

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук**

На правах рукописи

ГОРКУША ДМИТРИЙ ВИТАЛЬЕВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ И КОВШЕВОЙ
ОБРАБОТКИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ КЛАССА IF ДЛЯ
ГЛУБОКОЙ ВЫТЯЖКИ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА
ПРОДУКЦИИ.**

**Специальность 2.6.2. (05.16.02) – «Металлургия черных, цветных и
редких металлов»**

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Москва – 2021

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук и на кафедре Металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов НИТУ «МИСиС»

Научный руководитель: **Григорович Константин Всеволодович**
Академик РАН, доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Вахит Абдрашитович Бигеев**
Доктор технических наук, профессор, профессор кафедры металлургии и химических технологий, ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск

Житенев Андрей Игоревич
Кандидат технических наук, ведущий инженер научно-технологического комплекса «Новые технологии и материалы», ФГАОУ ВО СПбПУ, г. Санкт-Петербург

Ведущая организация: Государственный научный центр Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина»

Защита диссертации состоится «2» декабря 2021 г. в 11 часов на заседании Диссертационного совета Д 002.060.03 в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИМЕТ РАН, а также на официальном сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru>

Автореферат диссертации размещен на сайте ИМЕТ РАН www.imet.ac.ru и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru>

Автореферат разослан " ____ " _____ 2021 года

Ученый секретарь
диссертационного совета



Ветчинкина Т.Н.

Общая характеристика работы

Актуальность темы.

Разработка новых более совершенных материалов для автомобильной промышленности позволяет производить более легкий кузов без потери прочностных характеристик конструкции. Это стало возможным благодаря созданию и последующему внедрению в производство таких марок стали как IF (Interstitial Free) – стали без свободных атомов внедрения и IF-ВН (Bake Hardening) – стали с упрочнением при горячей сушке. Поэтому совершенствование научных основ и технологических параметров достижения стабильного высокого качества сталей для глубокой вытяжки является актуальной задачей. В работе приведен краткий обзор истории появления IF стали и современное состояние производства IF стали в России. Качество произведенной стали зависит от многих параметров, одним из которых для IF-ВН сталей является достижение ВН-эффекта. В работе проведено исследование ключевых параметров достижения ВН эффекта в сверхнизкоуглеродистых сталях для глубокой вытяжки. Другим важнейшим критерием качества для сталей класса IF и IF-ВН - является чистота металла по неметаллическим включениям (НВ), которые негативно влияют на пластические свойства материала, приводят к образованию поверхностных дефектов плоского проката и снижают технологичность производства из-за уменьшения скорости разлива стали, так как вызывают «зарастание» сталеразливочных стаканов. В работе представлены результаты исследования содержания, состава, размеров и морфологии неметаллических включений в пробах металла отобранных на всех этапах технологического процесса производства стали класса IF и IF-ВН методами количественного металлографического анализа шлифа, электролитического растворения (ЭР) с последующим рентгеновским микроанализом выделенных включений, Оже-электронной спектроскопии, фракционного газового анализа (ФГА). В результате анализа включений в исследованных образцах на сканирующем электронном микроскопе по морфологическим признакам выделены характерные типы включений, которые снижают эксплуатационные свойства и прочностные характеристики IF и IF-ВН сталей. Результаты анализа неметаллических включений в пробах металла, полученных методом ЭР и растровой электронной микроскопии находятся в хорошем соответствии с результатами определения оксидных неметаллических включений методом ФГА. Методом фракционного газового анализа показана динамика изменения содержания различных типов оксидных неметаллических включений в металле по ходу внепечной обработки стали. Показано, что применение метода ФГА позволяет проводить анализ причин образования НВ в металле и вносить корректирующие операции в технологический процесс.

Целью настоящей работы было исследование и оптимизация технологии внепечной обработки IF и IF-ВН сталей для стабильного достижения ВН-эффекта и снижения негативного влияния неметаллических включений, влияющих на механические и коррозионные свойства металла, на технологичность производства и качество готовой продукции. Для достижения этой цели были решены следующие задачи:

1) На образцах металла промышленных плавок, проведены исследования и установлены ключевые параметры достижения ВН эффекта в сверхнизкоуглеродистых сталях для глубокой вытяжки и предложены параметры промышленной технологии, обеспечивающие достижение стабильного качества конечного продукта.

2) Методами количественной металлографии, электролитического растворения образцов (ЭР) с последующим рентгеновским электрон- зондовым микроанализом (ЭЗМА) выделенных неметаллических включений на растровом электронном микроскопе, Оже-электронной спектроскопии и фракционного газового анализа (ФГА) проведены исследования содержания, состава, размеров и морфологии неметаллических включений

(НВ) в пробах металла отобранных на этапах выплавки, внепечной обработки, разливки по всей технологической цепочке производства стали класса IF.

3) Предложена и реализована комбинация методов ФГА и ЭР ЭЗМА для исследования количественного и качественного состава неметаллических включений и оценки чистоты сталей по неметаллическим включениям.

4) Проведены расчеты комплексного раскисления стали кальций содержащими лигатурами для модифицирования неметаллических включений с целью снижения их вредного влияния на технологичность процесса и качество готовой продукции. Сформулированы технологические параметры ввода кальция для модифицирования неметаллических включений.

5) Проведено изучение динамики изменения содержания различных типов оксидных неметаллических включений по ходу внепечной обработки и разливки стали для глубокой вытяжки на двух Российских металлургических предприятиях. Применение метода ФГА для анализа причин образования НВ в металле позволило разработать корректирующие мероприятия в технологическом процессе по предотвращению затягивания разливочных стаканов в процессе непрерывной разливки.

6) Проведенный анализ технологии выплавки и внепечной обработки IF и IF-ВН сталей на отечественных предприятиях позволил сформулировать рекомендации для оптимизации технологии для стабильного получения IF ВН стали заданного состава и высокого качества.

Научная новизна.

В работе получены новые научные результаты:

1) Определены ключевые технологические параметры достижения ВН – эффекта в сталях класса IF, диапазоны значений $C_{эфф}$ – от 7 до 20 ppm, общего углерода и азота до 40 ppm каждого, определено влияние размера зерна.

2) Впервые разработана и практически реализована методика количественного определения неметаллических включений различных типов совместным применением двух методов анализа неметаллических включений: фракционного газового анализа (ФГА) и электролитического растворения с последующим микрорентгеноспектральным анализом НВ на растровом электронном микроскопе (ЭР ЭЗМА). Разработанная методика исследований позволила доказать ключевую роль включений оксидов титана на процессы зарастания разливочных стаканов.

3) С применением методов ФГА и ЭР ЭЗМА количественно определено влияние различных технологических операций на формирование, модифицирование и удаление неметаллических включений различных типов в раскисленных алюминием сталях. Впервые количественно показано влияние операций разливки на изменение содержания неметаллических включений в металле.

4) Впервые показано, что по результатам анализа образцов металла методом ФГА возможно прогнозировать вероятность затягивания сталеразливочных стаканов при разливке сталей класса IF, по пикам кривой газовой выделения

Практическая значимость работы.

1) Разработанный метод определения количественного и качественного состава неметаллических включений комбинацией двух методов ФГА и ЭР ЭЗМА успешно использован для исследования промышленных образцов IF сталей и проходит апробацию для анализа других марок стали.

2) Ключевые параметры достижения ВН – эффекта при производстве IF-ВН стали и рекомендуемые диапазоны значений $C_{эфф}$, углерода, азота—реализованы в практике производства IF-ВН сталей на двух отечественных предприятиях.

3) Проведенный анализ технологии выплавки и внепечной обработки IF и IF-ВН сталей на отечественных предприятиях позволил сформулировать рекомендации для корректировки промышленной технологии производства IF ВН стали с стабильным получением заданного состава и высокого качества.

Практическая значимость подтверждается полученной справкой от ПАО «Северсталь» об использовании результатов диссертационной работы в условиях ПАО «Северсталь».

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 23 научных работы: 5 статей опубликованы в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК. Результаты работы доложены на 14 международных и Российских научных конференциях.

Объем и структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованной литературы из 120 наименований. Работа изложена на 147 страницах машинописного текста, содержит 56 рисунков и 21 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы исследования и сформулированы цели диссертационной работы.

В **первой главе**. Выполнен аналитический обзор литературы по теме диссертационной работы.

