения влияния на степень усвоения вдуваемых карбюризаторов технологических факторов:

- 1) Зависимость усвоения от начального содержания углерода имеет экстремальный характер:
 - при [%C] < 0,15 % часть графита используется на раскисление металла, степень науглероживания не превышает 40 % и сильно зависит от удельного расхода графита;
 - по мере снижения окисленности ванны расход на раскисление снижается и коэффициент усвоения при [%C] = 0,3-0,4 % достигает максимума (90-95 %);
 - далее до 1 % имеет небольшое снижение степени усвоения пропорционально градиенту концентраций.
- 2) Перегрев металла над температурой ликвидус не влияет на усвоение углерода. Причина по мнению авторов в том, что охлаждающий эффект меньше снижения температуры ликвидус в результате науглероживания.
- 3) В интервале 20-100 кг/м³ концентрация порошка в транспортирующем газе не влияет на усвоение углерода.
- 4) При науглероживании под окислительным шлаком 5-10 % идет на восстановление оксидов железа.

В работе [17], опираясь на опыт АО «Московский металлургический завод «Серп и молот» по использованию инъекционных технологий для

науглероживания металла в 10-тонной электродуговой печи также сообщается, что усвоение углерода имеет экстремальную зависимость от содержания углерода в металле:

- в интервале концентраций 0-0,2 % C усвоение вводимого углерода незначительно (окисляется кислородом металла);
- в интервале концентрации 0,2÷2 % C усвоение стабильное и составляет 60-80 %;
- затем плавно снижается (связывается с приближением к пределу растворимости углерода в железе).

В работе [14] отмечено влияние некоторых технологических параметров на результаты науглероживания с использованием проволоки с углеродным наполнителем:

- при увеличении слоя шлака с 100-150 мм до 200-300 мм усвоение углерода снижается при выплавке углеродистых сталей на 4÷5 %, легированных на 22 %;
- усвоение углерода возрастает при увеличении количества введенной проволоки (при увеличении степени науглероживания): при науглероживании до 0,02 % усвоение углерода 53 % (0÷100 %), от 0,04 до 0,08 % - 86 % (69÷100 %).

Авторы работы [14] отмечают, что из-за высокой стоимости целесообразно использовать проволоку при науглероживании на 0,02 % и выше. Также исходя из стоимости, В.Б. Охотский [1] отмечает, что использование порошковой проволоки целесообразно при ограниченном науглероживании (особенно при получении узкого диапазона содержаний углерода).

Другой аспект технологии науглероживания, существенно влияющий на усвоение – это тип используемого науглероживателя. В работе [4] при науглероживании конвертерного металла в условиях НТМК сравнивали эффективность использования графитов и коксовой мелочи. Установлено, что при использовании графитов усвоение углерода намного больше: 75,0-98,5 % (за

исключением одной плавки) против 48,4-68,2 % при использовании коксовой мелочи. В качестве возможной причины существенно разного усвоения авторы рассматривают различное содержание углерода. В составе графита углерода не менее 96 %, а в составе коксовой мелочи 81,8 %.

В абсолютно идентичных условиях при производстве синтетического чугуна авторы [22] сопоставили эффективность науглероживания различными карбюризаторами: каменным и древесным углем, различными видами кокса, термоантрацита и графита, электродным боем и электродным порошком. В результате, с одной стороны, установлено, что как усвоение углерода, так и скорость его усвоения возрастают по мере увеличения чистоты карбюризатора по химическому составу (с уменьшением его зольности). С другой стороны, исключение из отмеченной закономерности составляют термически обработанные карбюризаторы (металлургический кокс и термоантрацит), имеющие высокую прочность и низкую реакционную способность: и степень усвоения, и скорость усвоения для них значительно меньше, чем для других карбюризаторов с аналогичным содержанием углерода (степень усвоения на 15 % и более). Таким образом, необходимо учитывать не только основной фактор качества науглероживателя – его чистоту, но и другие физико-механические свойства, влияющие на растворение реагента в жидком расплаве.

С другой стороны, согласно работе [61] разупорядоченность зольных примесей в коксе приводит к увеличению скорости усвоения углерода. Вероятно, количество и разупорядоченность зольных примесей – это два принципиально разных технологических параметра.

В работе [8] приводятся результаты оценки эффективности использования различных карбюризаторов для науглероживания жидкого металла путем вдувания порошков в ванну мартеновской печи. Авторы испытывали молотый антрацит, пылевидные отходы установок сухого тушения кокса, угольную пыль механической обработки графитированных электродов и серебристый графит марки ГЛ –I. Коэффициенты усвоения углерода при вводе соответствующих

карбюризаторов составили: антрацит – 53,41 %; пыль УСТК – 62,51 %; графит – 83,3 %; угольная пыль – 74,90 %. Приросты содержания углерода в металле в расчете на 1 % порошка от массы металла при вводе соответствующих карбюризаторов составили: антрацит – 0,41 %; пыль УСТК – 0,47 %; графит – 0,65 %; угольная пыль – 0,71 %. Существенную разницу в показателях эффективности применения авторы объяснили различным содержанием летучих веществ, влаги и неодинаковой химической активностью самих материалов. В частности, антрацит, по их мнению, имея большую реакционную способность, чем графит, до растворения в металле частично сгорает и меньше усваивается ванной. В работе нет информации о различиях фракционного состава, исходной концентрации углерода и степеней науглероживания. Если исходить, что они были примерно одинаковыми, то очевидно, что наибольшей эффективностью как карбюризатор обладают угольная пыль механической обработки графитированных электродов и серебристый графит марки ГЛ–I. Наихудшую эффективность как науглероживатель показал природный антрацит.

Несомненно, что в данном случае, как и в случае приведенного выше сравнительного анализа для условий производства синтетического чугуна, отсутствовало существенное переокисление металла перед науглероживанием. При науглероживании переокисленного полупродукта современных высокоинтенсивных процессов как величина, так и стабильность значений степени усвоения и прироста содержания углерода могут значительно измениться. К сожалению, результаты столь же детальных сравнительных исследований влияния типа науглероживателя для условий современных высокоинтенсивных процессов производства стали в ДСП практически отсутствуют в литературе. Это, несомненно, делает актуальным углубление представлений о влиянии типа карбюризатора на эффективность науглероживания высокоокисленного продукта ДСП.

С другой стороны, результаты сделанной в идентичных условиях сравнительной оценки эффективности материалов как карбюризаторов, по

нашему мнению, вполне корректно использовать для прогноза относительной эффективности материалов - науглероживателей в других условиях. Более того, в условиях отсутствия переокисления металла (например, после раскисления) предварительно оценить относительную эффективность карбюризаторов для науглероживания полупродукта на основании их состава можно по методике, разработанной для науглероживания металла в сталеплавильном агрегате [62]. В частности:

- коэффициент усвоения углерода при вводе карбюризатора можно оценить по соотношению:

$$\eta_c = \frac{76,27}{(V^P + W^P)} - 0,213 \cdot A^P + 33,37, \quad (1.1)$$

где: A^P – зола;
 W^P – влага;
 V^P – летучие;

- прогнозный расчет прироста содержания углерода в металле в расчете на 1% карбюризатора от массы металла может быть выполнен с использованием выражения:

$$\Delta[C]/m'_k = \frac{0,779}{(V^P + W^P)} - 0,0055 \cdot A^P + 0,274. \quad (1.2)$$

Авторы [22] отмечают, что величина частиц науглероживающего реагента также является фактором, оказывающим влияние на процесс науглероживания. Мелкие частицы и пылевидная фракция подвержены уносу конвективными потоками воздуха и быстрому окислению, крупные частицы растворяются в металле длительное время. Влияние размера частиц науглероживателя обусловлено изменением величины реакционной поверхности жидкий металл-реагент. В общем случае оптимальная величина частиц науглероживателя зависит от объема жидкого металла и интенсивности перемешивания. Согласно [22] при выплавке синтетического чугуна в промышленных индукционных печах наиболее технологическим и эффективным из испытанных материалов оказался электродный порошок с размерами частиц $5 \div 10$ мм (степень усвоения 90 %). При

этом авторы отмечают важность не только собственно размера, но и стабильности размеров. Однородный по величине частиц карбюризатор – необходимое условие стабильного результата науглероживания.

Исходя из анализа гидродинамических условий при выпуске из конвертеров садкой от 60 до 350 т В.Б. Охотский [1] считает целесообразным ограничить размер частиц науглероживателя величиной 30-40 мм, что задержит их в циркуляционном контуре в течение выпуска.

Стабильность химического состава науглероживателя – технологический параметр, требующий пристального внимания. Именно со значительной нестабильностью химического состава антрацита марки АС фракции 6-13 мм (влаги 1,2÷5,9 %, серы 0,67÷3,01 %, зола 7,05÷42,1 %) авторы работы [2] связывают нестабильность технологии науглероживания в ККЦ ПАО «ЕВРАЗ – ДМЗ им. Петровского».

В работах [44, 63, 64, 73] обращается внимание на перспективность использования для науглероживания карбида кремния и углеродокарбидкремниевых брикетов. В то же время рассматривается, прежде всего, возможность использования этих материалов в шихте плавильных агрегатов как заменителя чугуна. В работе [20] отмечается, что использование углеродистого фракционного материала (МУФ) марки М5, имеющего в составе не менее 18 % карбида кремния при содержании углерода 60-70 %, позволило исключить науглероживание порошковой проволокой на комплексе доводки стали. Хотя детальных исследований эффективности использования карбида кремния для науглероживания высокоокисленного полупродукта пока не опубликовано. Поэтому этот вопрос также может быть предметом дополнительных исследований.

Анализ литературных данных позволяет выдвинуть положение, что эффективность результатов науглероживания зависит и от состава полупродукта. При отработке технологии науглероживания конвертерного полупродукта при производстве рельсовых и колесобандажных сталей на ОАО «НТМК» авторы

работы [4] в качестве необходимых условий стабилизации результатов науглероживания выделили следующие аспекты:

- целевая концентрация углерода на выпуске не должна быть меньше критической 0,15-0,35 %, ниже которой значительно снижается скорость окисления углерода (очевидно, это исключает существенное переокисление металла);
- стабилизация содержания углерода и температуры углеродистого полупродукта: в зависимости от заданной марки стали производят три типа полупродукта ($C < 0,3 \%$; $0,3 < C < 0,5 \%$; $C > 0,5 \%$). Это позволило прекращать продувку кислородом при пониженном на 0,2-0,4 % (по отношению к нижнему марочному пределу) содержании углерода, исключая додувки.

Таким образом, с точки зрения полупродукта для повышения эффективности науглероживания (как получения заданной концентрации углерода) целесообразно исключить переокисление металла, стабилизировать температуру металла и содержание углерода в относительно небольших пределах. Очевидно, это позволит стабилизировать усвоение углерода и минимизировать вариативность степени и технологических условий науглероживания при выплавке заданной марки стали.

Другой аспект, на который можно обратить внимание, - это использование нескольких типов полупродукта, различающихся по содержанию углерода. Очевидно, при производстве широкого марочного сортамента это позволит ограничить степень науглероживания относительно небольшими пределами.

С точки зрения этапа современной технологической схемы, на котором производится науглероживание, в качестве наиболее распространенного может рассматриваться вариант, когда основное науглероживание производится на выпуске из плавильного агрегата путем ввода карбюризатора под струю металла с окончательной корректировкой по углероду на агрегате «ковш-печь». Хотя возможны и другие варианты. В частности, в работе [19] приводится опыт ЗАО «Камасталь» науглероживания унифицированного низкоуглеродистого

полупродукта ДСП 0,06-0,1 % угольным инжектором на агрегате ковш-печь до достаточно высоких концентраций углерода (марки стали до 65Г: до 0,67 ÷ 0,69 % С).

В работе [9] описана технология производства кордовой стали в электросталеплавильном цехе Белорусского металлургического завода с проведением науглероживания на вакууматоре. Низкоуглеродистый полупродукт выпускается из печи с содержанием 0,05-0,08 % С и последующим науглероживанием на сливе до 0,12-0,15 % С. Окончательная доводка металла до требуемого содержания углерода (0,69-0,74 %) и других элементов осуществлялась на циркуляционном вакууматоре. Длительность вакуумирования составила 45-55 минут. В той же работе указывается, что для увеличения производительности, обеспечения требуемой серийности разливки без ухудшения качества кордовой стали была разработана и внедрена технология с повышенным содержанием углерода в полупродукте (0,45-0,55 %), использованием установки "печь-ковш" и сокращением до 15-20 минут времени вакуумирования.

При этом можно отметить, что в случае оптимизации технологии науглероживания стали для металлокорда обращают особое внимание на комплексное решение задач науглероживания и раскисления стали. Однако это направлено не на повышение эффективности науглероживания, а на обеспечение необходимой чистоты стали по неметаллическим включениям. Именно с обеспечением параметров качества по загрязненности неметаллическими включениями и со стремлением максимально использовать раскисление углеродом может быть связан ряд особенностей технологии науглероживания и раскисления:

- науглероживание в ковше производится путем отдачи углеродсодержащих материалов на дно ковша (раскислители вводятся позже);
- содержание углерода в науглероживателе не менее 99 %;
- перенос основных добавок раскислителей на вакууматор.

С другой стороны, можно обратить внимание, что по обоим вариантам

технологии производства кордовой стали, кратко описанным выше, основное науглероживание полупродукта имеет место при относительно невысокой окисленности металла:

- в первом варианте основное количество углерода вводится после углеродного раскисления в вакууме;
- во втором варианте содержание углерода в полупродукте 0,45-0,55 % исключает существенное переокисление металла.

На наш взгляд, это принципиальный момент, который требует более пристального внимания и тщательного изучения. Кроме того, при значительном снижении интенсивности динамического воздействия на расплав путем циркуляционного вакуумирования в 2÷3 раза была снижена степень науглероживания, а сам процесс науглероживания максимально смещен на начальные этапы обработки. Авторы не обсуждают значимости этих фактов, хотя, на наш взгляд, они также требуют тщательного анализа.

По нашему мнению, при изучении технологических проблем науглероживания уделяется недостаточно внимания совершенствованию технологии выплавки полупродукта с целью оптимизации окисленности полупродукта, а также порядка раскисления и науглероживания высокоокисленного полупродукта. Это может быть существенным резервом повышения эффективности науглероживания.

1.3 Физико-химические аспекты науглероживания

Авторы работы [30] рассматривают процесс науглероживания как гетерогенный процесс с участием трех фаз:

- твердая – науглероживатель;
- жидкая – расплав железа;
- газообразная – продукты реакции взаимодействия карбюризатора с расплавом или газы, выделившиеся из карбюризатора.

При этом на внешней поверхности науглероживателя протекают два

физико-химических процесса: растворение углерода в расплаве железа и взаимодействие углерода карбюризатора с кислородом, растворенным в железе.

Рассматривая термодинамику науглероживания авторы [30] указывают, что оба процесса являются эндотермическими. Однако вклад второй реакции незначительный: он составляет лишь примерно 2 % от теплового эффекта растворения углерода в железе при исходной окисленности 0,02÷0,03 масс.% и увеличивается примерно до 4 % при исходной окисленности 0,06 масс.%. Поэтому в практических расчетах тепловой эффект взаимодействия углерода с растворенным кислородом не учитывается.

Таким образом, по мнению авторов, основной вклад в изменение энтальпии при науглероживании вносят:

- затраты тепла на нагрев науглероживателя;
- тепловой эффект растворения углерода.

Первая часть рассчитывается следующим образом [30]:

$$\Delta H_{25 \rightarrow t}^{\circ} = 8540 \cdot [C] + 4,06 \cdot t, \quad (1.3)$$

где: $\Delta H_{25 \rightarrow t}^{\circ}$ – затраты тепла на нагрев карбюризатора, Дж;
 [C] – содержание углерода в расплаве, масс.%;
 t – температура расплава, °С.

В жидком железе процесс растворения углерода идет с поглощением тепла. При этом возрастание энтальпии:

- согласно Е.Т. Тургдогану [39] 5400 кал / г·атом или 22572 Дж / моль;
- согласно Д.Ф. Эллиоту, М. Глейзеру, В. Рамакришне [40] 5100 кал /г·атом или 21318 Дж / моль;
- согласно В.А. Григоряну, Л.Н. Белянчикову, А.Я. Стомахину [38] 22600 Дж/моль;
- согласно В.С. Шумихину с коллегами [22] 6500 кал/г·атом или 27170 Дж/моль.

Согласно авторам работы [30] величина теплового эффекта реакции растворения изменяется от 21350 Дж для бесконечно разбавленного раствора до 31400 Дж в области предельного насыщения углеродом. В работе [38] также

отмечают, что по данным ряда авторов по мере увеличения концентрации углерода тепловой эффект реакции растворения углерода увеличивается, и приводят одно из предлагаемых для расчетной оценки теплового эффекта растворения углерода соотношений:

$$\Delta H_C = 22600 + 24330 \cdot (1 - X_{Fe}^2), \text{ Дж.} \quad (1.4)$$

С использованием приведенных выше подходов авторы работы [30] оценили снижение температуры расплава с исходного уровня 1600 °С при использовании различного количества графита для науглероживания расплава (рисунок 1.1).

В работе [33] на основе изучения процессов науглероживания путем вдувания порошкообразных карбюризаторов при выплавке синтетического чугуна была сделана экспериментальная оценка температурного эффекта науглероживания: снижение температуры металла примерно на 80 К на 1 % растворенного углерода.

Отметим значительный охлаждающий эффект науглероживания, что необходимо учитывать при проведении этой технологической операции путем компенсации тепловых потерь.

Для раствора углерода в железе характер отклонения от закона Рауля зависит от его концентрации: при содержании углерода в расплаве железа ниже 1,1 % раствор проявляет отрицательное отклонение от закона Рауля, выше этой концентрации положительное отклонение. Авторы работы [38], поддерживают мнение, что знакопеременные отклонения активности не связаны с принципиальными изменениями свойств раствора. Более того, как указывают авторы, если выбрать в качестве стандартного состояния вместо твердого графита его гипотетический переохлажденный расплав, то имеет место отрицательное отклонение от идеальности для всех возможных концентраций раствора вплоть до насыщения графитом. Отрицательное отклонение от идеальности указывает на возможность химического взаимодействия между атомами железа и углерода, что должно способствовать растворению углерода.

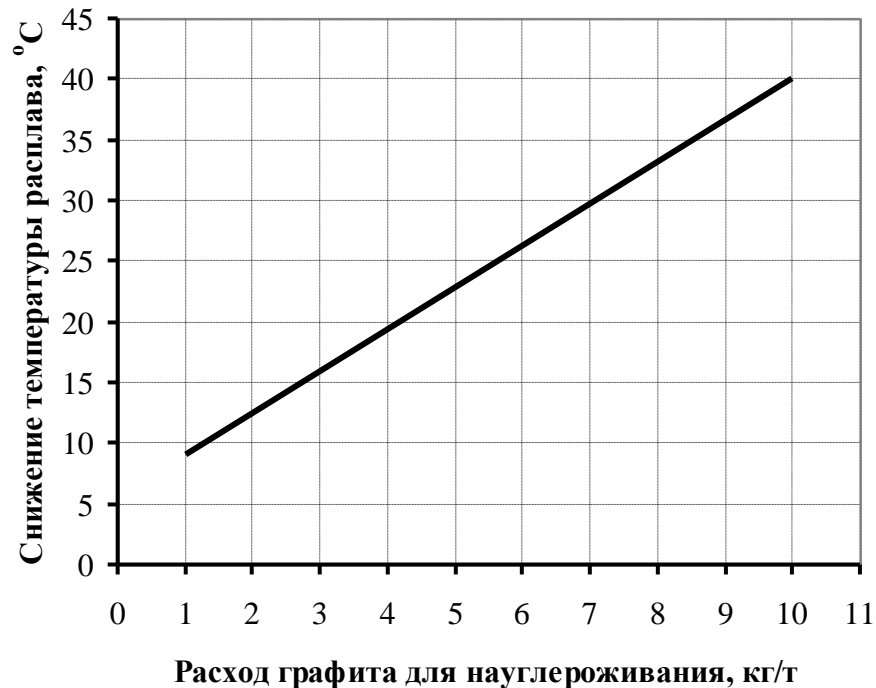


Рисунок 1.1 - Зависимость снижения температуры расплава от расхода графита, кг/т [30]

Анализ литературных данных позволяет выделить два подхода при рассмотрении кинетики науглероживания: одни исследователи делают акцент на использовании общих кинетических закономерностей, другие стремятся детально разобраться с особенностями механизма растворения углерода в железе.

При изучении кинетических закономерностей ученые сходятся во мнении, что режим процесса – диффузионный. Исследование кинетики растворения графита методом вращающегося диска, проведенные П.М. Шурыгиным и В.И. Крюком [58] показали, что скорость процесса лимитируется перемещением вещества внутри расплава. Аналогичный вывод был сделан Олсоном и др. [59].

Наиболее подробно кинетические аспекты науглероживания рассматриваются в работах, опубликованных достаточно давно и направленных на изучение процесса науглероживания в сталеплавильном агрегате, прежде всего, путем вдувания порошка в металл. С другой стороны, рассматриваемые аспекты носят достаточно общий характер и могут быть адаптированы для современных условий.

В частности, в работе [10] указывается, что науглероживание расплава на

основе железа – это, по сути, растворение твердых частиц в жидкой фазе. При этом исходят из конвективного характера диффузионных процессов и коэффициент массопереноса общем виде определяется следующим соотношением:

$$\beta = \frac{kD^{1-n}U^{1-m}}{\nu^{m-n}d^{1-m}}, \quad (1.5)$$

где: β – коэффициент массопередачи,
 D – коэффициент диффузии,
 U – скорость потока жидкости,
 ν – кинематическая вязкость,
 d – размер частицы.

При внешней гидродинамической задаче [60] $k \approx 0,55$; $m \approx 0,5$; $n \approx 0,35$.

Соотношение (1.5) позволяет сделать заключение, что коэффициент массопередачи увеличивается:

- с ростом коэффициента диффузии;
- с уменьшением кинематической вязкости;
- с увеличением относительной скорости потока;
- с уменьшением размера частицы.

Однако авторы работы [10] на основании обобщения литературных данных указывают, что характер влияния отмеченных параметров является более сложным. В частности, коэффициент массопередачи зависит от размера частицы и непрерывно увеличивается по мере ее растворения только для относительно крупных частиц ($Re = \frac{Ud}{\nu} > 500$). В этом случае применимо уравнение:

$$\beta = 1,06 \left(\frac{\Delta\rho g}{\rho_{ж}} \right)^{1/4} \frac{D^{2/3}}{d^{1/4} \nu^{1/6}}. \quad (1.6)$$

В пределах $0 < Re < 300$ коэффициент массопередачи не зависит от размера частицы и может быть вычислен по соотношению:

$$\beta = 0,41 \left(\frac{\Delta\rho}{\rho_{ж}} \frac{gD^2}{\nu} \right)^{1/3}. \quad (1.7)$$

М.Я. Меджибожский, В.И. Сельский и др. [10] указывают, что для расчета линейной скорости растворения сферической частицы может быть использовано соотношение:

$$-\frac{dr}{d\tau} = \frac{\beta([\%C]_{\text{нас}} - [\%C])\rho_{\text{жс}}}{([\%C]_{\text{мс}} - [\%C])\rho_{\text{мс}}}, \quad (1.8)$$

где: $\rho_{\text{ж}}$, $\rho_{\text{ТВ}}$ – плотности жидкого металла и науглероживателя;
 $[\%C]_{\text{нас}}$ – концентрация насыщения углерода в жидком металле;
 $[\%C]_{\text{ТВ}}$ – концентрация углерода в науглероживателе;
 $[\%C]$ – текущая концентрация углерода в металле.

В предположении постоянства коэффициента массопередачи и концентрации углерода время полного растворения сферической частицы составит:

$$\tau = \frac{(r_{\text{нач}} - r_{\text{кон}})([\%C]_{\text{мс}} - [\%C])\rho_{\text{мс}}}{\beta([\%C]_{\text{нас}} - [\%C])\rho_{\text{жс}}}, \quad (1.9)$$

где: $r_{\text{нач}}$ и $r_{\text{кон}}$ – начальный и конечный радиусы частицы.

По оценке авторов [10] при начальном радиусе 2÷5 см время полного растворения графита в стали составит 296-740 с (4,9÷12,3 мин).

Таким образом, расчетная оценка времени полного растворения частиц графита, исходя из конвективного характера диффузионных процессов от начала до конца процесса, позволяет говорить о том, что время растворения частиц размером не более 1÷2 см не превышает время выпуска из сверхмощных дуговых печей (5÷6 минут). Для интенсификации растворения может быть использована продувка инертным газом. Однако влияние перемешивания является не столь однозначным.

М.Я. Меджибожский, В.И. Сельский и др. [10], с одной стороны, указывают, что барботаж металла газовыми пузырями увеличивает долю инерционного растворения (относительно гравитационного). При инерционном растворении скорость обтекания частиц жидкостью создается за счет сил

инерции, обусловленных изменениями величины и направления скорости циркуляционных потоков металла. Взаимосвязь скорости всплывания газовых пузырей от удельной интенсивности газовыделения из жидкости (полученная на холодной модели) определяется соотношением:

$$U = 0,74v_{\Gamma}^{0,3} + v_{\Gamma}, \quad (1.10)$$

где: v_{Γ} – интенсивность газовыделения из жидкости, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

Поэтому газовое перемешивание на выпуске должно способствовать ускорению растворения частиц карбюратора.

С другой стороны, авторы работы [10] отмечают, что при диаметре частицы, равном или меньшем критическому, взаимодействие с расплавом резко изменяется: влияние абсолютной скорости потока жидкости и конвекции резко ослабляется, т.к. частицы «витают» в потоке, движутся вместе с ним. При этом оценить критический размер частицы можно по соотношению:

$$d_{\text{кр}} = \frac{3}{4} \frac{C_s U_{\text{ж}} \rho_{\text{ж}}}{g(\rho_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{ж}})}, \quad (1.11)$$

где: C_s – коэффициент сопротивления, который, в свою очередь, зависит от числа Рейнольдса (от размера частицы) [52]:

$$\text{– при } Re = \frac{Ud}{\nu} < 1 \quad C_s = \frac{24\nu}{Ud}. \quad (1.12)$$

$$\text{– при } Re = 30 \div 300 \quad C_s = \frac{10}{\sqrt{Re}}. \quad (1.13)$$

$$\text{– при } Re > 500 \quad C_s = 0,44 = \text{const.}$$

По оценке авторов [10] размеры частиц $10^{-2} \div 10^{-1}$ см, в большинстве случаев, значительно меньше критических. Очевидно, что по достижении частицами критического размера механизм растворения меняется: дальнейшее растворение протекает преимущественно за счет молекулярной диффузии и вкладом конвективной диффузии можно пренебречь.

По мнению исследователей [10, 22, 23] влияние температуры жидкого

металла на процесс науглероживания обусловлено диффузионным режимом процесса и связано с двумя факторами:

1) Температура влияет на концентрацию насыщения (на предельную растворимость) углерода в железе. Согласно исследованиям Чипмана эта зависимость имеет линейный характер:

$$\%C = 1,34 + 2,54 \cdot 10^{-3} T(^{\circ}C). \quad (1.14)$$

Позже такой же характер зависимости подтвердил Шенк:

$$\%C = 1,30 + 2,57 \cdot 10^{-3} T(^{\circ}C). \quad (1.15)$$

С ростом температуры концентрация насыщения увеличивается, градиент концентраций в диффузионном слое становится больше, что увеличивает скорость растворения углерода.

2) Изменение температуры прямо влияет на величину коэффициента диффузии углерода в жидком железе в соответствии с соотношением вида:

$$D_C = D_0 e^{\frac{E}{RT}}, \quad (1.16)$$

где: D_C - коэффициент диффузии,
 D_0 - постоянная,
 E - энергия активации,
 R - газовая постоянная,
 T - температура.

Авторы работы [25] отмечают, что повышение температуры с 1550 °С до 1650 °С увеличивает коэффициент диффузии углерода в чистом железе в 2,4 раза: с $2,5 \cdot 10^{-4}$ до $6,0 \cdot 10^{-4}$ см²/с.

С другой стороны, процесс растворения углерода в железе идет с поглощением тепла, т.е. растворение науглероживателя в расплаве железа сопровождается существенным снижением температуры металла. Снижение температуры, кроме отмеченного выше влияния на концентрацию насыщения и

коэффициент диффузии, увеличивает вязкость металла. Негативное изменение отмеченных параметров приводит к существенному снижению скорости науглероживания.

С точки зрения влияния температуры может быть отмечен еще один аспект. Автор работы [23], ссылаясь на другие публикации [41, 42], указывает на скачкообразное изменение коэффициента диффузии углерода в железе в диапазоне 1630÷1650 °С из-за структурных изменений в жидком железе. При этом наибольший вклад в диффузионный процесс, по мнению авторов [23], дает коллективный механизм [43], когда не одна, а несколько молекул или атомов меняют свое местоположение.

Исходя из того, что лимитирующий этап процесса науглероживания – это диффузионный перенос углерода в пограничном слое расплава вокруг частиц науглероживателя, влияние химического состава металла, прежде всего, связывают:

- с влиянием примесей на концентрацию насыщения углерода в железе (и, соответственно, на градиент концентраций в пограничном слое);
- с влиянием примесей на коэффициент диффузии углерода в железе.

Влияние компонентов на растворимость углерода в железе связано с их влиянием на активность углерода в расплаве железа: если элемент повышает активность углерода в расплаве железа растворимость углерода снижается, в то время как в обратном случае растет. При оценке активностей компонентов расплава железа с помощью аппарата параметров взаимодействия влияние состава металла на растворимость углерода в железе определяется соотношением:

$$\lg[\%C]_{Fe-R} = \lg[\%C]_{Fe} - \sum_{i=2}^n e_C^R [\%R], \quad (1.17)$$

где: $[\%C]_{Fe}$, $[\%C]_{Fe-R}$ – растворимость углерода в железе и в сплаве «Fe-R»;
 e_C^R - параметр взаимодействия первого порядка углерода с элементом R в расплаве железа;
 $[\%R]$ – концентрация элемента R.

Очевидно, что определяющим, с точки зрения влияния элемента на растворимость углерода, является знак отмеченного выше параметра взаимодействия: отрицательная величина e_C^R свидетельствует, что элемент повышает растворимость углерода, положительная величина – что снижает.

Представленные в таблице 1.1 данные свидетельствуют, что хром, марганец, молибден, ванадий, ниобий повышают растворимость углерода, а алюминий, кремний, фосфор, сера снижают растворимость углерода в жидком железе.

Таблица 1.1 – Параметры взаимодействия первого порядка $e_C^R \cdot 10^2$ в железе при 1873 К [38]

Элемент	Al	B	C	Ca	Co	Cr	Cu	H	Mn	Mo	N
$e_C^R \cdot 10^2$	4,3	24	14	-9,7	0,76	-2,4	1,6	67	-1,2	-0,83	11
Элемент	Ni	O	P	Pb	S	Si	Sn	Ta	Nb	V	W
$e_C^R \cdot 10^2$	1.2	-34	5,1	0,79	4,6	8	4,1	-2,1	-6	-7,7	-0,56

Бурылев Б.П. [26] с использованием аппарата теории регулярных растворов, сопоставляя величины энергий смешения элементов с углеродом и железом, пришел к аналогичным выводам:

- элементы третьего периода: магний, алюминий, кремний, фосфор, сера, - увеличивают активность углерода в жидком железе и снижают растворимость;
- марганец и хром снижают активность углерода в железе и повышают растворимость.

Исходя из предположения об аддитивности влияния отдельных компонентов, достижимую концентрацию насыщения в работе [22] описывают следующим образом:

$$\%C = 1,30 + 2,57 \cdot 10^{-3}T (^{\circ}C) + \sum_{i=1}^n m_i x_i, \quad (1.18)$$

где: $\sum_{i=1}^n m_i x_i$ - сумма поправок величины концентрации насыщения сплава углеродом по каждому из присутствующих элементов;

m_i – величина изменения растворимости углерода при добавлении в жидкий железоуглеродистый сплав 1% легирующего элемента;

x_i – весовая концентрация присутствующего элемента.

Коэффициент m_i имеет отрицательные значения для кремния (-0,31), фосфора (-0,37), серы (-22), меди (-0,11) и положительные для марганца (+0,03), хрома (+0,075), титана (+0,15) и ванадия (+0,10). При выплавке синтетического чугуна сумма поправок величины концентрации насыщения сплава углеродом без учета концентрации кремния примерно постоянна и для средних содержаний присутствующих в синтетическом чугуне элементов составляет 0,03 %. Присутствие в сплаве кремния отрицательно сказывается на усвоении углерода. На основе опыта промышленных плавов по выплавке синтетического чугуна в работе [22] отмечается, что каждый процент присутствующего в расплаве кремния снижает усвоение углерода на 4÷5 %. Поэтому при выплавке синтетического чугуна стремятся производить науглероживание стального сплава перед добавлением ферросилиция.

С другой стороны, авторы работ [44, 63, 64, 73] указывают на возможность повышения эффективности науглероживания за счет использования для науглероживания материалов, содержащих карбид кремния. При этом с физико-химической точки зрения могут быть отмечены следующие аспекты:

- взаимодействие кремния с кислородом металла и шлака снижает и стабилизирует окислительный потенциал системы, что способствует повышению и стабилизации усвоения углерода;
- процесс растворения кремния в железе экзотермический. Приход тепла может компенсировать затраты на разложение карбида кремния и растворение углерода в железе. Хотя расчетные оценки степени компенсации и теплового эффекта суммарной реакции значительно разнятся. В одной работе научного коллектива под руководством М. И. Гасика [73] изменение энтальпии суммарного процесса растворения карбида кремния положительное (хотя и относительно небольшое), в то время как в другой [63] – отрицательное.

Авторы работы [44] в результате математического моделирования кинетики взаимодействия карбида кремния с железоуглеродистым расплавом (в предположении лимитирования процесса молекулярной диффузией) получили

зависимость продолжительности растворения SiC в железоуглеродистом расплаве от радиуса частицы при 1600 °С в виде:

$$\tau = 3,06 \cdot r_0^2, \quad (1.19)$$

где: τ – время растворения, мин;
 r_0 – радиус частицы, мм.

При диаметре частицы 1 мм время растворения около 46 с, 3 мм – 6,9 минут. Авторы рассматривают возможность использования карбида кремния в качестве карбюризатора при шихтовке плавки. Однако при ограничении фракции, вероятно, он может быть использован и для науглероживания полупродукта на выпуске.

С точки зрения влияния примесей на коэффициент диффузии углерода в расплаве железа автор работы [23] на основе обобщения данных других исследователей обращает внимание на их неоднозначность и противоречивость. В работе [25] в результате изучения кинетики растворения углерода в расплавах на основе железа методом вращающегося образца с равнодоступной реакционной поверхностью с целью учета роли организованной конвекции жидкости в передвижении вещества приходят к выводу, что кремний снижает коэффициент диффузии углерода в железе: при увеличении концентрации кремния с 3 до 20 % коэффициент диффузии углерода снижается практически в 5 раз. Авторы работы [47] также считают, что кремний уменьшает коэффициент диффузии углерода, в то время как в работах [48, 49] высказывается противоположное мнение. Согласно работе [50] сера снижает коэффициент диффузии углерода, а согласно работе [51] не влияет.

Участие газовой фазы в процессе науглероживания связывают, прежде всего, с протеканием реакции окисления углерода карбюризатора кислородом, растворенным в металле. Степень развития этой реакции определяется окисленностью исходного металла. Современный полупродукт, получаемый высокоинтенсивными процессами – это часто:

- а) высокоокисленный расплав железа, в котором содержание кислорода, во многих случаях, существенно превышает или, по крайней мере, сопоставимо с содержанием углерода;
- б) сильно переокисленный расплав, в котором содержание кислорода намного превышает равновесную с углеродом концентрацию.

Поэтому установление закономерностей влияния высокой исходной окисленности металла на процесс науглероживания является весьма важным.

Трудность изучения кинетики взаимодействия монолитного углерода с расплавом «железо – кислород» является обеспечение контролируемого протекания реакции. В работе [6] этот процесс изучали в лабораторных условиях с использованием печи Таммана и карбонильного железа в качестве базового металла. В результате было установлено, что:

- 1) Взаимодействие жидкого железа, содержащего более 0,02 % кислорода и менее 0,08 % углерода с поверхностью углеродистого тела происходит в режиме интенсивного газообразования. При этом состав металла изменяется параллельно кривой равновесия реакции раскисления растворенным углеродом (располагаясь выше равновесной зависимости).
- 2) Газообразование начинается после создания пересыщения по кислороду и углероду относительно равновесия реакции $[C]+[O]=\{CO\}$. Причем при начальной концентрации кислорода менее 0,15 % это пересыщение достигается за счет растворения углерода при постоянной окисленности металла.
- 3) При концентрации кислорода менее 0,02-0,03 % и содержании углерода более 0,08 % кипение прекращается и весь углерод переходит в расплав (при этом состав металла отклоняется от равновесия реакции в другую сторону: меньшей окисленности при данном углероде).
- 4) Общая скорость расходования графита состоит из двух составляющих: раскисления и растворения. При концентрации кислорода больше 0,02 % скорость максимальна и слабо зависит от окисленности. В то же время при увеличении окисленности металла составляющая расхода графита, идущая на растворение,

снижается. При содержании кислорода 0,056 % и концентрации углерода 0,04-0,08 % отношение общей массы прореагировавшего графита к его массе, пошедшей на растворение 3,2, при концентрации кислорода 0,125 % и содержании углерода менее 0,04 % - 4,1.

Авторы работы [30] на основе экспериментальных данных выдвигают положение о том, что на зависимости скорости науглероживания от содержания углерода в расплаве железа могут быть выделены 3 области:

1) содержание углерода 0,05÷0,15 %. Скорость науглероживания максимальна и линейно снижается с ростом концентрации углерода по соотношению:

$$V_C = -2 \cdot [C] + 0,4, \text{ \% C/мин.} \quad (1.20)$$

Причина максимальной скорости – образование пузырей СО в результате взаимодействия карбюризатора с растворенным кислородом. Однако, кроме положительного влияния на скорость, это существенно снижает усвоение углерода.

2) содержание углерода 0,2÷1,1 %. Скорость науглероживания экспоненциально снижается с 0,14 до 0,08 масс.% в минуту в соответствии с соотношением:

$$V_C = 0,15854^{-0,6218[C]}. \quad (1.21)$$

3) содержание углерода свыше 1,1 %. Скорость науглероживания линейно снижается вплоть до остановки процесса согласно соотношению:

$$V_C = 0,10 - 0,02 \cdot [C]. \quad (1.22)$$

Кроме того, авторы работы [30] отмечают, что влияние газовой фазы на кинетику процесса не является однонаправленным. С одной стороны, образующийся газ СО может снижать толщину диффузионного слоя и способствовать ускорению процесса растворения. С другой стороны, газ СО может остаться на поверхности карбюризатора и отделить его от расплава за счет флотации, особенно при мелкой фракции науглероживателя.

На другой аспект участия газовой фазы в процессе науглероживания указывается в работе [23], автор которой отмечает, что при науглероживании в основном рассматривается только механическое замешивание частиц науглероживателя с дальнейшим их диффузионным растворением. При этом не учитывается влияние газовой фазы на переход углерода в раствор в атомарном состоянии. В последнем случае процесс идет по реакциям:



Именно за счет интенсификации этого механизма на основе результатов собственных исследований и обобщения работ других авторов [56] С.В. Калистов обосновывает возможность значительного повышения эффективности науглероживания при выплавке синтетического чугуна путем ввода в составе науглероживающей смеси карбонатов [23]. Этот же автор со ссылкой на работу [57] отмечает, что при науглероживании неустойчивыми карбидами, выделяющими свободные атомы углерода, химическая активность и диффузия углерода на порядок выше, чем при науглероживании твердым углеродом в виде кокса или графита.

Механизм перехода углерода из карбюризатора в раствор железа один из наиболее важных аспектов физико-химической сущности процесса науглероживания. Наибольшее внимание этому аспекту уделяют при изучении теоретических и технологических основ производства синтетического чугуна в связи с определяющим влиянием параметров технологии науглероживания на качество получаемого металла. Несомненно, степень науглероживания расплава на основе железа при производстве синтетического чугуна многократно превышает таковую при производстве стали. Однако базовые закономерности, очевидно, являются общими.

А.А. Вертман и А.М. Самарин [24], исходя из относительно небольшой величины энергии активации растворения графита и специфики его кристаллического строения приходят к выводу, что процесс растворения графита

в жидком железе происходит, по крайней мере, в два этапа:

- отрыв плоских пакетов графита от поверхности твердой частицы;
- растворение пакетов.

С точки зрения реализации механизма А.А. Вертман и А.М. Самарин в работе [24] отмечают, что первый этап растворения графита в железе осуществляется за счет внедрения железа в межбазисные плоскости графита, «набухания» графита с последующим отрывом плоских пакетов. В более поздней работе [28] А.А. Вертман, детально рассматривая механизм растворения, указывает, что растворение графита в жидком железе осуществляется по механизму самопроизвольного диспергирования вследствие адсорбционного понижения прочности графита, т.е. из-за эффекта Ребиндера. При этом согласно работам П.А. Ребиндера и его школы вероятность (W) самопроизвольного диспергирования определяется выражением:

$$W = C \exp\left(-\frac{\sigma_{12}\delta_m^2}{kT}\right), \quad (1.25)$$

где: σ_{12} – межфазное натяжение;
 δ_m – средний размер частицы;
 C – постоянный коэффициент.

Заметим, что А.А. Вертман [28], опираясь на данные исследований по растворению твердых металлов в расплавах, считает, что механизм процесса растворения за счет эффекта Ребиндера путем самопроизвольного диспергирования отдельных блоков твердой фазы является общим и реализуется во многих случаях. Относительная легкость диспергирования для графита определяется особенностями его строения. В частности, поверхность, доступная адсорбции, в графите достигает $600 \text{ м}^2/\text{г}$. Именно с этим может быть связано то, что процесс растворения графита в жидком железе резко отличается от закономерностей процесса растворения других элементов. Например, кажущаяся энергия активации растворения графита существенно (в 6 раз) меньше энергии растворения молибдена в сопоставимых условиях.

А.А. Вертман и А.М. Самарин [24] указывают, что плоские пакеты графита можно рассматривать как гигантские катионы углерода, отдающие в состав электронного газа электроны, не участвующие в обеспечении связей в пакете. Это согласуется с мнением А.А. Жукова [27], который считает, что в расплаве могут находиться как отдельные ионы углерода, так и плоские макромолекулы (пинакоиды). При этом пинакоиды не являются обособленной фазой – они отдают четвертый валентный электрон в электронный газ металлического расплава, образуя таким образом макроионы. В результате получается истинный, а не коллоидный раствор.

Кроме того, по мнению авторов [24], отличительной особенностью жидких металлов как растворителей является наличие свободных электронов и относительно большая величина межатомных связей, что затрудняет статистическое распределение частиц и предопределяет склонность жидких металлических растворов к «агрегации» частиц. В случае растворения графита «агрегация» облегчается специфическими свойствами его кристаллической решетки.

Отметим, что, с одной стороны, по мнению исследователей гетерогенность исчезает уже после первого этапа науглероживания. С другой стороны, в результате получают существенно микронеоднородный расплав. При этом А.А. Вертман и А.М. Самарин [24] указывают, что время полного растворения корректно ставить в соответствие не выравниванию химического состава, а устранению микронеоднородности расплава.

А.А. Вертман [28] подчеркивает, что А.А. Байков справедливо называл «главной проблемой научной металлургии» проблему изучения свойств металлических расплавов, и соглашается, что металлургия может превратиться в науку только в том случае, если будут получены сведения о свойствах металла в жидком состоянии. Одним из важнейших элементов современных представлений о природе металлических расплавов является тесная взаимосвязь понятий микронеоднородность и неравновесность [65-68]. При этом указывается на

явление «металлургической наследственности»: в процессе фазового перехода «жидкий металл – твердый металл» наследуется, прежде всего, уровень неравновесности структурного состояния металла. Неравновесный, микронеоднородный расплав предопределяет после кристаллизации повышенный уровень несовершенств кристаллического строения (точечные дефекты, дислокации, разориетированные блоки), т.е., по сути, неравновесность структурного состояния твердого металла. С другой стороны, плавление твердого металла с большим количеством несовершенств кристаллического строения приводит к формированию более микронеоднородного расплава. Вышеизложенное находит отражение во взаимосвязи уровня и стабильности структурно-чувствительных свойств жидкого и твердого металла. Именно на изучении структурно-чувствительных свойств расплавов базируются современные методы оценки степени неравновесности и микронеоднородности структурных состояний расплавов железа [65, 67, 68, 70].

Таким образом, изучение закономерностей формирования равновесных, микрооднородных структурных состояний расплавов железа рассматривается как необходимое условие теоретической формулировки условий, гарантирующих заданное качество и надежность изделий. Исследованиями А.М. Самарина, А.А. Вертмана, Б.А. Баума и ряда других отечественных ученых показано, что наиболее полно реализовать потенциальные возможности, заложенные химическим составом, позволяет формирование перед кристаллизацией определенного структурного состояния расплава. Б.А. Баумом, Г.В. Тягуновым и их сотрудниками [65, 67] разработаны основы повышения качества стали путем термовременной обработки жидкого металла, приближающей структуру расплава к равновесному состоянию. При этом основное внимание уделяется перегреву металла до определенных (критических) температур, определяемых устойчивостью неравновесных микрогруппировок атомов. В частности, в работах [78, 79] установлено влияние уровня дефектности металла труб из стали марок 32Г1 и 32Г2 на характер температурных и временных зависимостей

кинематической вязкости расплавов, получаемых из соответствующих образцов. На основании результатов исследований методом вискозиметрии для повышения качества труб предложено применить «гомогенизирующую термическую обработку металлической жидкости» путем нагрева расплава стали 32Г2 до 1670 °С, а расплава стали 32Г1 до 1750 °С. В случае применения на практике в рамках современной технологической схемы этот перегрев должен быть реализован после получения требуемого химического состава металла в ходе внепечной обработки. Очевидно, что из-за высоких значений температур использование этого технологического инструмента повышения качества стали в реальных промышленных условиях существенно ограничено и требуется изыскание других технологических приемов повышения равновесности расплава.

Изучению закономерностей формирования расплавов железа при науглероживании посвящены работы научного коллектива под руководством С.П. Бурмасова [68, 69]. Авторами на основании результатов лабораторных и промышленных исследований анализируется возможность достижения равновесности расплавов уже в процессе их формирования в технологических условиях выплавки и обработки жидкого металла. При этом равновесность расплавов С.П. Бурмасов с коллегами изучали методом вискозиметрии, с использованием метода затухающих крутильных колебаний тигля с металлом. Суть экспериментальной методики состояла в изучении динамики формирования расплава в ходе изотермической выдержки при 1600 °С с фиксацией характера изменений кинематической вязкости жидкого металла (рисунок 1.2 а).

Авторы отмечают, что во всех случаях наблюдаемый характер изменения вязкости с приближением её с течением времени к определенному значению свидетельствовал о первоначальной неравновесности расплава и её релаксации, т.е. протекании необратимого процесса установления равновесия. При этом особенностью наблюдаемой картины изменения кинематической вязкости является наложение на общую тенденцию стабилизации уровня вязкости колебательного спектра, близкого к спектру гармонических затухающих

колебаний. С позиций неравновесной термодинамики [71] это указывает на возможность протекания при установлении макроскопического равновесия обратимых микроскопических процессов. К ним могут быть отнесены процессы формирования и разрушения микрогруппировок атомов, определяющих микронеоднородность неравновесного расплава. В случае науглероживания железа микронеоднородность неравновесного расплава будет определяться микрогруппировками (кластерами) сортового упорядочения с различным соотношением атомов железа и углерода. Время стабилизации значений кинематической вязкости (время релаксации) исследователи [68] ставили в соответствие завершению формирования микронеоднородного, равновесного расплава.

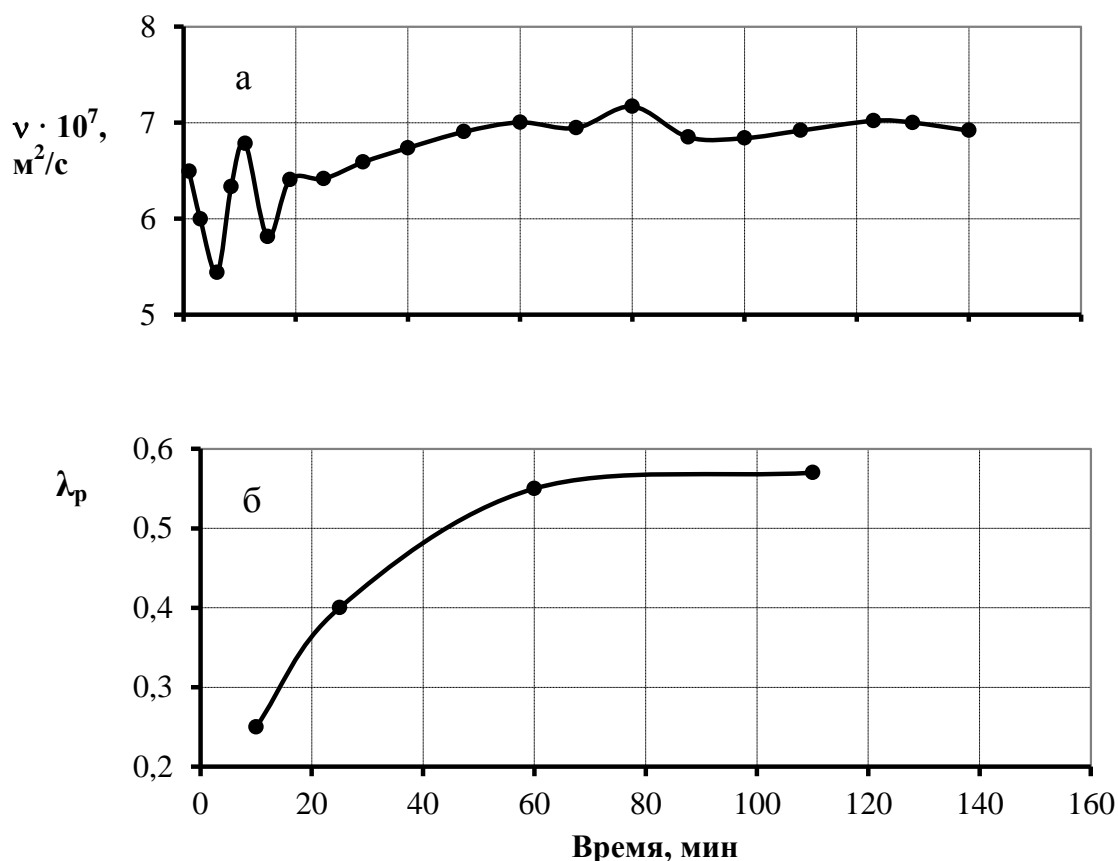


Рисунок 1.2 - Пластичность сплава «Fe – С» в сопоставлении со структурным состоянием расплава при его формировании: а - динамика изменения вязкости расплава железа при науглероживании до 0,38 мас.%; б – динамика изменения пластичности металла после кристаллизации [68]

В результате авторами [68] установлено, что продолжительность процесса формирования микрооднородного, равновесного структурного состояния расплава железа после науглероживания является достаточно большой и может существенно превышать длительность выдержки после корректировки состава металла по углероду в технологических условиях. При этом с увеличением степени науглероживания время, требуемое для формирования микрооднородного, равновесного расплава, возрастает [69]. Кроме того, авторы в ходе испытаний на пластичность образцов, закристаллизованных из расплавов с различной степенью завершения формирования равновесного структурного состояния, показали [68, 69], что с уменьшением микронеоднородности расплава перед кристаллизацией уровень свойств твердого металла возрастает (рисунок 1.2 б).

Таким образом, степень завершения формирования расплава и его перехода в равновесное структурное состояние является одним из основных параметров качества расплава, существенно влияющих на уровень и стабильность показателей качества готовой стали. А науглероживание может рассматриваться как одна из наиболее значимых причин неравновесности расплавов сталей. Поэтому влияние технологии науглероживания на качество расплава требует тщательного исследования. Это становится особенно актуальным в условиях современных высокоинтенсивных процессов при значительном возрастании степени науглероживания и ограничении технологических выдержек после корректировки химического состава.

При этом особую значимость приобретает изыскание путей интенсификации формирования микрооднородных расплавов. В работах научного коллектива под руководством С.П. Бурмасова отмечается значительное негативное влияние нежелательных примесей: кислорода и серы – на продолжительность формирования микрооднородных расплавов после легирования расплавов железа [68, 72]. В работе [69] на основании косвенных данных указывается на возможность отрицательного влияния кислорода на

продолжительность формирования микрооднородного расплава после науглероживания железа. А именно, положительное влияние одновременной присадки щелочноземельных металлов на время перехода в равновесное, микрооднородное структурное состояния расплава после науглероживания железа связывают с раскислением металла. Результаты прямых исследований влияния кислорода и серы на формирование расплавов железа при науглероживании в литературе отсутствуют. В условиях значительных концентраций кислорода и серы в полупродукте ДСП, подвергаемого науглероживанию, их влияние на качество расплавов, несомненно, требует исследования.

Другой аспект технологии науглероживания, требующий внимания с точки зрения формирования микрооднородного расплава – это тип используемого карбюризатора. В работе [63] А.В. Романова с сотрудниками на основе рентгенодифракционных исследований расплавов железо-углерод, близких по составу к эвтектическому (массовое содержание углерода 4,3 %), делают заключение, что структура исходного углерода, использованного для науглероживания железа, значительно влияет на параметры структуры ближнего порядка формируемого расплава. В частности, авторы показали, что использование для науглероживания железа кристаллического графита и аморфного углерода приводит к различным величинам двух наиболее точно определяемых характеристик структуры расплава: наиболее вероятного кратчайшего расстояния и положения первого дифракционного максимума. Различие между структурами расплавов, различающихся исходной структурной формой углерода, наблюдается при температурах 1250÷1450 °С и даже при 1550 °С, т.е. в условиях значительного перегрева над температурой ликвидус.

Кроме того научный коллектив под руководством А.В. Романовой [63] установил, что структура исходного карбюризатора влияет и на структуру твердого металла после кристаллизации. При этом особо подчеркнута влияние фактора времени: предварительно образцы выдерживались в жидком состоянии при 1550 °С 10 минут и 2 часа. Структура образцов, приготовленных с

использованием кристаллического графита и выдержанных 10 минут, содержала цементит и графит. В случае предварительной выдержки расплава в течение 2 часов в этих образцах, а также в образце, полученном с использованием аморфного углерода, графит не обнаруживался. Очевидно, что отмеченное может быть связано с тем, что процесс микрорастворения углерода происходит длительное время, которое зависит от типа использованного науглероживателя.

Опираясь на данные рентгенодифракционных исследований, А.В. Романова с сотрудниками [63] делает вывод, что после науглероживания по типам упаковки и распределению атомов углерода структура расплавов железо-углерод состава чугунов оказывается микронеоднородной. При этом характер микронеоднородностей существенно зависит от температуры, структуры исходного углерода и примесей (хотя по влиянию примесей данных не приводится). С точки зрения типа упаковки авторы отмечают, что после науглероживания структура расплавов железо-углерод состава чугунов хорошо описывается существованием, по крайней мере, двух типов микрогруппировок. Одни группировки состоят в основном из атомов железа и характеризуются плотной упаковкой. В других микрогруппировках средняя концентрация атомов углерода значительно больше, чем в первых, и упаковка иного типа. Авторы считают, что микрогруппировки с повышенным содержанием углерода могут иметь тип упаковки цементита только сразу после плавления, формируя после достаточной выдержки другой тип упаковки, близкий к гексагональной плотной для атомов железа.

Таким образом, структура карбюризатора является важным параметром, влияющим как на кинетику процесса, так и на микронеоднородность формирующихся при науглероживании расплавов.

Очевидно, что на процесс формирования расплава при науглероживании может оказывать влияние не только структура и свойства карбюризатора, не только примесный состав металла, но и структурное состояние исходного полупродукта. При выплавке стали в современной сверхмощной ДСП, в

большинстве случаев, основу металлошихты составляет стальной лом. Согласно современным представлениям о взаимосвязи структуры и свойств жидкого и твердого металла одним из существенных факторов, определяющих степень неравновесности расплава после плавления, является дефектность структуры исходного твердого металла. Поэтому качество металлошихты может рассматриваться как один из значимых технологических факторов, влияющих на равновесность расплава и уровень эксплуатационных и технологических свойств готовой стали. Это нашло подтверждение в ходе исследования структурно-чувствительных свойств расплавов газонефтепроводных трубных сталей 22ГЮ, 20-КСХ, 13ХФА, произведенных в условиях литейно-прокатного комплекса ОАО «ОМК-СТАЛЬ» [80]. Уровень значений и величина нестабильности структурно-чувствительных свойств жидкого металла (поверхностного натяжения, кинематической вязкости и плотности) на температурных и временных зависимостях позволили авторам сделать вывод о том, что для плавки с использованием в шихтовке повышенной доли амортизационного лома характерна существенно большая неравновесность структурного состояния расплавов в сравнении с плавками с использованием в шихтовке высокой доли оборотного тяжеловесного лома. Повышенная неравновесность расплава, по мнению авторов, ключевая причина неудовлетворительных испытаний сварного соединения газонефтепроводных труб на сплющивание, изгиб и ударную вязкость.

Кроме того, авторами [80] подчеркнуто положительное влияние на равновесность расплава готовой стали и качество сварных труб повышенной температуры перегрева полупродукта в дуговой печи.

На наш взгляд, в условиях сверхмощных ДСП более значимым является другой параметр режима нагрева и плавления - скорость плавления, обусловленная интенсивностью подвода мощности. В работе [54] на основе лабораторных исследований расплавов чистого железа и его прецизионных сплавов выдвинуты два принципиальных положения:

- с возрастанием скорости плавления неравновесность структурного состояния формируемого расплава возрастает;
- степень неравновесности исходного железоуглеродистого расплава – один из ключевых факторов, влияющих на продолжительность перехода жидкого металла в микрооднородное, равновесное структурное состояние после микролегирования ванадием. А именно, чем больше неравновесность структурного состояния исходного расплава, тем быстрее происходит переход в равновесное структурное состояние после микролегирования.

В связи с тем, что отмеченные научные факты могут быть основной причиной отсутствия резкого снижения качества стали из-за резкого возрастания степени науглероживания при переходе к высокоинтенсивным процессам, влияние интенсивности плавления в ДСП на качество жидкого и твердого металла требует отдельного изучения.

1.4 Проблемы качества готовой стали

При производстве стали монопроцессом доминирует концепция отрицательного влияния науглероживания на качество стали. В частности, авторы работы [2] на основе опыта работы ККЦ ПАО «ЕВРАЗ – ДМЗ им. Петровского» делают вывод, что науглероживание конвертерной стали в ковше влияет на качество стали и повышает брак. При увеличении степени науглероживания с 0 % до 0,15 % для стали 3пс брак увеличивается с 2,7 до 3,5 кг/т. (т.е. возрастает практически в 2 раза), для стали 5 пс с 2,7 до 3,5 кг/т. Авторы связывают отрицательное влияние увеличения степени науглероживания с большим содержанием золы в антраците и ухудшением условий десульфурации. Поэтому принятая в ККЦ технология накладывает ограничения на степень науглероживания – не более 0,1 %.

При производстве стали современными высокоинтенсивными процессами оценка влияния науглероживания на качество стали является не столь однозначной. По сути, от концепции негативного влияния науглероживания

перешли к концепции минимизации отрицательного влияния науглероживания на качество. С одной стороны, не отрицается, что науглероживание негативно влияет на качество стали. Например, согласно работе [4] опробование технологии науглероживания чугуном в условиях конвертерного цеха НТМК позволило сделать вывод о более низком качестве стали в сравнении с технологией продувки до нижнего предела для заданной марки стали и выпуском плавки без науглероживания: при науглероживании чугуном сталь отличалась большим количеством неметаллических включений. С другой стороны, интенсификация делает науглероживание неотъемлемым элементом технологии. Поэтому основное внимание исследователей направлено не на обсуждение целесообразности науглероживания, а на поиск параметров науглероживания, сводящих к минимуму негативное влияние на качество и обеспечивающих попадание показателей качества в пределы регламентированных диапазонов.

При этом по одному из главных параметров – допустимой степени науглероживания мнения расходятся. Одни исследователи считают, что науглероживание не влияет на качество стали. В частности, исходя из опыта ОАО «ЕВРАЗ-Западно-Сибирский металлургический комбинат» по выплавке рельсовой стали Э76Ф и НЭ76Ф в сверхмощной ДСП, авторы работы [3] указывают на то, что изменение ограничения на содержание углерода в полупродукте с не менее 0,6 % до не менее 0,1 % не сказалось отрицательно на качестве стали. С другой стороны, на ряде заводов при производстве качественного металла накладывают жесткие ограничения на допустимую степень науглероживания, т.е. рассматривают в качестве оптимальных технологические принципы, выработанные при производстве стали монопроцессами. В частности, несмотря на то, что при отработке технологии науглероживания в конвертерном цехе ОАО «НТМК» была установлена возможность получения при значительном науглероживании параметров качества стали, удовлетворяющих требованиям стандартов [4], в качестве одного из наиболее значимых технологических условий при производстве транспортного

металла был установлен регламент – содержание углерода в полупродукте должно быть не более 0,1 % ниже нижнего предела в заданной марке стали [21]. В работе [12] говорится о необходимости для получения требуемого качества стали ограничения степени науглероживания конвертерного металла кусковыми или порошкообразными карбюризаторами величиной не более 0,2 %.

Таким образом, с позиций качества стали при наличии технологических возможностей целесообразно ограничение степени науглероживания. Это является еще одним аргументом в пользу отмеченной ранее при рассмотрении эффективности науглероживания с позиций усвоения углерода технологии использования нескольких полупродуктов с различным содержанием углерода.

Практически все исследователи признают значимость для качества металла типа науглероживателя и его качества. При этом качество карбюризатора определяется, прежде всего, его чистотой и содержанием нежелательных примесей. Соответственно, в большинстве случаев отрицательное влияние науглероживания на качество стали связывают с приростом содержания нежелательных примесей и повышением загрязненности металла неметаллическими включениями. В частности, данные работы [4] свидетельствуют, что тип науглероживателя может влиять на загрязненность стали неметаллическими включениями: существенно большую загрязненность стали сульфидными и оксидными включениями при использовании для науглероживания коксовой мелочи в сравнении с использованием графитов авторы связывают с существенно большим содержанием серы (0,43 % против не более 0,08 %) и золы (11,73 % против не более 2 %). Согласно работе [12] концентрация азота в кусковых карбюризаторах может достигать 2,2÷2,4 %. Соответственно, в этом случае на каждые 0,1 % прироста содержания углерода количество азота повышается в металле на 0,0010-0,0012 %. Авторы работы [11] считают одной из главных причин снижения содержания водорода в рельсовой стали уменьшение присаживаемого в ковш порошка кокса за счет использования для раскисления карбида кальция.

В работе [13] отмечается, что науглероживание чугуном позволяет получить более высокое качество стали в сравнении с науглероживанием углем. При этом авторы работы [12] подчеркивают, что науглероживание металла в ковше жидким чугуном возможно только при низком содержании в нем фосфора (менее 0,06-0,07 %) и серы (0,02-0,03 %).

Несмотря на то, что с точки зрения влияния науглероживания на качество стали в основном рассматривают изменение содержания в стали нежелательных примесей, в некоторых случаях обращается внимание на необходимость учета фактора распределения самого углерода. В частности, в работе [12], говоря об ограничении степени науглероживания конвертерного металла кусковыми или порошкообразными карбюризаторами величиной не более 0,2 %, в качестве одной из причин называют неравномерное распределение в металле углерода при высоком расходе карбюризатора. Хотя фактических данных, доказывающих это положение, не приводится.

Отмеченное выше улучшение качественных показателей при науглероживании жидким чугуном в сравнении с науглероживанием углем автор работы [13] связывает с положительным влиянием на структуру твердого металла:

- увеличиваются параметры решетки;
- уменьшаются размеры блоков мозаики и кристаллитов. Это увеличивает прочностные и другие служебные характеристики;
- имеет место большая плотность: меньшая плотность дислокаций и меньшее количество микрозагрязнений.

В свою очередь, в качестве причин улучшения микро- и макроструктур автор рассматривает:

- более равномерного внесения примесей чугуном;
- уменьшение ввода твердых раскислителей;
- уменьшение ввода твердого карбюризатора.

Именно с влиянием на структуру металла, вероятно, может быть связано существенное возрастание ударной вязкости (KCV-20 на 28,7 % отн., KCV-60 на 24,9 % отн.) из-за коррекции технологии науглероживания и раскисления при выплавке штрипсовых марок на ОАО «МК им. Ильича» [20]. Ввод на выпуске в ковш углеродистого фракционного материала марки М5 (содержание карбида кремния не менее 18 % при содержании углерода 60-70 %) не позволил решить задачу снижения загрязнения металла неметаллическими включениями (прежде всего, силикатами), но привел к существенному увеличению эксплуатационных свойств. Кроме прочего, это может быть связано с исключением науглероживания порошковой проволокой на комплексе доводки стали.

Как отмечено ранее, существенным резервом повышения уровня и стабильности эксплуатационных свойств стали является формирование равновесного, микрооднородного структурного состояния расплава перед кристаллизацией [65, 66, 67]. С большой долей вероятности отмеченное выше влияние технологии науглероживания на структуру и свойства твердого металла может быть связано с различной степенью завершения формирования микрооднородного структурного состояния расплава перед кристаллизацией. Несмотря на то, что при переходе к высокоинтенсивным процессам резко возросла степень науглероживания, изменился примесный состав полупродукта, увеличилось разнообразие технологических решений по получению заданной концентрации углерода в металле, влияние этих технологических изменений на качество стали с точки зрения формирования расплавов практически не изучено.

Несомненно, при разработке принципов технологии науглероживания, гарантирующих заданное качество и надежность изделий, необходимо проведение детальных исследований в этом направлении.

1.5 Постановка задач исследования

Анализ литературных данных позволяет сделать следующие заключения:

а) в качестве основных критериев эффективности технологии науглероживания при производстве стали могут рассматриваться:

- величина и стабильность усвоения углерода;
- влияние на качество расплава (на степень неравновесности структурного состояния);
- влияние на качество готовой стали.

Именно изучение этих параметров должно составлять основу разработки и оптимизации технологии науглероживания;

б) комплексных исследований с анализом зависимостей всех критериев эффективности от технологических параметров науглероживания практически не проводилось. А именно:

- в большинстве случаев основное внимание при оценке эффективности технологии науглероживания уделяется усвоению углерода;
- акцент при оценке влияния науглероживания на качество стали делается на изменении содержания неметаллических включений и нежелательных примесей;
- недостаточно изучено влияние науглероживания на качество литого и деформированного металла, на эксплуатационные свойства стали;
- исследований влияния науглероживания на степень неравновесности структурных состояний расплавов промышленных сталей фактически не проводилось.

в) результаты системного изучения технологии науглероживания высокоокисленного полупродукта ДСП в литературе отсутствуют:

- имеющаяся разрозненная информация о реализованных технологических решениях по науглероживанию полупродукта ДСП имеет ограниченный характер, существенно связана с марочным сортаментом, со спецификой оборудования и технологии конкретного предприятия, не содержит

- обобщений и не позволяет сформулировать принципы оптимальной технологии науглероживания;
- в настоящее время с точки зрения влияния окисленности полупродукта на процессы науглероживания основное внимание уделяется усвоению углерода.
 - влияние содержания серы в металле на процессы науглероживания практически не рассматривается;
 - в литературе отсутствуют результаты целенаправленного изучения влияния примесного состава полупродукта на процессы формирования расплавов при науглероживании;
 - требует специальных исследований порядок решения задач раскисления и науглероживания высокоокисленного полупродукта.
- г) требует дальнейшего изучения влияние типа карбюризатора на эффективность науглероживания:
- среди опубликованных данных нет информации о результатах специальных, целенаправленных, комплексных исследований по влиянию типа науглероживателя как технологического фактора на эффективность науглероживания высокоокисленного полупродукта ДСП;
 - недостаточно изучено влияние типа карбюризатора на формирование расплавов при науглероживании железа, особенно при содержаниях углерода, соответствующих составу сталей;
 - несмотря на достаточно широкое применение, всесторонней оценки влияния карбида кремния на эффективность науглероживания полупродукта ДСП не проводилось;
- д) нет всесторонней оценки значимости фактора времени науглероживания полупродукта: на выпуске или в ходе внепечной обработки;
- е) требует дальнейшего изучения величина допустимой корректировки состава металла по углероду на агрегате «ковш-печь».

Исходя из установленного научного факта взаимосвязи свойств жидкого и твердого металла, сохранения наследственной связи дефектности и структурной

неоднородности твердого и жидкого состояний при фазовом переходе, изучение степени равновесности расплавов может рассматриваться в качестве интегральной (комплексной) оценки качества готовой стали.

Науглероживание является неотъемлемым элементом технологии при производстве стали современными высокоинтенсивными процессами, так как в большинстве случаев с целью повышения технико-экономической эффективности технология предполагает получение стали из унифицированного низкоуглеродистого полупродукта. Достаточно глубокое обезуглероживание металла в плавильном агрегате (до 0,1 % углерода и ниже) в условиях интенсивной продувки кислородом предопределяет значительную окисленность полупродукта. Кроме того, перенос решения технологической задачи десульфурации на этап внепечной обработки стали во многих случаях приводит к получению на выпуске из плавильного агрегата значительного содержания серы в металле. Таким образом, примесный состав полупродукта, который необходимо подвергнуть науглероживанию, отличается относительно большими концентрациями кислорода и серы.

В этих условиях, в связи с абсолютной неизученностью вопроса, приоритетным направлением исследований может быть выступить расширение и углубление представлений о влиянии кислорода и серы на процессы формирования расплавов при проведении наиболее важной и типичной для современного сталеплавильного процесса технологической операции – науглероживания.

Поэтому основными задачами настоящей работы были поставлены:

- 1) Исследование влияния науглероживания металла на равновесность расплавов и качество стали.
- 2) Исследование особенностей формирования расплавов при науглероживании полупродукта ДСП.
- 3) Анализ возможностей повышения эффективности науглероживания за счет оптимизации окисленности полупродукта.

- 4) Исследование способов повышения эффективности науглероживания за счет комплексного решения задач раскисления и науглероживания.
- 5) Разработка технологии науглероживания металла при выплавке трубных сталей с использованием полупродукта ДСП.
- 6) Промышленное внедрение разработанной технологии и оценка ее эффективности.

2 ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСНОСТИ И УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ РАСПЛАВОВ ПРИ НАУГЛЕРОЖИВАНИИ

2.1 Методика исследований

2.1.1 Метод исследования

Равновесность расплавов оценивали на основе анализа закономерностей их формирования. В качестве основной характеристики процесса формирования расплава рассматривают продолжительность перехода в микрооднородное, равновесное структурное состояние, т.е. время завершения структурных изменений на уровне ближнего порядка.

В настоящее время в качестве основного индикатора структурных изменений в расплаве используют структурно-чувствительные свойства расплава: изменения структурного состояния отражаются на соответствующей динамике изменения структурно-чувствительных свойств, отсутствию изменений структурного состояния отвечает стабильность значений структурно-чувствительных свойств. В частности, А.А. Вертман указывает в работе [70], что измерения физических свойств следует рассматривать как приоритетное направления экспериментального изучения строения реальных металлических расплавов. При этом автор обращает внимание, что еще И.С. Курнаков подчеркивал экстремальную чувствительность вискозиметрии как способа физико-химического анализа. Именно на изучении этого свойства были основаны наши исследования динамики формирования расплавов.

Среди вариантов вискозиметрии расплавов металлов А.А. Вертман [70] обращает внимание на значительные преимущества бесконтактного метода крутильных колебаний тигля с расплавом. Его преимуществом является оказание минимального возмущающего воздействия на структуру жидкого металла. Поэтому, кроме собственно определения кинематической вязкости, этот метод широко используется для исследования структурных состояний жидких металлов. Исходя из этого, именно этот метод был использован нами для исследований.

Сущность метода состоит в том, что подвешенный на упругой нити тигель с металлом поворачивают вокруг вертикальной оси на некоторый угол от положения равновесия. После снятия внешних сил тигель совершает вращательные колебания, затухающие как за счет сил трения, характерных для данной подвесной системы, так и за счет вязкого течения слоев расплава, если металл находится в виде жидкой фазы. Регистрируется логарифмический декремент затухания колебаний и период колебаний системы. Для расплава возможно определение расчетным путем с использованием регистрируемых параметров и математического аппарата, разработанного Е.Г. Швидковским [75], величины кинематической вязкости.

2.1.2 Экспериментальная установка

Установка для исследования кинематической вязкости жидких металлов, устройство которой показано на рисунках 2.1, 2.2, 2.3, включает высокотемпературный вискозиметр, вакуумную систему, систему электропитания, систему водяного охлаждения, систему подачи газов, систему контрольно-измерительных приборов. Вискозиметр (рисунок 2.2) представлен высокотемпературной вакуумной электропечью сопротивления, состоящей из корпуса (1), нижней крышки (2), трубы (3) с патрубком (4). Корпус печи и нижняя крышка охлаждались водой. На корпусе укреплены катушки статора (5), к которым подавали трехфазное напряжение, создающее вращающееся магнитное поле для закручивания тигля с металлом. Через вакуумные уплотнения в нижней крышке во внутреннее пространство печи введены термопара (8) и водоохлаждаемые медные токоподводы (6), соединенные бифилярным молибденовым нагревателем (7), окруженным системой цилиндрических и торцевых (верхних и нижних) экранов (11).

На чехле термопары установлена дополнительная система экранов, подавляющая конвективные потоки газа в изотермической зоне печи.

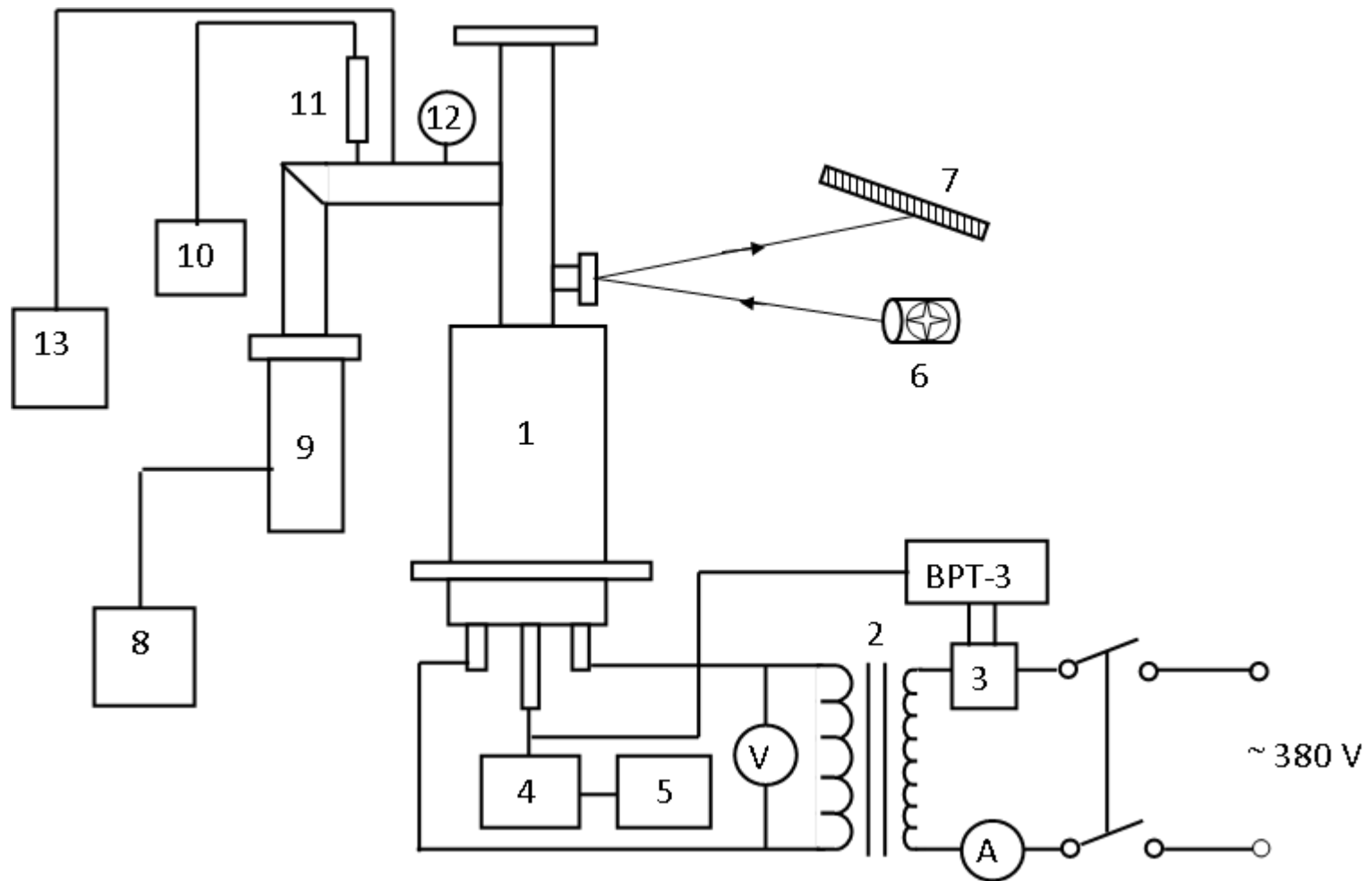
В трубе (3) на уровне зеркала подвесной системы находится окно (13) для

регистрации параметров колебаний тигля. На патрубке (4) закреплены вакуумные вводы для термодарной лампы и мановакуумметра и труба, соединяющая вискозиметр с системой подачи газа. На фланце патрубка установлен диффузионный насос (12). Все разъемные соединения вискозиметра герметизированы уплотнительными прокладками (9) из вакуумной резины.

Вискозиметр с помощью регулировочных винтов установлен на консольной опоре, крепящейся к капитальной стене, что исключало возникновение качательных колебаний подвесной системы за счет внешних возмущений и давало возможность настраивать ось вискозиметра строго вертикально.

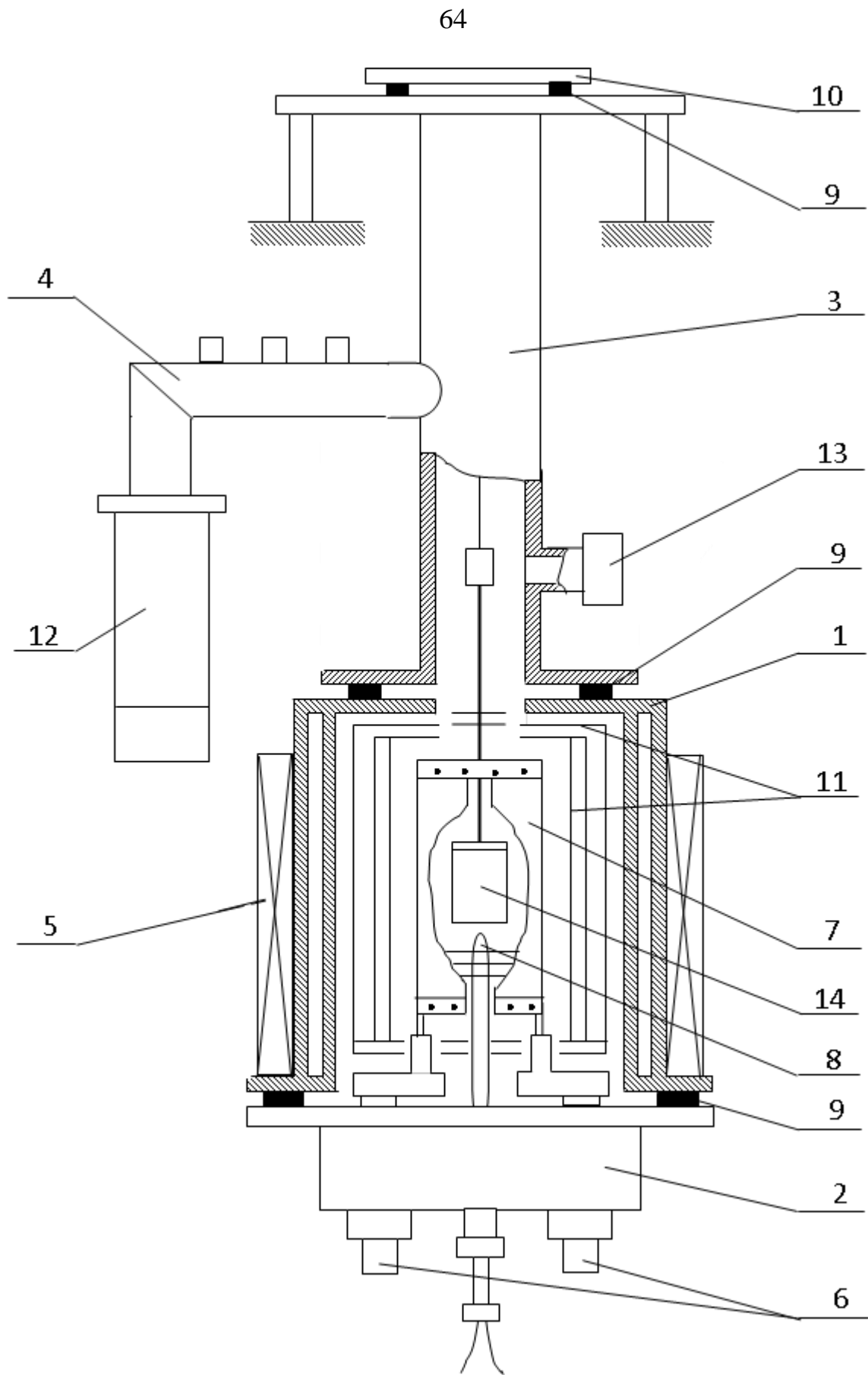
Вакуумная система установки (рисунок 2.1) включает форвакуумный (2НВР-5ДМ) и диффузионный (ЦВЛ-100) насосы (8,9) и позволяет создавать разряжение до $0,0133 \text{ Па}$ (10^{-4} мм.рт.ст.). Давление в системе измеряли с помощью мембранного мановакуумметра (12), термодарной лампы ВТ-2 (11) и вакуумметра ВИТ-2 (10).

Напряжение на нагреватель подавали через силовой понижающий трансформатор (2) мощностью 40 кВт. Плавную регулировку напряжения обеспечивали тиристорным регулятором (3) ВРТ-3, что обеспечивало установление требуемой температуры за 1-2 минуты и ее поддержание с точностью $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Температуру в изотермической зоне печи измеряли с помощью термопары ВР 5/20, холодные концы которой термостатировали прибором «Нуль-В» (4), и прибора комбинированного цифрового Щ 4313 (5). С целью уравнивания скоростей нагрева металла в тигле и горячего спая термопары последний помещали в защитный корундовый чехол. Расстояние от горячего спая термопары до дна тигля не превышало 5 мм. Перед опытами термопару периодически градуировали по точкам плавления чистых металлов никеля и железа.



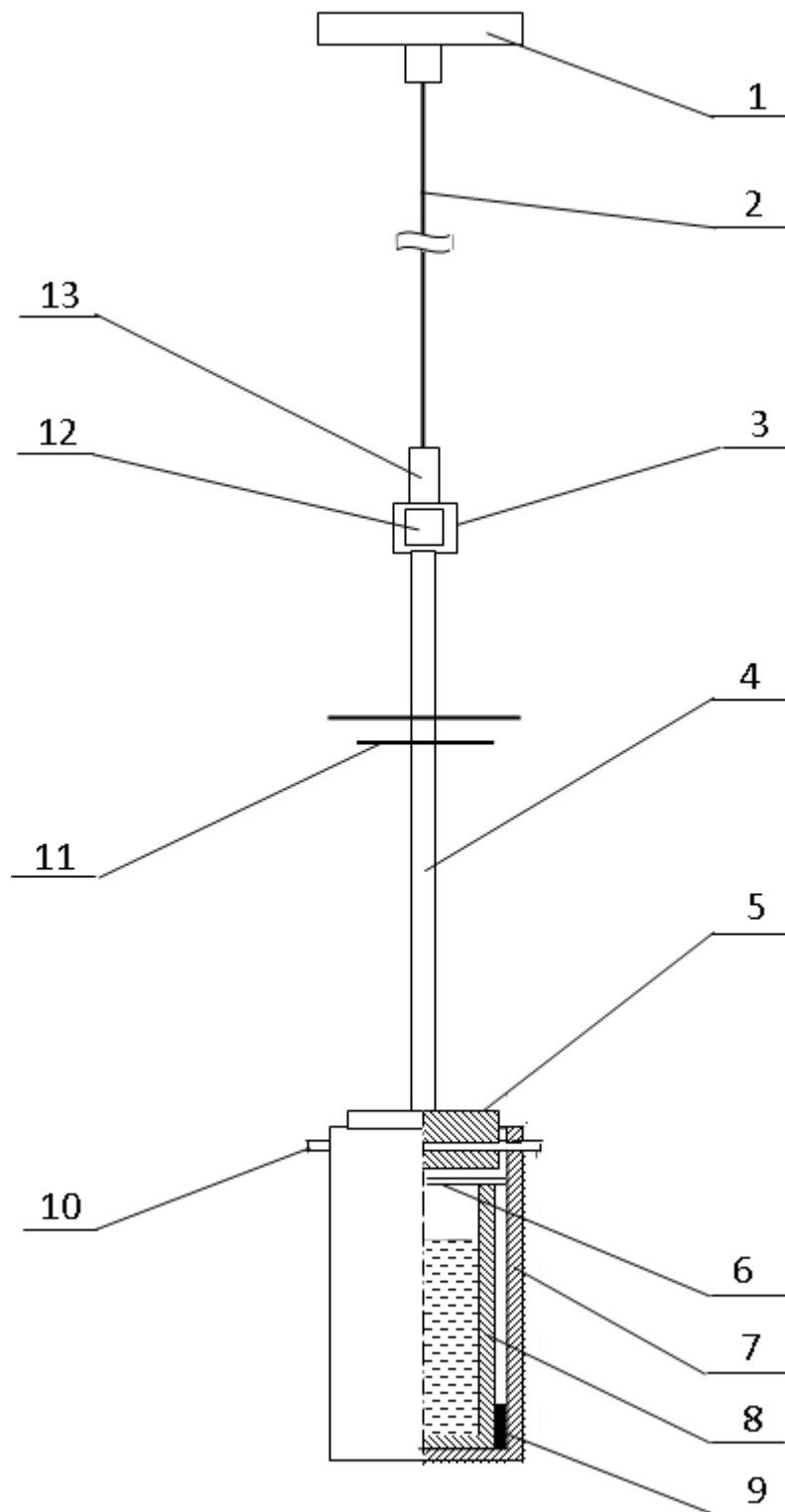
Обозначения в тексте

Рисунок 2.1 - Схема установки для изучения кинематической вязкости металлических расплавов



Обозначения в тексте

Рисунок 2.2 - Схема высокотемпературного вискозиметра



Обозначения в тексте

Рисунок 2.3 - Схема подвесной системы

Подвесная система (рисунок 2.3) состоит из опорного кольца (1), к которому крепили упругую нихромовую нить (2) диаметром 0,2 мм. Для снятия внутренних напряжений нить предварительно подвергали отжигу. На нижнем конце нити закрепляли втулку (13) из эбонита, препятствующую ее нагреву за счет теплопроводности, соединенную через переходную алюминиевую втулку (3), на которой крепили зеркало (12), с молибденовым штоком (4). На штоке с помощью шайбы (5) устанавливали наружный молибденовый тигель (7), между которым и внутренним огнеупорным (8) располагали центрирующее молибденовое кольцо (9). Для защиты нити и зеркала от действия прямого излучения нагревателя на шток были надеты молибденовые экраны (11). Для предотвращения попадания в жидкий металл «нагара» со стенок трубы и брызг жидкого металла на детали подвесной системы на внутренний тигель помещали крышку (6) из молибдена. Для регистрации параметров вращательных колебаний подвесной системы (см. рисунок 2.1) служил осветитель (6) и регистратор положения световой метки (7).

2.1.3 Методика эксперимента

Массу исследуемых образцов металла выбирали, исходя из необходимости обеспечить превышение высоты (глубины) металла над радиусом тигля не менее 1,85 раза. Это обеспечивало полное затухание вязких волн, распространяющихся от дна тигля и исключало их влияние на распределение скоростей у поверхности жидкости. Образцы перед опытом взвешивали на электронных весах с цифровой индикацией и помещали во внутренний тигель подвесной системы. Радиус тигля измеряли в нескольких местах с точностью 0,1 мм и усредняли полученные значения. Подвесную систему устанавливали в вискозиметре, который вакуумировали до разряжения 0,0133 Па (10^{-4} мм.рт.ст.). После этого в рабочей камере создавали требуемую газовую атмосферу путем напуска гелия высокой чистоты (тип А). Далее проводили нагрев, собственно эксперимент и охлаждение. В ходе эксперимента в рабочей камере поддерживали атмосферное

давление с помощью буферной камеры.

При проведении эксперимента определялись логарифмический декремент затухания и период колебаний подвесной системы. Последние регистрировались с помощью оптической системы, состоящей из стандартного осветителя и автоматического регистратора положения световой метки.

Градуировку подвесной системы проводили двумя эталонными дисками с различными моментами инерции. Полученные значения момента инерции усреднялись.

Логарифмический декремент затухания крутильных колебаний и период колебаний для пустой подвесной системы определяли непосредственно в вискозиметре в атмосфере и при температурах, при которых проводили в дальнейшем эксперименты.

Исходя из опыта предыдущих исследований установлено, что из распространенных огнеупорных материалов наиболее «химически инертным» к металлу может рассматриваться оксид циркония ZrO_2 . Поэтому для проведения исследований вязкости расплава были использованы огнеупорные тигли именно из этого материала.

Суть экспериментальной методики, использованной для оценки влияния примесей на формирование расплавов при науглероживании, состояла в изучении динамики формирования расплава в ходе изотермической выдержки при $1600\text{ }^\circ\text{C}$ после внесения углеродсодержащей добавки с фиксацией характера изменений кинематической вязкости жидкого металла, который схематично иллюстрируется рисунком 2.4. Время стабилизации значений кинематической (время релаксации) ставили в соответствие завершению формирования микрооднородного, равновесного расплава.

Трактовка полученных экспериментальных данных позволяет как оценить неравновесности структурного состояния исходного металла, так и время перехода в равновесное структурное состояние после науглероживания.

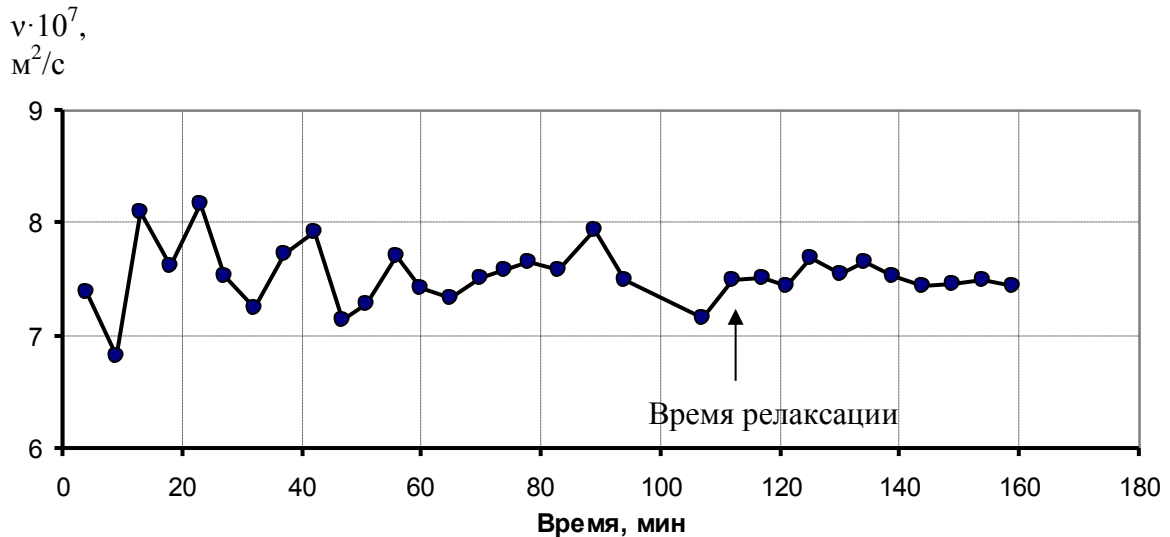


Рисунок 2.4 - Динамика изменения кинематической вязкости при формировании расплавов железа

2.1.4 Особенности экспериментальной установки и методики обработки экспериментальных данных

Отличительными особенностями экспериментальной установки и методики обработки экспериментальных данных являлись:

- 1) Оснащение вакуумного высокотемпературного вискозиметра уникальным автоматическим регулятором положения световой метки, позволившим за счет аппаратных и программных решений в корне изменить характер получаемых первичных экспериментальных данных: вместо дискретного спектра амплитуд колебаний появилась возможность получать в оцифрованном виде практически непрерывную зависимость затухающих колебаний положения световой метки от времени.
- 2) Использование оригинальной методики обработки первичных экспериментальных данных с целью определения логарифмического декремента и периода затухающих крутильных колебаний. На основе пакета MATLAB разработано программное обеспечение, позволяющее при обработке первичных экспериментальных данных получить все параметры уравнения затухающих колебаний, в том числе логарифмический декремент и период колебаний.
- 3) Расчет с помощью пакета MATLAB кинематической вязкости на основе

математического аппарата метода, разработанного Швидковским Е.Г. [75], путем непосредственного расчета бесселевых функций и сумм гиперболических тангенсов без использования традиционных приближений функции трения.

Принципиально новые подходы к регистрации и обработке экспериментальных данных позволили повысить достоверность, объем и информативность результатов экспериментов.

2.2 Науглероживание как один из наиболее значимых источников неравновесности расплавов трубных сталей

Обобщение результатов многолетних исследований, выполненных при производстве трубных сталей с использованием современной технологической схемы, включающей сверхмощную ДСП-135, установку «печь-ковш», вакууматор и МНЛЗ, показало, что неравновесность расплава, прежде всего, связана со снижением уровня пластических свойств готовой стали. Это иллюстрируют экспериментальные данные, представленные на рисунке 2.5. Образцы сталей, характеризующиеся большим значением времени релаксации (т.е. большей неравновесностью), имеют пониженные значения относительного удлинения при испытаниях на разрыв. Установлена также в общем случае связь неравновесности структурного состояния расплава и дефектности литой заготовки.

Современная технология науглероживания полупродукта ДСП предполагает возможность получения требуемой концентрации углерода в два этапа: основное науглероживание во время выпуска из печи в сталеразливочный ковш и при необходимости корректировка содержания углерода в ходе внепечной обработки на УВОС. С одной стороны, это обеспечивает стабильное попадание в марочные пределы содержания углерода в условиях высокоинтенсивного процесса и определённой нестабильности технологически значимых параметров. С другой стороны, необходима согласованная оптимизация как этапа технологии науглероживания полупродукта на выпуске из плавильного агрегата, так и параметров технологии науглероживания в ходе обработки на УВОС. При этом изучения и оптимизации, прежде всего, требуют два взаимосвязанных

технологических параметра: допустимая степень науглероживания в ходе обработки на установке «печь-ковш» и, соответственно, полнота решения задачи науглероживания на выпуске из плавильного агрегата. Очевидно, что это находит отражение в согласованной регламентации допустимой величины отклонений содержания углерода в металле по приходу на УВОС от марочной концентрации и максимально допустимого для ввода на агрегате «ковш-печь» количества углеродсодержащей проволоки.