Проведен обзор сталей класса IF и IF-VN применяемых при производстве автомобилей и пути достижения упрочнения стали при сушке. Для производства внешних деталей кузова автомобиля требуется очень хорошая пластичность и поэтому используются IF стали (Interstitial Free – стали без свободных атомов внедрения), которые являются сверхнизкоуглеродистыми (содержание углерода в стали менее 30 ppm). Стали IF характеризуются высокой пластичностью и равномерным удлинением при штамповке. Сталь класса IF-VN позволяет повышать прочность изготовленных из нее деталей за счет искусственного старения. Для проявления эффекта упрочнения стали при сушке, химический состав стали должен регулироваться таким образом, чтобы в стали оставалось 15-25 ppm углерода эффективного ($C_{эфф}$). За счет процесса искусственного старения предел прочности стальных деталей может увеличиться на 30 – 60. При этом полученная сталь не должна подвергаться старению и ухудшать свои свойства при транспортировке и хранении до конечного пользователя. Для автопроизводителей минимальный "срок годности" составляет не менее 3 месяцев.

В главе приведен обзор методов определения и факторы наличия VN эффекта, а также факторы, влияющие на величину упрочнения при сушке, среди которых отмечено влияние содержания углерода, растворенного в твердом растворе, легирующих элементов, влияние размера зерна.

Содержание $C_{эфф}$ в растворе α -Fe является главным фактором, определяющим наличие и величину VN-эффекта. Растворенный углерод закрепляется на дислокациях при температуре сушки лакокрасочных покрытий тем самым вызывая упрочнение стали. Однако, увеличение углерода от 0 до 40 ppm увеличивает VN эффект от 40 до 70 МПа, а дальнейшее увеличение растворенного углерода не оказывает влияния на величину VN – эффекта.

Содержание $C_{эфф}$ в стали обычно рассчитывают по формуле:

$$C_{эфф} = (C_{общ} - \frac{12[Nb]}{93} - \frac{12[Ti]}{48} + \frac{12[N]}{14}) \times 10000 \quad (1)$$

где $C_{эфф}$ - углерод эффективный, ppm;

$C_{общ}$ – общее содержание углерода в стали, масс%;

$[Nb]$ – содержание ниобия в стали, масс%;

$[Ti]$ – содержание титана в стали, масс%;

$[N]$ – содержание азота в стали, масс%.

Описан мировой опыт производства IF и IF-VN сталей на таких предприятиях как Voest-Alpine Stahl Linz GmbH, Thyssen Krupp Stahl (Беккервет), National steel.

Приведены данные по химическому составу IF и IF-VN стали, производимой на зарубежных предприятиях. Общее содержание углерода и азота не превышает 40 ppm каждого элемента в IF-VN и IF сталях.

Определены основные типы неметаллических включений в IF и IF-VN сталях, которые влияют на качество стали, такие как дефекты холоднокатаного листа и технологичность процесса производства - «зарастание» сталеразливочных стаканов. Основываясь на ранее проведенных исследованиях сделан вывод о том, что наиболее опасными включениями являются оксиды алюминия, а также о том, что присутствие

титана в низкоуглеродистых и сверхнизкоуглеродистых марках стали вызывает значительное увеличение зарастания сталеразливочных стаканов особенно в сталях раскисленных алюминием

Описан процесс модификация неметаллических включений кальцием для снижения возможного вреда которые могут нанести неметаллические включения с точки зрения качества готовой продукции

Проведен сравнение различных методов анализа неметаллических включений, которые наиболее эффективно могут быть применены при контроле включений в сверхнизкоуглеродистых сталях.

Показано, что каждый аналитический метод имеет ряд преимуществ и ограничений. Поэтому для получения достоверной и объективной информации о чистоте стали необходимо использовать несколько методов или их комбинацию.

На основании проведенного анализа были определены цели и задачи диссертационной работы:

- Определить влияние различных управляющих параметров на величину ВН-эффекта. Определить влияние общего содержания углерода и азота в металле, содержания «эффективного» свободного углерода, изучить влияние легирующих элементов на ВН эффект, а также влияние размера зерна.

- Определить наиболее опасные типы неметаллических включений влияющих на затягивание сталеразливочных стаканов, а также на отбраковку и качество поверхности стального листа.

- Изучить процессы образования, модифицирования и удаления различных неметаллических включений при внепечной обработке низкоуглеродистой стали класса IF.

- Определить влияние кальция на процессы модифицирования неметаллических включений в расплаве IF стали раскисленной алюминием.

- Провести анализ технологии выплавки и внепечной обработки IF и IF-VN стали на двух отечественных предприятиях и дать рекомендации по корректировке технологии с целью уверенного получения стали с заданным химическим составом по углероду и азоту, заданным содержанием «эффективного» углерода, достижения заданного ВН-эффекта и снижения вредного влияния неметаллических включений.

Во **второй** главе приведено описание разработанной комплексной методики анализа неметаллических включений методами фракционного газового анализа (ФГА) и электролитического растворения образца с последующим определением состава и морфологии неметаллических включений на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3700N, оборудованном энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (ЭО ЭЗМА).

В качестве материалов для проведения методических экспериментов были использованы образцы модельных сплавов системы Fe-10% Ni выплавленные в высокочистых тиглях MgO в высокочастотной индукционной печи в атмосфере Ar, которые отличались системами последовательного раскисления:- титаном и цирконием (Ti/Zr) или титаном и магнием (Ti/Mg).

Исследования неметаллических включений в экспериментальных образцах методом электролитического растворения образцов ЭР ЭЗМА были проведены в KTH Royal Institute of Technology (Стокгольм, Швеция), на кафедре Materials Science and Engineering

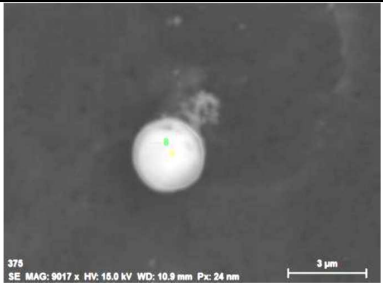

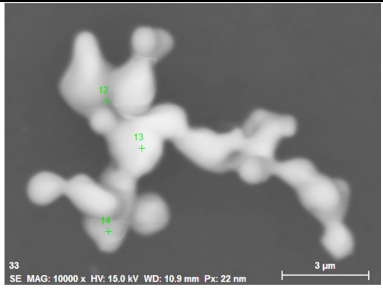
Для электролитического растворения (ЭР) образцов использовали специально подобранные растворы электролитов. После электролитического растворения

металлической матрицы стального образца неметаллические включения и кластеры (которые являются стабильными и не растворялись в растворе электролита) были отфильтрованы на поверхности поликарбонатных мембранных пленочных фильтров с размером открытых пор 0,4 мкм.

Характеристики НВ и их кластеров (такие как количество, размеры, химический состав и морфология) были оценены с помощью трехмерных исследований на пленочных фильтрах с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3700N (СЭМ), оборудованного энергодисперсионным рентгеновским детектором.

По итогам анализа было выделено три группы неметаллических включений, представленных в Таблица 1.

Таблица 1. Типы неметаллических включений и их характеристики, выделенные по итогам электролитического растворения.

Тип 1	Тип 2	Тип 3
		
Состав (масс%):		
49-100% FeO, 0-39% ZrO ₂ , 0-36% TiO _x , 0-11% Al ₂ O ₃	18-94% FeO, 0-78% ZrO ₂ , 4-33% TiO _x , 0-7% Al ₂ O ₃	0-24% FeO, 64-100% ZrO ₂ , 0-36% TiO _x , 0-1% Al ₂ O ₃
Размер включений (мкм):		
0,5 – 5,2	2,5 – 13,5	2,8 – 26,1
Соотношение сторон (AR):		
1 – 1,2	1 – 2,7	1 – 3,8

Общее количество различных оксидных включений в образцах оценивали с использованием метода фракционного газового анализа (ФГА).

Анализ ФГА проводили с использованием модифицированного газоанализатора LECO TC-600 в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (РАН). Для каждого из исследованных образцов были подготовлены три пробы металла весом около 1,0-1,5 г. Для каждого образца среднее значение трех или более параллельных определений было использовано для характеристики различных типов НВ в металле.

В работе приведены результаты ФГА для образцов двух типов экспериментов с раскислением расплава Ti и Zr, и Ti и Mg при различных схемах выдержки (1, 3 или 5 минут после введения раскислителей), показано изменение содержания и состава неметаллических включений в металле в зависимости от типа раскисления и условий эксперимента.

Были определены три основные группы оксидов. По температурам восстановления оксидов каждая группа соответствует определенному составу оксидных включений. На рисунке 1 показаны определенные температурные диапазоны на кривых газовой выделении для образцов Ti / Mg (а) и Ti / Zr (б), которые были определены для T_m для каждой из 3 групп оксидов.

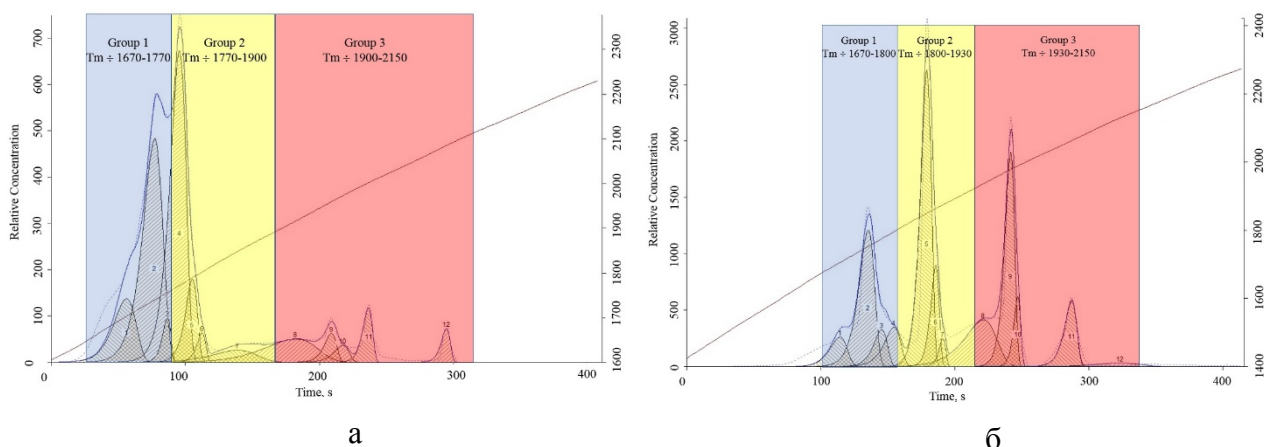
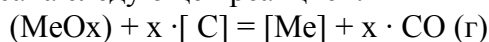


Рисунок 1. Определенные температурные диапазоны восстановления оксидов наложенные на кривые газовыделения для образцов Ti / Mg (а) и Ti / Zr (б).

На основании проведенных исследований НВ методом электронной микроскопии после электролитической экстракции типичные включения и кластеры в образцах стали были классифицированы по группам в соответствии с их морфологией и составом. Для каждой группы типичных неметаллических включений в образцах были точно определены их состав и распределение по размерам.

Было установлено, что состав фаз в разных зонах каждого типа включений может варьироваться в широких пределах и общее содержание кислорода (или объемной доли) в различных оксидных фазах (FeO, TiO_x, ZrO₂ или MgO), содержащихся во включениях в образцах металлов, нельзя точно оценить, используя только трехмерные исследования НВ после электролитического растворения. Поэтому для определения общего содержания оксидных неметаллических включений в каждом образце металла был применен Фракционный газовый анализ. Типичная эволюграмма, полученная во время анализа ФГА образца металла из эксперимента А3 (Ti / Zr-3 мин), показана на рисунке 2.

На этом рисунке пики, соответствующие содержанию кислорода в различных типах оксидных включений (ось Y1), относятся к неизотермическому восстановлению различных оксидных фаз углеродом в аналитическом расплаве при различных температурах аналитического расплава (ось Y2) и времени анализа (ось X). Реакция восстановления для различных оксидных фаз (таких как FeO, TiO_x, Al₂O₃, ZrO₂ или MgO) может быть записана следующей реакцией:



б)

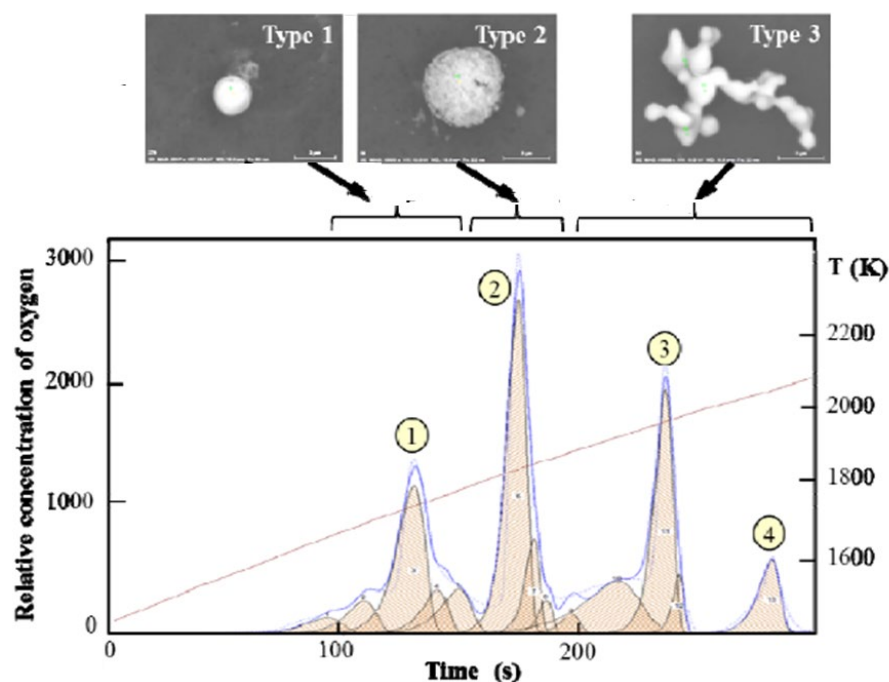


Рисунок 2. Типичная диаграмма ФГА образца металла из эксперимента А3 (Ti / Zr-3 выдержка 3 мин).

Можно видеть, что различным пикам оксидов на рисунке 2 соответствуют различные температуры начала восстановления углеродом и температуры максимума пика. В соответствии с математической моделью, использованной для идентификации результатов анализа ФГА, были определены четыре основных пика с характерными температурами начала и максимума. Пик 1 соответствует оксидам, восстанавливаемым углеродом при низких температурах. Основываясь на результатах, полученных методом ЭР ЭЗМА, можно предположить, что этот пик коррелирует с включениями типа 1, содержащими в основном FeO (группы 1) или более высокие содержания TiO_x (группы 2). Пик 2 соответствует включениям типа 2, имеющим относительно более высокое содержание TiO_x и ZrO_2 . Пики 3 и 4 соответствуют высокотемпературным оксидам, таким как ZrO_2 . Эти пики могут быть получены при восстановлении кластеров типа 3, имеющих самое высокое содержание ZrO_2 . Хорошие корреляции между результатами, полученными методами ФГА и ЭР ЭЗМА, были установлены и для других образцов металлов в экспериментах с Ti / Zr и Ti / Mg.

Для подтверждения сходимости результатов, полученных двумя разными методами, были построены графики (Рисунок 3), показывающие соотношение различных типов и групп оксидов, полученных: а) после электролитического растворения и б) после метода ФГА. Результаты представленные на рисунке 3 демонстрируют хорошую корреляцию в определении разных типов включений двумя методами ЭР и ФГА.

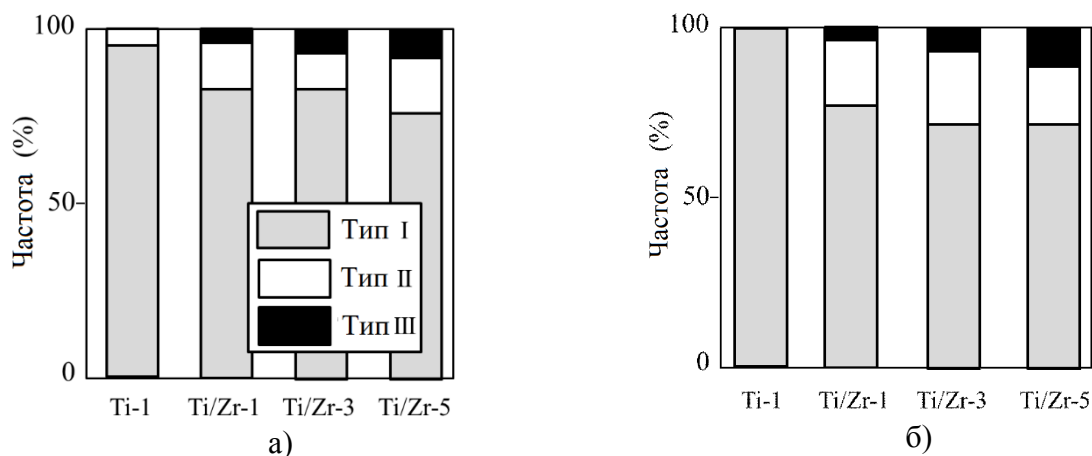


Рисунок 3. Частотное распределение типичных включений и кластеров в различных экспериментальных образцах, полученные с помощью методов ЭР (а) и ФГА (б).