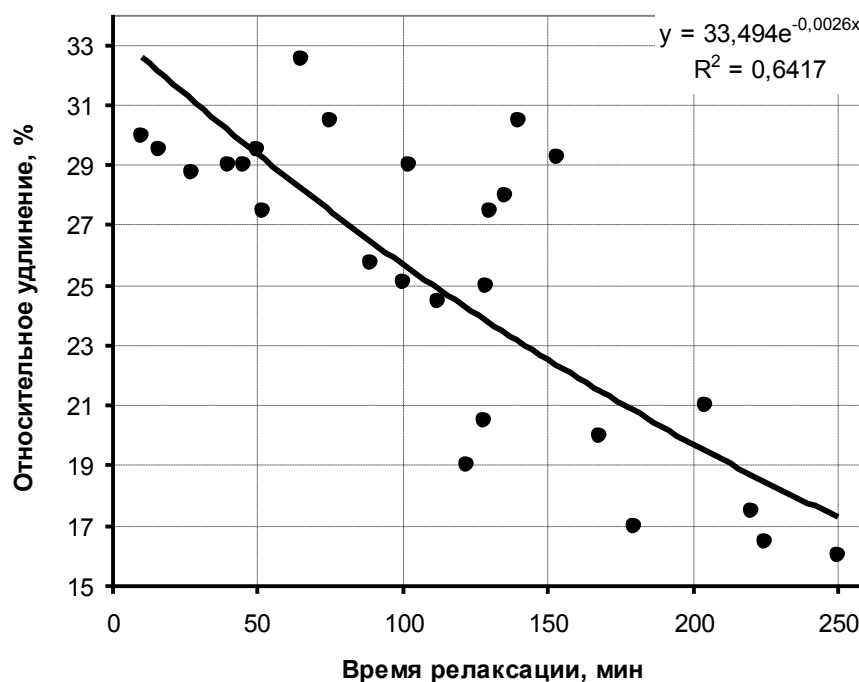


Рисунок 2.5 - Взаимосвязь равновесности расплава и пластичности углеродистых трубных сталей

При изучении и оптимизации технологии науглероживания мартеновского полупродукта нами было показано [76], что при увеличении степени науглероживания в ходе обработки на агрегате «ковш-печь» резко возрастают брак НЛЗ по дефекту «продольная трещина» и брак труб по дефектам металлургического происхождения (рисунки 2.6 и 2.7). В результате в практику работы мартеновского цеха было внедрено технологическое ограничение максимальной присадки углеродсодержащих материалов на установке «ковш-печь» величиной не более 200 кг на ковш.

При переходе на выплавку полупродукта в ДСП отрицательное влияние возрастания степени науглероживания металла в ходе обработки на УВОС на

качество непрерывнолитых заготовок и металла труб сохранилось. В частности, представленные на рисунке 2.8 данные свидетельствуют о резком снижении качества труб из стали 32Г при увеличении степени науглероживания на УВОС.

В результате систематизации и анализа промышленных данных установлено, что для минимизации влияния присадки углеродсодержащих в ходе обработки на УВОС на качество труб необходимо ограничение размера корректирующей добавки углеродсодержащей проволоки величиной 100 кг на ковш (0,05-0,07 % углерода). В связи с этим в качестве одного из определяющих элементов технологии науглероживания было принято ограничение присадки углеродсодержащих материалов на УВОС отмеченной величиной. Очевидно, что большое количество задаваемой проволоки связано с низким содержанием углерода по приходу на УВОС. Поэтому ограничение количества углеродсодержащих материалов, вводимых на УВОС, потребовало согласованной регламентации отклонения содержания углерода в первой пробе по приходу на УВОС от целевого значения марочного содержания углерода в металле величиной не более 0,05-0,07 %.

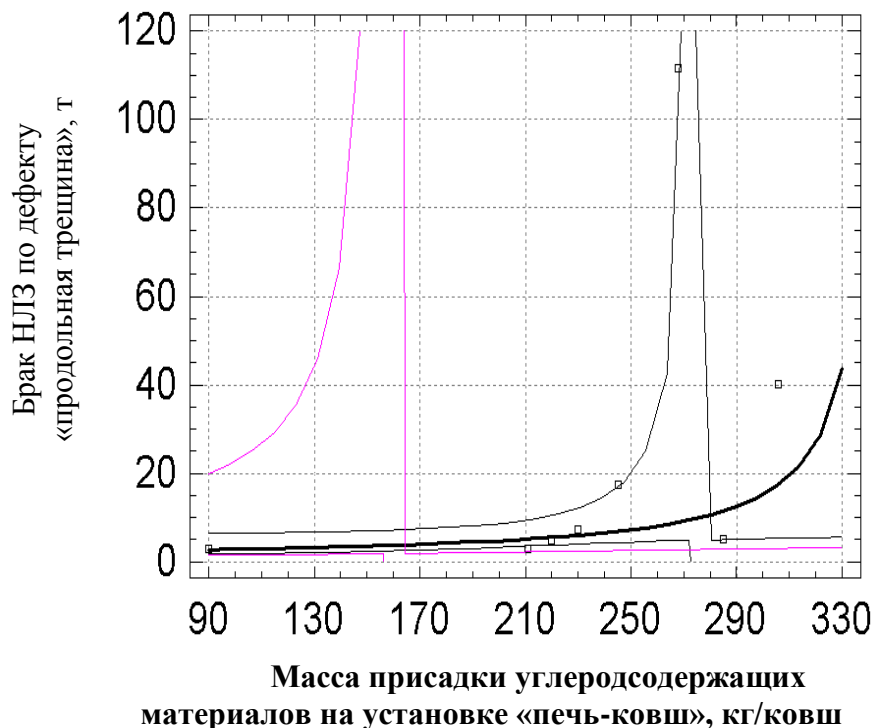


Рисунок 2.6 - Влияние степени науглероживания в ходе обработки на УВОС на величину брака НЛЗ по продольной трещине (мартеновский полупродукт, сталь 32Г2, диаметр НЛЗ 400 мм)

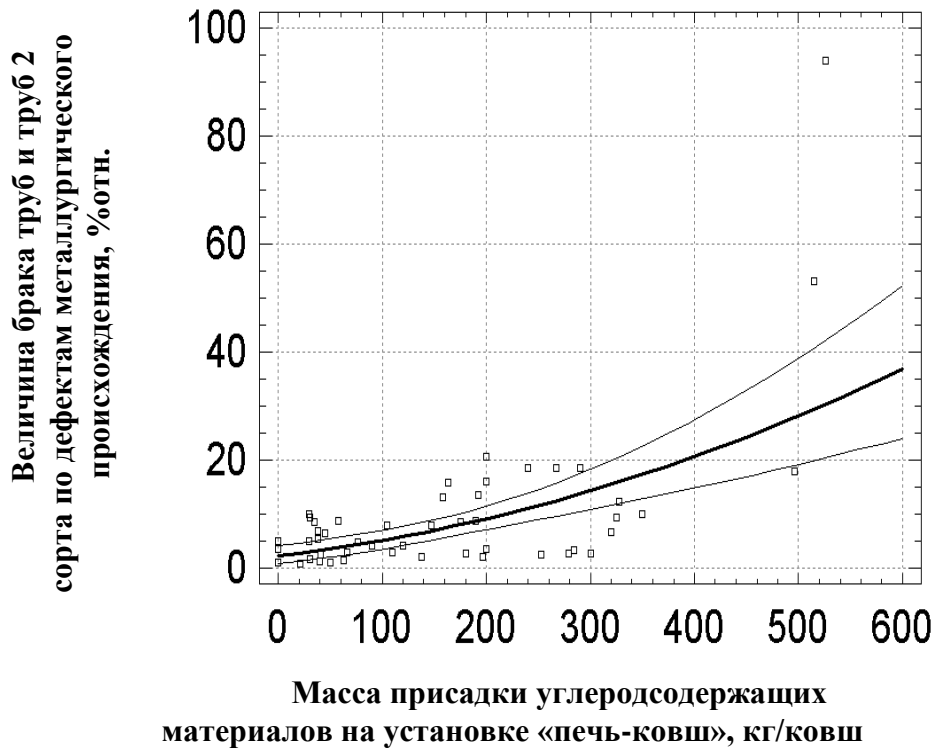


Рисунок 2.7 - Влияние степени науглероживания в ходе обработки на УВОС на величину брака труб по дефектам металлургического происхождения (мартеновский полупродукт, сталь Д, типоразмер трубы 245×7,9 мм×мм)

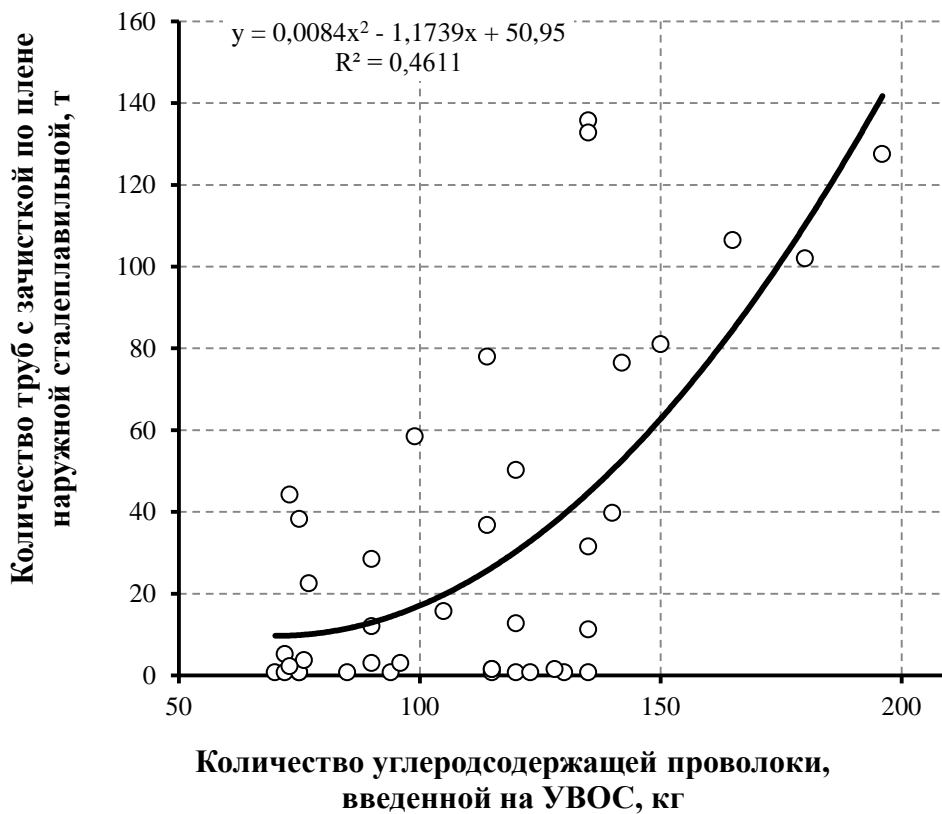


Рисунок 2.8 - Влияние степени науглероживания в ходе обработки на УВОС на качество труб (полупродукт ДСП, сталь 32Г)

При изыскании причин отрицательного влияния повышенной величины корректировок по углероду в ходе внепечной обработки на качество металла труб были проведены сравнительные исследования равновесности структурных состояний расплавов промышленных сталей. Экспериментальные данные, представленные на рисунке 2.9 свидетельствуют, что плавки с большой величиной корректировки по углероду путём введения углеродсодержащей проволоки в ходе обработки на УВОС характеризуются значительно большей неравновесностью структурного состояния расплава. Именно это может рассматриваться в качестве основной причины значительной доли брака. Таким образом, природа отрицательного влияния увеличения степени науглероживания на агрегате «ковш-печь» связана с возрастанием степени неравновесности структурного состояния расплава стали перед кристаллизацией.

Анализ промышленных данных позволил выделить другой параметр технологии науглероживания на УВОС, существенно влияющий на качество жидкого и твердого металла – это время корректировки состава металла по углероду. В частности, данные, представленные на рисунке 2.10, свидетельствуют, что смещение корректировок на завершающие этапы обработки способствует снижению пластичности стали. Результаты исследований методом вискозиметрии структурных состояний расплавов позволили связать снижение эксплуатационных свойств с возрастанием степени неравновесности расплавов. Экспериментальные данные, представленные на рисунке 2.11, указывают на возрастание времени релаксации и, соответственно, степени неравновесности расплавов стали Д по мере сокращения времени до окончания обработки после последней корректировки по углероду на УВОС.

Таким образом, смещение корректировок состава металла по содержанию углерода на завершающие этапы внепечной обработки снижает качество металла. Более того дисперсионный анализ позволяет выдвинуть положение, что при относительно небольших расходах углеродсодержащей проволоки (до 100 кг на 135-тонный ковш) с точки зрения влияния на качество жидкого и твердого металла время корректировки по углероду является определяющим параметром технологии науглероживания на УВОС.

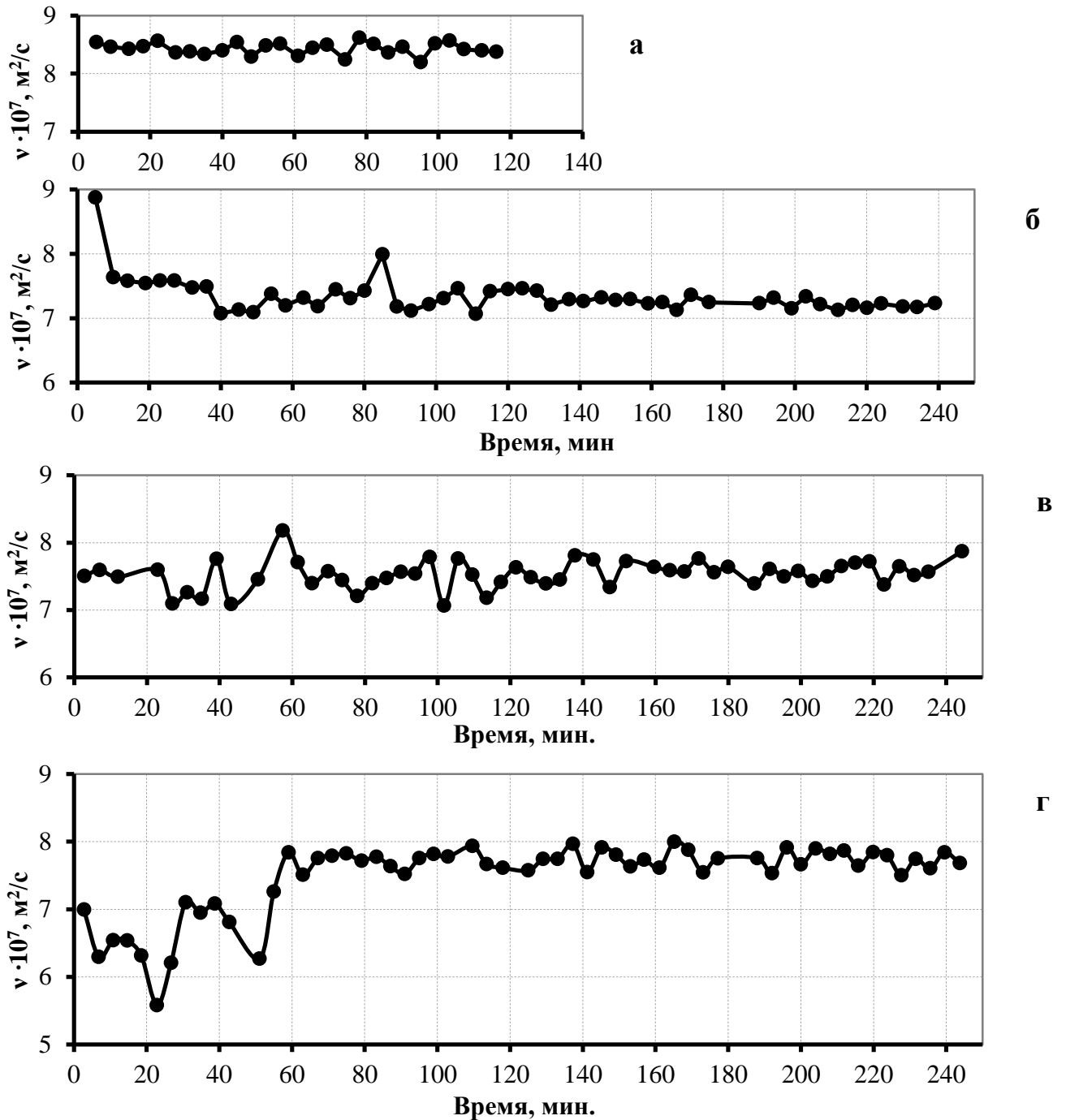


Рисунок 2.9 – Влияние степени науглероживания в ходе обработки на УВОС полупродукта ДСП на равновесность расплавов промышленных сталей:

а – сталь Д, без присадок углеродсодержащей проволоки, отсутствие брака;

б - сталь Д, 70 кг на ковш 135 т, отсутствие брака;

в - сталь Д, 152 кг на ковш 135 т, брак 6,4 т, зачистка по наружной плене 70 т;

г – сталь 32Г, 170 кг на ковш 135 т, брак 7,0 т, зачистка по наружной плене 90 т.

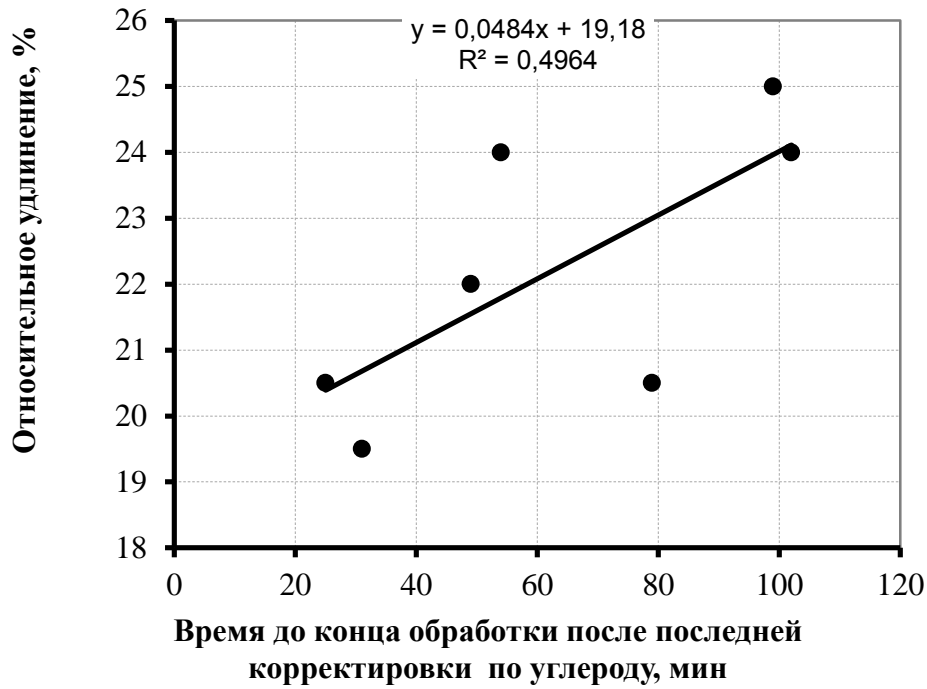


Рисунок 2.10 – Влияние времени корректировки по углероду в ходе обработки на УВОС на пластичность металла труб (сталь Д, типоразмер 245×7,9 мм×мм)

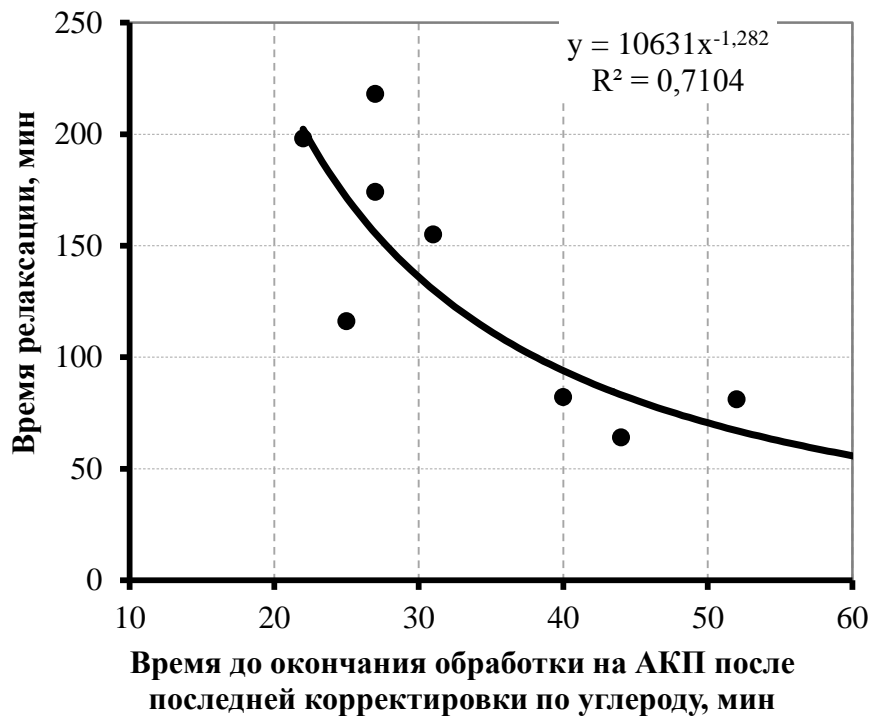


Рисунок 2.11 – Влияние времени корректировки по углероду на УВОС на равновесность расплава стали Д

Представленные выше результаты исследований позволяют обоснованно утверждать, что науглероживание является одним из наиболее значимых источников неравновесности расплавов трубных сталей, существенно влияющих на качество литого и деформированного металла. Оптимизация технологии науглероживания на основе закономерностей формирования расплавов является существенным резервом повышения эффективности производства стали из полупродукта ДСП.

Опираясь на результаты исследований, перечень принципов технологии науглероживания полупродукта должен включать регламентацию технологических параметров внепечной обработки:

- величина корректировок состава металла по углероду на УВОС не должна превышать 0,05-0,07 % (100 кг на 135-тонный ковш);
- корректировки состава металла по углероду должны быть смещены на начальные этапы внепечной обработки.

Отмеченные положения могут рассматриваться как следствие более общего технологического принципа – смещение науглероживания полупродукта на начальные этапы технологии. При этом идеальным следует рассматривать получение целевой концентрации углерода непосредственно на выпуске из плавильного агрегата, на первом и основном этапе науглероживания полупродукта. В случае необходимости корректировок содержания углерода в металле на УВОС они должны быть минимальны и осуществляться вначале внепечной обработки.

2.3 Исследование особенностей формирования расплавов при науглероживании полупродукта ДСП

Приведенные выше данные однозначно свидетельствуют, что одной из важнейших задач эффективной технологии науглероживания является формирование равновесных микрооднородных расплавов. Это соответствует ранее выдвинутому А.А. Вертманом и А.М. Самариним положению о том, что

время полного растворения науглероживателя корректно ставить в соответствие не выравниванию химического состава, а устранению микронеоднородности расплава.

Основными особенностями расплава при науглероживании полупродукта ДСП являются высокая окисленность и повышенное содержание серы. Исследования влияния этих примесей на формирование расплавов при науглероживании железа были выполнены нами с использованием прецизионных материалов.

2.3.1 Исследование влияния кислорода

Для минимизации влияния состава металла при исследовании влияния кислорода на характер формирования расплава при науглероживании железа в качестве базового металла было выбрано карбонильное железо марки ОС.Ч.13-2. Различные концентрации кислорода получали за счет варьирования количеством и продолжительностью циклов рафинирования водородом с промежуточным вакуумированием. Используемая методика выбора и подготовки исходного металла предопределяла присутствие кислорода в железе преимущественно в растворенном виде. Контроль содержания кислорода в металле осуществляли до и после опыта с использованием газоанализатора ELTRA ONH 2000. В качестве углеродсодержащей добавки использовали высокоуглеродистую лигатуру с содержанием углерода 5 масс.%.

Представленные на рисунке 2.12 данные свидетельствуют, что неравновесность расплавов железа при науглероживании в значительной мере определяется содержанием растворенного в металле кислорода. Если в случае содержания кислорода в расплаве 8 ppm (рисунок 2.12 - а) динамика изменения вязкости отражает структурное состояние расплава после науглероживания близкое к равновесному, то в случае концентрации кислорода 15 ppm (рисунок 2.12 - б) для перехода расплава в равновесное структурное состояние потребовалось более 200 минут, а при окисленности расплава 60 ppm (рисунок 2.12 - в) установление равновесия за время эксперимента (более 4 часов) не зафиксировано.

Полученные экспериментальные данные однозначно указывают на то, что увеличение концентрации кислорода существенно затягивает процесс формирования расплава после науглероживания железа.

Окисленность промышленного полупродукта, как правило, значительно превышает отмеченные выше концентрации кислорода в исследованных расплавах железа. Поэтому были поставлены специальные эксперименты по науглероживанию расплавов железа с окисленностью, подобной промышленному металлу. При этом во избежание выбросов при введении науглероживающей добавки в высокоокисленный расплав потребовалось его частичное раскисление алюминием на 0,005 масс. %.

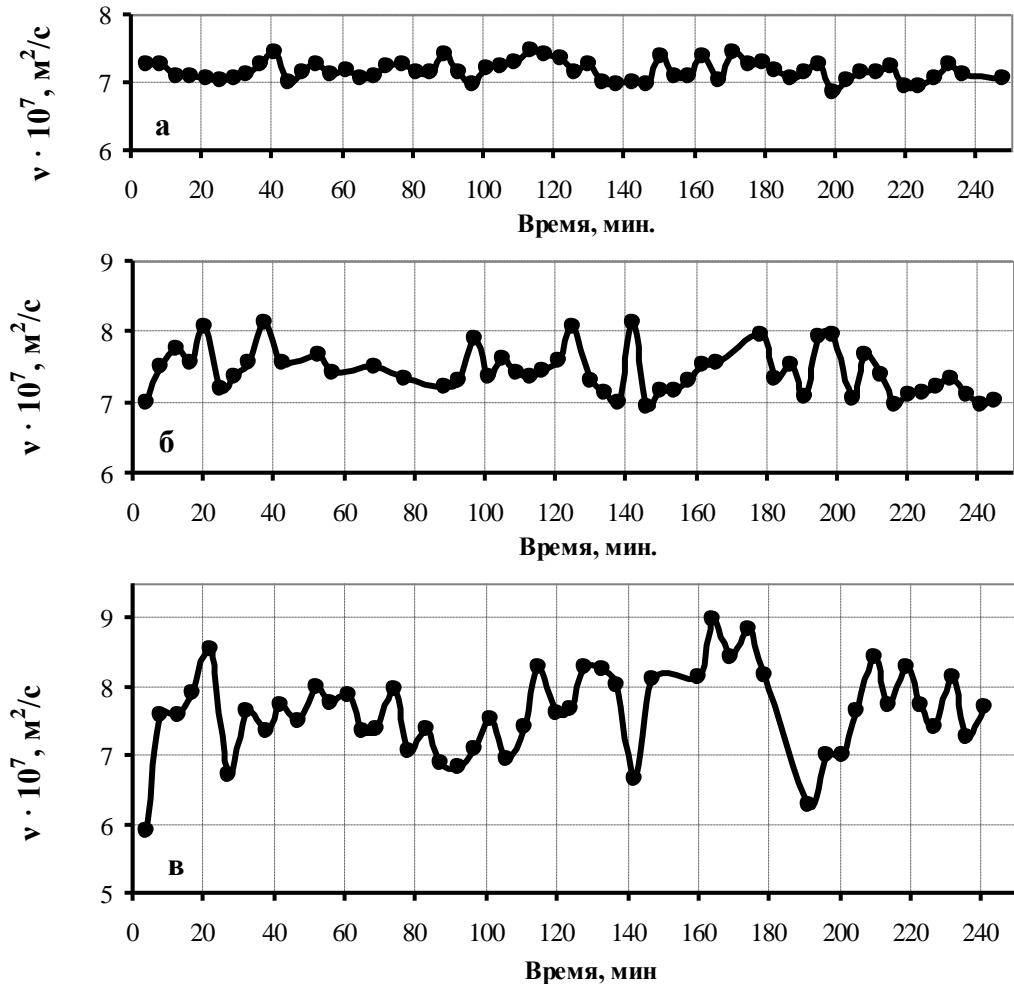


Рисунок 2.12 - Влияние кислорода на динамику формирования расплава при науглероживании железа из расчета ввода 0,1 масс. % углерода в ходе изотермической выдержки при 1600 °С. Содержание кислорода в железе перед науглероживанием: а – 8 ppm; б – 15 ppm; в – 60 ppm

Представленные на рисунке 2.13 экспериментальные данные подтверждают, что окисленность исходного металла оказывает очень существенное влияние на характер формирования расплава при науглероживании железа. Снижение исходной окисленности металла с 625 до 205 ppm положительно сказалось на процессе формирования структурно однородного расплава после науглероживания железа, значительно сократив время перехода расплава в равновесное структурное состояние.

Приведенные экспериментальные данные согласуются с различной степенью равновесности расплавов, установленной для промышленных образцов, полученных после науглероживания и частичного раскисления полупродукта с различным исходным уровнем окисленности (рисунок 2.14).

Таким образом, стабилизация окисленности полупродукта на минимально возможном уровне является одним из факторов, значительно ускоряющих формирование равновесного структурного состояния расплава после науглероживания.

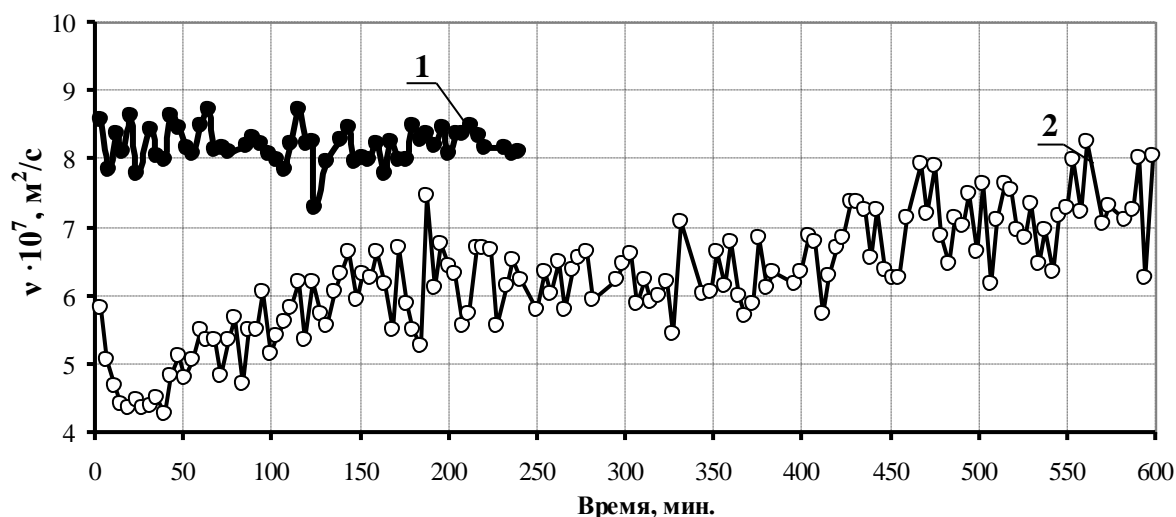


Рисунок 2.13 - Влияние исходной окисленности металла на динамику формирования расплава при науглероживании железа из расчета ввода 0,1 масс. % углерода в ходе изотермической выдержки при 1600 °С. Окисленность исходного расплава железа: 1 – 205 ppm; 2 – 625 ppm

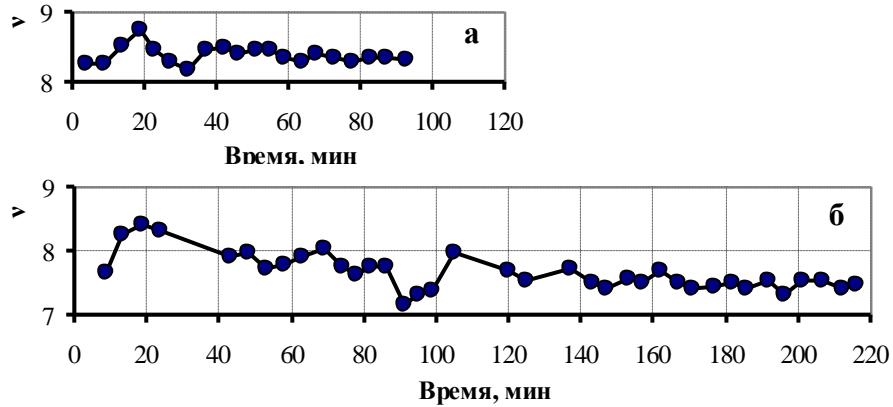


Рисунок 2.14 - Влияние окисленности полупродукта на равновесность структурного состояния расплава стали Д после науглероживания по приходу на АКП (время транспортировки 25 минут). Окисленность полупродукта: а – 634 ppm (плавка № 1727); б – 867 ppm (плавка № 1726)

2.3.2 Исследование влияния серы

Для минимизации влияния состава металла при исследовании влияния серы на характер формирования расплава при науглероживании железа в качестве базового металла было выбрано карбонильное железо марки ОС.Ч.13-2 после предварительного рафинирования от кислорода за счет четырех циклов рафинирования водородом с промежуточным вакуумированием. Требуемую концентрацию серы получали путем ввода сульфида железа.

Результаты исследования влияния серы представлены на рисунке 2.15.

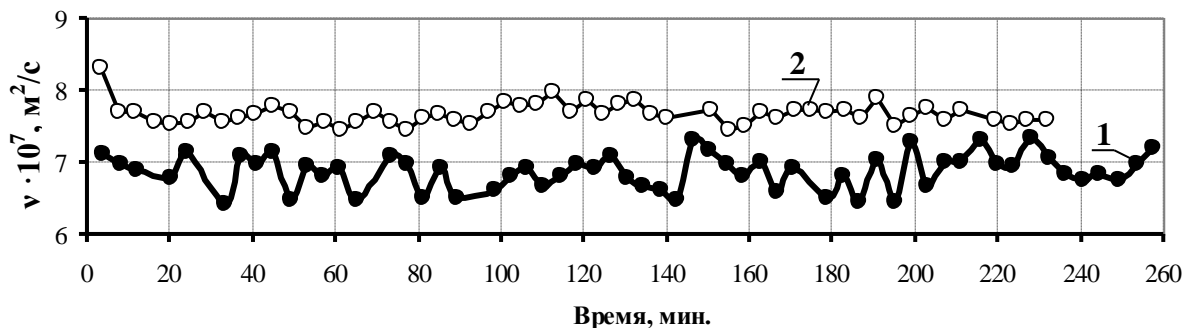


Рисунок 2.15 - Влияние серы на динамику формирования расплава при науглероживании железа из расчета ввода 0,1 масс.% углерода в ходе изотермической выдержки при 1600 °С:

1 – концентрация серы 500 ppm; 2 – концентрация серы 1÷2 ppm

Установлено, что значительная концентрация серы в исходном расплаве железа существенно замедляет процесс формирования микрооднородного структурного состояния после науглероживания. Как свидетельствуют представленные экспериментальные данные, при одинаково низкой окисленности металла в случае содержания в расплаве серы 1÷2 ppm динамика изменения вязкости отражает структурное состояние расплава после науглероживания близкое к равновесному, в то время как при содержании серы в расплаве в количестве 500 ppm установление равновесия за время эксперимента (более 4 часов) не зафиксировано.

Результаты экспериментов по влиянию серы позволяют обоснованно утверждать, что ускорению формирования микрооднородных расплавов после науглероживания должно способствовать как снижение содержания серы в полупродукте, так и сочетание науглероживания и десульфурации на выпуске из плавильного агрегата.

При анализе природы влияния кислорода и серы на характер формирования расплавов исходили из представлений о преимущественном растворении атомарного углерода в ГЦК-подобной упаковке атомов расплава. Ограниченная растворимость углерода в ОЦК-подобных упаковках способствует образованию неравновесных кластеров типа Fe_xC . Известная ферритообразующая роль кислорода и серы в расплаве, по нашему мнению, способствует ОЦК-подобной упаковке железа и, таким образом, ограничивает формирование равновесных расплавов с углеродом. Для проверки этого положения нами проведен прецизионный эксперимент науглероживания железа, легированного ферритообразующим элементом кремнием (см. рисунок 2.16). При этом установлено влияние кремния, подобное влиянию кислорода и серы. А именно, присутствие в металле кремния в количестве 0,25 масс.%, стабилизирующего ОЦК-подобное упорядочение атомов железа, существенно затягивает процесс формирования равновесного, микрооднородного расплава после науглероживания железа.

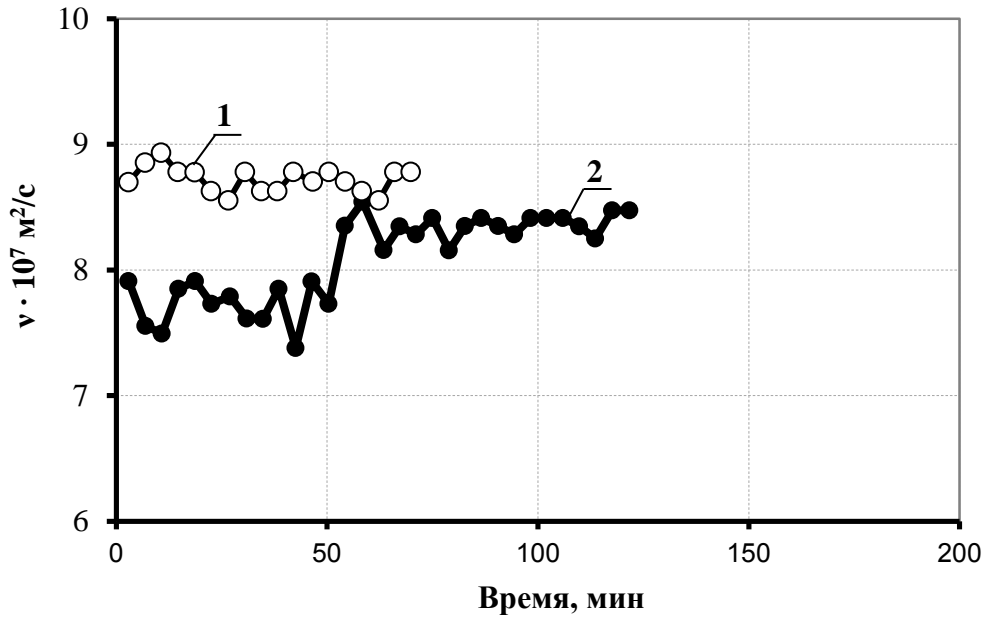


Рисунок 2.16 - Результаты исследования методом вискозиметрии динамики формирования расплава при 1600 °С после науглероживания графитом (из расчета ввода 0,1 масс. % углерода): 1 – чистого железа; 2 – прецизионного сплава «Fe - 0,25% Si»

2.4 Выводы по главе 2. Формулировка технологических принципов науглероживания

- 1) Показана взаимосвязь степени равновесности расплавов и эксплуатационных свойств трубных сталей.
- 2) Установлено, что науглероживание является одним из наиболее значимых источников неравновесности расплавов трубных сталей, существенно влияющих на качество литого и деформированного металла. Показано отрицательное влияние на качество расплава, литого и деформированного металла повышения степени науглероживания в ходе внепечной обработки стали, а также смещения корректировок по углероду на завершающие этапы обработки металла в ковше. Это позволило обосновать возможность повышения качества трубных сталей посредством оптимизации технологии науглероживания полупродукта ДСП.
- 3) Экспериментально доказано, что как большая окисленность металла, так и значительное содержание серы существенно увеличивают продолжительность

формирования микрооднородного, равновесного структурного состояния расплава после науглероживания. Это позволило обоснованно выдвинуть положение об определяющем влиянии примесного состава полупродукта на формирование расплавов стали при науглероживании.

- 4) Природа отрицательного влияния кислорода и серы на формирование равновесных расплавов после науглероживания металла связана со стабилизацией ОЦК-подобного упорядочения атомов железа, характеризующегося существенно более низкой растворимостью углерода в сравнении с ГЦК-подобной упаковкой.
- 5) Опираясь на результаты лабораторных и промышленных исследований, сформулированы принципы технологии науглероживания, реализация которых должна повысить его эффективность:
 - максимально полное решение задачи науглероживания металла на ранних стадиях обработки полупродукта при минимизации степени науглероживания в процессе внепечной обработки;
 - стабилизация окисленности полупродукта на минимально возможном уровне;
 - комплексное решение технологических задач раскисления, науглероживания и десульфурации с опережающим глубоким рафинированием металла от нежелательных примесей.

3 ИССЛЕДОВАНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ОКИСЛЕННОСТИ ПОЛУПРОДУКТА

3.1 Методика оценки окисленности полупродукта ДСП

При выплавке стали в ДСП в жидком металле протекают окислительно-восстановительные процессы, характеризующиеся изменением активности кислорода в ванне (окисленности металла). Окисленность - параметр, характеризующий содержание несвязанного кислорода в жидком металле, а так же кислорода в системе металл - шлак.

Оценка окисленности полупродукта ДСП перед выпуском плавки достоверными способами является важным условием определения параметров раскисления и науглероживания металла в сталеразливочном ковше.

Постоянное совершенствование методов и средств контроля параметров жидких металлов позволили фирме Heraeus Electro-Nite создать и поставить на производство кислородные зонды семейства Celox, которые в настоящее время стали общепризнанными эталонам для измерения окисленности стального полупродукта плавильных агрегатов, включая ДСП. Принципиальная схема замера окисленности металла зондом Celox представлена на рисунке 3.1. Методика измерений и оборудование имеет сертификаты соответствия ГЦИ СИ ФБУ «Ростест-Москва». Сертификат соответствия приведен на рисунке 3.2.

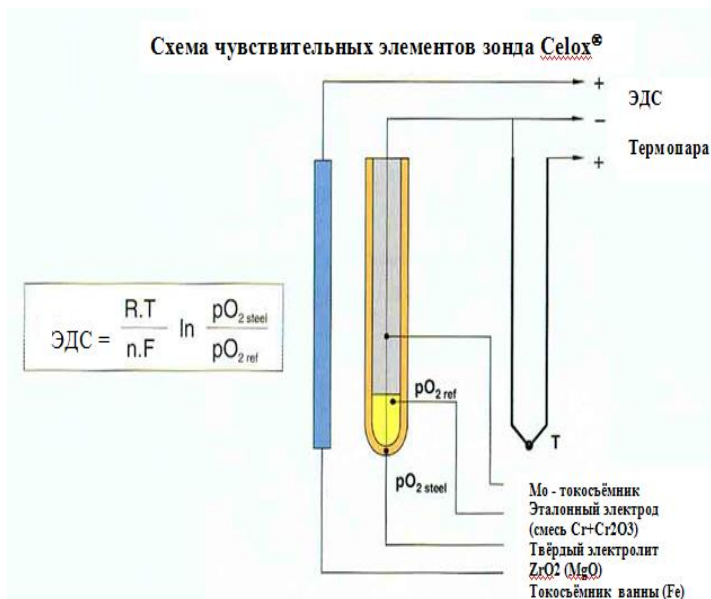
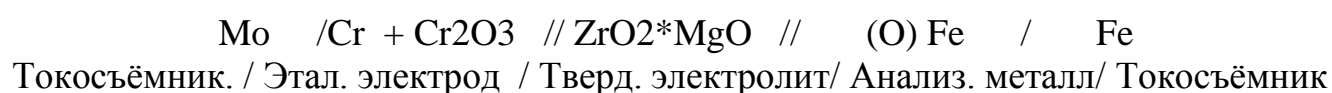


Рисунок 3.1 - Принцип измерения зондом Celox Рисунок 3.2 - Сертификат Celox

Определение активности кислорода в жидких металлах зондом основано на использовании высокотемпературной гальванической электрохимической ячейки с твёрдым электролитом из стабилизированной оксидом магния двуокиси циркония. В этой ячейке твёрдый электролит обеспечивает перенос ионов кислорода между анализируемым жидким металлом и эталонным электродом. В результате в ячейке возникает разность потенциалов (ЭДС), пропорциональная логарифму отношению парциальных давлений кислорода, равновесных с анализируемым расплавом и с материалом эталонного электрода. Схематично эта ячейка может быть представлена в следующем виде:



Измерив значение ЭДС ячейки и температуру анализируемого металла, и, зная парциальное давление кислорода, равновесное с материалом эталонного электрода, по уравнению закона Нернста можно рассчитать парциальное давление кислорода, равновесное с кислородом растворённым в анализируемом расплаве. При 100 % ионной проводимости твёрдого электролита уравнение закона Нернста имеет вид:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{(p_{\text{O}_2 \text{ сталь}})}{p_{\text{O}_2 \text{ этал.}}} \quad (3.1)$$

где: E - ЭДС, мВ;

T - температура, К;

R - газовая постоянная;

F - постоянная Фарадея;

$p_{\text{O}_2 \text{ сталь}}$ и $p_{\text{O}_2 \text{ этал.}}$ - парциальные давления кислорода, равновесные соответственно с анализируемым расплавом и эталонным электродом.

Зонд Celox включает высокотемпературную гальваническую электрохимическую ячейку (датчик окисленности) и Pt/PtRh термопару. Выводы электродов гальванической ячейки, термоэлектродов термопары и токоcъёмника ванны выходят на контактную головку зонда, которая при надевании зонда на погружной жезл входит в соединение с его контактным блоком.

Датчик окисленности и термопара смонтированы в коническом

керамическом корпусе и защищены стальным и картонным шлакозащитными колпачками, предохраняющими их от контакта с жидким шлаком при погружении зонда в ванну. Токосъёмник ванны выполнен в виде стального кольца.

Пара Fe-Mo образует термопару, которая в при 1500–1600⁰С генерирует термо ЭДС около 24 мВ. Керамический корпус запрессован в торец картонной гильзы, защищающей погружной жезл от воздействия жидкой стали.

Уравнение, связывающее температуру (⁰С), ЭДС (мВ) и активность кислорода для зонда Celox, имеет вид:

$$\log a(O) = 1,36 + 0,0059 \cdot (E + 0,54 \cdot (T - 1550) + 0,0002 \cdot E \cdot (T - 1550)) \quad (3.2)$$

где: $a(O)$ – содержание кислорода (активность), в ppm.

E = ЭДС + 24, мВ;

T – температура, ⁰С.

На рисунке 3.3 представлен график, иллюстрирующий это уравнение.

Для расплавов нелегированной стали коэффициент активности кислорода близок к 1,0 и поэтому активность кислорода практически равна концентрации растворенного кислорода.