Было показано, что общее количество и состав различных оксидных фаз во включениях и кластерах можно количественно анализировать с использованием метода ФГА. Важными преимуществами метода ФГА при оценке объемной доли НВ в образцах стали являются быстрый анализ (около 10-15 минут на образец), существенно более высокая репрезентативность определения, значительно большая масса анализируемого металла (около 3,0-3,5 г на один образец) и хорошо воспроизводимые соотношения между основными группами типичных оксидов присутствующих в образцах стали. Однако морфология, размер и количество различных типов включений и кластеров не могут быть определены с помощью метода ФГА. Таким образом, эти два современных аналитических метода (методы ЭР и ФГА) могут хорошо дополнять друг друга для количественной оценки НВ и кластеров в различных металлических образцах, полученных в лабораторных экспериментах.

Сочетание методов ФГА и ЭР ЭЗМА с анализом выделенных осадков НВ на СЭМ хорошо дополняют друг друга для подробного изучения неметаллических включений в образцах по таким параметрам, как оценка объемной доли различных типов неметаллических включений, морфологии, размеров и количество кластеров.

Метод ФГА возможно применять как экспресс метод технологического контроля, с помощью которого можно определять не только объемную долю каждого типа включений в стали по ходу процесса, но и предсказывать морфологию, размер и количество различных типов включений в стали.

В третьей главе было исследовано изменение содержания различных типов неметаллических включений в стали при внепечной обработке низкоуглеродистой стали класса IF на двух отечественных металлургических предприятиях. На предприятиях используют разные технологии выплавки и внепечной обработки сталей данного класса, что обусловлено различным набором агрегатов внепечной обработки. При этом, наиболее интересными, с точки зрения изучения содержания неметаллических включений являются разные технологические схемы раскисления и модифицирования: на одном из предприятий используется кальций для модифицирования, а на другом предприятии его не применяют.

На двух Российских предприятиях, для анализа технологии, процессов образования, модифицирования и удаления неметаллических включений при внепечной обработке и разливе IF стали, были отобраны пробы металла по всей технологической цепочке.

Анализ неметаллических включений в пробах металла, отобранных на предприятии 1 (без применения кальция для модифицирования).

Схема технологии производства стали класса IF и отбора проб металла в ККЦ предприятия 1 представлена на рисунке рисунке 4

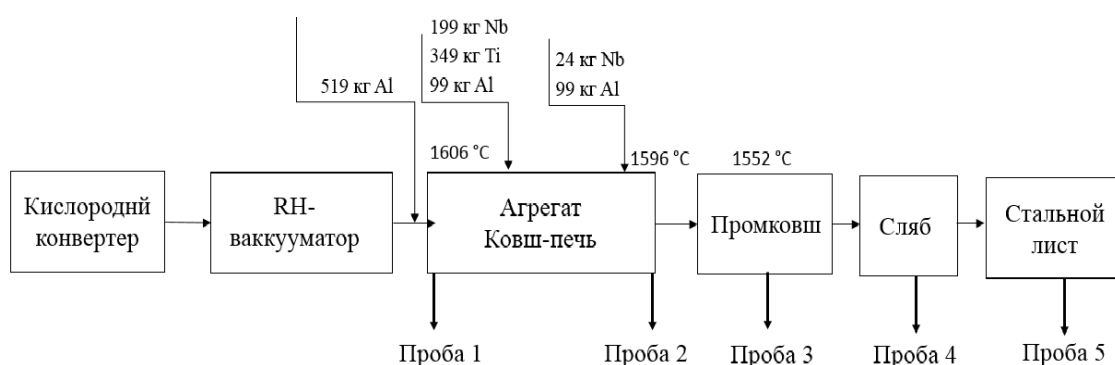


Рисунок 4. Схема отбора проб металла и технологии производства стали класса IF на предприятии 1.

Исследования содержания, состава, размеров и морфологии НВ в отобранных пробах металла проводили методами количественного металлографического анализ шлифов на оптическом микроскопе, методом Оже-электронной спектроскопии, ФГА, ЭР с последующим рентгеновским микроанализом выделенных включений.

С помощью количественного металлографического анализа шлифов на оптическом микроскопе были исследованы образцы металла готовых слябов, получены фотографии типичных оксидных и нитридных неметаллических включений и выявлены строчки. Исследования химического состава и морфологии типичных неметаллических включений в слябе выполняли на растровом электронном микроскопе высокого разрешения с Оже-спектрометром Jeol JAMP 9500F (Япония). Метод Оже-спектрометрии позволил проводить анализ и химическое картирование комплексных неметаллических включений размером менее 1 мкм.

Были выявлены типичные неметаллические включения в образце вырезанном из сляба IF стали: нитриды, оксиды алюминия, в том числе оксиды в нитридной оболочке и кластеры неметаллических включений различного состава (Рисунок 5).

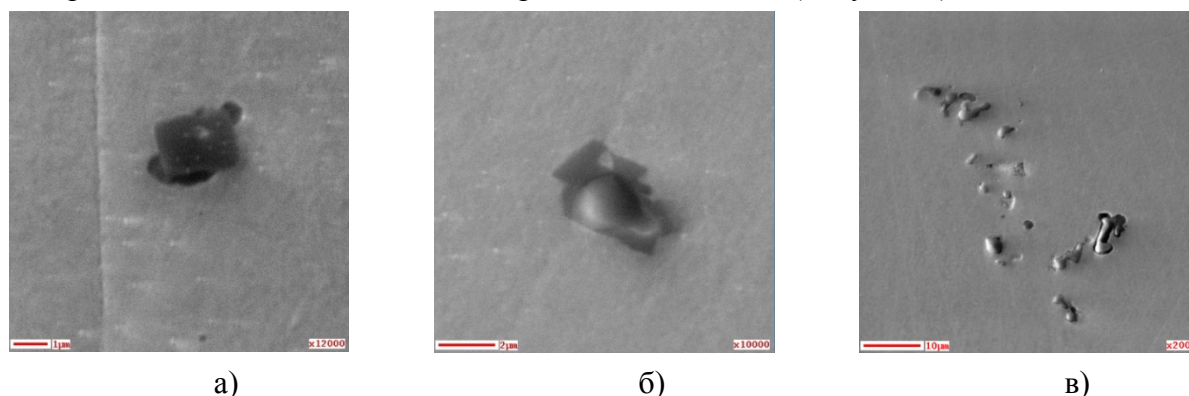


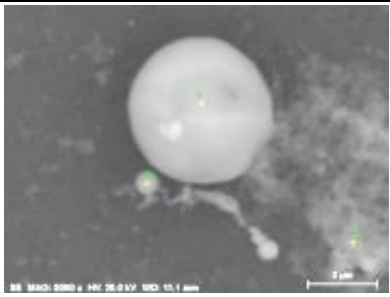
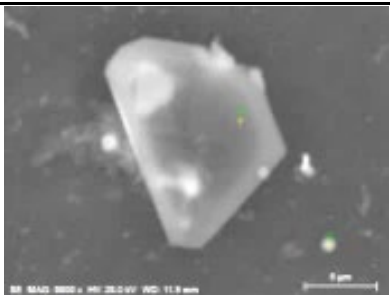
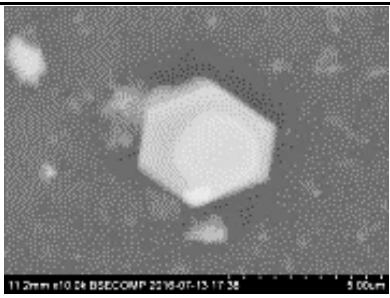

Рисунок 5. Типичные неметаллические включения, найденные в образце сляба: а) нитрид; б) оксид; в) кластер неметаллических включений

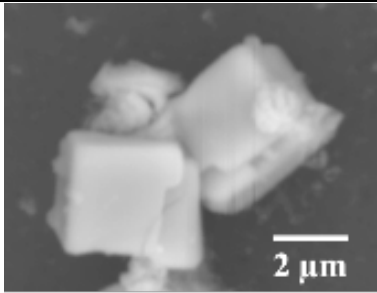
Спектральный анализ показал, что включения имеют сложный многофазный состав и по своей природе являются комплексными неметаллическими включениями. Предположительно зарождение и рост нитридов титана происходит при кристаллизации стали на имеющихся частицах корунда, что приводит к увеличению среднего размера неметаллических включений.