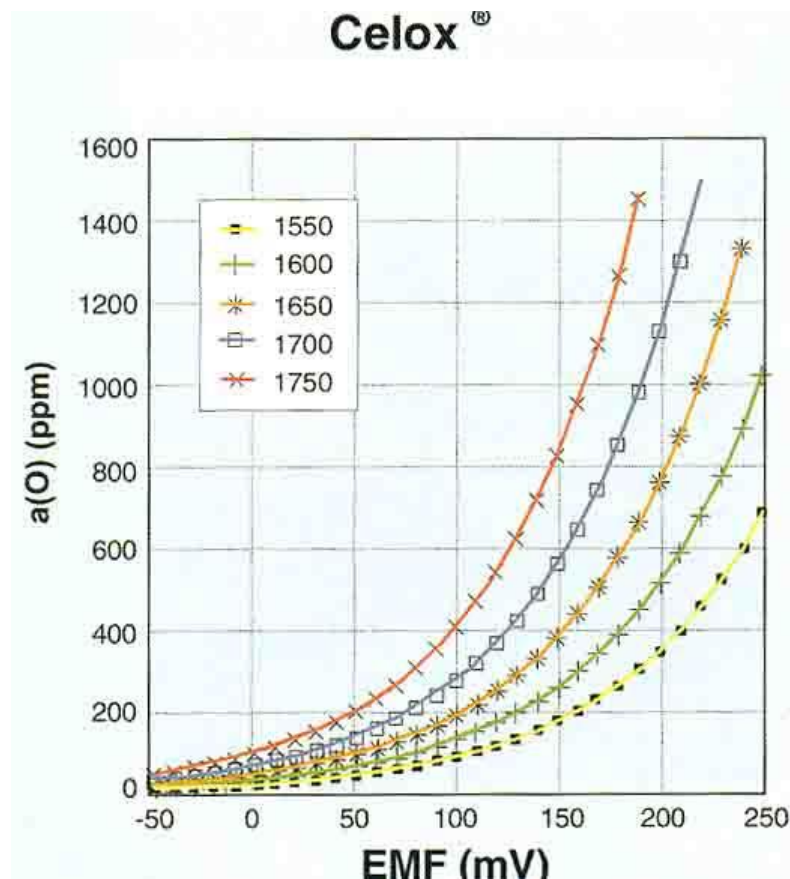


Рисунок 3.3 - Зависимость между t (⁰С), ЭДС (мВ) и активностью кислорода

3.2 Результаты оценки окисленности полупродукта ДСП

С момента пуска ДСП выплавка полупродукта производилась в соответствии со стандартной (*базовой*) технологией выплавки в ДСП согласно технической части контракта с поставщиком оборудования для ЭСПЦ СТЗ фирмы SMS-Demag (Германия). Расходы основных материалов и энергоносителей (представлены в таблице 3.1) обусловлены требованием достижения контрактных показателей работы ДСП, таких как продолжительность плавки (не более 46 мин.), расход электроэнергии (не более 353 кВт·ч/т) и другие.

Таблица 3.1 - Основные параметры базовой технологии

Параметры	Базовые и корректировочные пределы	
Температура выпускаемой плавки	1680 °С	± 30 °С
Расход углеродсодержащих материалов для вдувания	12 кг/т	± 5 кг/т
Расход углеродсодержащих материалов в ДСП сверху через бункер	7 кг/т	± 3 кг/т
Расход природного газа	5 м ³ /т	± 2 м ³ /т
Расход кислорода	38 м ³ /т	± 5 м ³ /т
Расход извести	32 кг/т	± 8 кг/т
Выход годного	90 %	± 3 %
Время без напряжения	11 мин	± 10 мин

Основные отличительные особенности базовой технологии выплавки полупродукта в сверхмощной ДСП:

- контрактом не предусмотрена техническая возможность загрузки в бадьи извести и углеродсодержащих материалов совместно с железостальным ломом, и, соответственно, высокий их расход в печь во время плавки через систему бункеров (около 40 кг/т извести и до 27 кг/т углеродсодержащих материалов);

- неоптимальные энерготехнологические режимы газоокислородных модулей в период освоения приводили к высокому расходу кислорода до 53 - 60 м³/т, что превышает даже контрактные значения;
- высокая температура металла в печи перед выпуском плавки – 1670- 1730 °С, обусловленная длительной, до 50 минут, транспортировкой сталеразливочного ковша от ДСП до установки печь-ковш;

Период освоения технологии производства стали в ДСП в 2009-2010гг. с применением базовой технологии отличался высоким уровнем окисленности полупродукта перед выпуском плавки – в среднем 916,3 ppm и большим разбросом значений (стандартное отклонение $\sigma = 245,4$ ppm) и получением низких значений по содержанию углерода в расплаве перед выпуском плавки (рисунки 3.4, 3.5).

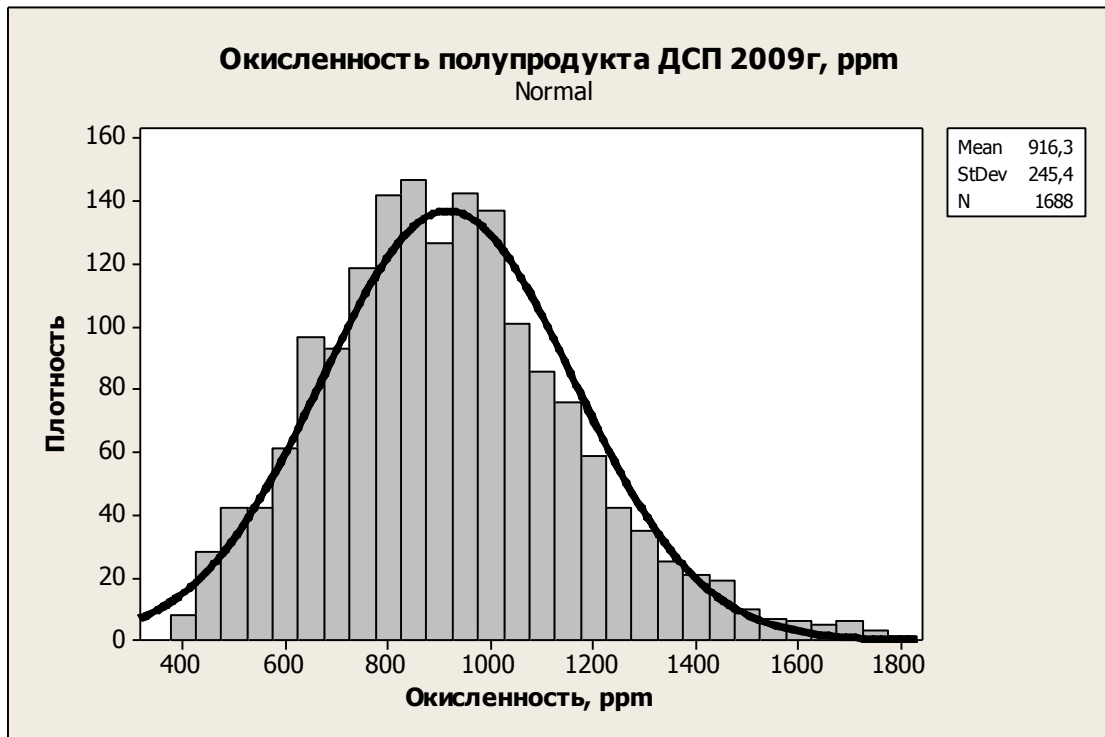


Рисунок 3.4 - Распределение окисленности полупродукта ДСП в период освоения технологии 2009 г.

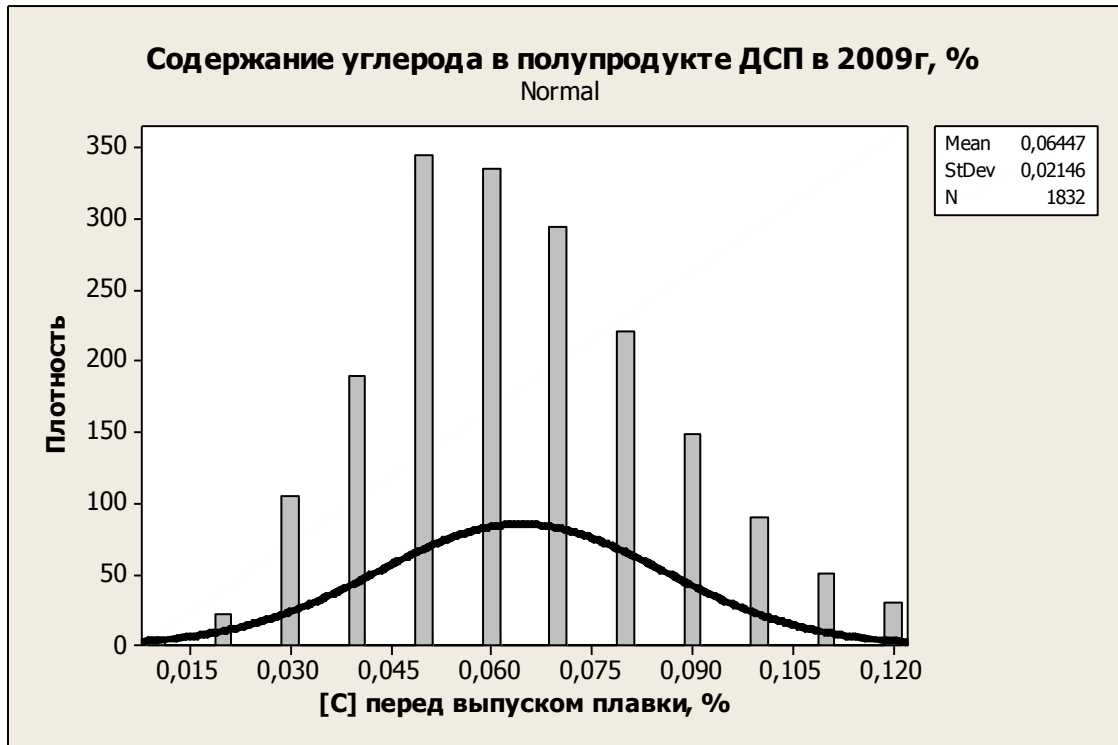


Рисунок 3.5 - Распределение содержания углерода в полупродукте ДСП в период освоения технологии 2009 г.

В течение первого года после ввода в эксплуатацию ДСП (в период освоения технологии) окисленность полупродукта превышала 800 ppm в 2/3 случаев, 1000 ppm в 1/3 случаев, при этом содержание углерода по расплавлению составляло в среднем 0,064%.

В результате на этапе освоения технологии в большинстве случаев окисленность полупродукта превышала равновесные значения на 500 ppm и более (рисунок 3.6).

На рисунке 3.7 изображена полученная зависимость окисленности металла от содержания углерода в металле при выплавке полупродукта в ДСП в период освоения в сопоставлении с кислородно-конвертерным и подовым процессами с высокой интенсивностью продувки кислородом [81]. Здесь же приведена равновесная кривая. Полученные данные свидетельствуют о том, что уровень окисленность металла при выплавке в ДСП выше, чем в кислородно-конвертерном и приближается к подовым процессам с высокой интенсивностью продувки кислородом.

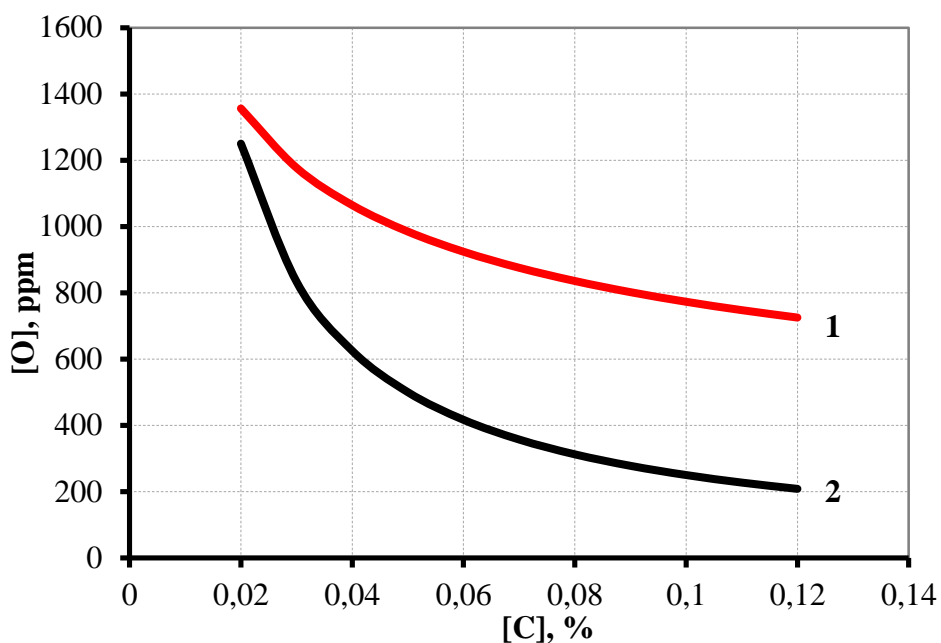


Рисунок 3.6 - Степень переокисления металла в базовом периоде (2009г.): 1 – фактическая окисленность полупродукта; 2 – равновесные значения

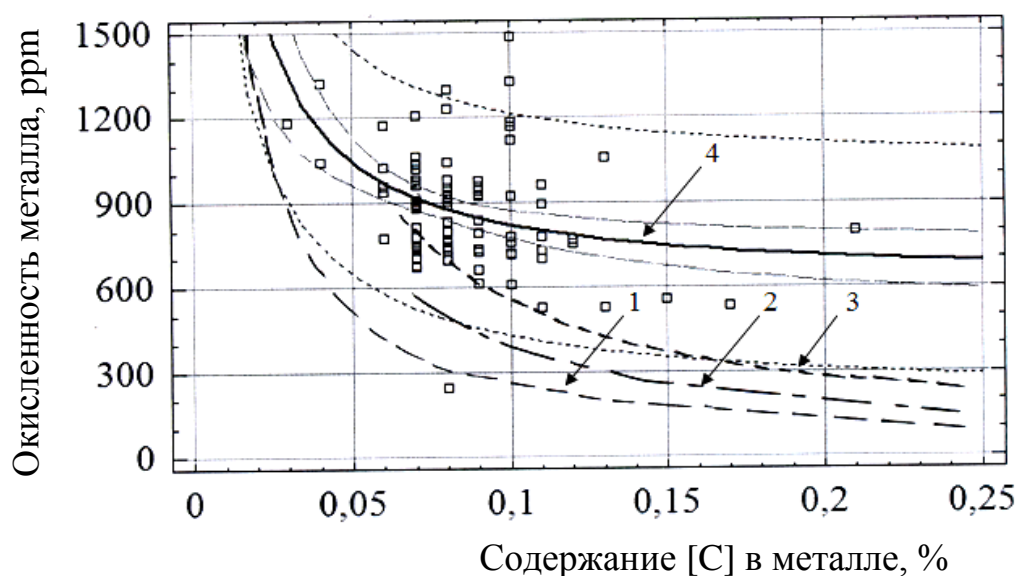


Рисунок 3.7 - Зависимость окисленности металла в ДСП от содержания [C] в сравнении с другими процессами: 1 – равновесное значение содержания кислорода в металле $[C] \cdot [O] = 0,0025$; 2 – кислородно-конвертерный процесс; 3 – подовый процесс; 4 – окисленность металла в ДСП.

В связи с установленным в ходе лабораторных исследований фактом негативного влияния окисленности на формирование расплавов при науглероживании железа по уровню окисленности полупродукт ДСП может рассматриваться как наиболее неблагоприятный с точки зрения науглероживания. Негативное влияние окисленности подтверждают и экспериментальные данные

исследования равновесности расплавов промышленной стали Д (рисунок 3.8).

С ростом окисленности полупродукта резко возрастает неравновесность расплава готовой стали. Это, исходя из экспериментальных данных, может быть связано с отрицательным влиянием повышенной окисленности исходного металла на степень завершения формирования расплава после науглероживания на момент кристаллизации.

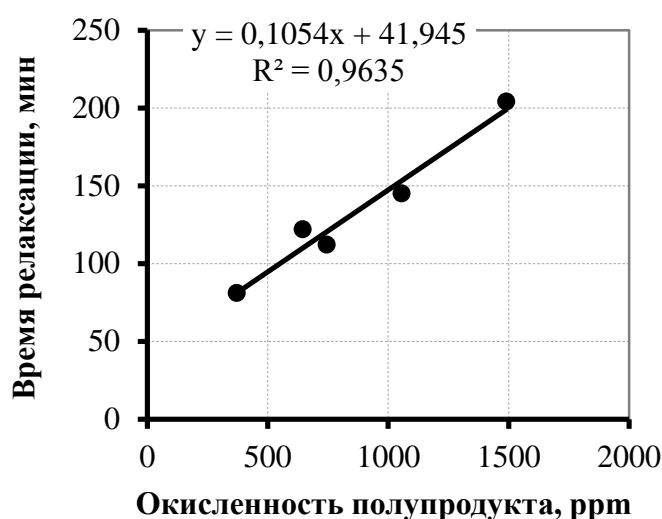


Рисунок 3.8 - Влияние окисленности полупродукта на неравновесность расплава стали Д (2009 г.)

Таким образом, задача снижения и стабилизации уровня окисленности металла при выплавке полупродукта современным высокоинтенсивным дуговым процессом является особенно актуальной.

Анализ результатов лабораторных исследований свидетельствует, что уже при окисленности 625 ppm и оптимальном раскислении время завершения формирования расплава после науглероживания может достигать 3 часов. В условиях ПАО «Северский трубный завод» это сопоставимо с временем от момента науглероживания до начала разливки при наличии в технологической схеме вакуумирования. При отсутствии вакуумирования время до начала разливки существенно меньше. Поэтому даже наличие определенных технологических возможностей по интенсификации формирования расплава (например, за счет продувки инертным газом) целесообразно с точки зрения

науглероживания ограничить максимальную окисленность полупродукта величиной 800 ppm. Дальнейшее снижение окисленности менее 500 ppm, очевидно, существенно ограничено необходимостью интенсификации плавки с целью обеспечения заданных технико-экономических показателей и, прежде всего, продолжительности плавки.

Исходя из оптимального сочетания качества полупродукта и технико-экономических показателей и стремления стабилизировать окисленность в относительно узких пределах, в качестве целевого диапазона окисленности полупродукта может рассматриваться интервал 500÷800 ppm.

3.3 Влияние технологических факторов плавки на окисленность полупродукта ДСП

Для практики работы сталеплавильных цехов чрезвычайно важным показателем является не столько достижение определенного среднего уровня окисленности металла, выплавляемого в данном агрегате, сколько обеспечение максимально возможной стабильности окисленности металла на выпуске, т.е. стремление обеспечить небольшие пределы изменения содержания кислорода на отдельных плавках, что при фиксированном режиме раскисления и предотвращения попадания шлака в ковш обеспечивает получение качественного металла.

В работе было исследовано влияние основных технологических факторов на окисленность полупродукта, таких как: содержания углерода в металле по расплавлению, шихтовых материалов, интенсивности продувки металла кислородом и состава шлаков, температуры металла пред выпуском плавки и другие. В условиях неустойчивости технологии выплавки в базовый период времени и, соответственно, значительных разбегах технологических параметров плавки были выделены следующие три фактора, определяющих уровень окисленности металла:

- режим продувки кислородом;

- технология науглероживания полупродукта;
- шлаковый режим плавки.

В результате исследований выявлено влияние количества кислорода, подаваемого через сверхзвуковые фурмы (кислород копия), на уровень окисленности металла (рисунок 3.9). Для получения окисленности металла в диапазоне 500-800 ppm необходимо обеспечить снижение в конце рафинировочного периода количества подаваемого кислорода на копьё до 1600 м³/час на каждый газокислородный модуль, т.е. общий расход кислорода копия на плавку должен находиться в пределах 2500-3000 м³ (25-27 м³/т), что соответствует общему удельному расходу кислорода в диапазоне 38-43 м³/т.

С точки зрения науглероживания полупродукта, был собран массив данных на плавках, выплавленных по трем технологическим вариантам:

Первая технология - базовая технология. Данная технология предусматривает проведение плавки на чистом ломе;

Вторая и третья технологии - предусматривают использование дополнительных науглероживателей.

Во второй технологии используется чугун, а третий вариант предполагает использование более дешевого материала – антрацита. И тот и другой материал присаживают в завалку.

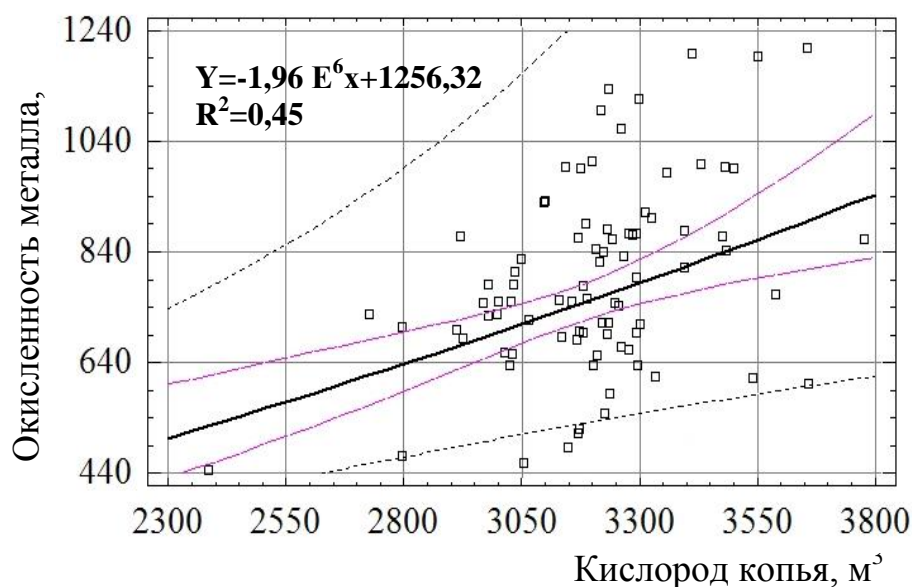


Рисунок 3.9 - Зависимость окисленности металла в ДСП от количества кислорода, подаваемого через сверхзвуковые фурмы (кислород копия)

При выявлении основных технологических факторов, определяющих окисленность полупродукта, был выполнен статистический анализ массива производственных данных. На рисунке 3.10 представлены обобщенные данные по окисленности металла при использовании различных вариантов технологии. Базовый вариант (кривая 3) предусматривал использование карбюризатора (антрацита) с загрузкой его по ходу плавки из бункера через свод печи. Этот вариант, как видно, характеризуется наиболее высоким уровнем окисленности. Наименьший уровень окисленности обеспечил вариант при использовании в металлической шихте чугуна (кривая 1), что позволяет сделать вывод о необходимости науглероживания металла при выплавке полупродукта уже на стадии завалки шихтовых материалов. Однако лучшие результаты, полученные с использованием чугуна, не являются основанием для рекомендаций этой технологии в связи с высокой его стоимостью. Поэтому в дальнейшем был принят вариант технологии, отличный от базовой (проектной), а именно с завалкой антрацита в бадью, обеспечивающий результаты близкие к использованию чугуна (кривая 2).

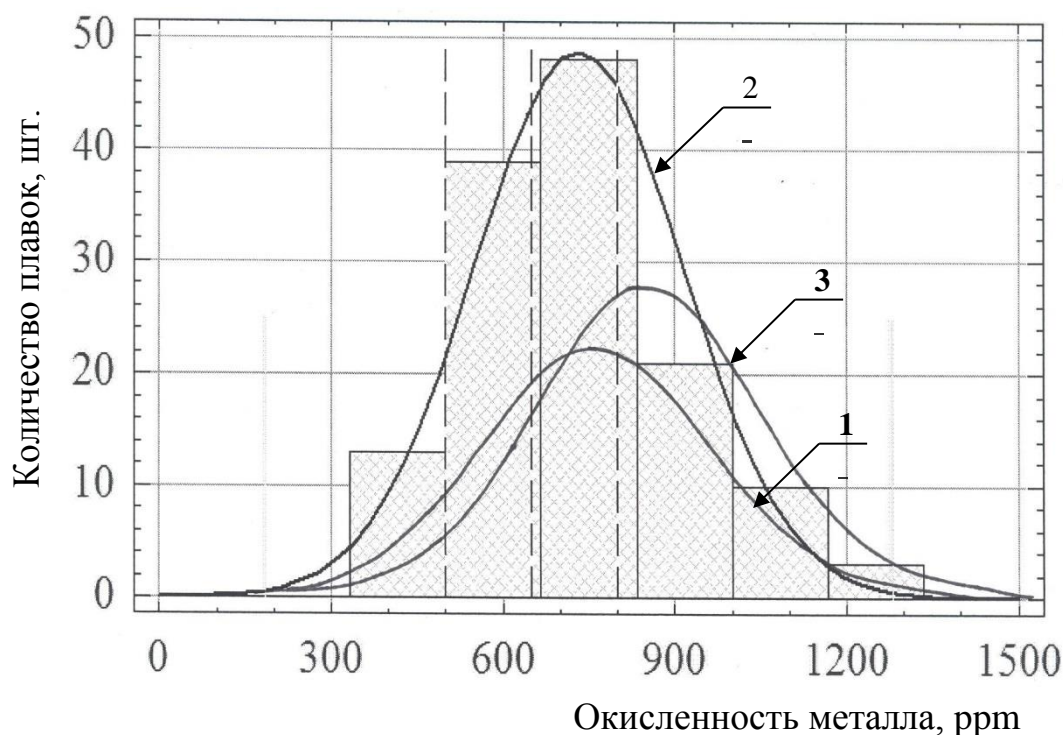


Рисунок 3.10 - Обобщенные зависимости окисленности металла при различных технологиях: 1 – технология с завалкой чугуна в бадью; 2 – технология с использованием завалки антрацита в бадью; 3 – базовая технология.

Было изучено влияние состава сталеплавильных шлаков на окисленность металла. Результаты представлены на рисунке 3.11. Основным показателем окисленности шлака выбрано содержание (FeO), значение которого для получения окисленности металла в заданных пределах (500 – 800 ppm) необходимо стремиться поддерживать в пределах не выше 20-30 %.

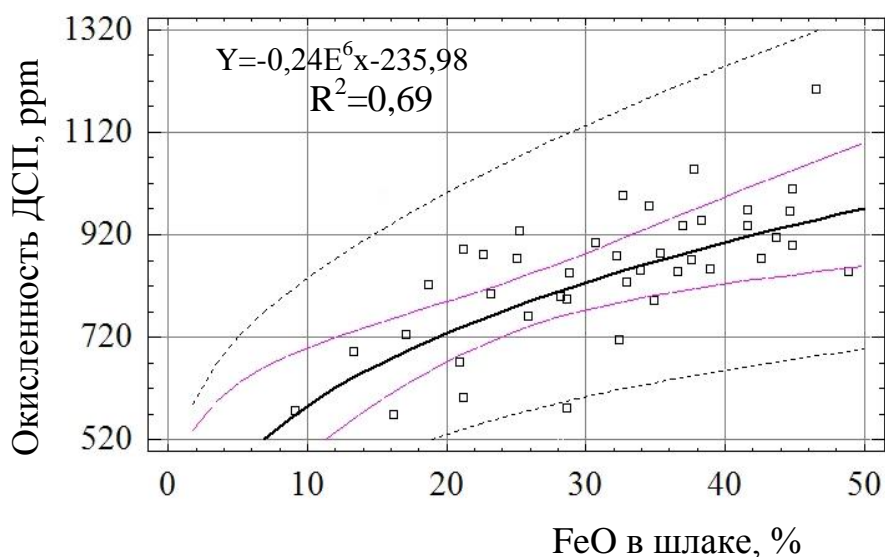


Рисунок 3.11 - Зависимость окисленности металла в ДСП от состава шлака

В результате проведенных исследований установлено определяющее влияние на окисленность полупродукта режима кислородной продувки, конечного содержания углерода и содержания оксидов железа в шлаке.

3.4 Этапы совершенствования технологии плавки и стабилизации окисленности полупродукта ДСП

В связи с установленным в результате предварительного анализа фактом существенного влияния на окисленность полупродукта трех технологических факторов: режима продувки кислородом, технологии науглероживания и шлакового режима, - совершенствование технологии плавки было, прежде всего, направлено на оптимизацию параметров этих элементов технологии. Несмотря на то, что в ходе разработки технологических приемов стабилизации окисленности полупродукта ДСП уделялось внимание всем значимым факторам, могут быть

выделены три концептуальных этапа развития технологии выплавки полупродукта в ДСП, когда приоритет отдавался одному из них:

- 1) Этап 1. Совершенствование режима продувки кислородом:
 - второе полугодие 2009 г. – коррекция технологических параметров режима продувки кислородом;
 - 2010 г. и далее – стабильная работа на оптимальных режимах продувки кислородом.
- 2) Этап 2. Оптимизация технологии науглероживания металла в ДСП антрацитом:
 - второе полугодие 2010 г. - отработка параметров технологии ввода антрацита в ДСП;
 - 2011-2012 гг. и далее – стабильная работа на оптимальных расходах антрацита в ДСП.
- 3) Этап 3. Оптимизация шлакового режима выплавки полупродукта в ДСП:
 - 2012 г. – коррекция параметров шлакового режима;
 - 2013-2014 гг. и далее – стабильная работа при оптимальных параметрах шлакового режима.

В систематизированном виде эффективность технологических решений иллюстрируется результатами статистической обработки большого объема производственных данных, представленными на рисунках 3.12, 3.13, 3.14. Несмотря на то, что после завершения оптимизации одного элемента технологии начинались работы по совершенствованию следующего, для всех этапов начальный период стабильной работы может рассматриваться как характеристика индивидуального влияния на окисленность полупродукта оптимизированных параметров определенного элемента технологии:

- 2010 г. – влияние оптимизации расхода кислорода;
- 2011-2012 г. – влияние оптимизации технологии ввода антрацита в ДСП;
- 2013-2014 г. – влияние оптимизации шлакового режима.

Детально суть разработанных и внедренных технологических приемов описана ниже.

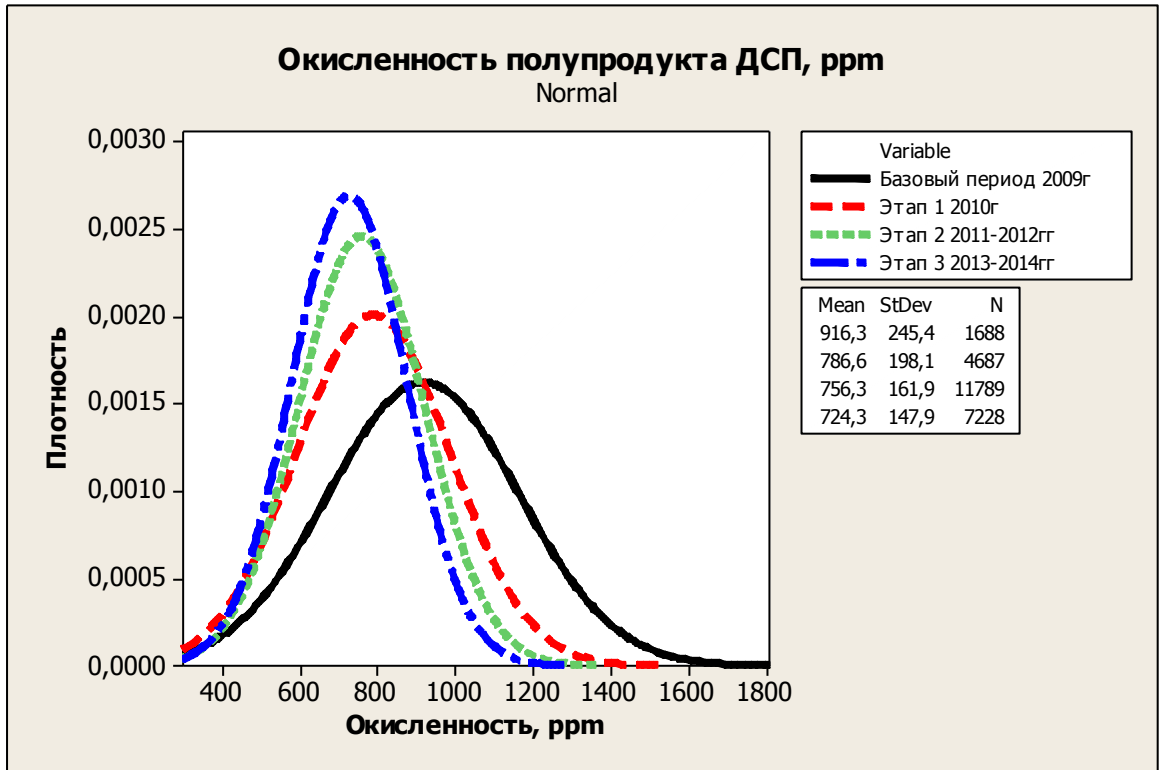


Рисунок 3.12 - Окисленность полупродукта перед выпуском плавки из ДСП по этапам освоения технологии

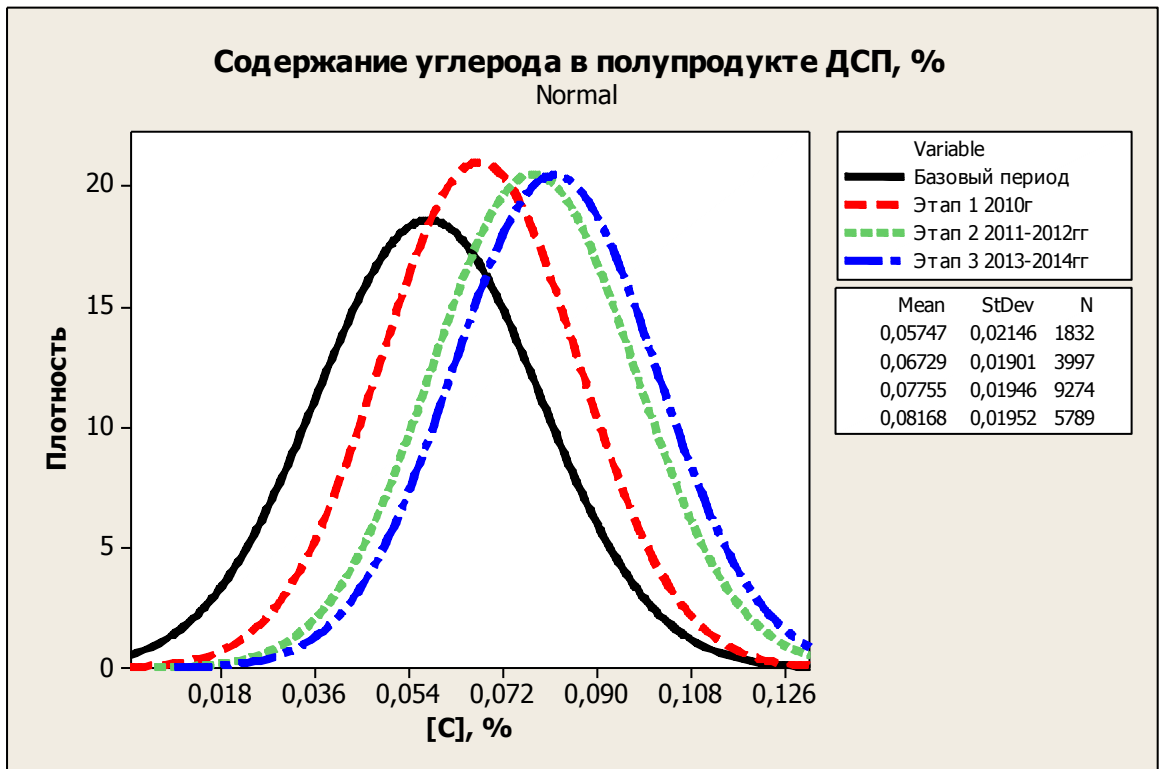


Рисунок 3.13 - Содержание углерода в полупродукте перед выпуском плавки из ДСП по этапам освоения технологии

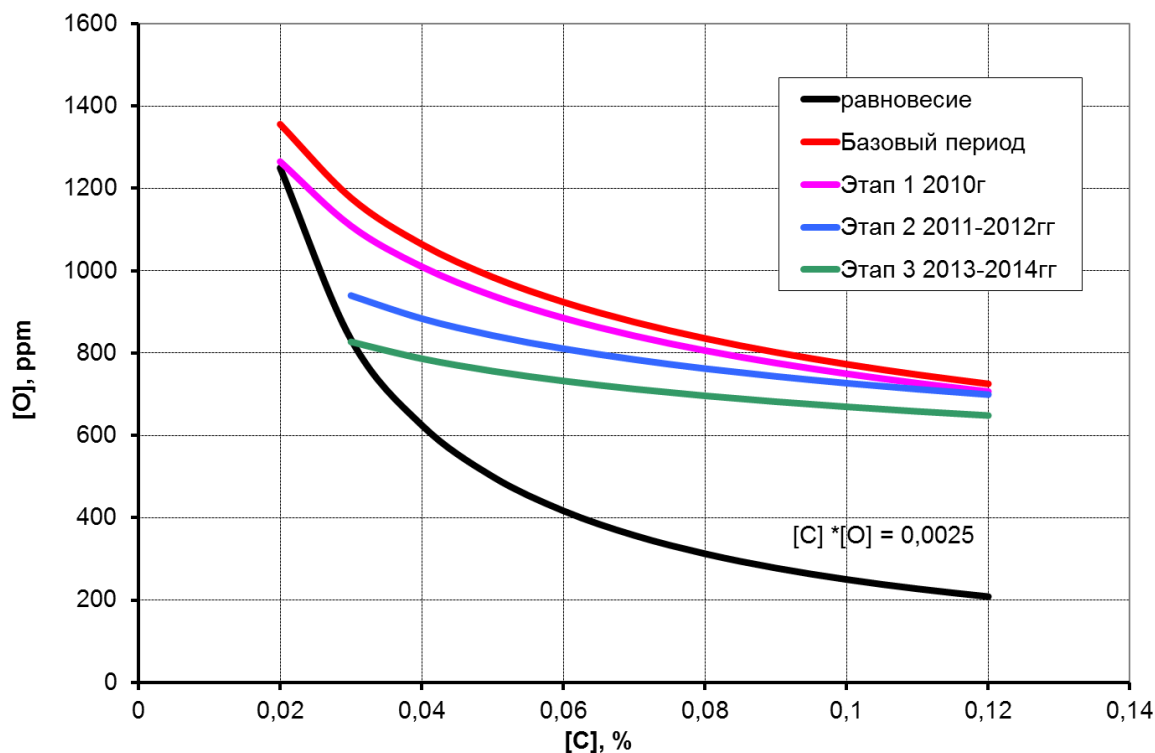


Рисунок 3.14 - Сравнение переокисленности полупродукта по этапам освоения технологии

3.4.1 Этап 1. Разработка режимов продувки кислородом металла в ДСП

Система инжекции кислорода на действующей ДСП-135 состоит из 3 сверхзвуковых узлов инжекции, имеющих функции горелки, и одной горелки в панели-крышке системы эркерного выпуска стали. Блоки инжекции кислорода с функцией горелки (газо-кислородные модули – ГКМ) могут работать в нескольких режимах в зависимости от текущей ситуации во время плавки (рисунок 3.15). В работе может участвовать до 9 профилей. Подаваемые на горелки кислород и газ настраиваются для создания защитного пламени для струи кислорода.

В самом начале процесса и в течение некоторого времени расплавления скрапа блоки инжекции кислорода, и горелка работают в режиме горелки. Типовые комбинации уставок для стадии горелок модулей составляют 600 Нм³/ч природного газа и 1200 Нм³/ч кислорода, а для горелки эркерного выпуска - 400 Нм³/ч природного газа и 800 Нм³/ч кислорода. С помощью данного режима энергия (тепла) в большом объеме передаётся на колонну скрапа, и, таким

образом, поддерживается процесс плавления. Если колонна скрапа не плотная и уменьшенная по высоте, блоки инъекции кислорода работают в режиме фурм, чтобы придать дополнительную энергию химической реакции в ванне, а также чтобы обеспечивать образование пенистого шлака. Быстро образующееся в металле жидкое болото обезуглероживается под воздействием кислорода, подаваемого через стеновые горелочные устройства. Все устройства имеют свою собственную программу, интегрированную с программой трансформатора. Таким образом, обеспечивается оптимальная подводимая мощность на протяжении всего плавления твердой шихты и обезуглероживания в рафинировочный период.

ПРОФИЛЬ №0		Pilot Flame	
Расход на кисл.копье	120	Нм3/час	
Расход на кисл.горелке	160	Нм3/час	
Соотношение кисл./газа на кисл.горелке	2.0	Соотнош.	
Расход на газовой горелке	80	Нм3/час	
Эквивалентная мощность горелки	0.8	МВт	

ПРОФИЛЬ №1		Low Burnet Power	
Расход на кисл.копье	120	Нм3/час	
Расход на кисл.горелке	500	Нм3/час	
Соотношение кисл./газа на кисл.горелке	2.0	Соотнош.	
Расход на газовой горелке	250	Нм3/час	
Эквивалентная мощность горелки	2.4	МВт	

ПРОФИЛЬ №2		Full Burnet Power	
Расход на кисл.копье	120	Нм3/час	
Расход на кисл.горелке	800	Нм3/час	
Соотношение кисл./газа на кисл.горелке	2.0	Соотнош.	
Расход на газовой горелке	400	Нм3/час	
Эквивалентная мощность горелки	3.9	МВт	

ПРОФИЛЬ №3		burner #2	
Расход на кисл.копье	120	Нм3/час	
Расход на кисл.горелке	900	Нм3/час	
Соотношение кисл./газа на кисл.горелке	2.0	Соотнош.	
Расход на газовой горелке	450	Нм3/час	
Эквивалентная мощность горелки	4.3	МВт	

ПРОФИЛЬ №4		PC	
Расход на кисл.копье	800	Нм3/час	
Расход на кисл.горелке	500	Нм3/час	
Соотношение кисл./газа на кисл.горелке	2.0	Соотнош.	
Расход на газовой горелке	250	Нм3/час	
Эквивалентная мощность горелки	2.4	МВт	

ПРОФИЛЬ №5		PL1	
Расход на кисл.копье	1300	Нм3/час	
Расход на кисл.горелке	104	Нм3/час	
Соотношение кисл./газа на кисл.горелке	1.3	Соотнош.	
Расход на газовой горелке	80	Нм3/час	
Эквивалентная мощность горелки	0.8	МВт	

ПРОФИЛЬ №6		PL2	
Расход на кисл.копье	1600	Нм3/час	
Расход на кисл.горелке	104	Нм3/час	
Соотношение кисл./газа на кисл.горелке	1.3	Соотнош.	
Расход на газовой горелке	80	Нм3/час	
Эквивалентная мощность горелки	0.8	МВт	

ПРОФИЛЬ №7		L1	
Расход на кисл.копье	1800	Нм3/час	
Расход на кисл.горелке	93	Нм3/час	
Соотношение кисл./газа на кисл.горелке	1.2	Соотнош.	
Расход на газовой горелке	78	Нм3/час	
Эквивалентная мощность горелки	0.8	МВт	

ПРОФИЛЬ №8		L2	
Расход на кисл.копье	2000	Нм3/час	
Расход на кисл.горелке	93	Нм3/час	
Соотношение кисл./газа на кисл.горелке	1.2	Соотнош.	
Расход на газовой горелке	78	Нм3/час	
Эквивалентная мощность горелки	0.8	МВт	

ПРОФИЛЬ №9		L3	
Расход на кисл.копье	2600	Нм3/час	
Расход на кисл.горелке	101	Нм3/час	
Соотношение кисл./газа на кисл.горелке	1.3	Соотнош.	
Расход на газовой горелке	78	Нм3/час	
Эквивалентная мощность горелки	0.8	МВт	

Рисунок 3.15 - Уставки работы ГКМ (профиля)

Предложенные компанией (поставщиком оборудования) настройки в период базового периода технологии выплавки полупродукта предусматривали максимальную подачу кислорода через фурму в период окончания плавления первой и второй бадьи и рафинировочный период с расходом кислорода от 1800 до 2600м³/ч профиль №7,8,9. Режим работы газокислородных горелок в период отработки технологии (базовый период 2009г.) представлены в таблице 3.2.

Наиболее мощный профиль подачи кислорода №9 используется в конце стадии плавления и во время рафинирования для обеспечения быстрого плавления, обезуглероживания, выработки вспенивающегося шлака и быстрой гомогенизации температуры по всему расплаву стали. Кислород покидает фурму под давлением, превышающем 8 атм., достигая тем самым сверхзвуковую скорость. Фурма работает на различных уставках расхода от 80% до 100% номинального расхода.

Таблица 3.2 - Режим работы газокислородных горелок (базовый период)

№ горелки	Шаг 1	Шаг 2	Шаг 3	Шаг 4	Шаг 5	Шаг 6	Шаг 7	Шаг 8	Шаг 9	Шаг 10	Расход эл. энергии
	первая бадья										
	5	10	20	55	75	120	140	170	200	250	кВт·ч/т
№1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Профиль факела
№2	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
№3	0	1	2	3	4	5	6	7	7	7	
№4	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
вторая бадья											
	2	5	15	55	80	110	140	180	220	280	кВт·ч/т
№1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Профиль факела
№2	0	1	2	3	4	5	6	6	8	9	
№3	0	1	2	3	4	5	6	6	7	7	
№4	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
рафинировочный период											
	10	20	30	40	50	60	70	80	100	130	кВт·ч/т
№1	7	7	8	8	8	9	9	9	9	9	Профиль факела
№2	7	7	7	8	8	9	9	9	9	9	
№3	7	7	7	8	8	9	9	9	9	9	
№4	7	7	8	8	8	9	9	9	9	9	

Отработка технологии выплавки полупродукта ДСП, производимая на первом этапе, заключалась в изменении порядка включения/выключения конкретных профилей работы ГКМ (установок) с целью снижения окисленности металла со значений более 1000 ppm (базовый период) до требуемых значений 500-800 ppm. При этом оценивалось состояние ванны (количество не проплавленного лома после отвода свода в период подвалки), а также технологические и энергетические показатели печи, такие как: расходы энергоносителей, электродов, огнеупорных и добавочных материалов, длительности плавки под током и др.

В результате всех корректировок режимов работы газокислородных модулей ДСП был разработан и внедрен в практику работы цеха режим работы ГКМ с сниженными энергетическими нагрузками, особенно в период конца плавления завалки и подвалки, а также несколько смягчен режим кислородного дутья и в конце плавки, в рафинировочный период (таблица 3.3).

Таблица 3.3 - Режим работы газокислородных горелок (Этап 1)

№горелки	Шаг 1	Шаг 2	Шаг 3	Шаг 4	Шаг 5	Шаг 6	Шаг 7	Шаг 8	Шаг 9	Шаг 10	Расход эл. энергии
	первая бадья										
	5	10	20	55	75	120	140	170	200	250	кВт·ч/т
№1	1	2	2	3	4	4	5	6	7	7	Профиль факела
№2	1	2	2	3	4	4	5	6	7	7	
№3	1	2	2	3	4	4	5	6	7	7	
№4	1	2	2	3	4	4	5	6	7	7	
вторая бадья											
	2	5	15	55	80	110	140	180	220	280	кВт·ч/т
№1	1	2	3	4	5	6	7	7	7	7	Профиль факела
№2	1	2	3	4	5	6	6	7	7	8	
№3	1	2	3	4	5	6	6	7	7	7	
№4	1	2	3	4	5	6	7	7	7	8	
рафинировочный период											
	10	20	30	40	50	60	70	80	100	130	кВт·ч/т
№1	7	7	8	8	8	8	8	8	8	8	Профиль факела
№2	8	8	8	8	8	9	9	9	9	8	
№3	7	7	7	7	8	8	8	8	8	8	
№4	8	8	8	8	8	9	9	9	9	8	

Разработанный энерготехнологический режим обеспечил снижение общего расхода кислорода (включая режим копия) со значений 50-60 м³/т до уровня 38-43 м³/т, что иллюстрирует рис. 3.16. В этот промежуток времени окисленность металла была существенно снижена в среднем с 916,3 до 786,6 ppm (рисунок 3.12), содержание углерода в полупродукте возросло в среднем на 0,01 % (рисунок 3.13), снижена переокисленность металла по сравнению с базовым периодом (рисунок 3.14).

При этом необходимо отметить, что оптимизация расхода кислородного дутья на первом этапе не только не привела к ухудшению технико-экономических показателей работы печи, но даже позволила улучшить основные из них, например расход электродов и электрической энергии (рисунок 3.17).