Отобранные пробы металла были исследованы методом электролитического растворения с последующим анализом выделенных включений на растровом электронном микроскопе в лаборатории KTH Royal Institute of Technology (Стокгольм, Швеция).

В результате исследования выделенных включений на сканирующем электронном микроскопе, по морфологическим признакам было выделено 5 основных характерных типов неметаллических включений (Таблица 2.).

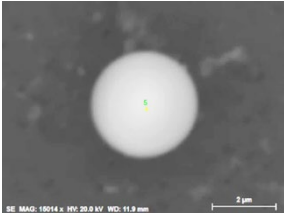
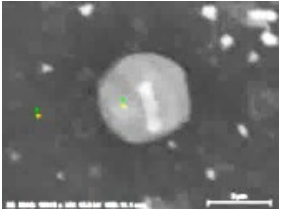

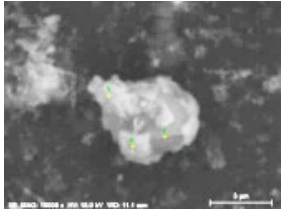
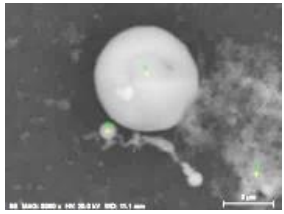
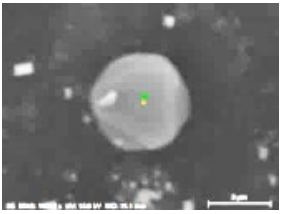
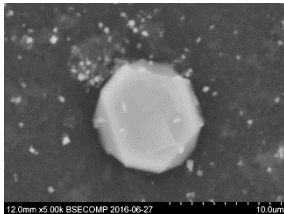
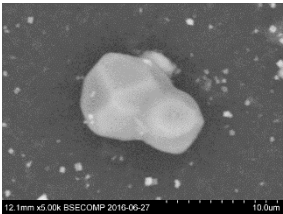
Таблица 2. Внешний вид, состав и характерные размеры неметаллических включений в пробах после электролитического растворения.

Тип	Изображение	Состав НВ	Длина НВ, мкм	Длина / Ширина	Проба
Тип I, Сферические НВ		Al_2O_3 ; $Al_2O_3+TiO_x$; $Al_2O_3+MgO+TiO_x$; $Al_2O_3+MgO+TiO_x$	1.1~11.2	1.0~1.3	1 2 3 4
Тип II, Пластинчатые НВ		Al_2O_3	4.8~15.3	1.0~2.9	1 2
Тип III, Регулярные НВ, Иррегулярные НВ		Al_2O_3	1.3~10.4	1.0~2.3	1 2 3 4
Тип IV, Кластеры - оксиды		Al_2O_3 ; $Al_2O_3+TiO_x$; $Al_2O_3+MgO+TiO_x$; $Al_2O_3+MgO+TiO_x$ + $+(Ti,Nb)N,C+MnS$	3.5~31.5	1.0~3.1	1 2 3 4

Type V, Кластеры -нитриды		(Ti,Nb)N+(Al,Mg)O	1.0~4.6	1.0~1.5	2
					3
					4

Исследования проб металла показали, что средний размер включений типа I имеет тенденцию к увеличению в процессе внепечной обработки и разливки. Было обнаружено, что все сферические включения превращаются при разливке и затвердевании стали в регулярные (кристаллы), включения неправильной формы и кластеры типов III и IV, как показано в Таблица 3.

Таблица 3. Трансформация сферических неметаллических включений типа I при обработке, разливке и кристаллизации IF стали в форму регулярных, Иррегулярных включений и кластеров типа III и IV.

Образец 1 (После вакуумирования и раскисления алюминием)	Образец 2 (После добавления всех легирующих Ti, Nb и Al, перед разливкой)	Образец 3 (Промковш / разливка)	Образец 4 (Сляб)
Al ₂ O ₃ and Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Al ₂ O ₃ -TiO _x	Al ₂ O ₃ -TiO _x -MgO	Al ₂ O ₃ -TiO _x -MgO + (Ti,Nb)N,C + MnS
			
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
			

Кластеры оксидов (тип IV) наблюдали во всех пяти образцах стали, химический состав агломерированных включений в этих кластерах показал значительную разницу в разных образцах. Самые большие кластеры (до 51 мкм) были обнаружены в образце 2 после обработки стали в ковше перед разливкой (Рисунок 6 а). Это можно объяснить интенсивным образованием и ростом кластеров, агломерацией оксидных включений после добавления Al (образец 1) и во время обработки на печи-ковше (образец 2). Последующее уменьшение размера и количества кластеров обусловлено флотацией кластеров больших размеров из расплава во время разливки жидкой стали (образцы 3 и 4) и последующим разрушением кластеров во время прокатки (образец 5). В образцах 2–5 были обнаружены нитридные включения и кластеры типа V, содержащие в основном Ti и небольшое количество Nb и C. Тем не менее, следует отметить, что оксидные включения также часто обнаруживаются в качестве ядра в этих включениях. Средний размер

нитридных включений в образцах 2 и 3, взятых из жидкой стали, составляет около 1 мкм из-за быстрого затвердевания этих образцов, как показано на рисунке 6 б. Увеличение размера нитридов до 3-4,5 мкм в образце 5 можно объяснить их неоднородным осаждением на оксидах и значительным ростом при кристаллизации жидкой стали в слябах и при последующей термообработке на этапах прокатки.

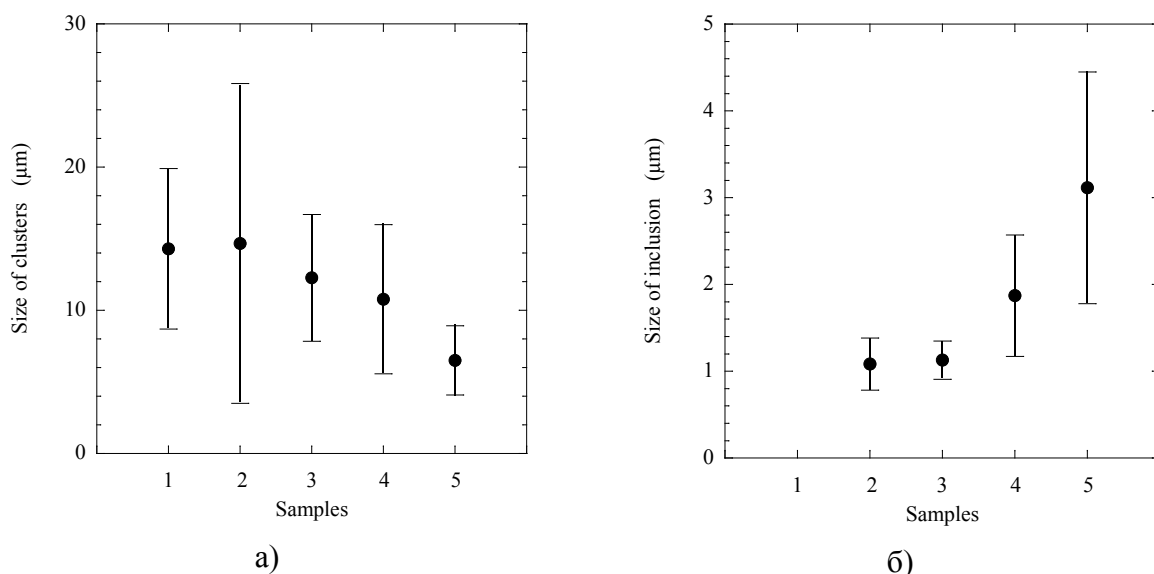
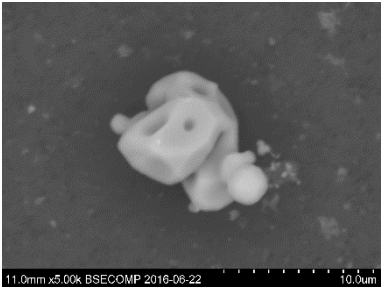
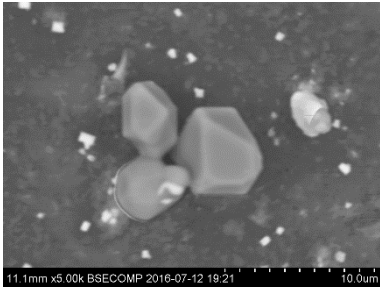
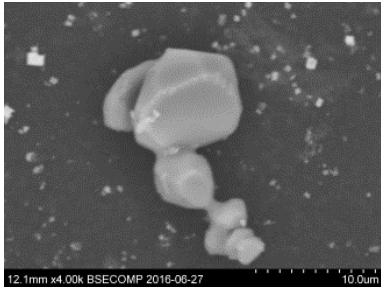
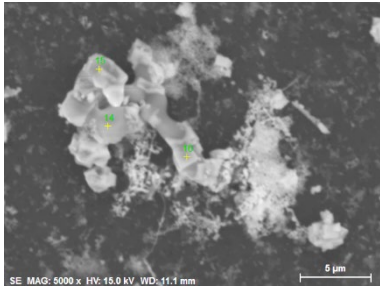
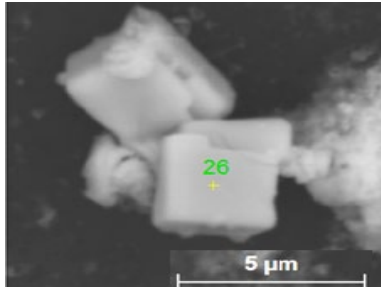
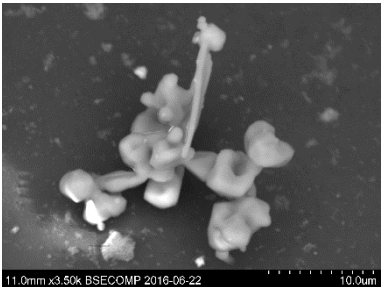
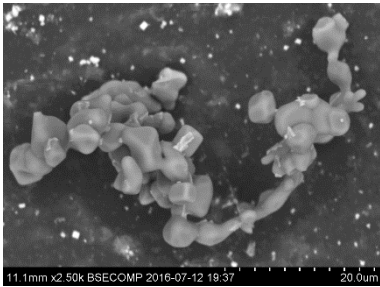
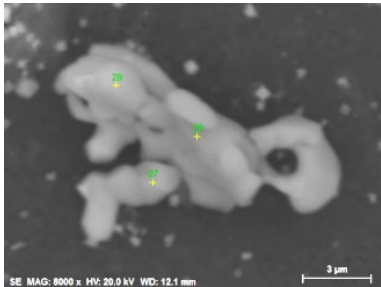
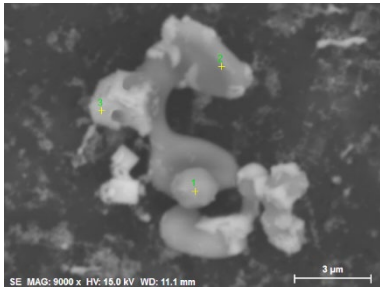
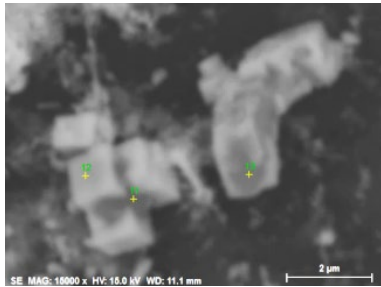


Рисунок 6. Средний размер кластеров типа IV (а) и включений и кластеров типа V (б), наблюдаемых в различных образцах стали.

Трансформация кластеров неметаллических включений типа IV при обработке, разливке и кристаллизации IF, наблюдаемых в различных образцах стали после электролитической экстракции представлена в Таблица 4.

Таблица 4. Трансформация кластеров неметаллических включений типа IV при обработке, разливке и кристаллизации IF, наблюдаемых в различных образцах стали после электролитической экстракции.

Образец 1 (После вакумирования и раскисления алюминием)	Образец 2 (После добавления Ti, Nb и Al, перед разливкой)	Образец 3 (Промковш / разливка)	Образец 4 (Сляб)	Образец 5 (Стальной лист)
Кластеры регулярной формы  <p>11.0mm x5.00k BSECOMP 2016-06-22 10.0um</p> <p style="text-align: center;">Al₂O₃</p>	 <p>11.1mm x5.00k BSECOMP 2016-07-12 19:21 10.0um</p> <p style="text-align: center;">Al₂O₃</p>	 <p>12.1mm x4.00k BSECOMP 2016-06-27 10.0um</p> <p style="text-align: center;">Al₂O₃</p>	 <p>SE MAG: 5000 x HV: 15.0 kV WD: 11.1 mm 5 μm</p> <p style="text-align: center;">Al₂O₃+ (Ti,Nb)N,C + MnS</p>	 <p>SE MAG: 16000 x HV: 15.0 kV WD: 11.1 mm 5 μm</p> <p style="text-align: center;">TiN + Al₂O₃</p>
Кластеры сложной формы  <p>11.0mm x3.50k BSECOMP 2016-06-22 10.0um</p> <p style="text-align: center;">Al₂O₃</p>	 <p>11.1mm x2.50k BSECOMP 2016-07-12 19:37 20.0um</p> <p style="text-align: center;">Al₂O₃-TiO_x</p>	 <p>SE MAG: 8000 x HV: 20.0 kV WD: 12.1 mm 3 μm</p> <p style="text-align: center;">Al₂O₃-TiO_x-MgO</p>	 <p>SE MAG: 9000 x HV: 15.0 kV WD: 11.1 mm 3 μm</p> <p style="text-align: center;">Al₂O₃-TiO_x-MgO + (Ti,Nb)N,C + MnS</p>	 <p>SE MAG: 16000 x HV: 15.0 kV WD: 11.1 mm 2 μm</p> <p style="text-align: center;">Al₂O₃-TiO_x-MgO + (Ti,Nb)N</p>

Методом ФГА были исследованы все отобранные пробы металла (пробы №1-№4).

По интервалам температур начала восстановления оксидов в насыщенном углеродом металлическом расплаве, пики на кривых газовой выделения были разделены на три основные группы (Группа 1: $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{TiOx} - \text{Al}_2\text{O}_3$; Группа 2: Al_2O_3 ; Группа 3: $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{TiO}$), соответствующие определенному составу оксидных неметаллических включений.

Было обнаружено, что результаты для оксидных включений и кластеров в образцах металла полученные методом ЭО, хорошо согласуются с результатами метода ФГА. На рисунке 7 показана типичная кривая газовой выделения при ФГА-анализе образца и соответствующие пикам оксидные включения, и кластеры, наблюдаемые на электронном микроскопе после электролитического растворения.

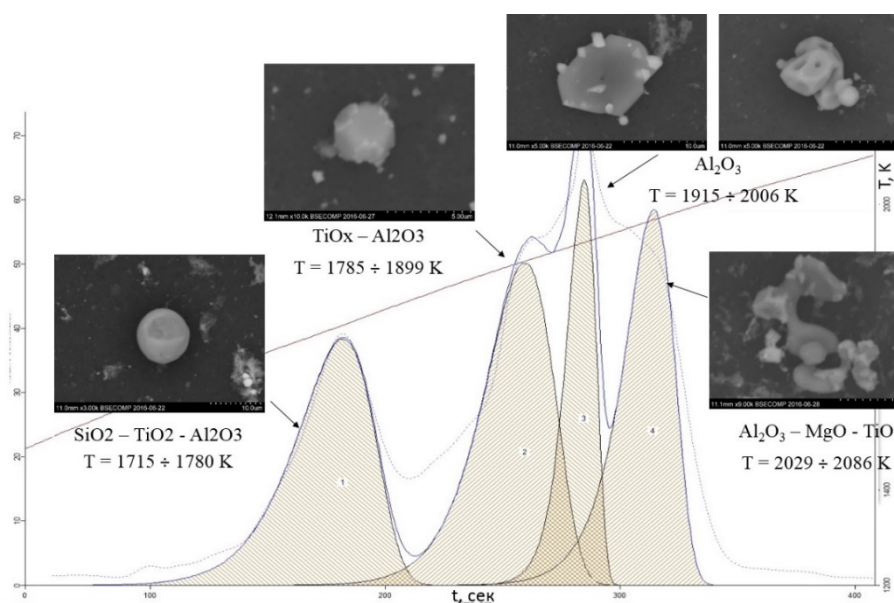


Рисунок 7. Результаты определения содержания оксидных неметаллических включений в пробах металла методом ФГА и соответствие типов включений полученных методом ЭО.