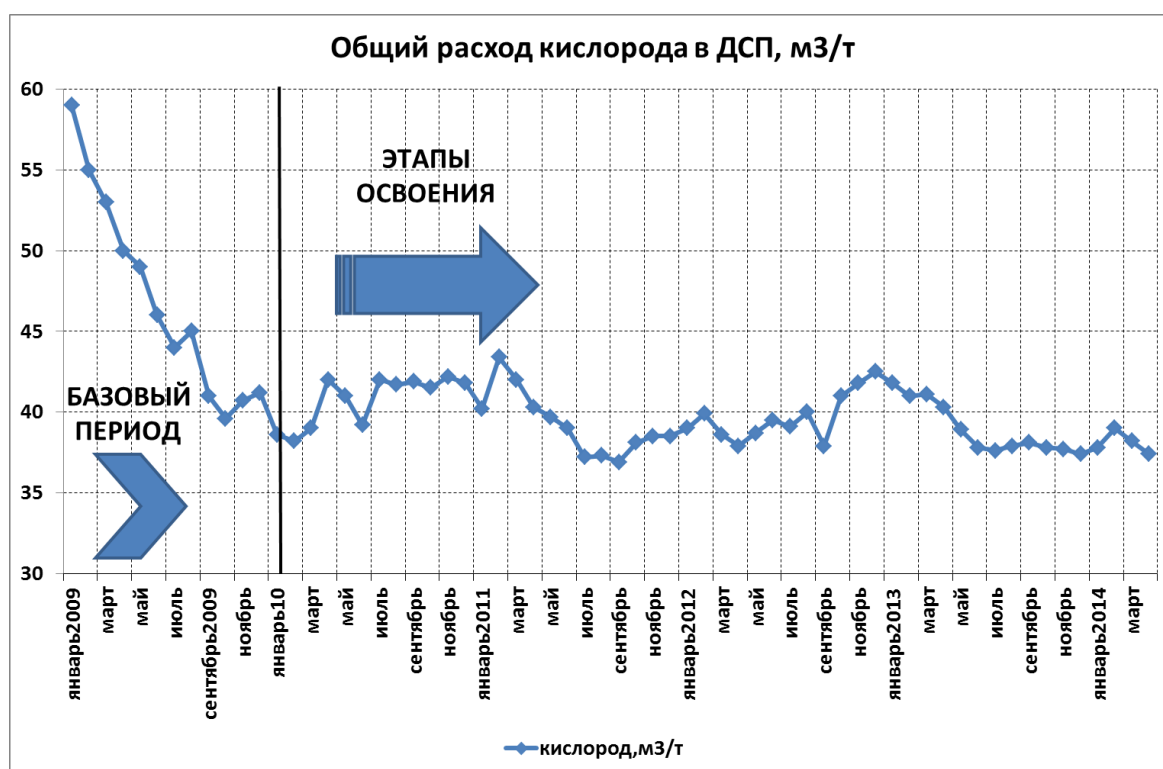


Рисунок 3.16 - Общий расход кислорода в ДСП по этапам освоения технологии

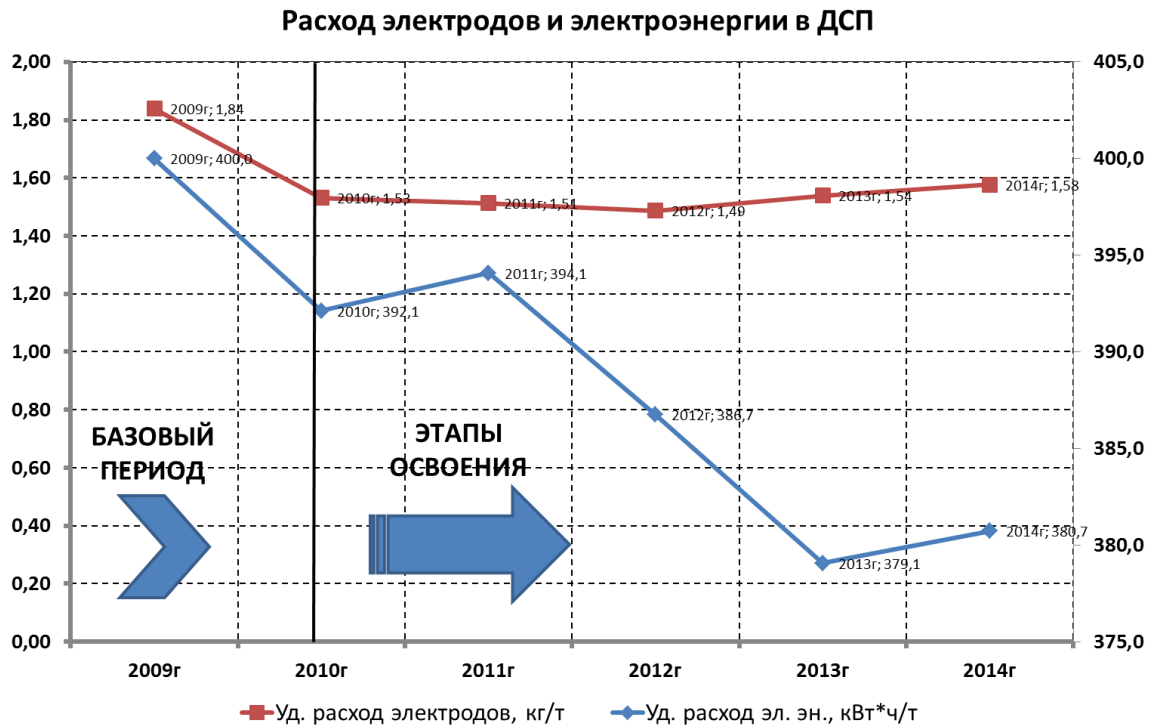


Рисунок 3.17 - Расход электродов и электроэнергии в ДСП по этапам освоения технологии

3.4.2 Этап 2. Совершенствование режима науглероживания металла в ДСП антрацитом

В качестве следующего по приоритету направления совершенствования технологии выплавки полупродукта в целях снижения окисленности металла на выпуске из ДСП было повышение содержания углерода в полупродукте. Для получения окисленности полупродукта на выпуске плавки из печи не более 800 ppm содержание углерода в расплаве должно быть не менее 0,08 %.

Еще на стадии апробации различных технологических приемов науглероживания полупродукта (п. 3.3) на ограниченном количестве опытных плавов, было показано безусловное положительное влияние на снижение окисленности полупродукта использование в завалку плавки передельного чушкового чугуна или антрацита. Однако в связи с тем, что применение чугуна взамен части более дешевого железо-стального лома не целесообразно, в дальнейшем (2011-2012 гг.) промышленное внедрение получила технология с задачей антрацита в завалку в количестве двух биг-бегов антрацита – 1,6 т/плавку (или 10 кг/т металлошихты), один в завалку и один в подвалку.

В связи с тем, что состав оборудования комплекса ДСП не предусматривал загрузку антрацита в бадьи, был разработан и внедрен следующий прием: загрузку биг-бегов с антрацитом производили на участке шихтового отделения при помощи грейфера лепесткового типа. Биг-бег с антрацитом устанавливался на деревянный поддон, захватывался грейфером и опускался в бадью на подстилку из 20 т лома, как в завалку, так и в подвалку.

На рисунке 3.18 показана динамика расхода всех углеродсодержащих материалов (УСМ), используемых в ДСП по этапам освоения технологии. Из графика видно, что уже в базовый период также происходил рост расхода антрацита через бункерную установку («сверху»). Однако это сопровождалось одновременным снижением расхода антрацита марки ВУМ-1 на вдувание в связи с неудовлетворительной работой оборудования на ту же самую величину. В течение этапа 1 (оптимизация кислородного дутья) началась постепенное увеличение расхода антрацита за счет разработки и внедрения технологии отдачи его в завалку плавки.



Рисунок 3.18 - Расход антрацита в ДСП по этапам освоения технологии

И, наконец, на этапе 2 в период 2011-2012гг, в ЭСПЦ устойчиво работала технология с задачей антрацита в завалку в количестве двух биг-бегов антрацита – 1,6 т/плавку (или 10 кг/т металлошихты), при этом общий расход достигал 27-28 кг/т. Дальнейшее снижение и стабилизация общего расхода антрацита до 22-23 кг/т обусловлено оптимизацией расхода антрацита «сверху» в целях вспенивания шлака.

В результате промышленного внедрения технологии науглероживания полупродукта ДСП получено дальнейшее снижение окисленности полупродукта и повышение в нем содержания углерода (рисунки 3.12, 3.13, 3.14)

Наиболее существенными параметрами технологии ввода антрацита в ДСП, которым было уделено основное внимание при совершенствовании технологии, выступали:

- а) количество антрацита, вводимого в ДСП;
- б) способ ввода антрацита: «сверху» или в завалку; только в завалку или и в подвалку.

В качестве критериев оптимизации технологии ввода антрацита в завалку рассматривали окисленность полупродукта как один из ключевых параметров его качества и энерготехнологические параметры плавки. Усредненные энерготехнологические параметры плавок при различных технологиях науглероживания полупродукта обобщены в таблице 3.4. В процессе исследования количества присадки и порядка присадки антрацита в завалку плавки, был показан приоритет первого параметра. Так, в ходе дальнейшего повышения расхода антрацита в завалку до 2,4 т при безусловном положительном воздействии на уровень окисленности и содержание углерода (рисунки 3.19, 3.20) произошло ухудшение энерго-технологических параметров плавки (рисунки 3.21, 3.22).

Таблица 3.4 - Энерготехнологические параметры плавки

Характеристика плавки	Масса завалки, т	Удельный расход эл. эн., кВт·ч/т	Время плавки под током мин	Расход в ДСП, кг		Антрацит в бадью, кг, (кг/т лома)	Средняя окисленность металла, ppm
				СаО	Антрацит		
Без антрацита и чугуна в завалку	135	409	40	5500	2180	-	916
Чугун в завалку 30 т	135	394,4	39	5500	1900	-	772
Антрацит в завалку и подвалку 1,6 т	135	370	37,1	4800	750	1600 (11,85)	756
Антрацит в завалку и подвалку 2,4 т	135	380	38,2	5600	839	2400 (17,78)	625

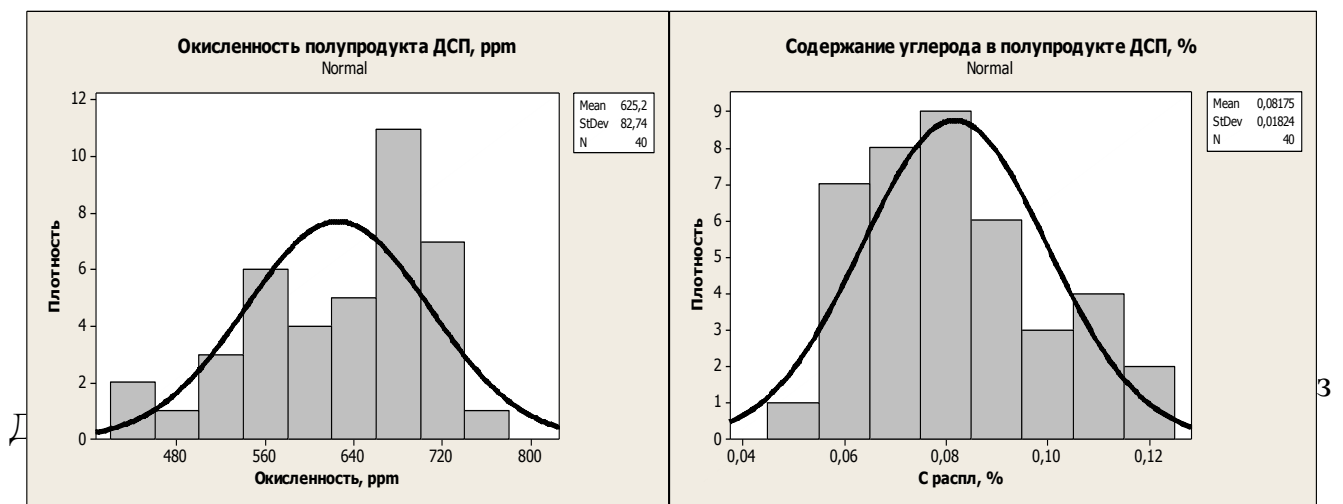


Рисунок 3.19 - Окисленность и содержание углерода в полупродукта при повышенном (2,4 т/плавку) расходе антрацита в завалку

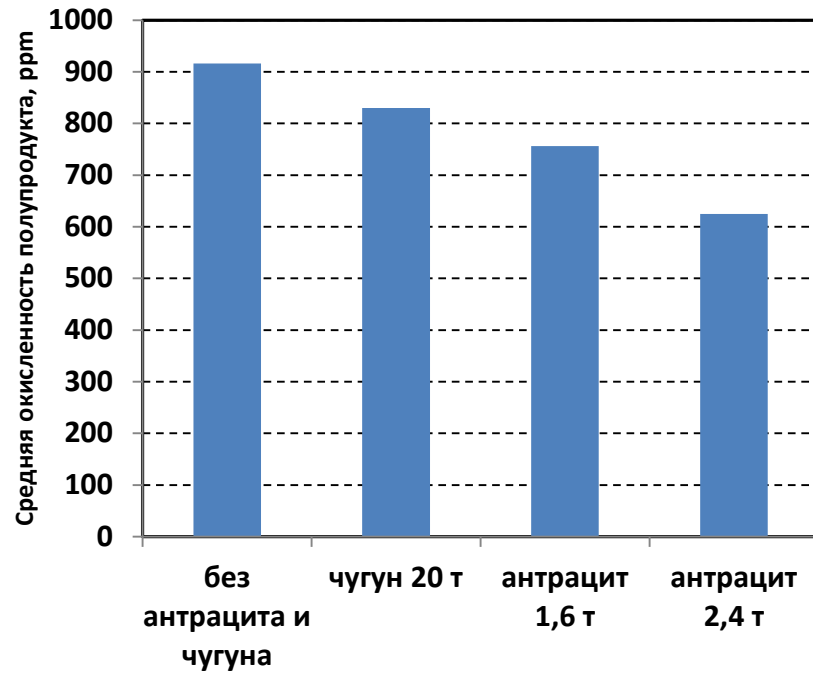


Рисунок 3.20 - Влияние способа науглероживания полупродукта на уровень его окисленности

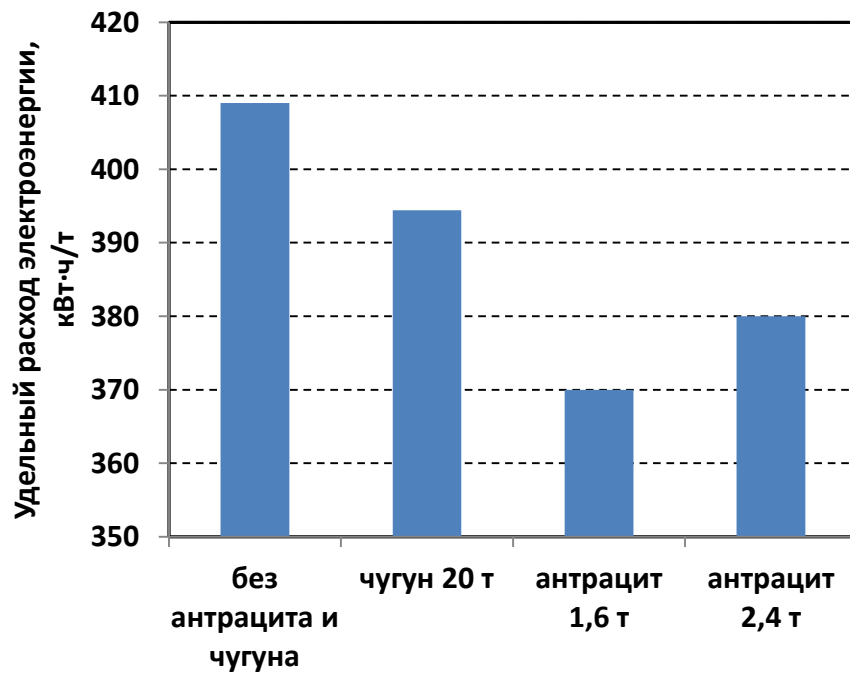


Рисунок 3.21 - Влияние способа науглероживания полупродукта на расход электроэнергии

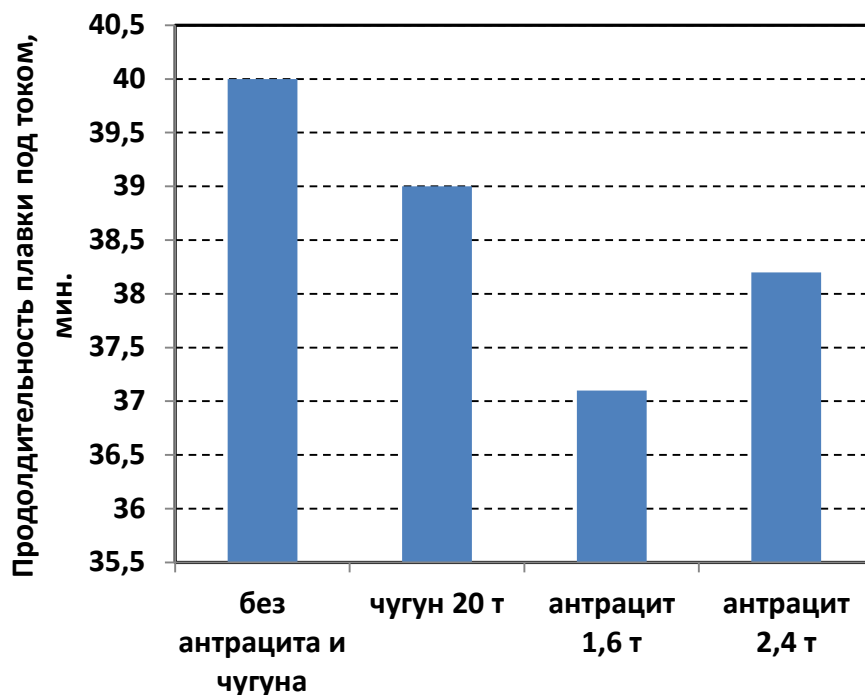


Рисунок 3.22 - Влияние способа науглероживания полупродукта на продолжительность плавки под током

Анализ литературных данных показал, что на действующих дуговых сталеплавильных печах с фиксированным соотношением параметров электропечной установки технологию выплавки полупродукта можно оптимизировать варьированием массы углеродсодержащих материалов (УСМ), загружаемых в печь. Однако эффективность использования углеродсодержащих материалов в качестве дополнительного теплоносителя наряду с их расходом во многом определяется расходом кислорода, режимом продувки и конструктивными особенностями существующего оборудования.

Например, исследования, выполненные авторами [82], показали, что при данных параметрах электропечной установки существует оптимальный расход углеродсодержащих материалов (около 12 кг/т лома), при котором достигается наибольшая производительность и минимальный расход энергии (рисунок 3.23).

Из рисунка 3.23 видно, что при увеличении массы УСМ до значения около 12 кг/т лома происходят возрастание удельной производительности $G_{\text{ч}}$, уменьшение удельного расхода электроэнергии W_y , сокращение времени работы под током t_3 и длительности плавки $t_{\text{пл}}$, что приводит к уменьшению расхода

электроэнергии W . При увеличении расхода УСМ более 12 кг/т лома продолжительность работы печи под током и длительность плавки увеличиваются, возрастает расход электроэнергии.

Уменьшение продолжительности энергетического периода, а также расхода электроэнергии и продолжительности плавки в целом при увеличении расхода УСМ слева от его оптимального значения можно объяснить таким взаимным изменением этих величин, которое приводит к увеличению полезной мощности. При расходе УСМ сверх оптимального значения продолжительность плавки увеличивается, главным образом, за счет увеличения времени, необходимого для обезуглероживания ванны до заданной концентрации углерода. В этом случае, согласно алгоритму модели, продувка металла в течение некоторого времени осуществляется без электрического подогрева, поскольку заданная температура достигается раньше, чем заданное содержание углерода. При увеличении продолжительности плавки снижается часовая производительность печи.

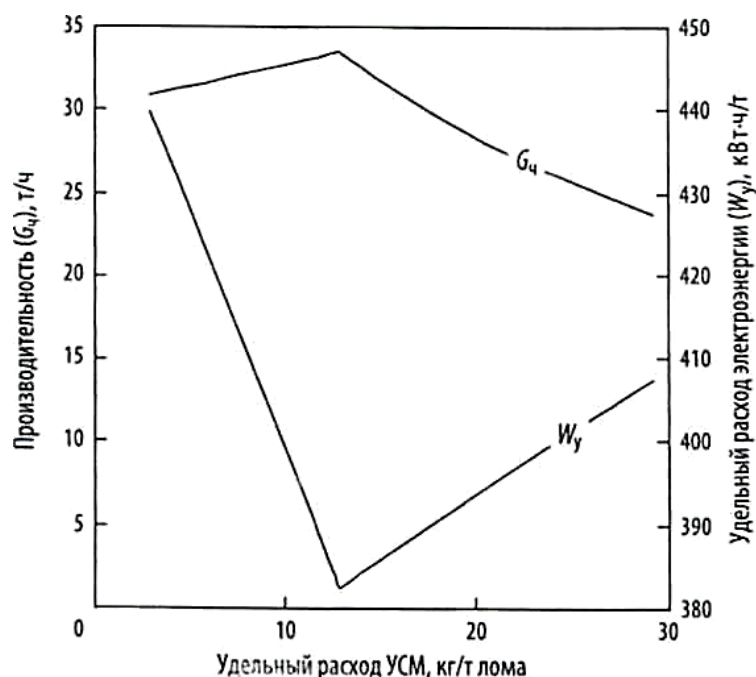


Рисунок 3.23 - Расчет влияния массы УСМ на производительность ДСП и удельный расход электроэнергии

Полученные промышленные результаты по оптимальному расходу антрацита – 11,85 кг/т лома (1600 кг/плавку) и, соответствующие этому расходу минимумы по расходу электроэнергии – 370 кВт·ч/т и продолжительности плавки

под током – 37,1 мин., подтверждают выводы исследователей.

Таким образом, установлено:

- 1) с точки зрения окисленности полупродукта количество вводимого антрацита следует рассматривать в качестве определяющего параметра технологии науглероживания, значимость которого существенно превышает порядок его ввода по бадьям;
- 2) увеличение количества антрацита, вводимого в ДСП, снижает окисленность полупродукта, повышая содержание углерода в металле на выпуске. Минимальную окисленность и максимальное содержание углерода в металле позволил получить вариант технологии с вводом в бадьи 2,4 т/плавку (17,7 кг/т лома) антрацита;
- 3) зависимость энерготехнологических параметров от расхода антрацита имеет экстремальный характер с минимумом при 1,6 т/плавку (11,85 кг/т лома).

В связи с этим и с учетом технических возможностей для внедрения был выбран оптимальный вариант технологии ввода антрацита, основными элементами которого являются:

- а) количество антрацита вводимого в завалку в бадьи - 1,6 т/плавку (12 кг/т лома);
- б) способ ввода антрацита:
 - в завалку 6 кг/т;
 - в подвалку 6 кг/т;
 - через систему бункеров ДСП («сверху») – 10 кг/т;
 - вдувание 2 кг/т.

Деление антрацита в завалку и подвалку связано в основном с удобством технологических операций по загрузке антрацита в бадьи, равномерностью заполнения и, соответственно, стабильностью работы печи.

В результате внедрения оптимизированной технологии науглероживания при сохранении оптимальных параметров режима продувки удалось дополнительно снизить и стабилизировать окисленность полупродукта ДСП до уровня 756,3 ppm, т.е. на 30 ppm, увеличить содержание углерода до 0,077 %, т.е. на 0,01 % и, в итоге, еще приблизить кривую переокисленности металла к равновесной.

3.4.3 Этап 3. Разработка шлакового режима ДСП

Завершающим этапом в сокращении и стабилизации окисленности полупродукта стала разработана и внедрение в практику работы ЭСПЦ технология выплавки стали в ДСП с ранним формированием устойчивой шлаковой пены. Разработанный режим предусматривает формирование магнезиальных шлаков в области, близкой к насыщению MgO , обладающих низким агрессивным воздействием на огнеупорную футеровку ДСП, обеспечивающих раннее вспенивание шлака с сохранением устойчивой шлаковой пены на протяжении всего периода плавки за счет высокой доли в жидкой фазе высокотемпературных химических соединений и обладающих высокими рафинирующими свойствами за счет сохранения высокой жидкоподвижности формируемых шлаков. Технология запатентована ПАО «Северский трубный завод», Патент РФ № 2493263 от 20.09.2013г «Способ выплавки стали в дуговой сталеплавильной печи».

При разработке технологии шлакообразования в ДСП, одним из ключевых параметров рассматривался вопрос окисленности шлака. Так, исходя из выявленной взаимосвязи окисленности металла и шлака (рисунок 3.11), для обеспечения окисленности полупродукта не более 800 ppm стояла задача получения содержания FeO в шлаке на уровне 20÷30 %.

Основные решения и результаты совершенствования шлакового режима ДСП представлены ниже. В период освоения технологии выплавки стали в ДСП-135 в качестве основного шлакообразующего материала использовали известь. Шлаковый режим плавки предусматривал при общем расходе извести на плавку 5 т её присадку в два приема: 2,5 т при достижении расхода электроэнергии 6 МВт·ч и 2,5 т при 19 МВт·ч. В эти периоды плавки в ванну ДСП вводили углеродсодержащий материал - антрацит в количестве 1,1 т и 0,9 т соответственно «сверху». Базовый шлаковый режим плавки с использованием извести обеспечивал формирование шлаков окислительного периода с основностью 2,3, содержащих в среднем 26,5 % CaO , 34,2 % FeO и 4,3 % MgO . То есть шлаки

характеризовались высоким содержанием оксидов железа, когда на 63 % плавов концентрация FeO достигала 25,1 % и выше, и низкого содержания оксида магния, когда его концентрация на 71 % плавов не превышает 5 % (рисунок 3.24). Отдельные технологические и технико-экономические показатели процесса за кампанию приведены в таблице 3.4. Среднее значение выхода жидкого металла составило 90,7 %. При этом расход электроэнергии находился на уровне 409 кВт·ч/т, извести - 42,4 кг/т, антрацита - 16,9 кг/т, кислорода – 53,8 м³/т, природного газа - 4,0 м³/т. Расход огнеупорных материалов достиг 9,95 кг/т. При этом стойкость футеровки ДСП за кампанию была 700-800 плавов (рис. 3.25).

С целью снижения содержания (FeO) в шлаке, а также повышения стойкости рабочей футеровки печи производилась разработка и постепенное промышленное внедрение в период 2011-2012 гг. технологии по формированию магнезиальных шлаков с использованием высоко-магнезиального материала марки «Магма-К». В таблице 3.5 видно, что при использовании магнезиального материала «Магма-К» с присадкой 1,2 т материала в два приема 0,6 т на 42 МВт·ч и 0,6 т на 45 МВт·ч шлаковый режим характеризуется пониженным до 4,5 т расходом извести и дополнительным до 1,2 т расходом магнезиального материала, который обеспечил формирование магнезиальных шлаков с пониженной до 2,1 основностью, повышенным до 8,6 % содержанием (MgO) и значительным снижением содержания (FeO) – до 24,9 % (рисунок 3.24). При этом основные технико-экономические показатели плавов за кампанию характеризуются достаточно высоким уровнем. Выход жидкого металла увеличился в среднем до 92,4 %, отмечено сокращение расхода электроэнергии до 370 кВт·ч/т, извести до 33,5 кг/т и огнеупорных материалов до 6,19 кг/т. Эксплуатация футеровки печи под магнезиальными шлаками приведенного выше состава обеспечила увеличение срока службы футеровки печи за кампанию до 1400-1600 плавов (рисунок 3.25).

В результате разработки, оптимизации и внедрения технологии шлакообразования в ДСП с обеспечением оптимального содержания (FeO) в диапазоне 20-30 %, а также при сохранении оптимальных параметров режима

продувки и науглероживания полупродукта, удалось дополнительно снизить и стабилизировать окисленность полупродукта ДСП на 3 этапе до уровня 724,3 ppm, т.е. на 32 ppm, увеличить содержание углерода до 0,082 %, т.е. на 0,005 %, и, в итоге максимально приблизить кривую переокисленности металла к равновесной.

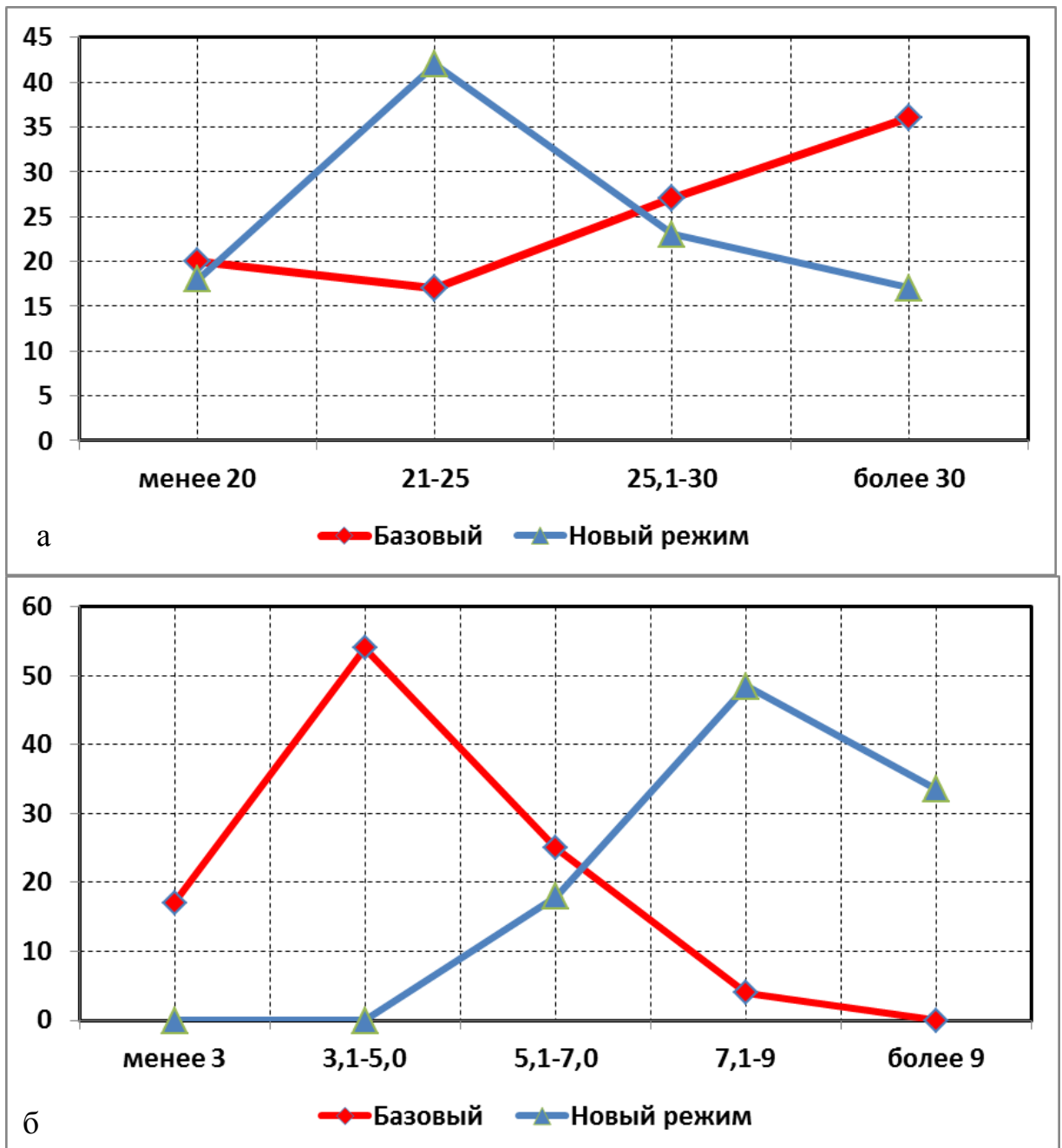


Рисунок 3.24 - Состав печного шлака при базовой и новой технологии:
а – содержание (FeO); б – содержание (MgO)

Таблица 3.5 - Отдельные технологические и технико-экономические показатели плавки в зависимости от этапа отработки шлакового режима

Наименование показателей	Единица измерения	Этапы отработки шлакового режима	
		Базовая технология	Устойчивая работа разработанного режима 2013-2014 гг.
Масса металлошихты	т	130	145
Выход жидкого металла	т (%)	118 (90,7)	134 (92,4)
Расход материалов на плавку			
известь	т (кг/т)	5,0 (42,4)	4,5 (33,5)
Антрацит «сверху»	т (кг/т)	2,0 (16,9)	1,5 (10,3)
магма	т (кг/т)	0	1,2 (8,9)
антрацит в бадью	т (кг/т)	0	1,6 (11,85)
Период присадки материалов в печь			
известь	т (МВт*ч)	2,5 (6); 2,5 (19)	2,2 (8); 2,3 (20)
антрацит по ходу плавки	т (МВт*ч)	1,1 (6); 0,9 (19)	0,7 (8); 0,8 (20)
магма	т (МВт*ч)	0	0,6 (42); 0,6 (45)
Химический состав шлака перед выпуском:			
CaO	%	26,5/(12-39)	26,1/(16-35)
FeO	%	34,2/(20-43)	24,9/(15-35)
MgO	%	4,3/(1,5-8)	8,6/(6-14)
основность	ед.	2,3/(1,3-3,8)	2,1/(1,2-3,1)
Энерготехнологические параметры			
Продолжительность работы под током	минут	40	37,1
Удельный расход электроэнергии	кВт*ч/т	409	370
Расход кислорода	м ³ (м ³ /т)	6350 (53,8)	5400 (40,3)
Расход природного газа	м ³ (м ³ /т)	471 (4,0)	700 (5,2)
Средняя окисленность металла	ppm	916,3	724,3
Стойкость футеровки за кампанию	пл.	700-800	1400-1600
Удельный расход огнеупорных материалов	кг/т стали	9,947	6,19

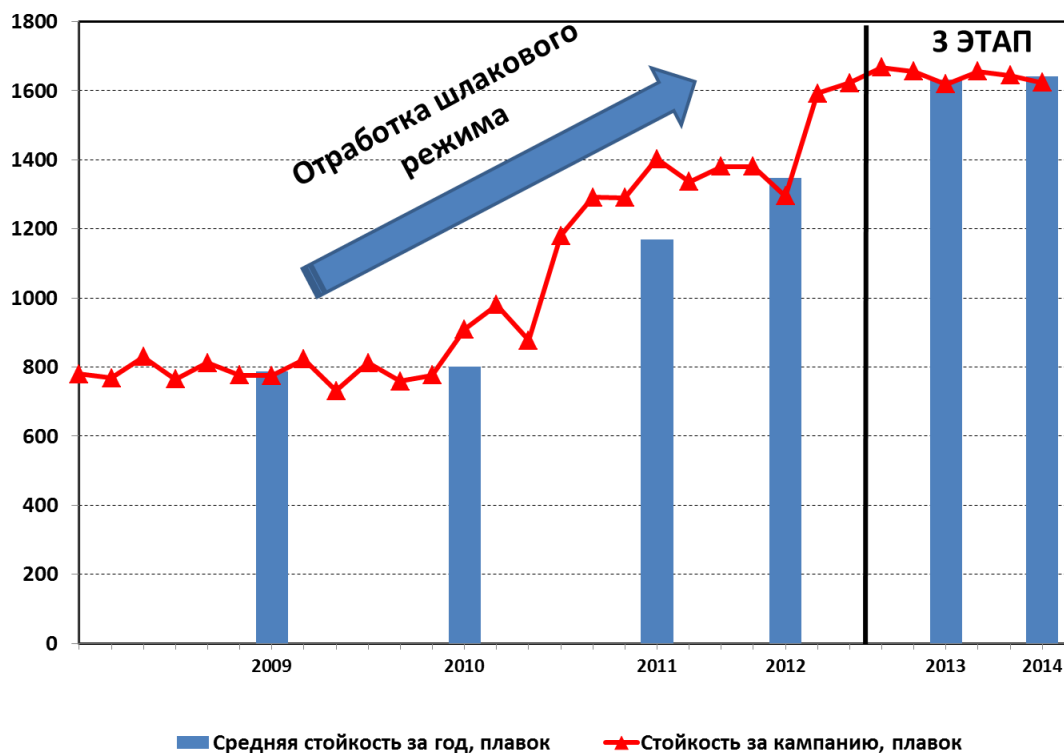


Рисунок 3.25 - Стоимость подины ДСП по годам эксплуатации

3.5 Выводы по главе 3

- 1) В результате исследования окисленности полупродукта ДСП, выплавленного по базовой технологии, с помощью традиционной апробированной методики установлено крайне неблагоприятное содержание кислорода с точки зрения условий формирования расплава при науглероживании. А именно:
 - показана значительная степень переокисления металла: средняя окисленность полупродукта составила 916 ppm при среднем содержании углерода 0,064 %. В большинстве случаев окисленность полупродукта превышала равновесные значения на 500 ppm и более;
 - отмечена большая нестабильность окисленности полупродукта: стандартное отклонение составило $\sigma = 245$ ppm. В 1/3 случаев окисленность полупродукта превышала 1000 ppm.
- 2) Обоснована необходимость повышения качества полупродукта путем снижения и стабилизации окисленности металла. При этом, опираясь на результаты лабораторных исследования по формированию расплавов при науглероживании железа, и с учетом необходимости обеспечить заданные

технико-экономические показатели плавки в качестве целевого диапазона окисленности полупродукта предложено рассматривать интервал 500÷800 ppm.

- 3) В связи с установленным в результате предварительного анализа фактом определяющего влияния на окисленность полупродукта трех технологических факторов: расхода кислорода, технологии науглероживания и содержания FeO в шлаке - совершенствование технологии плавки было, прежде всего, направлено на оптимизацию этих технологических параметров.
- 4) Используя в качестве критериев оптимизации технологии окисленность полупродукта и энерготехнологические параметры плавки, исследованы и оптимизированы:
 - режим продувки кислородом;
 - технология науглероживания металла в ДСП антрацитом;
 - шлаковый режим.

В качестве оптимальных предложены следующие технологические параметры выплавки полупродукта в сверхмощной ДСП-135:

- а) общий расход кислорода - 38÷43 м³/т;
- б) количество антрацита, вводимого в ДСП, - 22÷23 кг/т. Из них в завалку (в бадьи) – 50÷52% от общего количества вводимого антрацита, через систему бункеров ДСП («сверху») - 39÷41 %, на вдувание - 8÷9 %;
- в) содержание в шлаке FeO 20÷30%, MgO 8÷9% при основности 2,0-2,3.

- 5) В результате внедрения усовершенствованной технологии выплавки полупродукта в ДСП получено значительное снижение и стабилизация окисленности полупродукта:
 - среднее значение окисленности полупродукта снижено до 724 ppm при увеличении среднего содержания углерода в металле до 0,082 %;
 - уменьшилась нестабильность окисленности полупродукта: стандартное отклонение составило $\sigma = 148$ ppm. Число случаев превышения окисленностью продукта значения в 1000 ppm сократилось практически в 10 раз (до 3,3 % случаев);
 - среднее значение превышения окисленности металла над равновесным с углеродом значением снижено на 150-200 ppm.

4 РАЗРАБОТКА И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАСКИСЛЕНИЯ И НАУГЛЕРОЖИВАНИЯ МЕТАЛЛА

4.1 Выбор науглероживателей

Представленный в первой главе литературный обзор свидетельствует, что тип науглероживателя является одним из наиболее существенных технологических факторов, влияющих на эффективность технологии науглероживания. При этом в ходе разработки и совершенствования технологии науглероживания высокоокисленного полупродукта ДСП в условиях ПАО «Северский трубный завод» одним из наиболее принципиальных был выбор между природными высокоуглеродистыми материалами (антрацит или ВУМ) и искусственными графитами.

4.1.1 Формирование расплавов

Исходя из того, что изучение степени равновесности расплавов может рассматриваться в качестве интегральной (комплексной) оценки качества готовой стали, нами были проведены исследования влияния типа использованного науглероживателя на степень неравновесности структурных состояний расплавов промышленных сталей.

Как свидетельствуют представленные на рисунок 4.1 экспериментальные данные по формированию расплавов стали Д в ходе изотермической выдержки при 1600 °С, тип углеродсодержащего материала, использованный для науглероживания низкоуглеродистого полупродукта ДСП, существенно влияет на равновесность структурного состояния готового металла. При использовании природных углеродсодержащих материалов (антрацит и ВУМ) время стабилизации значений кинематической вязкости (время релаксации) составляет не менее 120 минут, в ряде случаев превышая 200 минут. При использовании искусственных графитов и электродного боя требуется существенно меньшее время для перехода расплава в равновесное состояние: в большинстве случаев достаточной оказывается выдержка в течение 70 ÷ 80 минут. Это позволяет

рассматривать искусственные графиты и электродный бой как материалы, имеющие существенные преимущества над антрацитами и ВУМ с точки зрения качества получаемого расплава.

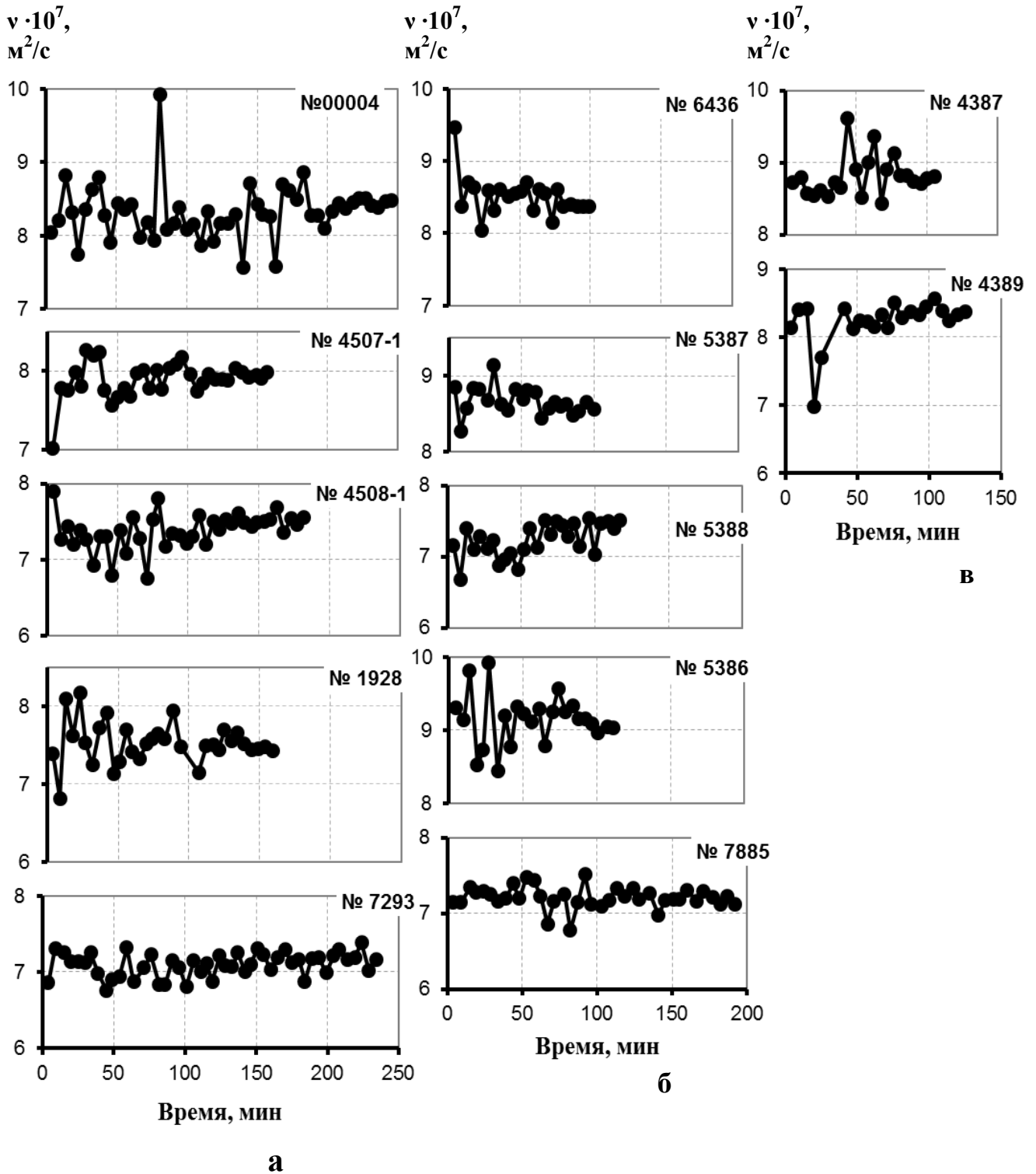


Рисунок 4.1 - Влияние типа науглероживателя на равновесность расплава стали Д:
а – природные углеродсодержащие материалы; б – искусственные графиты;
в – электродный бой

Более высокое качества расплава может рассматриваться в качестве определяющей причины влияния типа науглероживателя на дефектность непрерывнолитых заготовок и уровень эксплуатационных свойств металла труб. Так при использовании для науглероживания природных высокоуглеродистых материалов в сравнении с искусственными графитами был зафиксирован значительно больший уровень брака непрерывнолитых заготовок по дефекту «холодная продольная трещина».

Результаты металлографических исследований указывают на то, что структура металла как в месте расположения «холодной трещины», так в направлении ее распространения характеризуется повышенным количеством ферритной фазы (рисунок 4.2). Отмеченная неравновесность жидкого металла предопределяет значительную неоднородность аустенита после кристаллизации, что, в свою очередь, приводит к значительным колебаниям его устойчивости по объему литого металла, неравномерности распада при охлаждении и появлению зон пониженной прочности в результате обогащения ферритной фазой.

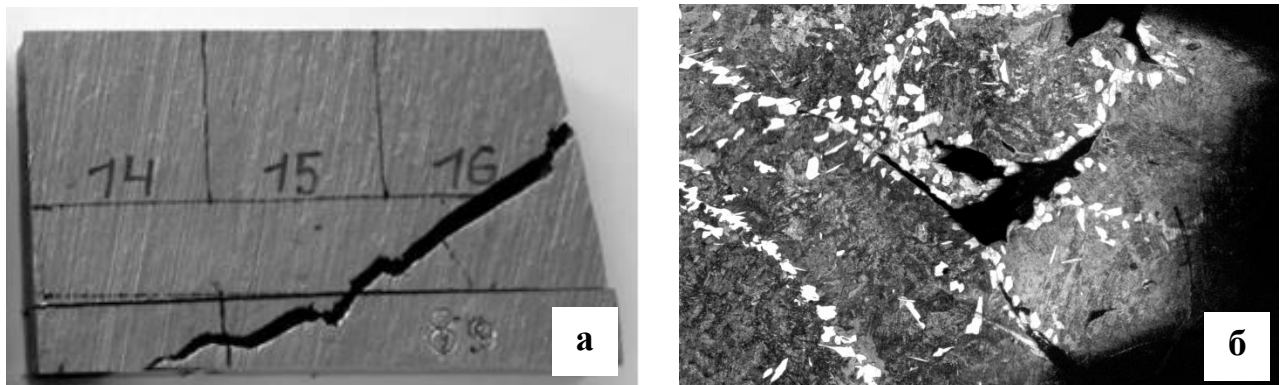


Рисунок 4.2 - Внешний вид (а) и микроструктура (б) трещины заготовки диаметром 400 мм стали Д.

Таким образом, очевидно, что с точки зрения качества расплава и качества готовой стали предпочтительным является использование для науглероживания полупродукта искусственных графитов. А формирование расплавов может рассматриваться как один из критериев качества при выборе типа вида углеродсодержащего материала для науглероживания полупродукта.

4.1.2 Металлургические свойства науглероживателей

Рассматривая свойства науглероживателей необходимо отметить, что повышенное содержание примесных компонентов (влаги, зольности, летучие вещества) влияют, как на технологические аспекты, так и на технико-экономические показатели. Данные положения полностью соответствуют представлениям большинства авторов, на что указано в первой главе.

Представленные в таблице 4.1 данные указывают на существенно лучшие металлургические свойства искусственных графитов и боя электродов в сравнении с природными высокоуглеродистыми материалами, а именно:

- значительно большее содержание углерода: в среднем 97,5 % в ГИИ-А и 98,4 % в электродном бое против 92,9 % в антраците и ВУМ;
- существенно меньшая зольность: в среднем 1,2 % и 0,5 % против 5,0 %;
- значительно меньшее содержание летучих веществ: в среднем 1,0 % против 2,5 %.