На основании данных ФГА, могут быть оценены изменения состава и содержания различных оксидных неметаллических включений в образцах стали, взятых на разных стадиях производства ИФ стали. Полученные результаты могут быть использованы для корректировки внепечной обработки при производстве ИФ-сталей.

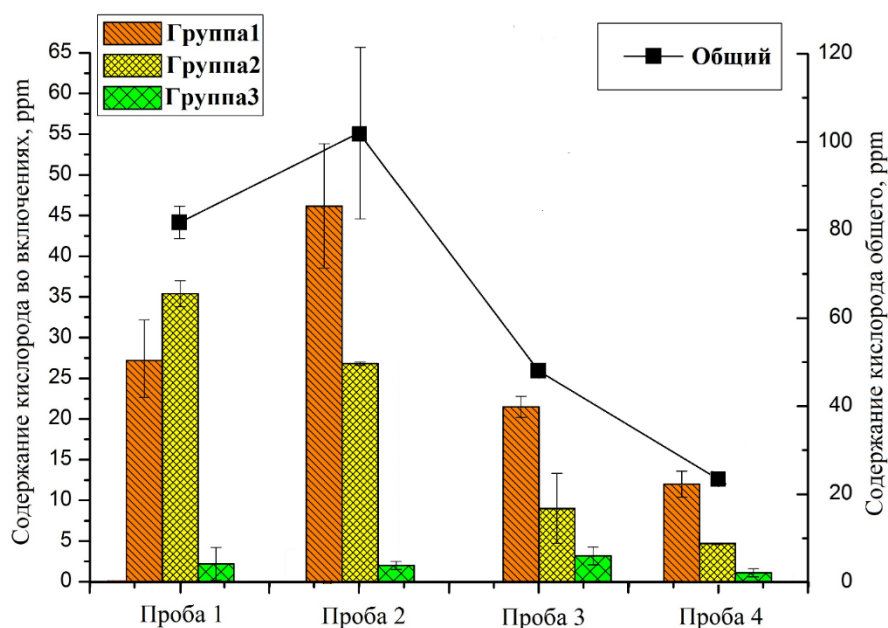


Рисунок 8. Результаты исследования, отобранных проб металла, с помощью метода ФГА (предприятие 1).

На рисунке 8 видно, что чистые оксиды алюминия (группа 2, ~ 55%) и включения состава $Al_2O_3-SiO_2$ (группа 1, ~ 42%) являются основными типами включений в пробе 1 (сталь в ковше после вакуумирования была раскислена алюминием до отбора пробы). Затем после добавления Ti во время обработки стали на ковше-печи количество чистых включений Al_2O_3 значительно уменьшается до 35%, а количество включений $TiO_x-Al_2O_3$ (группа 1) увеличивается до ~ 62%. Однако после добавления Al и Ti в конце обработки стали на агрегате ковш-печь содержание O во всех оксидных включениях увеличилось с 65 ppm в образце 1 до 76 ppm в пробе 2. Общее содержание оксидных неметаллических включений в пробе 3, взятой из промковша снижается до 33 ppm (более чем на 30 ppm), и наибольшее количество оксидных неметаллических включений соответствует составу $TiO_x-Al_2O_3$ (~ 63%) и чистому оксиду Al_2O_3 (27%). Было обнаружено, что количество сложных включений и кластеров $Al_2O_3-MgO-TiO_x$ и $MgO-Al_2O_3$ (группа 4) в проанализированных образцах было небольшим и варьировалось от 3 до 10% в зависимости от этапа по технологической цепочки производства. Таким образом, модификация и удаление включений в жидкой стали во время обработки и разлива в ковше способствовали снижению содержания O в наиболее вредных неметаллических включениях и кластерах групп 2 и 3 с ~ 38 ppm в образце 1 до 6 ppm в пробе 4 отобранной из сляба. При этом общее содержание кислорода во всех оксидных включениях в слябе составляло 18 ppm. Снижение содержания кислорода, находящегося в виде неметаллических включений, указывает на то, что идет рафинирование от неметаллических включений и кластеров при внепечной обработке, в промковше и при непрерывной разливке. При этом наиболее существенное рафинирование от неметаллических включений произошло на этапе непрерывной разливки стали в промковше и кристаллизаторе машины непрерывного литья заготовок.

В работе был проведен **анализ образования, модифицирования и удаления неметаллических включений на предприятии 2** (с применением кальция).

Технологическая схема производства стали класса IF на предприятии 2 представлена на рисунке 9.

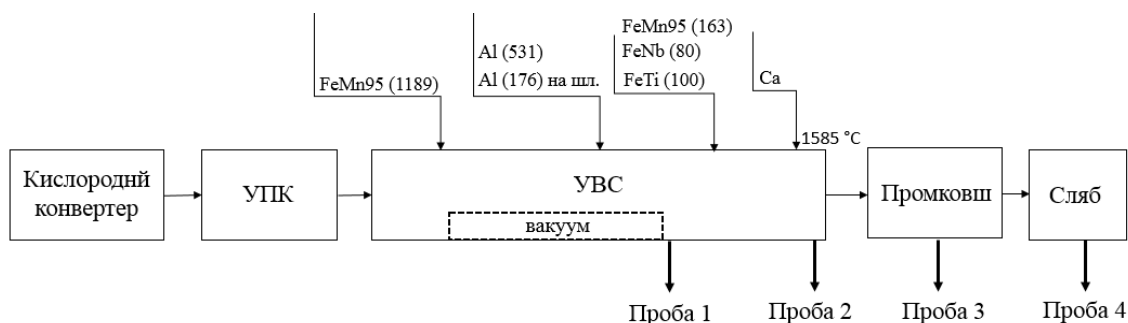


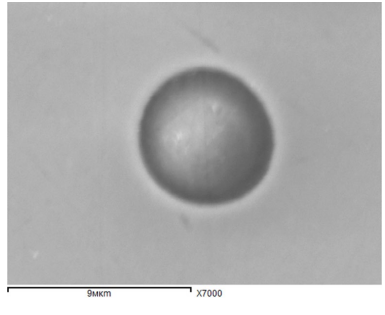
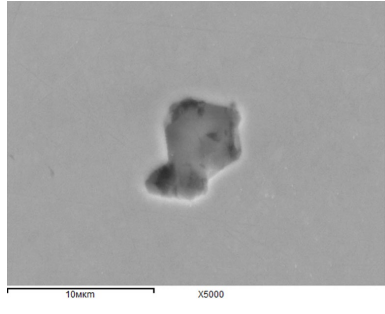
Рисунок 9. Схема отбора проб металла и технологии производства стали класса IF на предприятии 2.

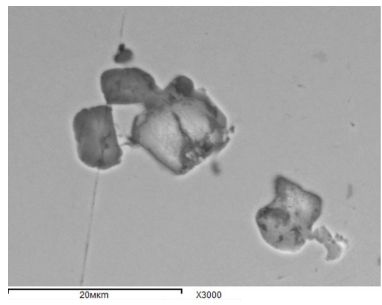
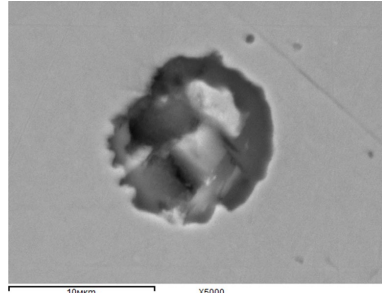
Исследования содержания, состава, размеров, морфологии и объемного распределения НВ в отобранных пробах металла проводили с использованием рентгеноспектрального микроанализа образцов на сканирующем электронном микроскопе и методом фракционного газового анализа.

Анализ образцов представляющих собой полированные шлифы металла был проведен на сканирующем электронном микроскопе.

В результате исследования включений на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) на полированных шлифах по морфологическим признакам было выделено 4 характерных типа неметаллических включений (Таблица 5.). Для разделения на типы была использована классификация, ранее представленная по итогам электролитического растворения.