Кроме того можно отметить сравнительно большую нестабильность химического состава природных высокоуглеродистых материалов, в том числе наличие несоответствий требованиям нормативной документации. В частности, максимальное содержание золы 11,9 % при требовании не более 7,0 %, максимальное содержание летучих 7,7% при требованиях нормативной документации не более 5,0 %.

При высокой зольности более 3 % существенно увеличивается удельный расход материала. Задача материала с содержанием летучих веществ более 5 % приводит к вскипанию и выбросу из ковша металла и шлака, вызывая аварийные ситуации.

Таблица 4.1 - Металлургические свойства науглероживателей

Вид материала (марка)	Химический состав, %					
	Влага	Углерод	Зольность	Летучие вещества	Азот	Зерновой состав, мм
1. Антрацит, другие высокоуглеродис- тые природные материалы (ВУМ)	Требования НД					
	Не более 3,0	Не менее 90,0	Не более 7,0	Не более 5,0	Не реглам.	10-30 20-50 50-80
	Фактический химический состав, $\frac{\text{min-max}}{\text{среднее}}$					
	$\frac{0,04-4,5}{1,7}$	$\frac{85,2-98,0}{92,9}$	$\frac{1,5-11,9}{5,0}$	$\frac{0,4-7,7}{2,5}$	$\frac{0,8-1,5}{1,1}$	10-30 20-50 50-80
2. Графит искусственный измельчённый марки ГИИ-А	Требования НД					
	Не более 1,0	Не менее 97,0	Не более 1,7	Не реглам	Не более 0,25	10-30 20-50 50-80
	Фактический химический состав, $\frac{\text{min-max}}{\text{среднее}}$					
	$\frac{0,04-1,0}{0,5}$	$\frac{97,0-99,5}{97,5}$	$\frac{0,05-1,7}{1,2}$	$\frac{0,3-2,5}{1,0}$	$\frac{0,005-0,2}{0,1}$	2-15
3. Бой электродов	Требования НД – не регламентируются					
	Фактический химический состав, $\frac{\text{min-max}}{\text{среднее}}$					
	$\frac{0,04-1,0}{0,4}$	$\frac{97,0-99,8}{98,4}$	$\frac{0,1-1,7}{0,59}$	$\frac{0,25-2,5}{1,0}$	$\frac{0,005-0,01}{0,008}$	2-15

Предпочтение выбора для науглероживания полупродукта искусственными графитами (графит искусственный измельчённый, бой электродов) в сравнении с антрацитом и другими высокоуглеродистыми природными материалами обосновано также и низким содержанием влаги – в среднем 0,5 % (max 1,0 %). Кроме того, качественные показатели непрерывнолитой заготовки при науглероживании различными материалами определяются и различным содержанием в материалах азота (для искусственных графитов в среднем 0,1 %, max 0,25 %), что положительно отразилось на уровне газонасыщенности стали (таблица 4.2). Так, переход на чистые графиты позволил снизить содержание азота в металле по приходу на УКП с 90 до 70 ppm, что в свою очередь способствовало к исключению необходимости проведения вакуумной обработки металла рядового сортамента: доля вакуумных обработок была снижена вдвое – с 90 до 45 % в среднем по цеху.

Таблица 4.2 - Содержание азота в углеродсодержащих материалах и металле

Тип углеродсодержащего материала	Содержание азота в материале, %	Содержание азота в металле по приходу на УВОС, %
ВУМ	0,8-1,5	90
ГИИ-А, бой электродов	0,006-0,13	70

4.2 Разработка режима раскисления алюминием

Представленные результаты исследования во второй главе и обобщение промышленных данных в третьей показывают, что неравновесность расплавов железа при науглероживании в значительной мере определяется содержанием растворенного в металле кислорода. Однако достижение оптимального качества полупродукта ДСП перед впуском плавки с обеспечением уровня окисленности 500-800 ppm не решает полностью задачу подготовки металла к науглероживанию. Поэтому стадия раскисления полупродукта в сталеразливочном ковше во время выпуска плавки, по сути, является дополнительным способом снижения содержания растворенного кислорода в металле, и в свою очередь, определяет динамику формирования расплава при науглероживании железа.

4.2.1 Исследование влияния раскисления алюминием на динамику формирования расплава при науглероживании железа

Принципы повышения эффективности науглероживания полупродукта, сформулированные ранее, выдвигают задачу совмещения процессов науглероживания и раскисления полупродукта. Поэтому в лабораторных условиях нами было изучено влияние на процессы формирования расплава комплексного решения задач раскисления и науглероживания карбонильного железа. Для этого в расплав железа с относительно высокой окисленностью одновременно с углеродсодержащей добавкой (из расчета получения в металле

0,1 масс. % углерода) вводили чистый алюминий.

Установлено, что в случае высокой окисленности исходного металла неравновесность расплавов железа при науглероживании в значительной мере определяется режимом раскисления. На рисунке 4.3 приведены данные по динамике формирования расплава после науглероживания железа с исходной окисленностью 625 ppm в случае различной глубины одновременного раскисления: из расчета получения остаточной концентрации алюминия 0,03 и 0,005 масс.%. Очевидны кардинальные отличия в характере формирования расплавов. Если в случае остаточной концентрации алюминия 0,03 масс.% фиксируется достижение равновесного, микрооднородного структурного состояния расплава после трехчасовой выдержки (при 1600 °С), то в случае остаточной концентрации алюминия 0,005% равновесие не достигается даже по истечении 10 часов.

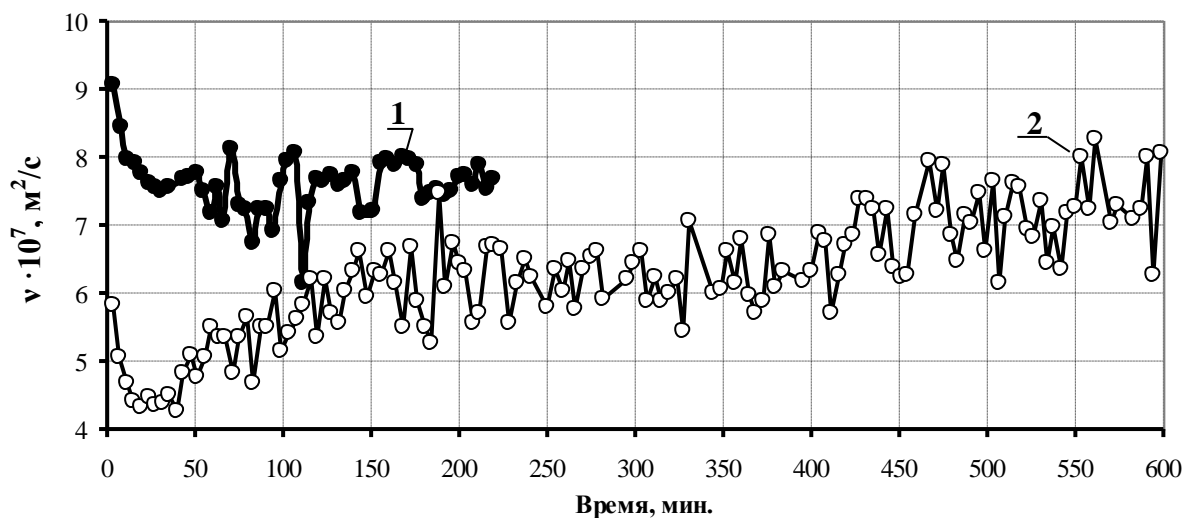


Рисунок 4.3 - Влияние глубины раскисления алюминием на динамику формирования расплава при науглероживании железа из расчета ввода 0,1 масс. % углерода в ходе изотермической выдержки при 1600 °С. Окисленность исходного расплава железа – 625 ppm. Остаточная концентрация алюминия: 1 – 0,03 масс.%; 2 – 0,005 масс.%

Таким образом, глубокое раскисление полупродукта на выпуске из плавильного агрегата является необходимым условием формирования равновесного структурного состояния расплава после науглероживания.

4.2.2 Выбор оптимального расхода алюминия при раскислении полупродукта ДСП

Результаты экспериментальных исследований, представленные в предыдущем разделе, позволяют рассматривать раскисление полупродукта на выпуске из ДСП как один из важнейших технологических инструментов формирования качества жидкого и твердого металла за счет повышения эффективности науглероживания. В связи с тем, что ключевым параметром режима раскисления является его глубина, выбор оптимального расхода алюминия – это один из определяющих этапов разработки комплексной технологии раскисления и науглероживания.

Равновесность структурного состояния расплава может рассматриваться как интегральная оценка качества стали. Поэтому с целью обоснования оптимального расхода алюминия были сопоставлены данные экспериментальных исследований формирования расплавов промышленной стали Д и данные паспортов соответствующих плавок. В качестве численной характеристики глубины раскисления металла на выпуске использовали содержание алюминия в первой пробе металла на установке внепечной обработки стали.

Результаты исследований, представленные на рисунке 4.4, указывают на существенное влияние глубины раскисления полупродукта на выпуске из ДСП на равновесность расплава промышленной стали Д: с ростом содержания алюминия в металле по приходу на УВОС время перехода расплава в равновесное структурное состояние (время релаксации) снижается. При этом можно отметить, что влияние глубины раскисления наиболее существенно при увеличении содержания алюминия в первой пробе на УВОС до 0,015÷0,020 %. Дальнейшее увеличение концентрации алюминия оказывает незначительное влияние на равновесность расплава стали и увеличение затрат. Полученные данные позволяют обоснованно предложить в качестве критерия оптимальной глубины раскисления полупродукта содержание алюминия в первой пробе на УВОС не менее 0,015÷0,020 %.

Положительное влияние глубины раскисления на равновесность стали Д может быть связано, прежде всего, с нейтрализацией негативного влияния кислорода на формирование равновесного структурного состояния расплава после науглероживания полупродукта. Низкая концентрация алюминия в первой пробе предопределяет повышенную окисленность металла по приходу на УВОС (рисунок 4.5), что значительно затягивает процесс формирования оптимального структурного состояния расплава после науглероживания. В результате существенно возрастает степень неравновесности структурного состояния жидкого металла перед кристаллизацией, повышая количество брака и снижая уровень эксплуатационных свойств готового металла.

На возможность рассматривать в качестве критерия оптимальной глубины раскисления полупродукта концентрацию алюминия в первой пробе на УВОС не менее 0,015 % указывают и результаты исследования содержания общего кислорода в готовой стали, выполненного на газоанализаторе ELTRA ONH 2000.

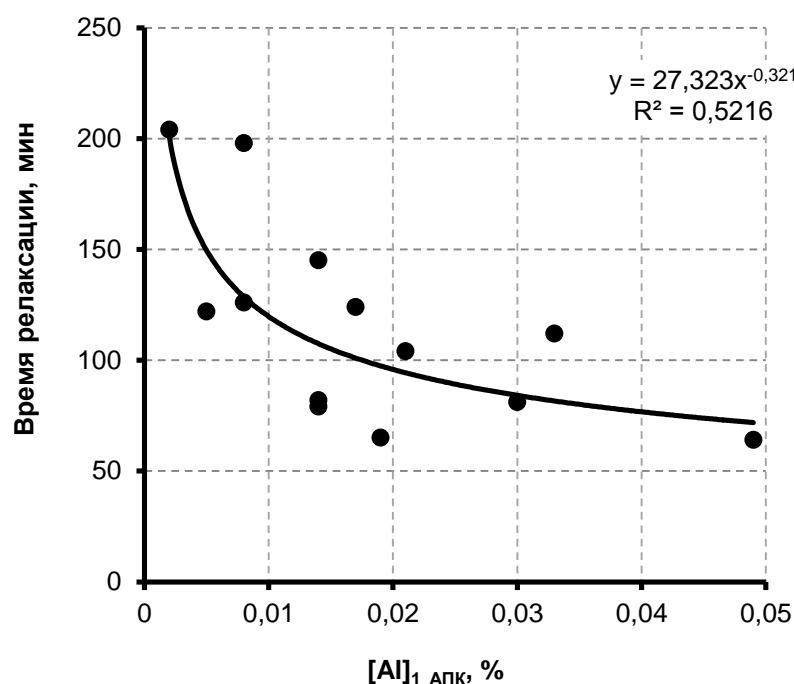


Рисунок 4.4 - Влияние глубины раскисления полупродукта на выпуске из ДСП на равновесность расплава промышленной стали Д

Представленная на рис. 4.6 зависимость содержания общего кислорода в готовом металле от концентрации алюминия в первой пробе на УВОС свидетельствует, что:

- с одной стороны, увеличение содержания алюминия в металле по приходу на УВОС снижает концентрацию общего кислорода в готовом металле;
- с другой стороны, увеличение концентрации алюминия в первой пробе с 0,02 % до 0,04 % не приводит к существенному снижению концентрации общего кислорода.

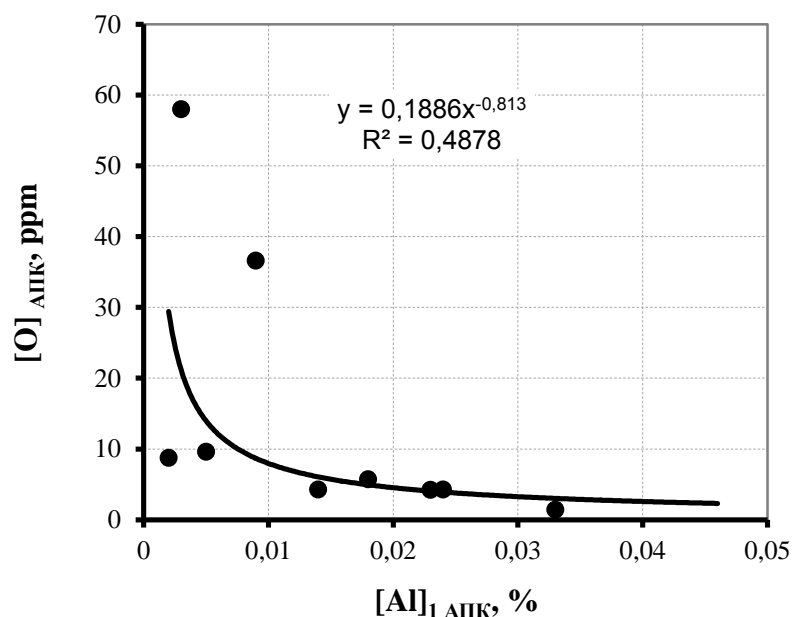


Рисунок 4.5 - Взаимосвязь окисленности металла и содержания алюминия в первой пробе на УВОС

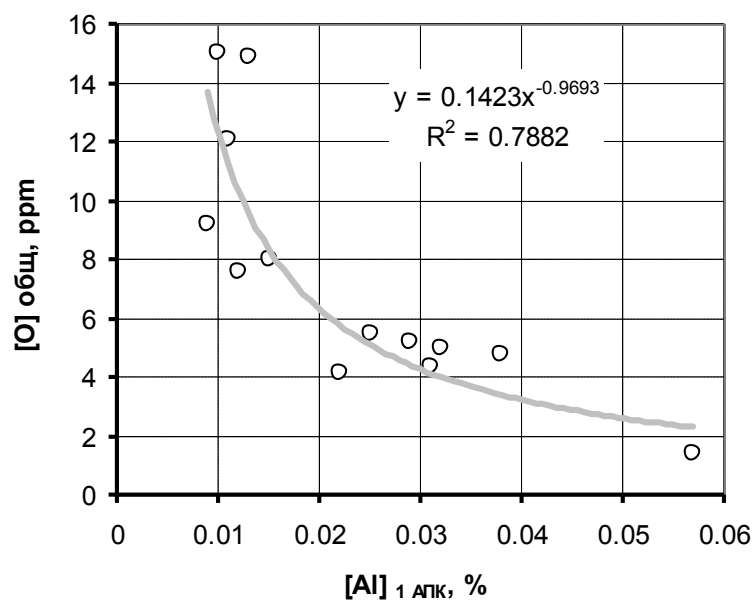


Рисунок 4.6 - Влияние глубины раскисления полупродукта на выпуске из ДСП на содержание общего кислорода в готовом металле

Содержание алюминия в первой пробе на УВОС определяется, прежде всего, окисленностью полупродукта и расходом алюминия. Стабильность получения требуемой концентрации алюминия существенно зависит от качества алюминийсодержащих материалов, которое существенно влияет на степень и стабильность усвоения алюминия. Поэтому выбор оптимального материала для раскисления – это следующий аспект разработки комплексной технологии раскисления и науглероживания.

4.2.3 Выбор алюминийсодержащего материала для раскисления полупродукта

Выбор алюминийсодержащего материала производился во втором периоде освоения технологии. В качестве основного критерия оценки использовали величину и стабильность содержания алюминия в металле перед внепечной обработкой. Сравнительный анализ был проведен с использованием трех алюминийсодержащих материалов:

- чушковый алюминий марки АВ-87 развесом 15-17 кг. Среднее содержание алюминия 90 %;
- гранулированный алюминий марки АВ-87 различных форм гранул (усеченный конус, пирамида и др.) развесом 0,05-0,1 кг. Среднее содержание алюминия 90 %;
- прессованный ферроалюминий марки ФА-50, представляющий из себя брикеты цилиндрической формы развесом 0,09-0,12 кг. Среднее содержание алюминия 50 %.

На рисунке 4.7 представлен графический анализ распределения по содержанию алюминия перед внепечной обработкой с использованием всех трех раскислителей. Анализ выполнен с использованием статистических данных плавов, выплавленных в один период времени в равных условиях, включая порядок задачи материалов в ковш: алюминий в первую очередь, во вторую очередь углеродсодержащие материалы. Количество вводимого алюминия из расчета чистого элемента было приблизительно одинаково и составляло 240-260 кг/ковш.

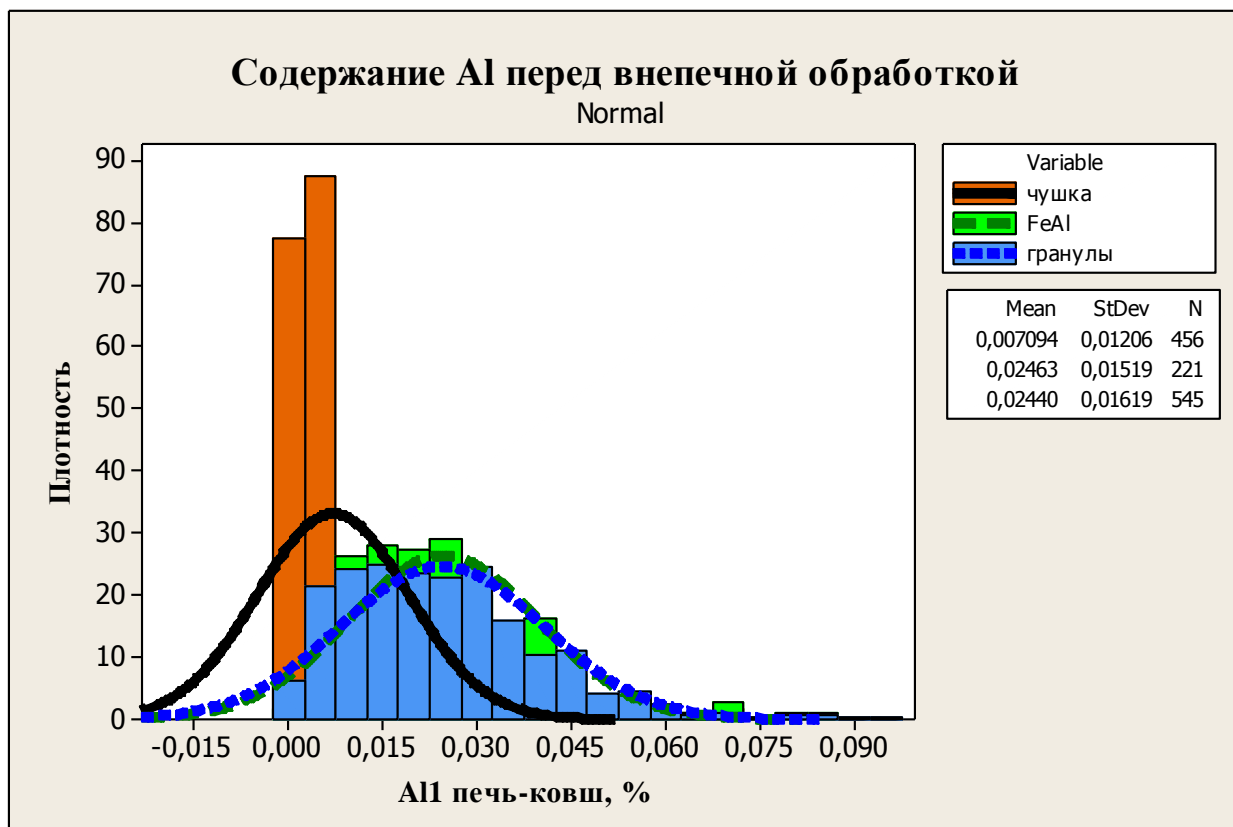


Рисунок 4.7 - Содержание алюминия перед внепечной обработкой

Из полученного анализа видно, что при раскислении металла чушковым алюминием не обеспечивается глубокое раскисление металла из-за большой массы и размера куска в условиях ускоренного выпуска плавки из ДСП. Чушковой алюминий «работает» в верхних слоях металла и в шлаке. Содержание алюминия в металле перед обработкой составило 0,001-0,013 %. При использовании в качестве основного раскислителя гранулированного алюминия или ферроалюминия в 80 %отн. случаях достигается полноценное глубокое раскисление металла с обеспечением содержания алюминия перед внепечной обработкой не менее 0,015 %. Для обоих материалов характерно обеспечение содержания алюминия в первой пробе на установке печь-ковш» в среднем 0,024 % при одинаковом разбросе значений. В дальнейшем выбор был сделан в пользу применения гранулированного алюминия только исходя из меньших затрат.

4.3 Периоды освоения и развития технологии

Представленные выше данные указывают на то, что для повышения эффективности науглероживания высокоокисленного полупродукта ДСП необходимы как оптимизация собственно технологии науглероживания, так и раскисления металла, т.е. необходима разработка комплексной технологии раскисления и науглероживания. Это подтверждают приведенные в таблице 4.3 данные по качеству НЛЗ, расположенные в хронологическом порядке развития технологии на примере стали марки Д, в течение первого года после пуска электросталеплавильного комплекса – 2009 г. Окисленность полупродукта ДСП в ходе отработки технологии комплексного раскисления и науглероживания была стабильно высокой, т.е. влияние фактора окисленности было незначительным.

Можно выделить три основных концептуальных периода развития технологии раскисления и науглероживания:

1) Науглероживание полупродукта природными высокоуглеродистыми материалами (антрацит или ВУМ) в ковшах при выпуске плавки в количестве 400-500 кг на ковш, которые отличались повышенным содержанием зольности и летучих компонентов (с сумме до 10 %), а также высоким содержанием азота – до 1,5 %. Данные материалы присаживались в ковш в первую очередь (на 20-30 т наполнения ковша металлом), до присадки гранулированного алюминия или ферроалюминия. С целью сокращения поступления в металл азота во время выпуска плавки, расход алюминия или ферроалюминия был крайне низким и составлял 70 или 100 кг на ковш соответственно. При этом общий расход науглероживателей (природный ВУМ и углеродистая проволока) при внепечной обработке на установке «ковш-печь» составлял от 200 до 350 кг на ковш, что выше верхней границы – 200 кг на ковш, которая была установлена ранее. Брак НЛЗ по дефекту «холодная продольная трещина» в первый период был максимальным и составлял 8,69 %.

2) Использование природных углеродсодержащих материалов на фоне повышения расхода алюминия (до 200 кг или 450 кг на ковш соответственно гранулированного и ферроалюминия марки ФА-50) с изменением порядка задачи

материалов в ковш: алюминий в первую очередь, во вторую очередь углеродсодержащие материалы (на 70-90 т наполнения ковша). Брак НЛЗ по дефекту «холодная продольная трещина» был значительно сокращен, хотя и оставался на достаточно высоком уровне – 3,17 %.

Опыт первого и второго периодов показал определяющее значение технологии раскисления.

3) Использование в качестве науглероживателей искусственных графитов марки ГИИ-А или электродного боя с низким содержанием зольности и летучих компонентов – не более 3 % и сверхнизким содержанием азота – не более 0,25 % (как правило, не более 0,1 %). При этом за счёт стабилизации химического состава полупродукта удалось сократить расход углеродистой проволоки на установке «ковш-печь» до 100 кг на ковш и полностью отказаться от природных материалов. Технология раскисления металла алюминием в рассматриваемый период предусматривала присадку его по режимам первого периода до отдачи графита. Брак НЛЗ по дефекту «холодная продольная трещина» в этом периоде установился на приемлемо низком уровне.

Таблица 4.3 - Технология и показатели науглероживания и раскисления металла в ковшах на примере стали марки Д

Период	Брак НЛЗ Ø 360, 400мм по дефекту «холодная продольная трещина», %	Расход алюминий- и углеродсодержащих материалов в ковш на выпуске плавки из ДСП, кг/ковш				Расход углеродсодержащих материалов на УВОС, кг/ковш	
		FeAl50	Al _{ГРАН}	Антрацит или ВУМ	Графит	ВУМ	С-проволока
1	8,69	100	70	450	-	-	до 150
2а	2,18 ÷ 2,8	450	200	400	-	100÷200	до 100
2б	3,17	450	200	500	-	100÷150	до 150
3а	0,00 ÷ 0,49	450	200	-	450	-	до 100
3б	0,01	500	270	-	450	-	до 100

Опыт третьего периода, в сопоставлении с первым и вторым, показал важное значение качества используемого для науглероживания материала.

4.4 Эффективность технологических решений

Оптимизация технологии производства стали из низкоуглеродистого полупродукта ДСП на основе разработанных принципов науглероживания позволила существенно снизить брак непрерывнолитой заготовке по дефектам поверхности, готовых труб и увеличить эксплуатационные свойства готовой стали за счет повышения качества расплава.

4.4.1 Качество расплавов

С точки зрения формирования расплава динамика изменения равновесности расплавов стали Д по основным концептуальным периодам развития технологии раскисления и науглероживания представлена на рисунке 4.8.

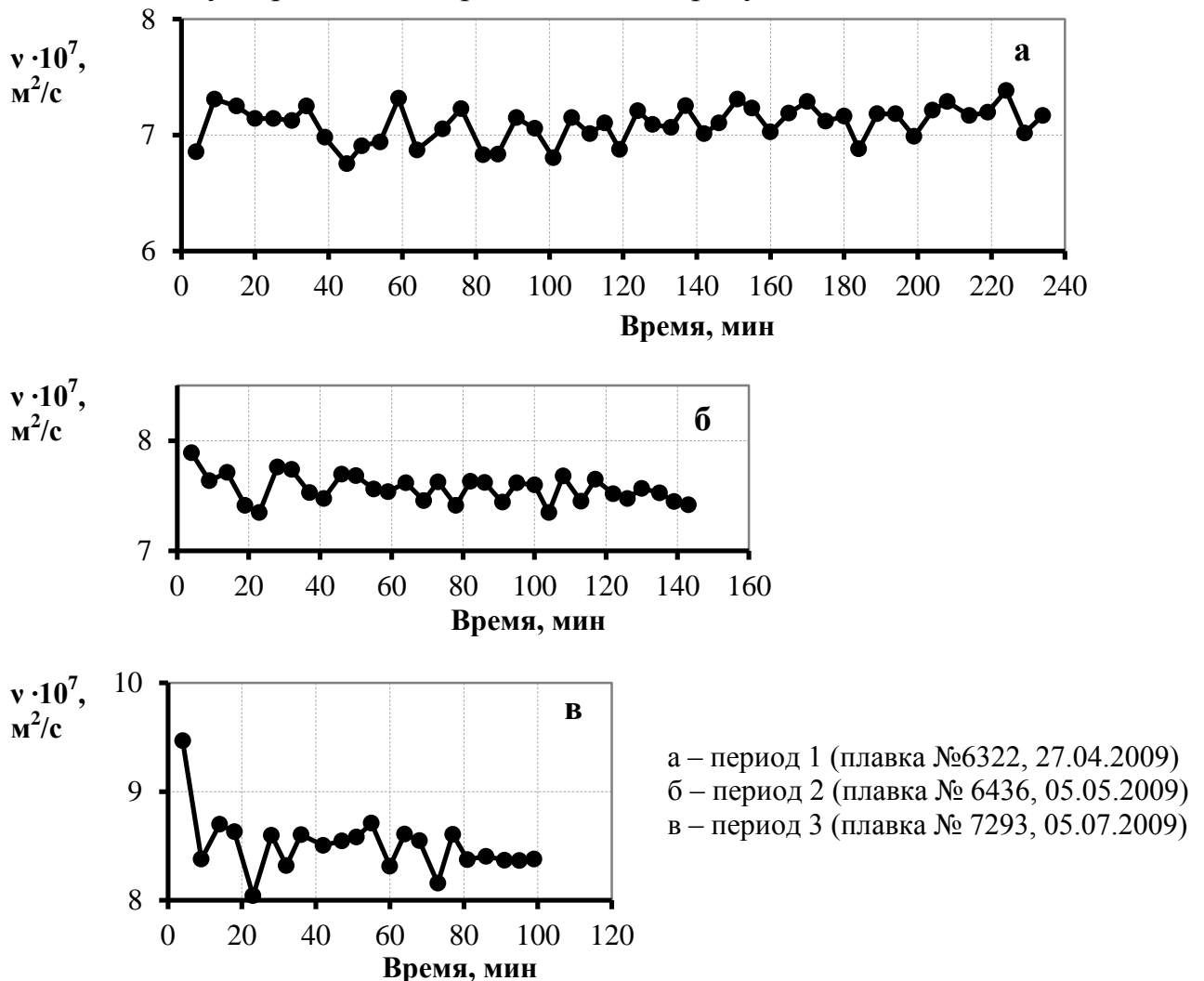


Рисунок 4.8 - Динамика изменения равновесности расплавов стали Д по основным концептуальным периодам развития технологии раскисления и науглероживания (изотермическая выдержка при 1600 °С)

Представленные данные свидетельствуют о значительном влиянии технологии раскисления и науглероживания на степень равновесности:

- 1) Снижение глубины раскисления на выпуске из ДСП перед науглероживанием существенно увеличило неравновесность структурного состояния расплава. Если для металла, полученного во второй период, переход расплава в равновесное структурное состояние (на что указывает стабилизация значений кинематической вязкости) имел место через 2 часа выдержки при 1600 °С, то в случае металла, полученного в первый период, характеризующийся снижением глубины раскисления, равновесие не достигается даже по истечении 4 часов. Это полностью согласуется с представленными во второй главе экспериментальными данными о негативном влиянии окисленности прецизионных сплавов на формирование расплавов при науглероживании.
- 2) В условиях оптимальной технологии раскисления переход на использование в качестве науглероживателя искусственных графитов взамен природных углеродсодержащих материалов повысил равновесность расплавов. На это указывает сокращение времени перехода расплава в равновесное состояние (времени релаксации) для металла, выплавленного в третий период в сравнении с металлом, полученный во второй период: время релаксации сокращается со 120 до 80 минут.

Таким образом, несмотря на существенно большую степень науглероживания при производстве стали из низкоуглеродистого полупродукта ДСП, в результате реализации комплексной технологии раскисления и науглероживания металла удалось обеспечить качество расплава, не уступающее случаю производства полупродукта в мартеновской печи. Представленные на рисунке 4.9 данные свидетельствуют об этом. Более того, стабильность степени равновесности расплавов стали, произведенной из полупродукта ДСП в третий период отработки технологии, даже выше (таблицы 4.4, 4.5).

При этом кроме приведенных выше технологических особенностей, можно отметить значимость режима плавления металлошихты и формирования исходного расплава полупродукта. Повышение интенсивности нагрева при

выплавке полупродукта в ДСП ускоряет процесс формирования расплава после науглероживания, повышает степень его равновесности на момент кристаллизации и положительно влияет на уровень эксплуатационных свойств. Это иллюстрируют результаты исследований, представленные на рисунках 4.10 и 4.11. Даже относительно небольшое увеличение средней скорости нагрева при выплавке полупродукта существенно влияет на равновесность расплава стали Д и пластичность готовой стали.

Таблица 4.4 - Параметры формирования расплавов стали Д при 1600 °С в случае выплавки полупродукта в мартеновской печи

	№ плавки	№ ковша	Время релаксации, мин	Вязкость · 10 ⁷ , м ² /с
1	2165	2	68	7.43
2	2165	1	70	7.67
3	1174	1	125	8.42
4	4078	2	215	7.26
5	3133	1	228	7.88
6	2181	1	250	8.97
Среднее			159	7.94

Таблица 4.5 - Параметры формирования расплавов стали Д при 1600 °С в случае выплавки полупродукта в ДСП (третий период)

№	№ плавки	Время релаксации, мин	Вязкость · 10 ⁷ , м ² /с
1	6436	81	8.38
2	1928	112	7.52
3	6322	122	7.49
4	7885	145	7.21
5	7293	204	7.16
6	4507-1	107	7.93
7	4508-1	118	7.50
Среднее		127	7.60

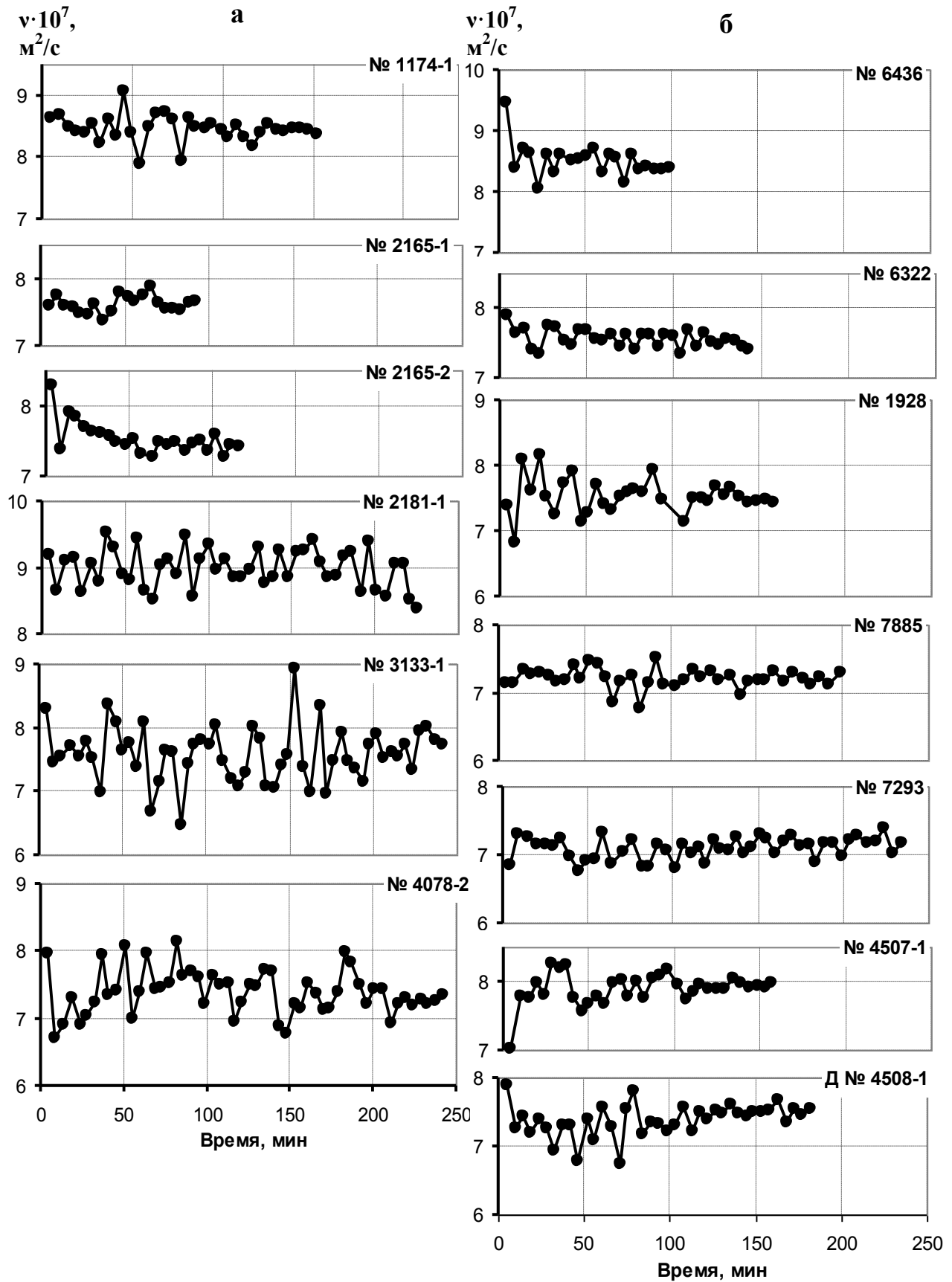


Рисунок 4.9 - Влияние технологии получения полупродукта на равновесность расплавов стали Д: а – выплавка полупродукта в мартеновской печи; б – выплавка полупродукта в ДСП

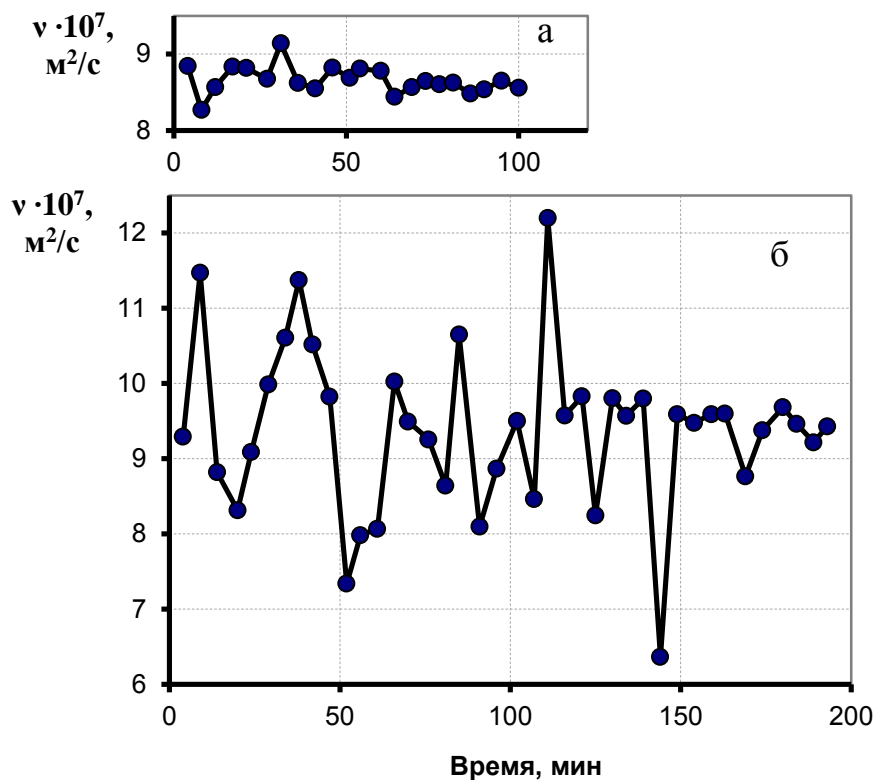


Рисунок 4.10 - Влияние интенсивности нагрева при выплавке полупродукта в ДСП на равновесность расплава стали Д. Средняя скорость нагрева: а – 36,6 °С/мин, б – 32,8 °С/мин

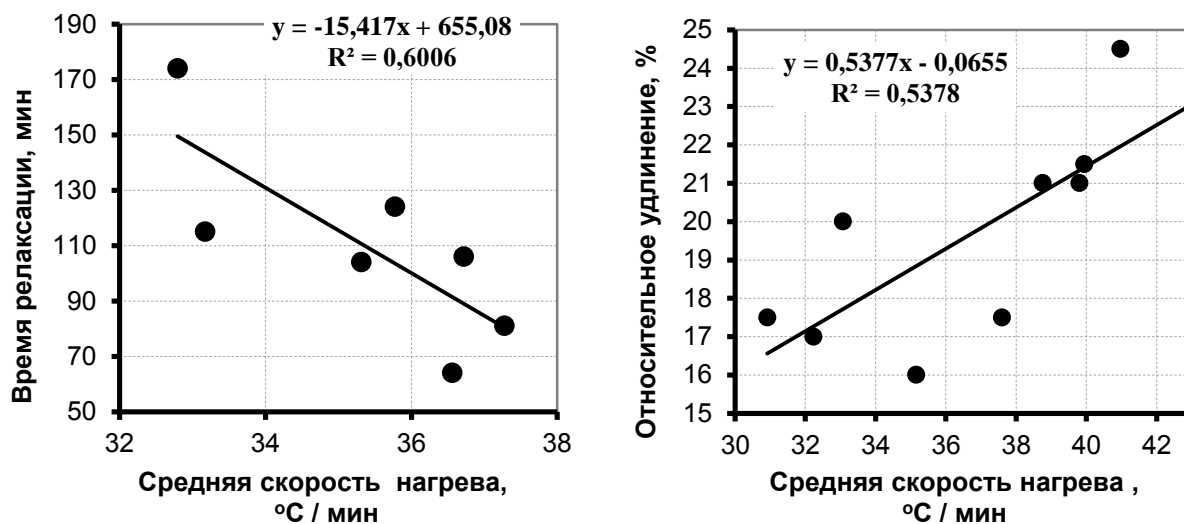


Рисунок 4.11 - Влияние интенсивности нагрева при выплавке полупродукта в ДСП на равновесность расплава и свойства стали Д

4.4.2 Качество НЛЗ

Качество непрерывнолитой заготовки оценивали по дефектам поверхности при разливке НЛЗ формата 360 и 400 мм, в основном по «холодной продольной

трещине». Динамика брака по периодам освоения технологии представлена на рисунке 4.12.

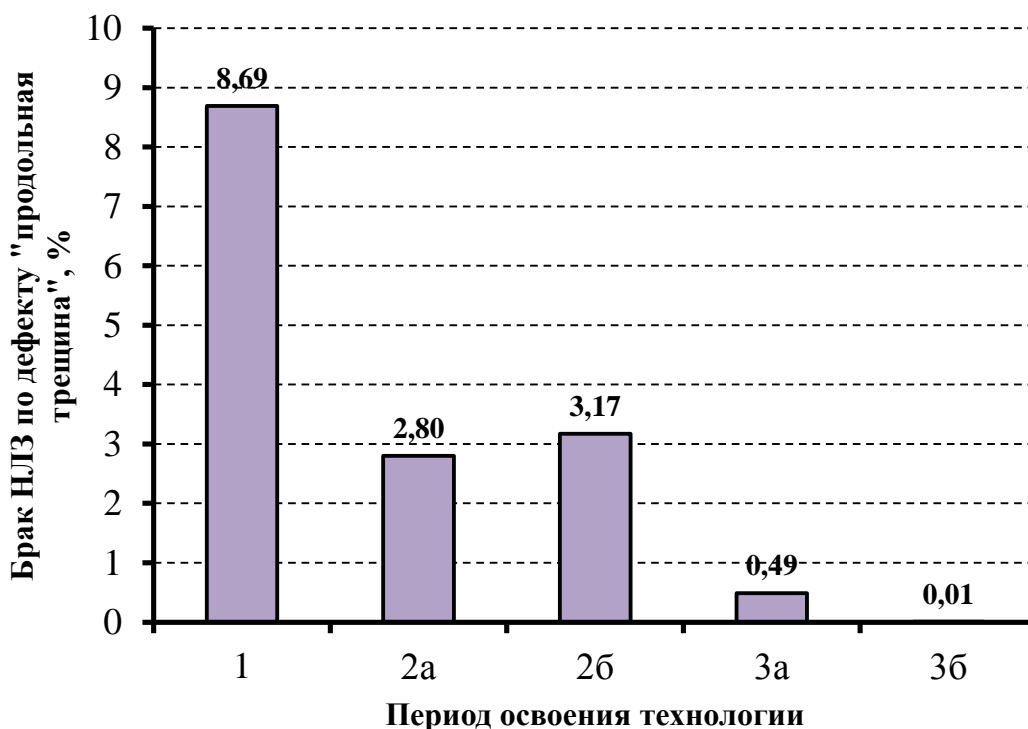


Рисунок 4.12 - Динамика отбраковки НЛЗ формата 360 и 400 мм по дефекту «холодная продольная трещина» по периодам освоения технологии

Первый период. Зафиксирован максимум брака НЛЗ – 8,69 % при использовании природных углеродсодержащих материалов с минимальным расходом алюминия (до 70 или 100 кг на ковш соответственно гранулированного и ферроалюминия марки ФА-50) со следующим порядком задачи материалов в ковш: углеродсодержащие материалы в первую очередь (на 20-30 т наполнения ковша), алюминий во вторую очередь с целью сокращения поступления в металл азота во время выпуска плавки.

Второй период. При науглероживании полупродукта природными высокоуглеродистыми материалами (антрацит или ВУМ) в ковшах при выпуске плавки после присадки гранулированного алюминия или ферроалюминия, расход которых составлял 200 или 450 кг на ковш соответственно, брак НЛЗ составлял от 2,8 до 3,17 %. Причем рост дефектности зафиксирован также и в случае увеличения расхода антрацита на выпуске и углеродистой проволоки на установке «печь-ковш» (период 2а – 2б).

Третий период. Полный отказ от природных материалов и использование в качестве науглероживателей только искусственных графитов марки ГИИ-А или электродного боя при сокращении расхода углеродистой проволоки на установке «ковш-печь» до 100 кг на ковш. Технология раскисления металла алюминием в рассматриваемый период предусматривала присадку его по режимам второго периода до отдачи графита. Третий период ознаменовался резким сокращением уровня брака НЛЗ до 0,49 %, а затем и практически до полного отсутствия дефектности при окончательном уточнении режима раскисления полупродукта с увеличением расхода гранулированного алюминия и обеспечения содержания алюминия в металле перед внепечной обработкой не менее 0,020 %.

4.4.3 Качество труб (дефектность)

Отмеченные особенности технологии науглероживания на начальных этапах получения стали из полупродукта ДСП предопределили достаточно высокий уровень брака не только НЛЗ, а также и труб (рисунок 4.13). Разработка и освоение комплексной технологии науглероживания позволило стабилизировать уровень брака на приемлемо низком уровне.

4.4.4 Качество металла труб (механические свойства)

Динамика изменения средних значений эксплуатационных свойств стали Д по основным концептуальным периодам развития технологии раскисления и науглероживания представлена на рисунке 4.14, а в таблице 4.6 - характеристика выборки для анализа эксплуатационных свойств стали Д по периодам развития технологии.

Таблица 4.6 - Характеристика выборки для анализа эксплуатационных свойств стали Д по периодам развития технологии

Количество плавов (партий труб)		
Период	Типоразмер труб, мм	
	245×7,9	245×8,9
1	35	8
2	122	85
3	93	26

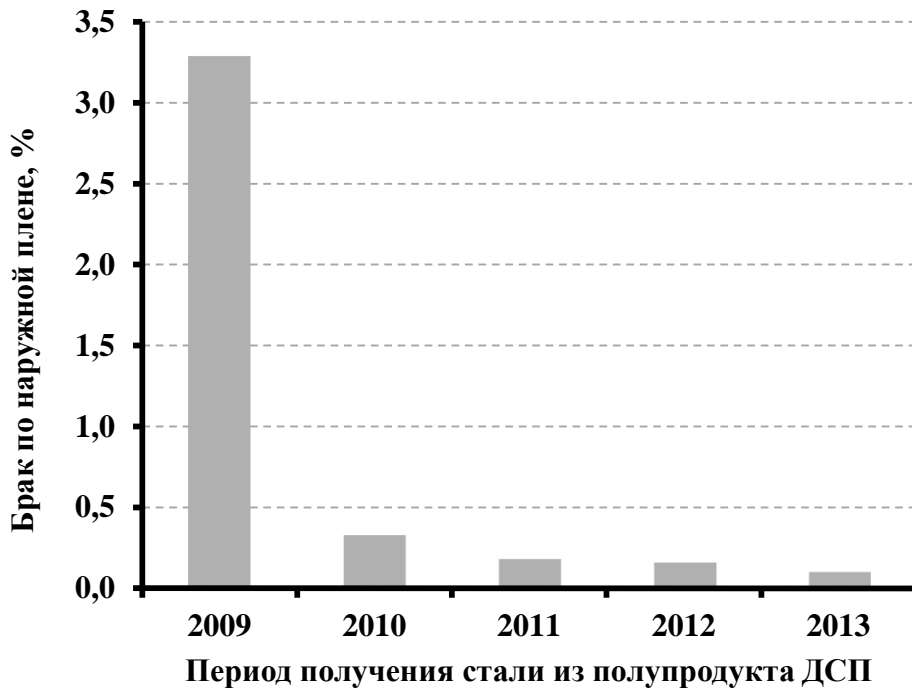


Рисунок 4.13 - Динамика изменения брака по наружной плене по мере освоения и оптимизации комплексной технологии раскисления и науглероживания

Очевидно, что динамика изменения эксплуатационных свойств в целом согласуется с показанной выше динамикой изменения дефектности НЛЗ и труб. Они свидетельствуют, что параметры технологии раскисления и науглероживания влияют на эксплуатационные свойства металла труб. В частности, характерные для первого периода неоптимальный режим раскисления и использование для науглероживания природных антрацитов предопределяет наихудшее сочетание эксплуатационных свойств. Сопоставление данных для первого и второго периодов дополнительно указывает на целесообразность максимально полного раскисления металла на выпуске из ДСП. Возрастающие как прочностных, так и пластических свойств металла труб в третьем периоде в сравнении с первым и вторым подтверждает преимущества искусственных графитов как материала для науглероживания в сравнении с природными высокоуглеродистыми материалами.

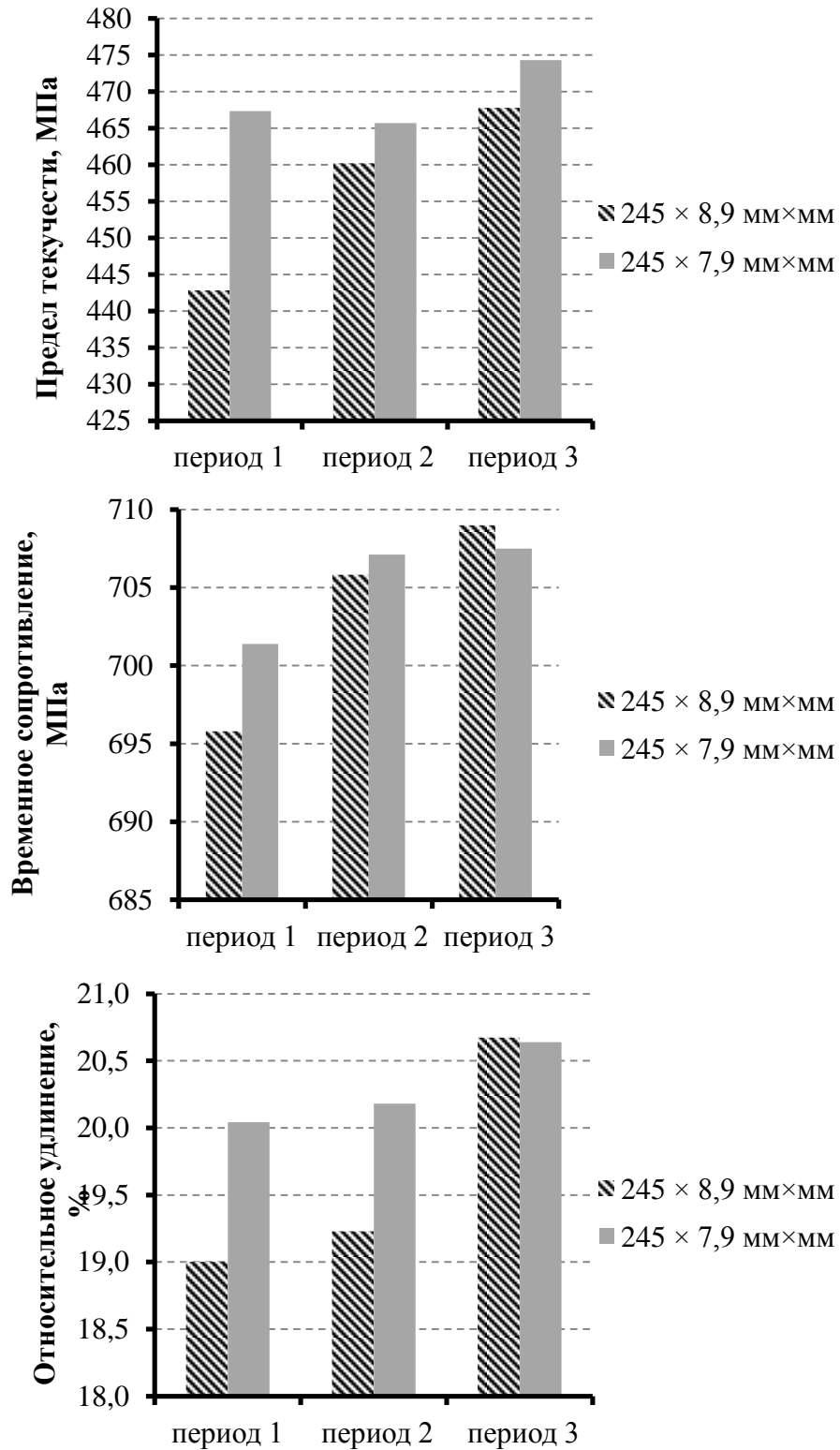


Рисунок 4.14 - Динамика изменения средних значений эксплуатационных свойств стали Д по периодам развития технологии.

4.4.5 Развитие комплексной технологии раскисления и науглероживания

На примере стали Д эволюция технологии выглядит следующим образом. В период пуска ДСП технология раскисления и легирования металла в ковше при выпуске плавки была, по сути, аналогична предшествующему периоду работы на мартеновском полупродукте. В таблице 4.7 приведен пример технологической карты первого периода освоения, отличительными особенностями которого были:

- при наполнении 10-15 т металла задавался природный науглероживатель типа ВУМ и ферросплавы из первого бункера;
- при наполнении 20-25 т металла задача в ковш вручную 70-100 кг/ковш чушкового алюминия;
- при наполнении 40-50 т, шлакообразующие материалы из второго бункера.

Таблица 4.7 - Технологическая карта раскисления и науглероживания стали Д (первый период освоения)

Порядок	Наименование материала	Количество, кг	Момент отдачи материала при наполнении ковша металлом, т
Автоматическая отдача из первого бункера			
1	ВУМ	450-500	10-15
	FeSi65	500	
	FeMn	1100	
Задача материала вручную			
2	Al чушковый	70-100	20-25
Автоматическая отдача из второго бункера			
3	Плавиновый шпат	200	40-50
	Известь	700	

В результате отработки и внедрения комплексной технологии раскисления и науглероживания полупродукта ДСП технологическая карта для стали Д в третьем периоде освоения стала иметь следующее содержание (табл. 4.8):

- при наполнении сталеразливочного ковша 20-30 т металла задаются последовательно шлакообразующая смесь на основе Al_2O_3 , гранулированный алюминий, известь из первого бункера;

- при наполнении сталеразливочного ковша 60-70 т металла задаются последовательно графит марки ГИИ-А либо электродный бой, FeSi65 и FeMn78 из второго бункера.

В результате совершенствования технологии были разработаны технологические принципы комплексной технологии раскисления и науглероживания высокоокисленного полупродукта на выпуске из ДСП:

- опережающее раскисление металла алюминием;
- использование для раскисления гранулированного алюминия;
- расход алюминия определяется получением остаточной концентрации алюминия в металле не менее 0,015-0,020%;
- использование для науглероживания полупродукта искусственных графитов или электродного боя;
- оптимизация момента отдачи шлакообразующих материалов – в начальный момент выпуска плавки, непосредственно после алюминия (с точки зрения ограничений взаимодействия с атмосферой) как элемент стабилизации степени усвоения материалов;
- регламентация продувки металла аргоном в ковше во время выпуска плавки, а также после выпуска продолжительностью не менее 7 минут.

Таблица 4.8 - Технологическая карта раскисления и науглероживания стали Д (третий период освоения)

Порядок	Наименование материала	Количество, кг	Момент отдачи материала при наполнении ковша металлом, т
Автоматическая отдача из первого бункера			
1	ШОС (основа Al ₂ O ₃)	200	20-30
	Al гранулированный	270-300	
	Известь	650	
Автоматическая отдача из второго бункера			
2	Графит марки ГИИ-А или электродный бой	450	60-70
	FeSi65	500	
	FeMn78	1100	

4.5 Выводы по главе 4

- 1) На основе детального исследования технологии науглероживания высокоокисленного полупродукта ДСП, в том числе изучения степени равновесности расплавов как комплексной оценки качества стали, установлено определяющее влияние на эффективность науглероживания типа карбюризатора и режима раскисления металла.
- 2) В результате промышленных и лабораторных исследований показаны значительные преимущества использования для науглероживания высокоокисленного полупродукта ДСП искусственных графитов и электродного боя над природными высокоуглеродистыми материалами (антрацит и ВУМ) с точки зрения не только металлургических свойств (меньшая зольность, меньшее содержание влаги, летучих и азота), но и установленного экспериментально влияния типа науглероживателя на качество получаемого расплава.
- 3) Экспериментально установлено, что глубокое раскисление полупродукта на выпуске из плавильного агрегата является необходимым условием формирования равновесного структурного состояния расплава после науглероживания. На основе исследования степени равновесности промышленных расплавов, окисленности металла по приходу на УВОС и содержания общего кислорода в готовой стали в качестве критерия минимально необходимой глубины раскисления предложена концентрация алюминия в металле $0,015 \div 0,020$ %.
- 4) В связи с установленной одинаково высокой значимостью для эффективности науглероживания высокоокисленного полупродукта ДСП как собственно параметров технологии науглероживания, так и технологии раскисления металла обоснована необходимость разработки комплексной технологии раскисления и науглероживания полупродукта.
- 5) В результате целенаправленного совершенствования технологии были разработаны технологические принципы комплексной технологии

раскисления и науглероживания высокоокисленного полупродукта на выпуске из ДСП:

- опережающее раскисление металла;
- использование для раскисления гранулированного алюминия;
- расход алюминия определяется получением остаточной концентрации алюминия в металле не менее 0,015-0,020 %;
- использование для науглероживания полупродукта искусственных графитов или электродного боя.

6) Оптимизация технологии производства стали из низкоуглеродистого полупродукта ДСП на основе разработанных принципов показала значительную эффективность:

- резко снижен брак непрерывнолитой заготовки по дефектам поверхности. После внедрения разработанной технологии удалось практически исключить брак НЛЗ по дефекту «холодная продольная трещина», в то время как до оптимизации он достигал 8,69 %;
- уровень брака труб стабилизирован на приемлемо низком уровне: брак по наружной плене снижен практически в 10 раз;
- получено существенное возрастание эксплуатационных свойств готовой стали. При этом может быть отмечено одновременное возрастание как прочностных, так и пластических свойств.

7) Эффективность разработанной комплексной технологии раскисления и науглероживания связана с положительным влиянием на завершенность процесса формирования расплава после науглероживания и возрастанием степени равновесности структурного состояния расплава перед кристаллизацией.

5 РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ НАУГЛЕРОЖИВАНИЯ МЕТАЛЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Развитие технологического регламента в условиях реального промышленного производства, в большинстве случаев, является оптимизационной задачей, которая в качестве критериев оптимизации, наряду с эффективностью решения технологических задач и качеством металлопродукции, особое внимание уделяет экономической эффективности.

Именно, исходя из возможности снизить издержки на материалы для раскисления, науглероживания и легирования, с одной стороны, и придерживаясь разработанной концепции комплексного решения задач раскисления и науглероживания, с другой стороны, на «Северском трубном заводе» был разработан и исследован вариант комплексной технологии раскисления и науглероживания с использованием карбида кремния.

При этом ключевыми предпосылками были следующие аспекты:

- 1) Предварительное раскисление металла кремнием позволяет снизить расход алюминия, а экономическая конъюнктура на рынке кремнийсодержащих материалов позволяет рассматривать использование карбида кремния как наиболее экономически выгодный способ ввода в металл кремния.
- 2) При выплавке стали современным высокоинтенсивным процессом науглероживание и раскисление полупродукта преимущественно производится на выпуске путем ввода соответствующих материалов в сталеразливочный ковш. Регламентация порядка загрузки бункеров с опережающим попаданием в металл раскислителей относительно углеродсодержащих материалов, несомненно, является важным технологическим решением. Однако из-за скоротечности выпуска (4-6 минут) это не позволяет гарантировать последовательное протекание процессов раскисления и науглероживания. Скорее можно говорить о параллельном протекании отмеченных процессов. В связи с определенной локализацией этих гетерогенных процессов далеко не всегда контакт науглероживателя происходит с хорошо раскисленным металлом, то есть можно говорить об

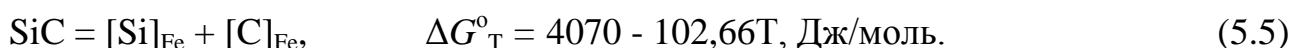
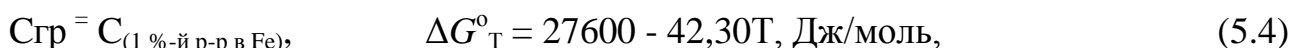
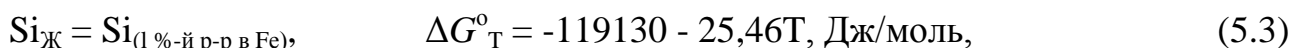
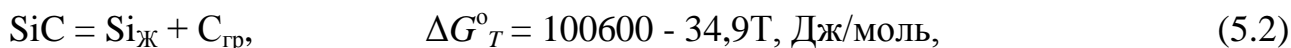
определенной «инерционности» положительного влияния раскисления на эффективность науглероживания при отдельном вводе алюминия и углерода. В этих условиях, в связи с объективными затруднениями с разделением процессов во времени и целесообразностью организации их одновременного протекания в одних микрообъемах металла определенным преимуществом могут обладать материалы, содержащие и раскислитель, и углерод. В частности, карбиды.

5.1 Термодинамика и кинетика процесса взаимодействия карбида кремния с расплавом железа

При отсутствии кислорода в расплаве взаимодействие карбида кремния с металлом протекает исключительно по реакции:

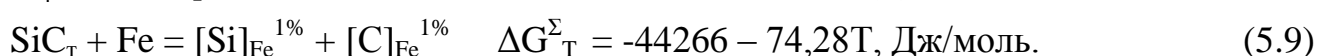
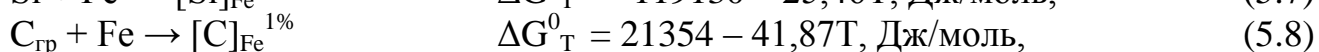
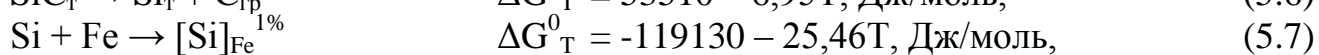
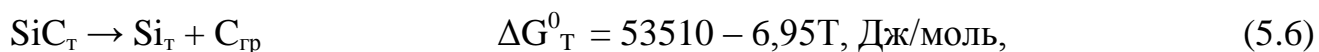


Опубликованные результаты термодинамического анализа реакции (5.1) не являются однозначными. В частности, в работе научного коллектива под руководством М. И. Гасика [64] с целью оценки термодинамической вероятности взаимодействия SiC с жидким железом с растворением кремния и углерода приводятся следующие результаты расчета температурной зависимости изменения энергии Гиббса для реакции (5.1) с использованием справочных данных для более простых реакций (при этом, к сожалению, отсутствуют ссылки на использованные источники):



На основе анализа приведенных термодинамических данных авторы делают вывод, что SiC может взаимодействовать с железом даже при пониженной температуре, однако скорость процесса будет тем больше, чем выше температура жидкого железа.

В то же время в более поздней работе этого же научного коллектива [35], наряду с выводом об активном взаимодействии SiC с расплавом и переходе кремния и углерода в металл, приводятся существенно отличающиеся результаты аналогичного термодинамического анализа реакции (5.1), ссылаясь в качестве источника термодинамических данных для использованных реакций на работу [40]:



Сопоставление приведенных данных позволяет отметить, что при использовании одной температурной зависимости изменения энергии Гиббса для перехода кремния в раствор железа ((5.3) и (5.7)) выбранные реакции разложения карбида кремния и соответствующие температурные зависимости изменения энергии Гиббса принципиально различаются ((5.2) и (5.6)). Кроме того, можно обратить внимание, что для одних и тех же реакций (в частности, для перехода углерода в раствор железа) данные могут несколько отличаться.

В связи с неоднозначностью опубликованных термодинамических зависимостей нами был проведен термодинамический анализ реакции (5.1) с использованием наиболее современных данных по термической устойчивости карбида кремния [39] и условиям образования раствора кремния [77] и углерода [77] в железе (таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Оценка изменения энтальпии и энтропии для реакции (5.1) с использованием справочных термодинамических данных ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)

Источник	Коэффициент	Реакция	ΔH , Дж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)
[39]	1	$\text{SiC}_{\text{ТВ}} = \text{C}_{\text{ТВ}} + \text{Si}_{\text{ж}}$	122474	36,993
[77]	1	$\text{C}_{\text{гр}} = [\text{C}]_{1\% \text{ Fe}}$	22600	42,3
[77]	1	$\text{Si}_{\text{ж}} = [\text{Si}]_{1\% \text{ Fe}}$	-131800	17,32
		$\langle \text{SiC} \rangle = [\text{Si}] + [\text{C}]$	13274	96,61

Анализ термодинамики процесса (5.1) позволил описать температурные зависимости потенциала Гиббса и константы равновесия уравнениями

$$\Delta G_T^0 = 13274 - 96,61 \cdot T \quad (5.10)$$

$$\lg K = -\frac{694,2}{T} + 5,052 \quad (5.11)$$

Из полученных соотношений следует, что при $t = 1650$ °С (температура выпуска полупродукта из ДСП) реакция (5.1) практически необратимо смещена в сторону протекания процесса науглероживания ($K_p = 4,91 \cdot 10^4$). При этом можно отметить, что, несмотря на экзотермичность процесса растворения кремния в железе, в целом процесс эндотермический.

Очевидно, что отличие термодинамики и кинетики процесса науглероживания железа карбидом кремния в сравнении с процессом науглероживания графитом связано, прежде всего, с параллельным переходом кремния в раствор. При этом характер различий существенно зависит от окисленности исходного расплава и степени развития процесса раскисления металла кремнием:



Согласно литературным данным [6] окисленность металла $0,02 \div 0,03$ % может рассматриваться как граница стабильного и контролируемого науглероживания расплава железа графитом. По большей концентрации кислорода возрастает интенсивность газовой выделения, что не только повышает долю углерода, идущего на раскисление, но и увеличивает вероятность как потерь мелкой фракции науглероживателя с газом СО за счет флотации, так и аварийных выбросов металла.

Изотерма осаждающего раскисления железа кремнием, рассчитанная с использованием справочных данных [77] по соотношению (5.13):

$$\lg [\text{O}] = 1/2 \cdot (-30720/T + 11,76) - 1/2 \cdot \lg [\text{Si}] + 0,131 \cdot [\text{Si}], \quad (5.13)$$

и представленная на рисунке 5.1, указывает на то, что ввод кремния в металл в количестве, отвечающем пределам содержания в углеродистых марках стали,

позволяет снизить окисленность металла ниже отмеченного выше «порога» стабильного и контролируемого науглероживания. Поэтому в случае высокой окисленности исходного расплава раскисление металла в результате протекания процесса (5.12) стабилизирует процесс науглероживания, нейтрализуя негативное влияние высокой концентрации кислорода.

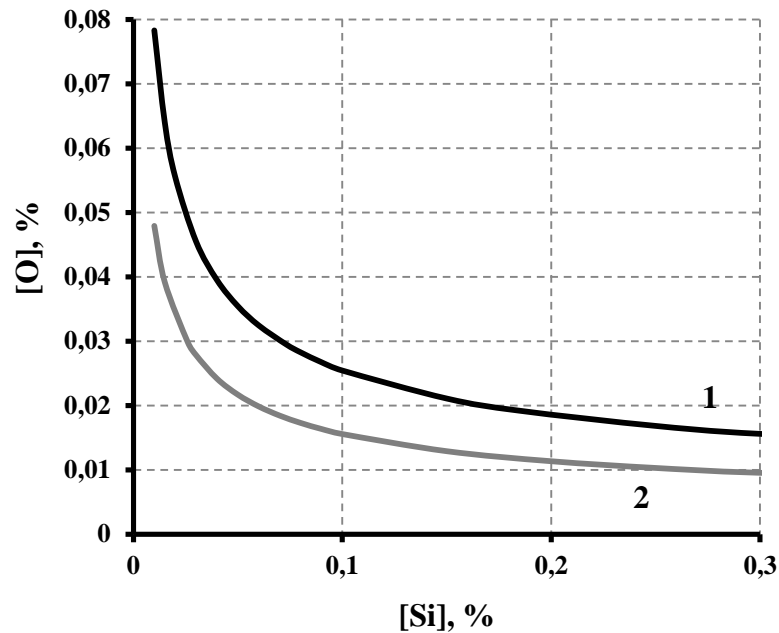


Рисунок 5.1 – Изотерма осаждающего раскисления железа кремнием:
1 – 1650 °C; 2 - 1600 °C

При этом имеет место значительное выделение тепла. Термодинамический анализ реакции (5.12) с использованием данных по окислению кремния кислородом [77] и условиям образования раствора кремния [77] и кислорода [77] в железе позволил оценить изменение энтальпии реакции в температурном интервале сталеплавильных процессов величиной $-566,4$ кДж/моль. В результате суммарный тепловой эффект взаимодействия карбида кремния с высокоокисленным расплавом существенно положительный. Так как и растворимость углерода в железе, и величина его коэффициента диффузии с ростом температуры увеличиваются, изменение температурного эффекта взаимодействия углеродсодержащего материала с расплавом должно положительно сказаться на скорости науглероживания металла. Таким образом, в случае высокой окисленности исходного расплава можно говорить о повышении эффективности науглероживания при замене графита на карбид кремния.

При низкой окисленности металла реакция (5.12) не получает развития, и в случае науглероживания железа карбидом кремния имеет место параллельный переход кремния в раствор. Приведенный в первой главе обзор литературных данных позволяет обоснованно утверждать, что обогащение диффузионного слоя кремнием снижает локальную растворимость углерода, градиент концентраций в пограничном слое и скорость его диффузионного растворения. Это отрицательно влияет на кинетику процесса науглероживания.

Очевидно, что в наибольшей степени этот аспект отрицательного влияния присутствия кремния в науглероживателе проявляется на завершающих этапах растворения частиц после достижения ими критического размера (по оценке авторов [10] $10^{-2} \div 10^{-1}$ см), когда влияние абсолютной скорости потока жидкости и конвекции резко ослабляется, т.к. частицы «витают» в потоке, движутся вместе с ним.

Используя подходы, изложенные в работе А.И. Сотникова [34], нами была сделана сравнительная оценка времени полного растворения частиц графита и карбида кремния меньше критического размера, когда растворение протекает преимущественно за счет молекулярной диффузии и вкладом конвективной диффузии можно пренебречь. При этом расчет вели по соотношению [34]:

$$t^* = \left(\frac{L_0 v_{\text{ж}}}{4M\sqrt{D}v_{\text{т}}} \right)^2, \quad (5.14)$$

где: t^* - время полного растворения,

L_0 – начальная толщина пластины,

$v_{\text{ж}}$, $v_{\text{т}}$ – молярные объемы металла и науглероживателя,

D – коэффициент диффузии углерода.

$$M = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}}, \quad (5.15)$$

$$\beta = \frac{(N_{\text{C}}^{\text{S}} - N_{\text{C}}^{\text{V}})}{(N_{\text{C}}^{\text{T}} - N_{\text{C}}^{\text{S}})}, \quad (5.16)$$

где: N_{C}^{T} , N_{C}^{S} , N_{C}^{V} – соответственно мольные доли углерода в науглероживателе, в приграничном слое металла, прилегающем к науглероживателю, и в объеме металла.

В случае растворения графита мольная доля углерода в приграничном слое металла может быть поставлена в соответствие концентрации насыщения и определена по данным Туркдогана [37] с использованием соотношения:

$$\lg N_{nac}^C = -\frac{560}{T} - 0,375 \quad (5.17)$$

В случае растворения карбида кремния мольную долю углерода в приграничном слое металла оценивали по соотношению:

$$\ln N_{Fe-Si}^C = \ln N_{Fe}^C - \varepsilon_C^{Si} \cdot N_{Si} = 2,3 \cdot \left(-\frac{560}{T} - 0,375 \right) - \varepsilon_C^{Si} \cdot N_{Si}, \quad (5.18)$$

где: N_{Fe}^C , N_{Fe-Si}^C - мольные доли углерода, соответствующие концентрациям насыщения в чистом железе и в сплаве железа с кремнием;
 γ_C^∞ - коэффициент активности углерода в бесконечно разбавленном растворе железа по отношению к чистому графиту;
 N_{Si} - мольная доля кремния в расплаве на основе железа;
 ε_C^{Si} - параметр взаимодействия первого порядка углерода с кремнием (стандартное состояние чистый графит), равен 12 [40].

Расчетная оценка времени растворения частиц графита и карбида кремния в режиме молекулярной диффузии с использованием приведенных выше соотношений нами была сделана для следующих исходных данных:

- концентрация углерода в металле – 0,35%;
- мольная доля углерода в графите – 1;
- мольная доля углерода в карбиде кремния – 0,5;
- мольный объем стали – $8 \cdot 10^{-6}$ м³/моль;
- мольный объем графита – $5,38 \cdot 10^{-6}$ м³/моль;
- мольный объем карбида кремния – $6,23 \cdot 10^{-6}$ м³/моль;
- температура – 1600 °С;
- коэффициент диффузии углерода в железе – $7,2 \cdot 10^{-9}$ м²/с [38].

Исходя из условия независимости скорости растворения соединения от природы компонента, выбранного в качестве основного [34], в случае карбида кремния исходили из того, что избирательное растворение элементов отсутствует. Соответственно, углерод и кремний переходят в пограничный слой металла одновременно в количествах, соответствующих стехиометрическому соотношению в соединении SiC: число молей углерода, поступивших в

пограничный слой металла, равно числу молей кремния. Оценочные расчеты времени полного растворения частиц карбида кремния были выполнены нами, именно исходя из этого допущения. Результаты в сопоставлении с данными для графита представлены на рисунке 5.2.

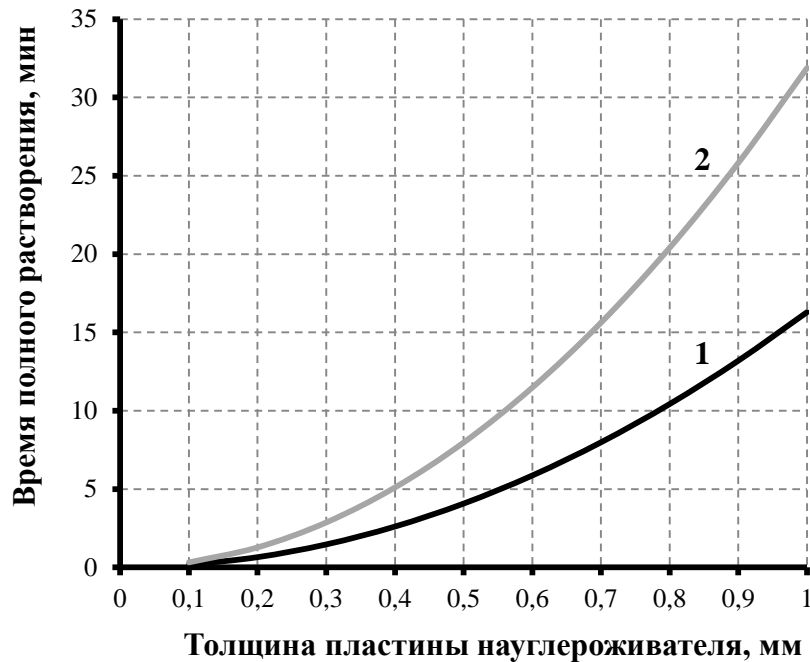


Рисунок 5.2 – Зависимость времени полного растворения в режиме молекулярной диффузии от размера частицы: 1 – графит; 2 - SiC

Результаты расчета свидетельствуют, что при одном размере частицы время полного растворения карбида кремния превышает аналогичное время для графита. При этом, если при размере частицы 0,1 мм возрастание времени полного растворения не существенно с технологической точки зрения, то при размере частицы 1 мм увеличение времени полного растворения является критичным и при ограниченном времени технологической выдержки после науглероживания снижает вероятность завершения формирования гомогенного расплава перед разливкой. Из расчета очевидно, что за время выпуска в режиме молекулярной диффузии возможно растворение карбида кремния только фракции не выше 0,5 мм.

Таким образом, в случае науглероживания раскисленного металла замена графита на карбид кремния значительно снижает скорость растворения карбюратора, увеличивая продолжительность формирования гомогенного расплава и снижая вероятность завершения даже макропроцессов науглероживания в условиях ограниченного времени технологических этапов при производстве стали высокоинтенсивными процессами. Несомненно, это отрицательно влияет на эффективность решения технологической задачи науглероживания.

Причина меньшей скорости растворения карбида кремния связана с параллельным переходом в металл кремния, снижающего растворимость углерода в приграничном слое металла. Очевидно, что при увеличении окисленности исходного металла будет возрастать степень развития процесса раскисления металла кремнием, протекающего одновременно с растворением карбида кремния. Это позволяет сделать вывод о целесообразности использования карбида кремния для присадки в высокоокисленный расплав, когда за счет взаимодействия с кислородом кремний удаляется из металла.

Вышеизложенное позволяет сделать заключение, что при производстве среднеуглеродистых сталей из высокоокисленного полупродукта оптимальная технология науглероживания с использованием карбида кремния должна предполагать использование двух типов науглероживателей: карбида кремния и графита. При этом карбид кремния используется исключительно для предварительного раскисления высокоокисленного полупродукта, минимизировав отрицательное влияние кислорода на эффективность протекающего параллельно частичного науглероживания металла. Дальнейшее науглероживание должно производиться графитом.

5.2 Особенности формирования расплавов

В связи с тем, что изучение закономерностей формирования равновесных, микрооднородных структурных состояний расплавов железа при науглероживании должно рассматриваться как необходимое условие теоретической формулировки условий, гарантирующих заданное качество металла, исследована возможность использования карбида кремния как науглероживателя с точки зрения формирования микрооднородных расплавов.

Для этого методом вискозиметрии экспериментально изучены закономерности формирования микрооднородных расплавов при науглероживании карбидом кремния в сопоставлении с науглероживанием графитом. Представленные на рисунке 5.3 результаты исследований указывают на то, что снижение окисленности исходного металла как основополагающий принцип повышения эффективности науглероживания графитом не выполняется при использовании в качестве реагента для науглероживания карбида кремния. А именно, в случае науглероживания графитом наиболее быстро переход в равновесное структурное состояние расплава происходит при минимальной окисленности: в то время как при окисленности 60 ppm формирование равновесного структурного состояния за время эксперимента (порядка 4 часов) не зафиксировано (рисунок 5.3-б), снижение окисленности до 20 ppm обеспечило переход расплава в равновесное состояние после 60-минутной выдержки (рисунок 5.3-а). В то же время при науглероживании железа карбидом кремния в условиях низкой окисленности металла (20 ppm) установление равновесия за время эксперимента (более 4 часов) не было достигнуто (рисунок 5.3-в).

На рисунке 5.4 сопоставлены экспериментальные данные по формированию расплава при науглероживании прецизионного сплава «Fe-0,25%Si» графитом и чистого железа карбидом кремния, которые позволили связать повышенное время релаксации при науглероживании карбидом кремния с отрицательным влиянием кремния на микрооднородное распределение углерода в расплаве железа.

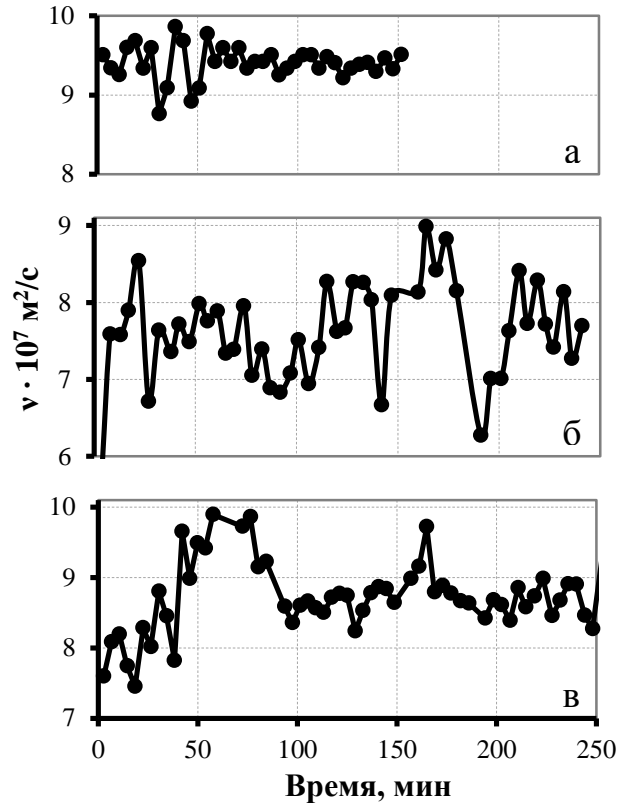


Рисунок 5.3 - Сопоставление динамики формирования расплава при науглероживании (из расчета ввода 0,1% углерода) графитом железа с окисленностью 20 ppm (а) и 60 ppm (б) и карбидом кремния железа с окисленностью 20 ppm (в)

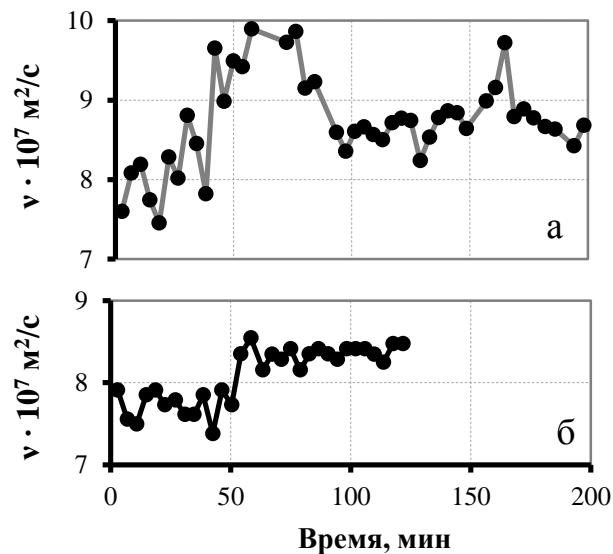


Рисунок 5.4 - Сопоставление динамики формирования расплава при науглероживании сплава «Fe-0,25%Si» графитом (а) и чистого железа карбидом кремния (б) при окисленности 20 ppm

Таким образом, присутствие в металле кремния отрицательно влияет не только на макропроцессы растворения карбюризатора, но и на характер формирования расплава после науглероживания. При анализе природы влияния кремния на характер формирования расплавов исходили из представлений о преимущественном растворении атомарного углерода в ГЦК-подобной упаковке атомов расплава. Ограниченная растворимость углерода в ОЦК-подобных упаковках способствует образованию неравновесных кластеров типа Fe_xC . Известная ферритообразующая роль кремния в расплаве, по нашему мнению, способствует ОЦК-подобной упаковке железа и, таким образом, ограничивает формирование равновесных расплавов с углеродом. С этих позиций влияние кремния на формирование расплава при науглероживании железа аналогично влиянию кислорода.

Необходимость ограничения содержания кремния при формировании железоуглеродистых расплавов позволила обоснованно предположить, что окисленность исходного расплава при науглероживании карбидом кремния существенно влияет на характер формирования расплава при науглероживании. Для проверки этого положения была поставлена серия специальных экспериментов по науглероживанию карбидом расплавов железа с высокой окисленностью.

На рисунке 5.5 приведены данные по формированию расплава при науглероживании карбидом кремния (из расчета ввода 0,1 % углерода) в случаях окисленности металла 200 и 500 ppm, что при 1600 °С соответствует концентрации в металле 0,06 и 0,01 % кремния. В случае концентрации кислорода 200 ppm (рисунок 5.5– а) установление равновесия при науглероживании железа карбидом кремния за время эксперимента (более 4 часов) не зафиксировано. При науглероживании железа с концентрацией кислорода 500 ppm характер формирования расплава резко меняется: после выдержки в течение 150 минут зафиксирован переход расплава в микрооднородное, равновесное структурное состояние (рисунок 5.5 - б). Это может быть связано с взаимной нейтрализацией отрицательного влияния на формирование равновесного структурного состояния железоуглеродистого расплава кремния и кислорода в результате их взаимодействия.

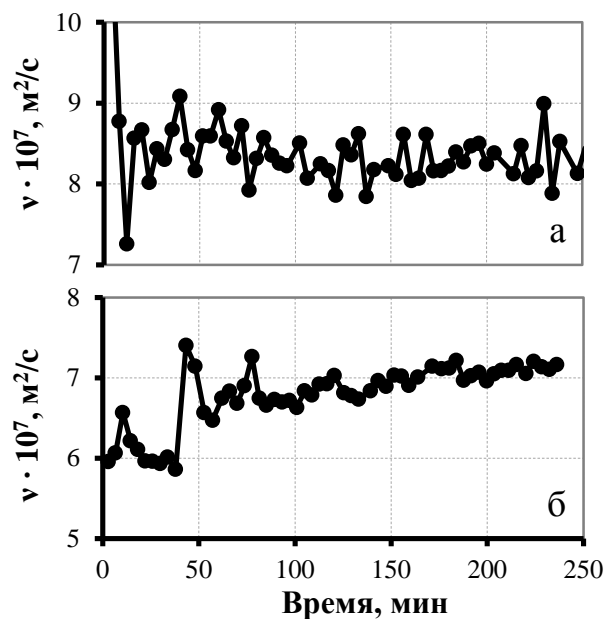


Рисунок 5.5 - Сопоставление динамики формирования расплава при науглероживании карбидом кремния чистого железа с различной окисленностью: а - 200 ppm; б – 500 ppm

Таким образом, результаты исследований закономерностей формирования микрооднородных расплавов при науглероживании карбидом кремния подтвердили вывод, сделанный при изучении кинетики процесса, о целесообразности использования карбида кремния как реагента для первичного науглероживания высокоокисленного полупродукта ДСП.

На основе результатов физико-химического анализа и изучения закономерностей формирования расплавов выдвинуты следующие технологические принципы использования карбида кремния и графитов для науглероживания расплава железа:

- использование карбида кремния для решения комплексной задачи предварительного раскисления и частичного науглероживания непосредственно высокоокисленного полупродукта;
- приоритетное использования графита при науглероживании раскисленного полупродукта с минимизацией при этом расхода карбида кремния.

5.3 Разработка технологического регламента.

Исходя из вышеизложенного была сформулирована концепция использования карбида кремния при комплексном решении задач раскисления и науглероживания, суть которой состоит в следующем:

а) остаются неизменными основополагающие принципы комплексной технологии раскисления и науглероживания высокоокисленного полупродукта на выпуске из ДСП, сформулированные ранее в п.4.4.5:

- опережающее раскисление металла (в данном случае карбидом кремния);
- использование для раскисления (в данном случае окончательного раскисления) гранулированного алюминия;
- расход алюминия определяется получением остаточной концентрации алюминия в металле 0,015-0,020 %; использование для науглероживания полупродукта искусственных графитов или электродного боя.

б) карбид кремния используется исключительно для предварительного раскисления металла;

в) приоритетным материалом для науглероживания остаются искусственные графиты или электродный бой:

- для корректировок по углероду в ходе внепечной обработки используется только графит (использование карбида кремния не допускается);
- для сталей с содержанием углерода менее 0,2 % науглероживание производится графитом (карбид кремния не используется);
- для сталей с содержанием углерода 0,2 % и более науглероживание производится с использованием двух типов науглероживателей: карбида кремния и графита или электродного боя. Расход карбида кремния ограничен содержанием кремния в заданной марке стали. Для углеродистых марок стали степень науглероживания карбидом кремния не превышает 0,1 %. Использование графитов на выпуске из ДСП является обязательным для всех марок стали. Относительная степень науглероживания графитом возрастает при увеличении концентрации углерода в стали.

Эта концепция была положена в основу варианта технологического регламента раскисления и науглероживания высокоокисленного полупродукта на выпуске из ДСП-135 в условиях ПАО «Северский трубный завод» с использованием карбида кремния. В таблице 5.2 представлен технологический регламент для всех групп марок стали:

- при наполнении сталеразливочного ковша 20-30 т металла задаются последовательно шлакообразующая смесь на основе Al_2O_3 , карбид кремния, ферромарганец из первого бункера;
- при наполнении сталеразливочного ковша 60-70 т металла задаются последовательно гранулированный алюминий, графит марки ГИИ-А или электродный бой, известь из второго бункера.

Разработанный регламент был внедрён в практику работы ЭСПЦ на всех марках стали с марочным содержанием углерода более 0,2 %, утверждены нормы расхода на карбид кремния (таблица 5.3, Приложение 1).

Разработка технологического регламента с использованием карбида кремния в условиях реального промышленного производства явилась, по сути, оптимизационной задачей, которая в качестве критериев оптимизации, наряду с эффективностью решения технологических задач и качеством металлопродукции, особое внимание уделяет экономической эффективности.

В настоящее время рынок материалов, содержащих карбид кремния, представлен большим количеством наименований: собственно карбид кремния металлургический марки ККМ-88, заменитель ферросилиция марки ЗФС-62, а также прессованные брикеты карбида кремния марок БКК-85, КРС-60(П) и т.п. Все перечисленные продукты, включая брикеты карбида кремния прошли успешные промышленные испытания с сопоставимыми техническими показателями при использовании, такими как: усвоение ведущих элементов, пылевынос и др.

Однако в зависимости от рыночной конъюнктуры сравнительная экономическая эффективность их применения постоянно изменяется, что приводит к соответствующим изменениям типа карбидкремнийсодержащего

материала, используемого в технологическом процессе. Это также потребовало учета при разработке технологического регламента.

Таблица 5.2 - Технологический регламент раскисления и науглероживания стали Д с использованием карбида кремния

Порядок загрузки материалов	Материал	При использовании SiMn			При использовании FeMn			
		марка стали			марка стали			
		ст20 (и др. коды хим. состава)	Д/2,Д/8 и др. с «С» более 0,40%, «Si» 0,17-0,37%	38Г2СФ (и др. коды хим. состава)	ст20 (и др. коды хим. состава)	Д/2,Д/8 и др. с «С» более 0,40%, «Si» 0,17-0,37%	32Г2 и др. с «С» 0,28-0,35%, «Si» 0,17-0,37%	38Г2СФ (и др. коды хим. состава)
Автоматическая отдача из первого бункера								
1	«МАГМИКА»	200	200	200	200	200	200	200
2	SiC*	350	200	400	350	500	500	600
3	FeMn**	-	-	-	500-650	1000-1200	1600-1800	1700-1900
4	SiMn**	700-750	1100-1500	2000-2200	-	-	-	-
5	FeSi65**	-	-	150	100-150	-	-	450
Автоматическая отдача из второго бункера								
1	Ал.гр**	170-220	170-220	170-220	170-220	170-220	170-220	170-220
2	ГИИ-А**	70	350	230-250	60	300-350	80-100	150 - 200
3	CaO	650	650	650	650	650	650	650
*- карбид кремния, ЗФС, БККМ, КРС-60 и др. карбидсодержащие материалы								
**- количество задаваемых материалов должно быть скорректировано в зависимости от целевого содержания элементов для конкретной марки стали и по их содержанию в первой пробе по приходу на УВОС.								

Таблица 5.3 - Нормы расхода карбида кремния

марка стали	Удельный расход, кг/т
38Г2СФ	7,0
ст20	2,5
Д,32Г2	4,2

В качестве наиболее значимых технологических параметров, нестабильность которых требует внимания – это содержание карбида кремния в материале и величина потерь из-за образования мелкой и пылевидной фракции при транспортировках и перегрузках. Содержание карбида кремния в

используемых материалах может несколько различаться. В целом концентрация SiC в применяемых для науглероживания материалах в большинстве случаев попадает в интервал 85÷95 %. С другой стороны, используемые материалы значительно различаются как по исходному фракционному составу, так и механическим характеристикам, определяющим устойчивость первоначальных размеров к транспортировкам и перегрузкам. В результате доля мелкой и пылевидной фракции (менее 2 мм) в загрузочном бункере может изменяться пределах: от 5 до 10 %. Мелкая фракция ошлаковывается и окисляется кислородом воздуха. Пылевидная фракция уносится системой аспирации. Соответственно, снижается доля SiC, идущая на решение технологических задач раскисления и науглероживания металла.

В целом, разработанный регламент решает основную задачу – минимизацию производственных затрат при обеспечении разработанной комплексной технологии раскисления и науглероживания. На рисунке 5.6 представлена диаграмма Парето по производству стали по группам марок стали за 2015г.

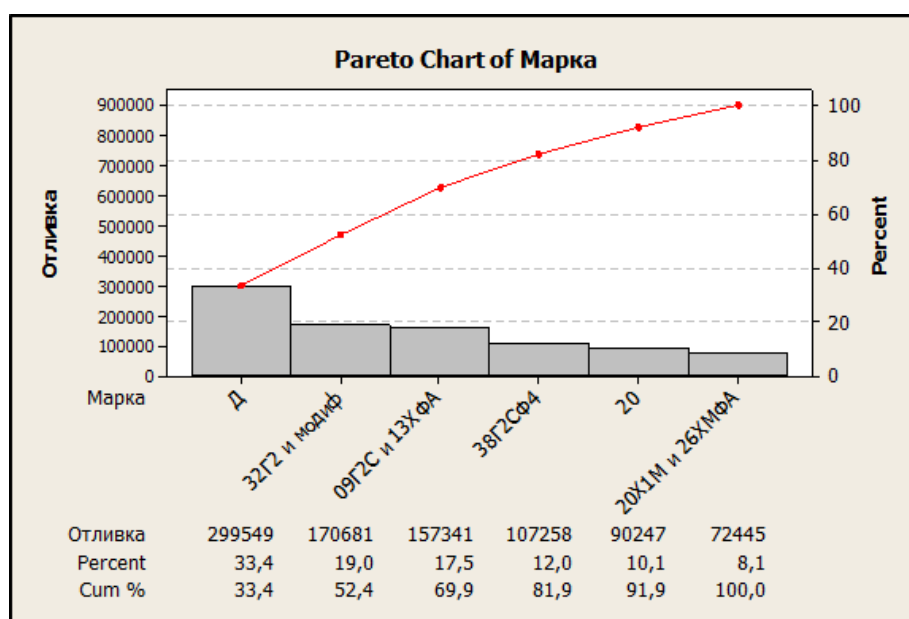


Рисунок 5.6 - Диаграмма Парето по марочному сортаменту ЭСПЦ за 2015 г.

Из анализа видно, что сортаментная группа с использованием технологического регламента составила 74,5 % от всей произведенной продукции (за исключением низкоуглеродистых марок стали и стали для производства труб высоких групп прочности). Акт внедрения технологического регламента в практику работы ЭСПЦ представлен в Приложении 2.

5.4 Выполнение регламента корректирующих присадок по углероду на УВОС

Ранее было показано отрицательное влияние на качество расплава, литого и деформированного металла степени науглероживания металла в ходе внепечной обработки более $0,05 \div 0,07$ %. Очевидно, что обеспечить выполнение технологического регламента по ограничению корректирующих присадок по углероду на УВОС можно только при стабильном результате науглероживания полупродукта на выпуске из ДСП. Анализ промышленных данных для марок стали с наибольшей степенью науглероживания (Д, 32Г) позволил выделить тип используемых углеродсодержащих материалов в качестве технологического фактора, имеющего определяющее значение для стабильности науглероживания полупродукта на выпуске из ДСП. Из представленных на рисунке 5.7 данных следует, что при использовании для науглероживания одного карбида кремния вероятность получения целевой концентрации углерода непосредственно на выпуске из ДСП минимальна.

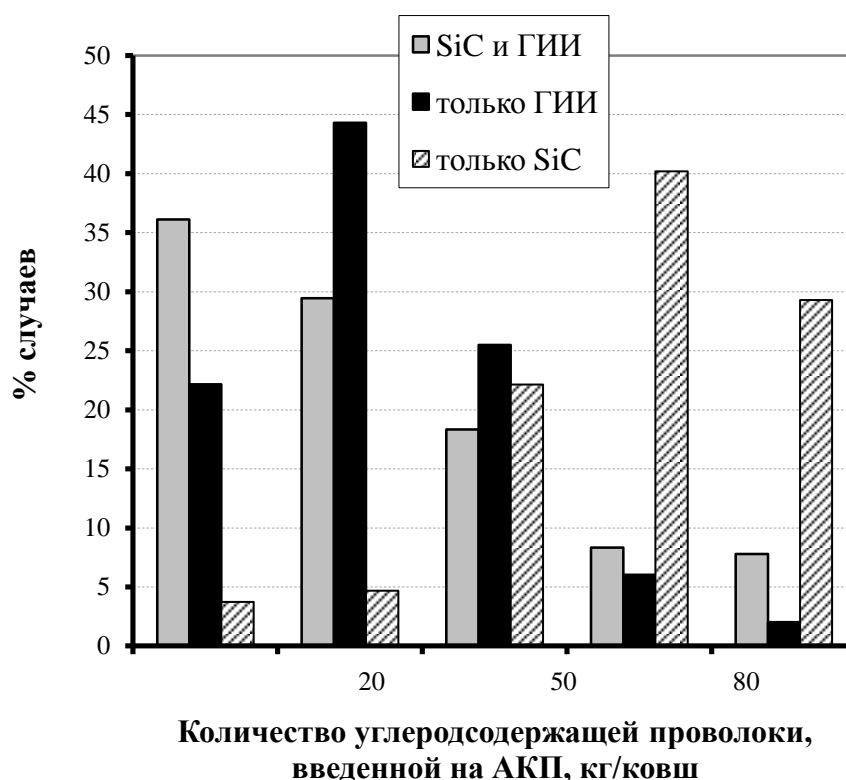


Рисунок 5.7 - Влияние типа науглероживателя, использованного на выпуске из ДСП, на величину корректировок по углероду на УВОС

При этом варианте технологии в большинстве случаев величина корректировок по содержанию углерода на УВОС превышает величину 80 кг на ковш. С этой точки зрения технология науглероживания с использованием как карбида кремния, так и графита приводит к несравнимо лучшим результатам: только в 15 % случаев расход углеродсодержащей проволоки на УВОС превышает 80 кг на ковш. Этот вариант технологии науглероживания лишь немного уступает технологии науглероживания графитами по количеству плавков с величиной корректировок по углероду на УВОС, превышающей оптимальную величину, в то время как по количеству плавков с минимальной степенью науглероживания на УВОС (до 20 кг на ковш) существенно превосходит технологию науглероживания графитами. При комплексном использовании карбида кремния и графита число случаев точного попадания в заданные пределы содержания углерода и полного исключения науглероживания при внепечной обработке составило 27 %, в то время как при науглероживании только графитами 17 %.

Таким образом, для среднеуглеродистых марок сталей с точки зрения стабильности науглероживания технология комплексного использования карбида кремния и графита может рассматриваться в качестве оптимальной.

5.5 Эффективность технологии

Промышленное внедрение разработанной комплексной технологии раскисления и науглероживания с использованием карбида кремния и всесторонний анализ результатов подтвердил ее эффективность. Результаты лабораторных и промышленных исследований, представленные ниже, указывают на то, что применение комплексной технологии «базового» науглероживания высокоокисленного полупродукта ДСП с использованием двух типов материалов: карбида кремния и ГИИ, - не ухудшило качества жидкого и твердого металла в сравнении с применением только дорогостоящих графитов. В сочетании с экономическим эффектом это позволяет рассматривать разработанную технологию науглероживания с использованием карбида кремния как одно из наиболее удачных технологических решений при производстве трубных сталей.

5.5.1 Качество расплавов

Экспериментальные данные, представленные на рисунке 5.8, позволяют говорить об отсутствии различий в степени неравновесности расплавов при комплексном науглероживании карбидом кремния и графитом в сравнении с технологией науглероживания только дорогостоящими графитами.

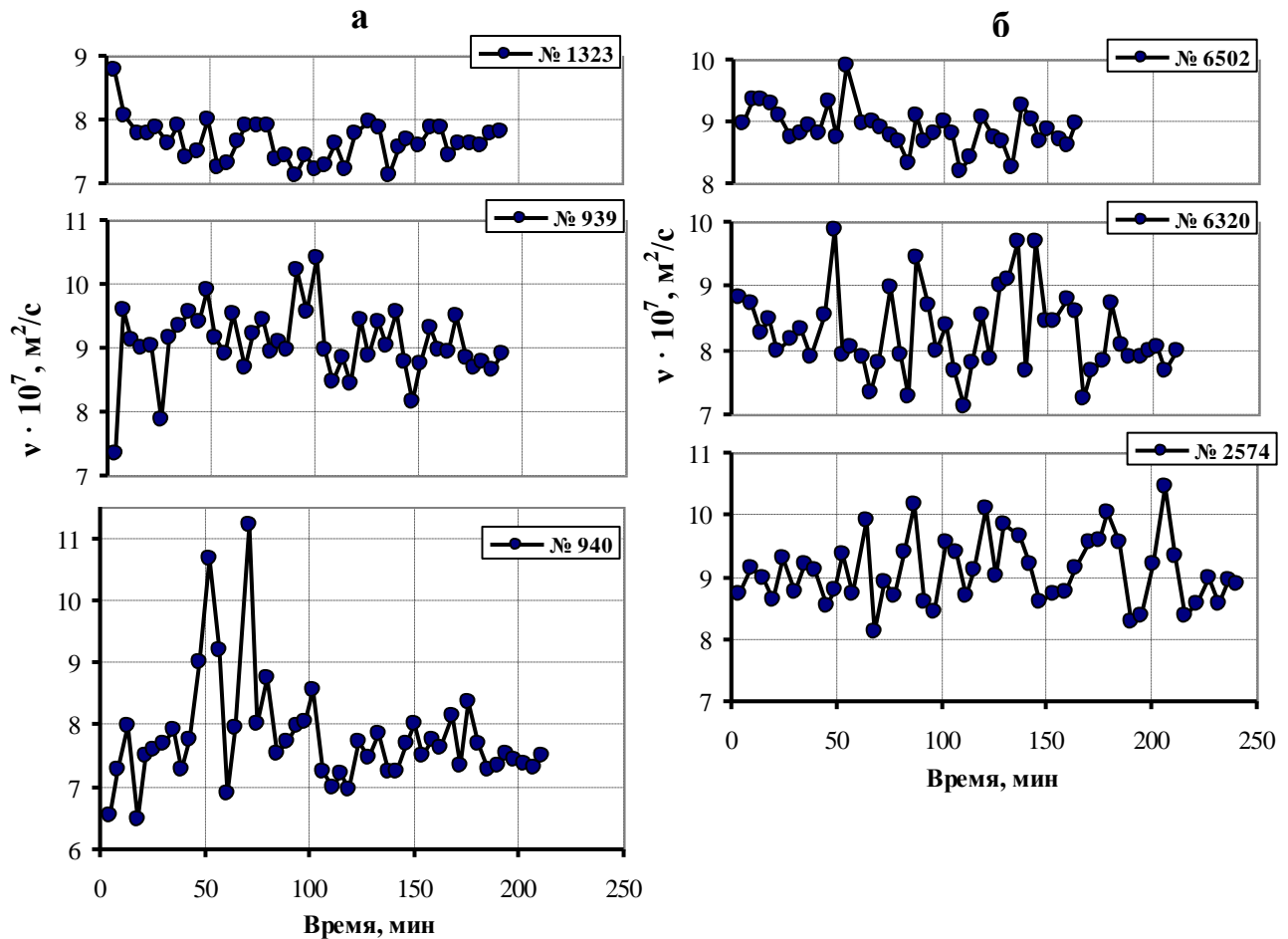


Рисунок 5.8 - Влияние технологии науглероживания полупродукта на выпуске из ДСП на неравновесность расплава стали Д. Тип науглероживателя: а – ГИИ, б – ГИИ совместно с SiC

5.5.2 Качество заготовки и трубы

Использование для первичного науглероживания карбида кремния не ухудшило качественных показателей металла по сравнению с технологией науглероживания только дорогостоящими графитами. Среднее содержание азота в металле по приходу на «ковш-печь» практически не изменилось (см. таблицу 5.4). Это согласуется с отсутствием влияния использования карбида кремния на

содержание азота в готовой стали Д (см. рисунок 5.9). Последнее связано с низким содержанием азота в SiC.

Таблица 5.4 - Содержание азота в материалах и металле

Материал	Содержание азота в материале, %	Содержание азота в металле по приходу на УВОС, %
ГИИ-А	0,006-0,13	70
Карбид кремния	0,05-0,15	70

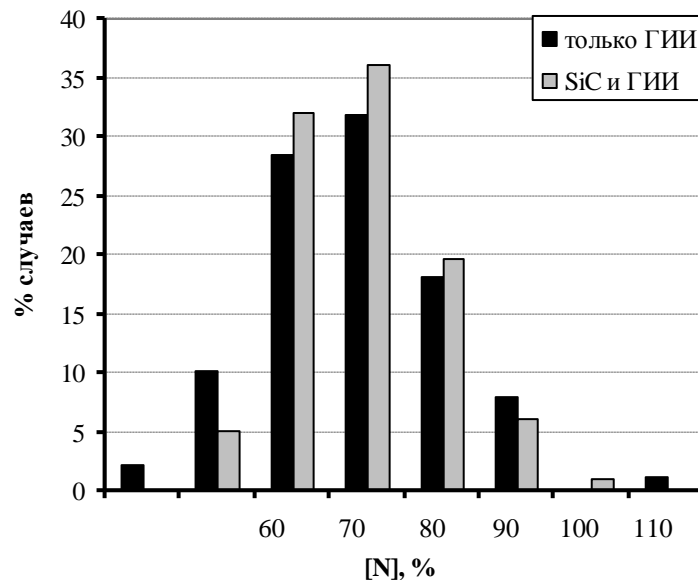


Рисунок 5.9 - Влияние технологии науглероживания полупродукта на выпуске из ДСП на содержание азота в готовой стали Д

С точки зрения влияния на дефектность НЛЗ комплексная технология с использованием карбида кремния может рассматриваться как один из наиболее эффективных вариантов технологии науглероживания высокоокисленного полупродукта ДСП. Брак непрерывнолитой заготовки по дефекту «холодная продольная трещина» при использовании для науглероживания совместно с ГИИ карбида кремния стабильно отсутствует (см. таблицу 5.5).

Таблица 5.5 - Технология и показатели науглероживания и раскисления металла в ковшах для стали Д при использовании карбида кремния

Брак НЛЗ Ø 360, 400мм по дефекту «холодная продольная трещина», %	Расход алюминий- и углеродсодержащих материалов в ковш на выпуске плавки из ДСП, кг/ковш					Расход углеродсодержащих материалов на УВОС, кг/ковш	
	FeAl50	Al _{ГРАН}	Антрацит или ВУМ	Графит	SiC	ВУМ	С- проволока
Не зафиксирован	360	300	-	300	400	-	до 100
Не зафиксирован	-	180	-	250	550	-	до 50

5.5.3 Свойства металла труб

Отмеченная выше близость степени неравновесности расплава согласуется с отсутствием значимого влияния различий в технологии «базового» науглероживания высокоокисленного полупродукта на выпуске из ДСП: только высококачественными графитами или ГИИ совместно SiC, - на пластичность металла труб. Результаты анализа эксплуатационных свойств труб из стали Д типоразмера 245×7,9 мм×мм, полученные по данным 57 плавов с науглероживанием на выпуске только ГИИ и 86 плавов с комплексным науглероживанием SiC и ГИИ (и те и другие без вакуумирования), представлены на рисунке 5.10.

Очевидно, что величина и стабильность относительного удлинения практически совпадают как при использовании в качестве науглероживателя только ГИИ, так и при совместном использовании карбида кремния и графита. С другой стороны, при близком уровне пластических свойств некоторое возрастание прочности в случае науглероживания с использованием карбида кремния может рассматриваться как положительный аспект применения этого типа науглероживателя при производстве стали Д. Следует отметить, что использование в технологической схеме вакуумирования стали практически не изменяет характера распределения плавов по свойствам.



Рисунок 5.10 - Влияние технологии «базового» науглероживания высокоокисленного полупродукта на выпуске из ДСП на эксплуатационные свойства стали Д (без вакуумирования, типоразмер трубы 245×7,9 мм×мм; число плавов с науглероживанием только ГИИ – 57, с совместным науглероживанием SiC и ГИИ – 86)

5.6 Экономическая эффективность технологии

Комплексный подход к вопросам науглероживания и раскисления полупродукта современной сверхмощной ДСП, реализованный в технологии использования карбида кремния, позволил исключить предварительное раскисление алюминием и сократить его расход на окончательное раскисление (до 170-220 кг на ковш), свести к минимуму присадки высококачественных, но дорогостоящих углеродсодержащих материалов и кремнистых ферросплавов, стабилизировать качество непрерывнолитых заготовок.

Фактический годовой фактический экономический эффект от использования комплексной технологии раскисления и науглероживания полупродукта ДСП с использованием карбида кремния без учета качественных показателей готовой продукции составил в 2015 г более 125 млн. руб./год (Приложение 3).

5.7 Выводы по главе 5

- 1) На основе анализа термодинамики и кинетики процесса взаимодействия карбида кремния с расплавом железа показано, что эффективность использования карбида кремния для науглероживания расплава на основе железа существенно зависит от окисленности металла. При высокой окисленности в связи с одновременным протеканием процессов раскисления металла карбид кремния обладает определенными преимуществами над графитами. В случае низкой окисленности металла целесообразно минимизировать использование карбида кремния для науглероживания, отдав приоритет графитам из-за отрицательного влияния поступления в металл кремния на кинетику науглероживания.
- 2) Нецелесообразность использования карбида кремния для науглероживания раскисленного расплава железа нашла подтверждение в ходе экспериментального изучения закономерностей формирования микрооднородных расплавов. Установлено, что продолжительность

формирования равновесного структурного состояния расплава после науглероживания железа карбидом кремния значительно превышает продолжительность аналогичного процесса при науглероживании графитом. Экспериментально показано, что повышенное время релаксации после науглероживания карбидом кремния может быть связано с присутствием в расплаве кремния и его отрицательным влиянием на продолжительность микрооднородного распределения углерода в расплаве.

3) На основе результатов физико-химического анализа и изучения закономерностей формирования расплавов выдвинуты следующие технологические принципы использования карбида кремния для науглероживания расплава железа:

- целесообразно использовать карбид кремния для решения комплексной задачи предварительного раскисления и науглероживания непосредственно высокоокисленного полупродукта;
- после раскисления полупродукта целесообразно минимизировать использование карбида кремния для науглероживания, отдав приоритет графитам.

4) Опираясь на результаты теоретических и экспериментальных исследований, был разработан вариант комплексной технологии раскисления и науглероживания с использованием карбидкремнийсодержащих материалов при производстве марок стали с содержанием углерода 0,2 % и более, основные положения которого заключаются в следующем:

- науглероживание высокоокисленного полупродукта осуществляется в два этапа: основное на выпуске из ДСП и корректирующее (при необходимости) на УВОС;
- раскисление производится также в два этапа: предварительное раскисление карбидом кремния и окончательное алюминием, - при сохранении принципа опережающего раскисления;
- науглероживание на выпуске в сталеразливочный ковш производится с обязательным использованием двух типов науглероживателей: карбида

кремния и графита или электродного боя;

- корректировка содержания углерода на УВОС производится только графитами. Использование карбида кремния для корректировок по углероду в ходе внепечной обработки не допускается;
- порядок ввода материалов на выпуске в ковш предусматривает первоначальное поступление в металл карбида кремния с последующим вводом алюминия и графитов;
- расход карбида кремния ограничен содержанием кремния в заданной марке стали. Для углеродистых марок стали степень науглероживания карбидом кремния не превышает 0,1 %;
- относительная степень науглероживания графитом возрастает при увеличении концентрации углерода в стали;
- для окончательного раскисления используется гранулированный алюминий. Расход алюминия определяется получением остаточной концентрации алюминия в металле не менее 0,015-0,020 %.

При производстве углеродистых марок с содержанием углерода менее 0,2 % используется только вариант комплексной технологии, предполагающий науглероживание исключительно графитами с опережающим раскислением алюминием.

- 5) Анализ промышленных данных позволил отметить, что вариант комплексной технологии раскисления и науглероживания с использованием двух типов науглероживателей: графита и карбида кремния - обеспечивает наилучшее выполнение технологического регламента по ограничению корректирующих присадок по углероду на УВОС из-за повышения стабильности результата науглероживания полупродукта на выпуске из ДСП.
- 6) Промышленное внедрение разработанной комплексной технологии раскисления и науглероживания с использованием карбида кремния и всесторонний анализ результатов подтвердил ее эффективность. Опираясь на результаты лабораторных и промышленных исследований показано, что при соблюдении разработанного технологического регламента совместное

применение карбида кремния и ГИИ для науглероживания высокоокисленного полупродукта на выпуске из ДСП не ухудшило качества жидкого и твердого металла в сравнении с технологией науглероживания только дорогостоящими графитами. В сочетании с экономическим эффектом из-за соотношения цен на рынке материалов это позволяет рассматривать разработанную технологию науглероживания с использованием карбида кремния как одно из перспективных технологических решений при оптимизации технологии получения стали из высокоокисленного полупродукта ДСП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выполнен цикл лабораторных и технологических исследований, позволивший установить, что науглероживание металла, как один из важнейших элементов современной технологической схемы получения стали из полупродукта, связано с изменением равновесности структурного состояния расплава и формированием микронеоднородности по углероду, что может сопровождаться снижением качества литой заготовки и эксплуатационных свойств деформированного металла. Показано, что одной из первоочередных технологических задач науглероживания металла является формирование равновесного, микрооднородного по распределению углерода расплава и необходимость наиболее полного решения этой задачи на начальных этапах обработки полупродукта.
2. Исследованиями реологических свойств жидкого металла впервые установлено, что формирование микрооднородных равновесных расплавов в процессе науглероживания существенно замедляется в присутствии в металле примесных элементов кислорода и серы в количествах, характерных как для начальных (до 500 ppm и более), так и завершающих (менее 50 ppm) стадий обработки полупродукта.
3. На основе результатов лабораторных и промышленных исследований сформулированы технологические принципы повышения эффективности науглероживания полупродукта ДСП:
 - регламентация окисленности полупродукта на уровне 500÷800 ppm;
 - комплексное решение технологических задач раскисления, науглероживания и десульфурации с опережающим глубоким рафинированием металла от примесей;
 - минимизация степени науглероживания в ходе внепечной обработки.
4. На основании детальных промышленных исследований установлена возможность и разработаны параметры получения целевой окисленности полупродукта за счет согласованной оптимизации режима продувки

кислородом, технологии присадки в ДСП антрацита и шлакового режима. Предложены оптимальные технологические параметры выплавки полупродукта в сверхмощной ДСП-135 на 100-процентной твердой завалке:

- общий расход кислорода - $38\div 43$ м³/т;
- присадка антрацита, вводимого в ДСП, ($22\div 23$ кг/т) в завалку (в бадьи) – $50\div 52\%$ от общего количества и через систему бункеров ДСП («сверху») - $39\div 41$ %;
- регламентация содержания в шлаке FeO $20\div 30\%$, MgO $8\div 9\%$ при основности 2,0-2,3.

5. Разработана комплексная технология раскисления и науглероживания полупродукта при выплавке трубных сталей в ДСП-135 на твердой завалке:

- опережающее раскисление;
- использование для раскисления гранулированного алюминия из расчета получения остаточной концентрации алюминия в металле не менее 0,015-0,020 %;
- десульфурация полупродукта на выпуске патентуемыми шлакообразующими смесями;
- исключение применения для науглероживания природных углеродсодержащих материалов и использование в качестве базового материала искусственных графитов или электродного боя из расчета получения концентрации углерода на нижнем уровне марочных значений;
- проведение, в случае необходимости, корректировок по углероду на УВОС (не более 0,05-0,07%) на начальных стадиях внепечной обработки присадкой проволочных материалов с графитовым наполнителем.

6. Выполнен физико-химический анализ и предложены технологические принципы использования карбида кремния при науглероживании полупродукта. Разработан вариант комплексной технологии раскисления и науглероживания с использованием карбидкремнийсодержащих материалов

для предварительного раскисления высокоокисленного полупродукта при производстве марок стали с содержанием углерода 0,2% и более.

7. Внедрение разработанной комплексной технологии раскисления и науглероживания при производстве трубных сталей из низкоуглеродистого полупродукта ДСП показало ее значительную эффективность:

- резко снижен с 8,69 % практически до нуля брак непрерывнолитой заготовки по дефекту «холодная продольная трещина»;
- снижен практически в 10 раз брак труб по наружной сталеплавленной плене;
- получено существенное возрастание эксплуатационных свойств готовой стали. При этом может быть достигнуто одновременное возрастание как прочностных, так и пластических характеристик;
- внедрение карбида кремния в технологию науглероживания при выплавке трубных сталей в ДСП-135 дало экономический эффект более 125 млн. рублей в год.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования.

1. Результаты исследований являются актуальными для разработки технологии производства ответственных сталей, полученных на базе малоуглеродистого полупродукта, в том числе колесных и рессорных марок стали.
2. Дальнейших исследований требуют вопросы: степени науглероживания по стадиям процесса науглероживания (в том числе науглероживание в твёрдом состоянии), расширения сортамента для науглероживания (в том числе использование карбида кальция), а также подготовки расплава перед науглероживанием с точки зрения режимов (интенсивности) плавления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Науглероживание стали в ковше (к 120-летию Darby process) / В.Б. Охотский // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. - 2011. - №5. - С. 11-14.
2. Науглероживание стали в кислородно-конвертерном цехе ПАО «ЕВРАЗ – ДМЗ им. Петровского» / А.В. Шибко, В.И. Пищида, А.С. Заспенко, К.Ф. Чмырков, В.И. Шпак // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. - 2011. - №5. - С. 14-16.
3. Влияние окисленности расплава на качество рельсовой электростали / А.Б. Юрьев, Н.А. Козырев, Д.В. Бойков, С.В. Фейлер, Т.П. Захарова // *Известия вузов. Черная металлургия*. - 2013. - №2. - С. 11-15.
4. Выплавка высоко- и среднеуглеродистых сталей в конвертерах с остановкой продувки кислородом при заданном содержании углерода / С.А. Спириин, В.А. Ровнушкин, Е.В. Шеховцев, Н.В. Мухранов, С.А. Ремиго // *Сталь*. - 2005. - № 6. - С. 62-63.
5. Межфазное распределение углерода присадки для предварительного раскисления плавки / Ф.И. Башлий, А.В. Сыстеров // *Известия вузов. Черная металлургия*. - 2011. - №7. - С. 29-31.
6. Кинетика взаимодействия жидкого железа с поверхностью графитовой пластины / С.В. Кочергин, Д.А. Романович, А.Г. Свяжин // *Известия вузов. Черная металлургия*. - 1989. - №9. - С. 24-27.
7. Корректировка состава стали по углероду вдуванием коксовой пыли в ковш / Н.А. Смирнов, А.С. Зубрев, Е.З. Кацов, В.В. Тиняков, В.В. Кулаков // *Черная металлургия*. - 1988. - №20. - С. 40-41.
8. Исследование эффективности использования различных карбонизаторов для науглероживания жидкого металла / В. П. Мороков, Н. Г. Матвеев, В. М. Динельт, Л. А. Шкатова // *Повыш. эффектив. технол. выплавки конвертер. и мартен. стали*. - М., 1986. - С. 56-62.
9. Разработка технологии производства кордовой стали в электросталеплавильном цехе Белорусского металлургического завода. /

- А.В. Масленников, М.П. Гуляев, В.В. Пичугин, В.В. Лурье // 7 Всес. науч. конф. "Соврем. пробл. электрометаллургии стали": Тез. докл. - Челябин. гос. техн. ун-т и др.. – Челябинск, 1990. - С. 71-72.
10. Порошкообразные материалы в сталеплавильном производстве / М.Я. Меджибожский, В.И. Сельский, В.Е. Купершток, И.Б. Шукстуский, И.И. Пелипенко – Киев: «Техніка», 1974. – 184 с.
 11. Разработка технологии раскисления рельсовой стали карбидом кальция / А.Б. Юрьев, Л.А. Годик, Ю.Д. Девяткин, Н.А. Козырев, А.В. Токарев // Сталь. - 2008. - №4. - С. 25-26.
 12. Разработка технологии выплавки углеродистой стали с доливкой чугуна в конвертер / Р. С. Айзатулов, Е. В. Протопопов, А. Л. Николаев, Г.И. Веревкин, И. П. Герасименко // Труды второго конгресса сталеплавильщиков (Липецк, 12-15 октября 1993 г.). – М.: АО «Черметинформация», 1994. – С. 72-73.
 13. Повышение качества конвертерной стали при раскислении ее жидким чугуном в ковше / Л. М. Учитель // Труды второго конгресса сталеплавильщиков (Липецк, 12-15 октября 1993 г.). – М.: АО «Черметинформация», 1994. – С. 76-78.
 14. Освоение обработки стали в ковше проволокой с углеродным наполнителем / Г. Н. Мулько, В. В. Куликов, В. В. Кулаков, В. М. Евсюков, В. Т. Сенин // Труды третьего конгресса сталеплавильщиков (Москва, 10-15 апреля 1995 г.). – М.: АО «Черметинформация», 1996. – С. 249 – 250.
 15. Внедрение технологии обработки стали порошковыми проволоками на Белорусском металлургическом заводе / Д. А. Дюдкин, Ю. И. Бать, В. П. Онищук, С. А. Квашнин, Н. Н. Кушнарев, А. Н. Паршиков // Труды пятого конгресса сталеплавильщиков (г. Рыбница, 14-17 октября 1998 г.). – М.: АО «Черметинформация», 1996. – С. 329-331.
 16. Внепечная обработка металла порошковой проволокой с различными составами наполнителей / А. Ф. Каблуковский, С. И. Ябуров, А. Н. Никулин, Я. Л. Кац, С. М. Чумаков, М. В. Филатов, С. Д. Зинченко, Б. Я. Балдаев,

- Б. В. Мичурин, А. Ф. Лосицкий // Труды шестого конгресса сталеплавателей (г. Череповец, 17-19 октября 2000 г.). – М.: АО «Черметинформация», 2001. – С. 364-369.
17. Применение инъекционных технологий при электроплавке черных металлов / В. Г. Дюбанов, В. С. Дуб, Р. В. Какабадзе, О. И. Зубрев, В. И. Жучков, В. Штайн, К. Штайн, В. Гартен, Е. Х. Шахпазов // Труды четвертого конгресса сталеплавателей (г. Москва, 7-10 октября 1996 г.). – М.: АО «Черметинформация», 1997. – С. 159-161.
18. Отработка технологии доводки металла порошковой проволокой / А. Ф. Сарычев, С. В. Мещеров, С. А. Самойлин, Е. В. Кебенко, В. В. Фролов // Труды седьмого конгресса сталеплавателей (г. Магнитогорск, 15-17 октября 2002 г.). – М.: АО «Черметинформация», 2003. – С. 411-412.
19. Особенности внепечной обработки низкоуглеродистого полупродукта, полученного в высокомошной дуговой печи / А. Н. Шаманов, В. В. Цыбулин, В. Е. Рощин // Труды седьмого конгресса сталеплавателей (г. Магнитогорск, 15-17 октября 2002 г.). – М.: АО «Черметинформация», 2003. – С. 433-435.
20. Опыт применения углеродсодержащего материала для снятия переокисленности стали при выплавке штрипсовых марок стали / Н. Ф. Анищенко, В. В. Бурховецкий, Е. Н. Сотников, В. П. Стец, А. А. Ларионов, Б. В. Небога, А. П. Бочек, И. О. Романов // Труды десятого конгресса сталеплавателей (г. Магнитогорск, 13-17 октября 2008 г.). – М.: ОАО «Черметинформация», 2009. – С. 334-340.
21. Особенности производства транспортного металла на ОАО «НТМК» / М. С. Фомичев // Труды одиннадцатого конгресса сталеплавателей (г. Нижний Тагил, 3-8 октября 2010 г.). – М.: ОАО «Черметинформация», 2011. – С. 64-70.
22. Шумихин, В.С. Синтетический чугун / В.С. Шумихин, П.П. Лузан, М.В. Жельнис. — Киев : Наук. думка, 1971 . — 158 с.
23. Калистов, С.В. Повышение эффективности процесса науглероживания расплава при изготовлении массивных отливок ответственного назначения из

- синтетического чугуна: дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук: 05.16.04 / С.В. Калистов. – Нижегород. гос. техн. ун-т, Нижний Новгород, 2008. – 154 с.
24. Вертман, А.А. О кинетике растворения углерода в жидком железе / А.А. Вертман, А.М. Самарин // Изв. АН СССР, Металлы. – 1965. - №1. – С. 46-54.
 25. Шурыгин, П.М. О кинетике растворения углерода в расплавах на основе железа / П.М.Шурыгин, В.И. Крюк // Изв. вузов СССР. Черная металлургия. – 1963. - №2. – С. 14-20.
 26. Бурылев, Б.П. Влияние легирующих элементов на активность углерода в жидком железе / Б.П. Бурылев // Изв. вузов СССР. Черная металлургия. – 1963. - №2. – С. 5-10.
 27. Жуков, А.А. О влиянии кислорода на растворимость углерода в жидком чугуне / А.А. Жуков // Литейное производство. – 1966. - №1. – С. 24-28.
 28. Вертман, А.А. Микрогетерогенность металлических расплавов и проблема регулирования свойств отливок. / А.А. Вертман // Физика и химия обработки материалов. – 1967. - №3. – С. 132-141.
 29. Уббелоде, К. Графит и его кристаллическое строение / К. Уббелоде, Н. Льюис. – М.: Мир, 1965.
 30. Термодинамика и кинетика науглероживания сплавов железа твердым науглероживающим средством. Termodynamika a kinetika nauhlicovani tavenin zeleza tuhym nauhlicovadlem. / Macha Jaroslav, Petros Jaroslav, Jenik Vladimir, Zapalka Dusan // Hutn. listy. - 1988. - 43, №1. - С. 10 - 14. - Чеш.
 31. Вдувание порошкообразных материалов в ковш / Н. А. Смирнов // Труды первого конгресса сталеплавильщиков – М.: АО «Черметинформация», 1993. – С. 211 – 213.
 32. Науглероживание металлической ванны в мартеновской печи. Naweglanie kapieli metalowej w piecu metalurgicznym. / Lipiarz Zdzislaw // Wiad. nutn.. - 1988. - 44, № 7-8, С. 173 – 175. - Пол.
 33. Кинетическая модель науглероживания жидкого железа в процессе производства синтетического чугуна. Model kinetyczny naweglania ciekiego zelasa w procesie wytwarzania sur'owki syntetycznej. / Leszek Krol, Jerzy Latusek

- // Arch. hutn.. - 1983. - 28, № 1. - С. 101-116. - Пол.
34. Сотников, А.И. Скорость диффузионного растворения твердых частиц в металлических расплавах / А.И. Сотников // Расплавы. – 1991. - №2. – С. 110-112.
 35. Гасик, М.И. Термодинамические основы получения карбида кремния и особенности его взаимодействия с железоуглеродистым расплавом / М.И. Гасик, И.В. Деревянко, А.Н. Овчарук // Современные проблемы электрометаллургии стали. Материалы XV Международной научной конференции. Часть вторая. Под редакцией В.Е. Рощина. – Челябинск: Изд-во центр ЮУрГУ, 2013. – С. 180-185.
 36. Chipman J. a. o. Transactions American Society Metals, 1952, 44, p. 1215-1230.
 37. Turkdogan E.T., Hancjck R.A., Herlitz S.J. – J. Iron and Steel Inst., 1956, v. 182, pt. 3, p. 274-277.
 38. Григорян, В.А. Теоретические основы электросталеплавильных процессов / В.А. Григорян, Л.Н. Белянчиков, А.Я. Стомахин. – М.: Metallurgia, 1987. – 272 с.
 39. Тургдоган, Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов / Е.Т. Тургдоган ; пер. с англ. Ю. И. Уточкина, В. И. Симонова ; под ред. В. А. Григоряна. - М. : Metallurgia, 1985. - 344 с.
 40. Эллиот, Д.Ф. Термохимия сталеплавильных процессов / Д.Ф. Эллиот, М. Глейзер, В. Рамакришна. – М.: Metallurgia, 1969. – 252 с.
 41. Шумихин, В.С. Физико-химические процессы электроплавки чугуна / В.С. Шумихин, А.К. Билецкий. - Киев.: Наукова думка, 1989. - 168 с.
 42. Ершов, Г.С. Диффузия в металлургических расплавах / Г.С. Ершов, В.П. Майборода. - Киев.: Наукова Думка, 1990. - 224 с.
 43. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкостей / Я.И. Френкель. - Л.: Наука, 1975. - 592 с.
 44. Кинетическая модель взаимодействия карбида кремния с железоуглеродистым расплавом / И.В. Деревянко, А.В. Жаданос, М.И. Гасик // Металлургическая и горнорудная промышленность. - 2006. - № 3. - С. 30-32.

45. Гасик, М.И. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев. — М.: "СП Интернет инжиниринг", 1999. — 764 с.
46. Казачков, Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов: Учеб. Пособие для вузов / Е.А. Казачков. – М.: Металлургия, 1988. - 288 с.
47. Плышевский, А.А. Кинетика растворения углерода в расплавах Fe-C-Si / А.А. Плышевский, В.Н. Михалец, М.М. Шакиров, В.С. Кудрявцев // Пр-во ферросплавов. - 1975. - № 1. - С. 3 - 9.
48. Лепинских, Б.М. Диффузия элементов в жидких металлах группы железа / Б.М. Лепинских, А.В. Кайбичев, Ю.А. Савельев. - М.: Наука, 1974. - 190 с.
49. Ершов, Г.С. Диффузия в металлургических расплавах / Г.С. Ершов, В.П. Майборода. - Киев.: Наукова Думка, 1990г. - 224 с.
50. Shigeno Yoshito, Tokuda Masanori, Ohtani Masayasu. Influence of sulfur and phosphorus on the dissolution rate of graphite into Fe-C alloy//Trans. Iron and Steel Inst. Jap. - 1980. - 20, N 11. - P. 490 - 492.
51. Григорян, В.А. Кинетика растворения графита в железоуглеродистом расплаве в присутствии поверхностно-активных веществ / В.А. Григорян, В.П. Каршин // Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел: сб. науч. тр. - Киев, 1972. - С. 941-945.
52. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин. – М.: Гостехиздат, 1950.
53. Попель, С.И. Теория металлургических процессов / С.И. Попель, А.И. Сотников, В.Н. Бороненков. - М.: Металлургия, 1986. - 463 с.
54. Гудов, А.Г. Исследование особенностей структурных состояний расплавов железа с целью повышения эксплуатационных свойств твердого металла : дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук: 05.16.02 / А.Г. Гудов ; Урал. гос. техн. ун-т - УПИ .— Екатеринбург, 2005 .— 177 с.
55. Гаврилин, И.В. Плавление и кристаллизация металлов и сплавов / И. В.Гаврилин. - Владимир: Владим. гос. ун-т, 2000. – 260 с.
56. А.С. 1678846 СССР, МКИ С 21 С 1/08. Способ получения чугуна в дуговых электрических печах / Н.И. Кобелев, А.В. Козлов, Н.И. Кобылкин и др.-

- №4773736/02; заявл. 26.12.89; опубл. 23.09.91, бюл. №35. - 2с.
57. Соломко, В.П. Влияние типа науглероживателя на свойства железоуглеродистых расплавов / В.П. Соломко, Г.А. Дорофеев, А.А. Рыжиков // VIII конференция по физико-химическим основам производства стали. Тез. док. часть 1. - Москва, 1977. - С. 12-13.
 58. Шурыгин П.М., Крюк В.И. – Известия вузов. Черная металлургия. – 1963. - №12.
 59. Olson R.G. a.o. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1966. V. 236. № 4. p. 426-429.
 60. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. / Д.А. Франк-Каменецкий. - М.: Наука, 1967.
 61. Панов, А.Г. К вопросу о выборе науглероживателя при производстве синтетических чугунов / А.Г. Панов, Т.В. Рогожина // Теория и практика металлургических процессов. Литейный консилиум №2: сб. науч. тр. - Челябинск, 2007. - С. 56-61.
 62. Сельский В.И., Толстогузов Н.В., Синдяев В.И. и др. – Изв. вузов. Черная металлургия, 1982, №2, с.24-26.
 63. Структура металлических расплавов / А.В. Романова // Структура реальных металлов : Сб. науч. тр. – Киев : Наук. Думка, 1988. – С. 204-235.
 64. Выплавка стали в дуговых печах машиностроительного комплекса с заменой чугуна углеродкарбидкремниевыми брикетами / М. И. Гасик, А. Н. Овчарук, И. Б. Деревянко, А. Д. Подольчук, А. Б. Никонов, Н. Ф. Гимадеев, О. Н. Рахматулина, Н. П. Рябинкин // Электрометаллургия. - 2006. - № 9. - С. 2-13.
 65. Жидкая сталь / Б.А.Баум, Г.А. Хасин, Г.В.Тягунов и др. - М.: Металлургия, 1984. - 208 с.
 66. Структурные исследования металлических расплавов / Н.А. Ватолин // Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов. - М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. - С. 189-201.
 67. Равновесные и неравновесные состояния металлических расплавов / Б.А.Баум, Г.В.Тягунов, Е.Е.Барышев и др. // Фундаментальные исследования

- физикохимии металлических расплавов. - М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. - С. 214 – 228.
68. Закономерности формирования расплавов на основе железа и металлургические резервы улучшения эксплуатационных свойств сталей / С.П. Бурмасов, А.Г. Гудов, А.С. Дегай, А.И. Степанов, Л.А. Смирнов // Сталь. - 2010. - № 8. - С.42-46.
69. Степанов, А.И. Совершенствование технологии плавки металлизированных шихт на основе вискозиметрии их расплавов: дис. на соиск. учен. канд. техн. наук / А.И. Степанов. - Свердловск: УПИ им.С.М.Кирова, 1986.
70. Вертман, А.А. К проблеме металлических расплавов / А.А. Вертман // Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. - С. 207-214.
71. Де Гроот, С. Неравновесная термодинамика / С. Де Гроот, П. Мазур. - М.: Мир, 1964. - 650 с.
72. Исследование особенностей формирования расплавов при легировании ванадием и свойств твердого металла / С. П. Бурмасов, А. Г. Гудов, А. А. Карпов, Е. А. Васин, Л. А. Смирнов // Проблемы производства и применения сталей с ванадием: Мат-лы международ. науч.-техн. семинара (Екатеринбург, 26-27 сент. 2007 г.). - Екатеринбург: УрО РАН, 2007. - С. 172-180.
73. Гасик, М.И. Прогрессивные технологии выплавки электростали с заменой чугуна $CSiC$ -брикетами / М.И. Гасик, А.Н. Овчарук, И.А. Семенов, И.В. Деревянко // Сталь. - 2004. - №4. - С. 31-36.
74. Влияние технологии производства полупродукта на качество жидкого металла и эксплуатационные свойства рессорной стали / С. Н. Филиппев, С. П. Бурмасов, А. Г. Гудов, А. В. Мурзин, А. А. Карпов, С. А. Трофимов, Е. А. Васин, Д.А. Попцов // Сб. Тр. XIII международного конгресса сталеплавателей (г. Полевской, 12-18 октября 2014 г.). Москва – Полевской. - 2014. - С. 82-87.
75. Швидковский, Е.Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. / Е.Г. Швидковский. - М.: Гостехиздат, 1955. - 206 с.

76. Влияние науглероживания полупродукта в условиях внепечной обработки на качество труб из непрерывнолитой стали / А. В. Мурзин, А. И. Степанов, С. П. Бурмасов, А. Г. Гудов, И. П. Пархоменко, Е.Г. Житлухин // Сталь. - 2009. - № 7. - С.17-22.
77. 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.
78. Об оптимальном режиме температурно-временной обработки жидких сталей 32Г1 и 32Г2 / М.А. Боровых, О.А. Чикова, В.С. Цепелев, В.В. Вьюхин // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. - 2015. - Том 58.- № 3. – С.177-179.
79. О влиянии дефектов на вязкость жидких сталей 32Г1 и 32Г2 / М.А. Боровых, В.В. Вьюхин, О.А. Чикова, В.С. Цепелев // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. - 2015. - Том 58.- № 6. – С.402-406.
80. Исследование изменений физических свойств жидкой стали в условиях литейно-прокатного комплекса ОАО «ОМК-СТАЛЬ» / С.А. Сомов, В.А. Мурысев, В.С. Цепелев, В.В. Конашков, В.В. Вьюхин // Сб. Тр. XIII международного конгресса сталеплавильщиков (г. Полевской, 12-18 октября 2014 г.). Москва – Полевской. - 2014. - С. 224-228.
81. Лузгин, В. П. Газы в стали и качество металла. / В. П. Лузгин, В.И. Явойский. - М: Металлургия, 1979, вып. 34. - 67 с.
82. Будущее дуговых сталеплавильных печей – в специализации их конструкции / А.Г. Белковский, Я.Л. Кац, Б.А. Сивак, Н.В. Пасечник // Чёрные металлы. - 2013. - № 3. - С. 14-19.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1 Изменение удельного расхода материалов от внедрения комплексной технологии раскисления и науглероживания полупродукта ДСП с использованием карбида кремния



ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
СЕВЕРСКИЙ ТРУБНЫЙ ЗАВОД

№ _____

Справка

По изменению удельного расхода материалов от внедрения комплексной технологии раскисления и науглероживания полупродукта ДСП с использованием карбида кремния

Материал	Марка стали							
	Д		Ст 20		38Г2СФ		32Г2	
	без SiC	с SiC	без SiC	с SiC	без SiC	с SiC	без SiC	с SiC
	кг/т	кг/т	кг/т	кг/т	кг/т	кг/т	кг/т	кг/т
FeMn78	9,0	9,1	-		16,7	12,2	15,3	12,3
FeSi65	3,8	0,2	2,6	0,7	8,1	1,4	4,0	0,2
SiMn18	0,2	-	5,7	4,9	0,2	-	0,2	0,1
С проволока	0,6	0,4	0,5	0,3	0,7	0,5	0,5	0,4
Al гранулы	2,0	1,4	2,0	1,5	2,1	1,5	2,0	1,4
Al пр	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,3	0,5	0,4
ГИИ	2,9	2,3	0,9	0,5	1,5	0,1	1,2	0,6
SiC	-	4,3	-	2,7	-	7,6	-	4,4

Начальник технического отдела

Начальник ЭСПЦ

В.Л. Пятков

Е.Г. Житлухин

ПРИЛОЖЕНИЕ 2 Акт внедрения технологии науглероживания металла при выплавке трубных сталей с использованием полупродукта ДСП



ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
СЕВЕРСКИЙ ТРУБНЫЙ ЗАВОД

Утверждаю:

Технический директор
ПАО «Северский трубный завод»

В.А. Топоров



2016г.

№ _____

Акт

**внедрения технологии науглероживания металла
при выплавке трубных сталей с использованием полупродукта ДСП**

Настоящий Акт составлен в том, что на основе результатов диссертационной работы соискателя кафедры МЖиС УрФУ Мурзина Александра Владимировича «Разработка технологии науглероживания металла при выплавке трубных сталей с использованием полупродукта ДСП» на ПАО «Северский трубный завод» в 2012-2015гг была разработана и внедрена комплексная технология раскисления и науглероживания металла при выплавке трубных сталей с использованием полупродукта ДСП, предусматривающая оптимизацию окисленности полупродукта, опережающее раскисление металла, смещение науглероживания на начальные этапы технологии и ограничение степени науглероживания на УВОС. Разработаны ключевые технологические параметры, регламентирующие окисленность полупродукта ДСП перед выпуском плавки пределами 500-800 ppm, определяющее требования к качеству материалов, используемых для науглероживания, регламентирующие порядок присадки и количество задаваемых материалов в ковш на выпуске с обеспечением содержания алюминия перед внепечной обработкой не менее 0,015% и величины присадки углеродсодержащих материалов в ходе внепечной обработки не более 80 кг/ковш.

Внедрение комплексной технология раскисления и науглероживания металла за счет повышения степени завершения формирования микрооднородного расплава после науглероживания позволило снизить брак непрерывно-литых заготовок и труб, повысить эксплуатационные свойства металла и значительно сократить затраты при производстве НЛЗ за счет разработки варианта технологии с использованием карбида кремния.

Начальник технического отдела

Начальник ЭСПЦ

Начальник НИЦ, к.т.н.

В.Л. Пятков

Е.Г. Житлухин

А.И. Степанов

ПРИЛОЖЕНИЕ 3 Расчёт экономической эффективности от внедрения комплексной технологии раскисления и науглероживания полупродукта ДСП с использованием карбида кремния



ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
СЕВЕРСКИЙ ТРУБНЫЙ ЗАВОД



Расчет экономической эффективности от внедрения комплексной технологии раскисления и науглероживания полупродукта ДСП с использованием карбида кремния

Материал	Цена, руб/т	Д			Ст 20			38Г2СФ			32Г2		
		без SiC	с SiC	без SiC	с SiC	без SiC	с SiC	без SiC	с SiC	без SiC	с SiC		
FeMn78	55777,3	кг/т	руб/т	кг/т	руб/т	кг/т	руб/т	кг/т	руб/т	кг/т	руб/т	кг/т	руб/т
FeSi65	67695,6	3,8	256,9	0,2	12,2	2,6	181,4	0,7	44,3	8,1	548,5	1,4	95,9
SiMn18	53710,5	0,2	9,0	0,0	0,2	5,7	304,0	4,9	262,2	0,2	9,9	0,0	-
С проволока	34285,9	0,6	22,3	0,4	13,3	0,5	16,2	0,3	9,9	0,7	23,4	0,5	17,3
Al гранулы	94485,3	2,0	186,1	1,4	133,2	2,0	190,8	1,5	145,9	2,1	199,6	1,5	138,7
Al пр	118088,0	0,3	33,9	0,3	38,3	0,4	51,4	0,4	48,4	0,4	42,1	0,3	38,5
ГНИ	37305,2	2,9	107,4	2,3	88,2	0,9	33,7	0,5	18,0	1,5	57,4	0,1	3,4
SiC	53003,1	-	0,0	4,3	228,6	-	0,0	2,7	142,7	-	-	7,6	400,5
ИТОГО:			1118,0		1021,4		780,7		684,6		1811,7		1376,2
Производство НЛЗ, т/год			286552		76150		107257		147288		147288		147288
Экономия с SiC, руб/т			96,6		96,2		135,4		297,9		297,9		297,9
Головой экономической эффект при использовании SiC, тыс. руб			27690,8		7324,0		45704,3		43883,7		43883,7		43883,7
Итого экономический эффект от использования SiC, тыс. руб							125602,7						

В основу расчета взят расход ферросплавов и раскислителей за 2015г. с использованием в технологии карбида кремния в сравнении с 2012г. без использования карбида кремния.

Начальник экономического отдела

А.Г. Паршаков