Таблица 5. Внешний вид, состав и характерные размеры неметаллических включений в полированных образцах исследованных на СЭМ.

Тип	Изображение	Состав НВ	Длина НВ, мкм	Проба
Тип I, Сферические НВ		Al_2O_3 ; $Al_2O_3 + CaO + TiO_x$; $Al_2O_3 + CaO + MgO + TiO_x + (Ca, Mn)S$	1~12	2 3 4
Тип II Регулярные НВ, Иррегулярные НВ		Al_2O_3 ; $Al_2O_3 + MgO$	2~9	1 2

<p>Тип III, Кластеры - оксиды</p>		$\text{Al}_2\text{O}_3;$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO};$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{TiO}_x + (\text{Ca}, \text{Mn})\text{S}$	<p>10~40</p>	<p>1 3</p>
<p>Тип IV, Нитриды</p>		$\text{TiN} + (\text{Al}, \text{Mg}, \text{Ca})\text{O}$	<p>1~5</p>	<p>2 3</p>

Исследования показали, что после добавления Ca в качестве модификатора, неметаллические включения трансформировались в сферические (типа I) или вытянутые кластеры сферической формы (типа III). Также наблюдали снижение размера включений по этапам передела.

По итогам проведенного ФГА отобранных проб для предприятия 2 был построен график аналогичный построенному для предприятия 1.

По результатам сравнения плавков на предприятии 1 где включения не модифицируются с помощью добавления кальция и предприятия 2 где добавление кальция применяется можно сделать вывод, что кальций положительно влияет на морфологию включений, модифицируя их в глобулярные/сферические включения которые являются наименее вредными как для технологичности процесса (затягивание сталеразливочных стаканов) и для конечного продукта. Это говорит об эффективном применении комплексного раскисления путем добавления модификатора кальция, который модифицирует включения типа кластеры в сферические включения.

В **главе 4** представлено исследование ключевых параметров достижения ВН эффекта в сверхнизкоуглеродистых сталях для глубокой вытяжки а также представлены предложения по оптимизации технологии выплавки, внепечной обработки и легирования при производстве сталей класса IF и IF-VN.

Для анализа технологии производства сверхнизкоуглеродистых IF-VN сталей для глубокой вытяжки на предприятии 2 были отобраны образцы по ходу ковшевой обработки и разливки, средний химический состав отобранных проб представлен в Таблица 6.

Таблица 6. Средний химический состав проб металла с разливки.

C, %	Si, %	Mn, %	S, %	Al, %	N, %	Ti, %	Nb, %
0,0045 ± 0,0006	0,0178 ± 0,0070	0,5520 ± 0,0900	0,00688 ± 0,0016	0,0495 ± 0,0060	0,0048 ± 0,0006	0,0179 ± 0,0030	0,0172 ± 0,0020

В работе был проведен анализ влияния общего содержания углерода, азота и $C_{эфф}$ на величину ВН-эффекта и наличие площадки текучести для холоднокатаного и отожженного листа в исходном состоянии. Полученные результаты представлены на рисунке 10. Определено, что для диапазона $C_{эфф}$ 7–20 ppm величина ВН-эффекта

изменялась в пределах 30–53 МПа. В данном диапазоне изменения $S_{эфф}$ наблюдали максимальный рост ВН-эффекта, МПа при увеличении $S_{эфф}$. При величине $S_{эфф}$ в диапазоне 23–37 ppm, вероятность наличия площадки текучести в исходном состоянии превышала 60%, при этом увеличения ВН-эффекта практически не наблюдали (Рисунок 10).

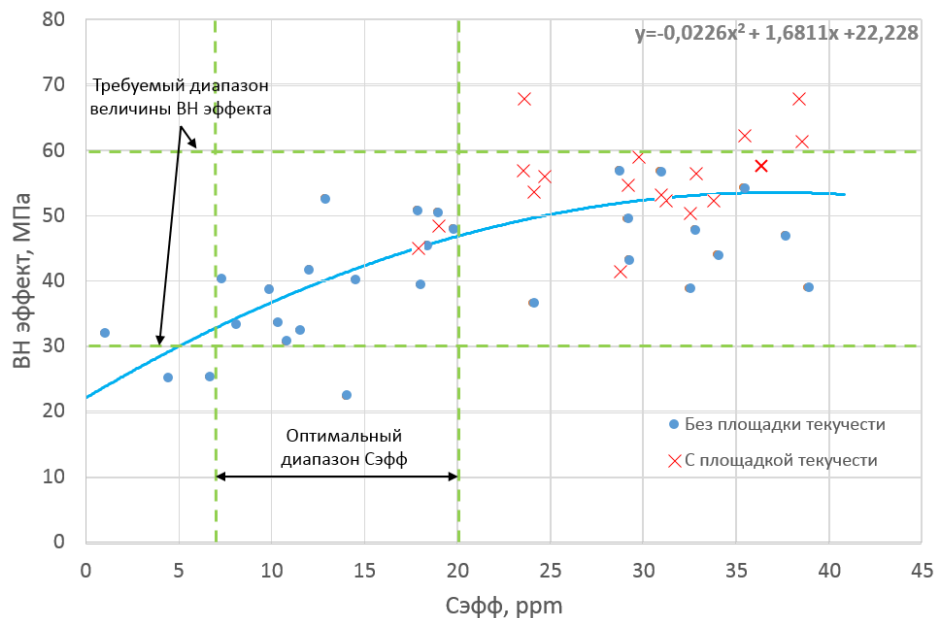


Рисунок 10. Зависимость величины ВН эффекта от $S_{эфф}$ в листе.

Был проанализирован выход годных рулонов холоднокатаной стали в зависимости от величины полученного ВН-эффекта. При величине ВН-эффекта в 30–40 МПа - площадку текучести наблюдали менее чем в 5% случаев. С увеличением ВН-эффекта вероятность наличия площадки текучести возрастала: при величине ВН-эффекта 40 - 50 МПа вероятность наличия площадки текучести составляла более 25%; при величине ВН-эффекта 50 - 60 МПа вероятность наличия площадки текучести составляла 45%, при величине ВН-эффекта более 60 МПа вероятность наличия площадки текучести составляла уже 75%.

Была проанализирована вероятность появления площадки текучести в сталях IF-ВН в зависимости от общего содержания углерода и азота в металле. Исследовали образцы, отобранные из слябов. Диапазон содержания углерода в образцах был 0,0033% - 0,006%, азота 0,0032% - 0,0066%. Было замечено, что при содержании углерода менее $0,0042 \pm 0,0002\%$ и азота менее $0,0043 \pm 0,0002\%$ площадка текучести в исследуемых образцах не появлялась.

В образцах стали с площадкой текучести наблюдали содержание суммарного углерода и азота более 86 ppm. При суммарном содержании углерода и азота менее 80 ppm в слябе наблюдали отсутствие площадки текучести в листовой стали. Таким образом, установлено, что для обеспечения отсутствия площадки текучести в холоднокатаном листе IF-ВН стали необходимо выполнение четырех условий по содержанию углерода и азота на пробе, отобранной из сляба:

- содержание общего углерода в металле менее 40 ± 2 ppm;
- содержание общего азота в металле менее 40 ± 2 ppm;
- суммарное содержание углерода и азота менее 80 ppm;
- содержание углерода эффективного в диапазоне 7-20 ppm.

Условие по суммарному содержанию углерода и азота не более 80 ppm было выполнено менее чем для 30% образцов, отобранных от слябов/рулонов из проанализированных промышленных плавок.

При помощи моделирования равновесного фазового состава в программе ThermoCalc были проанализированы различные варианты легирования стали и предложена система легирования IF и IF-VN сталей титаном и ниобием, которая является наиболее предпочтительным вариантом по сравнению с легированием только титаном или только ниобием. Показано, что при легировании стали титаном не должно оставаться избытка титана в твердом растворе. Титан необходим в данной стали для полного связывания азота, и управление VN-эффектом должно происходить только за счет свободного углерода в стали. Для полной стабилизации азота титаном необходимо ввести в сталь следующее количество Ti:

$$[Ti] = 3,42[N] \quad (2)$$

Далее после расчета необходимого содержания Ti вводят Nb по расчету, преобразовали формулу (1) таким образом, чтобы можно было посчитать содержание необходимого Nb в зависимости от требуемого $C_{эфф}$:

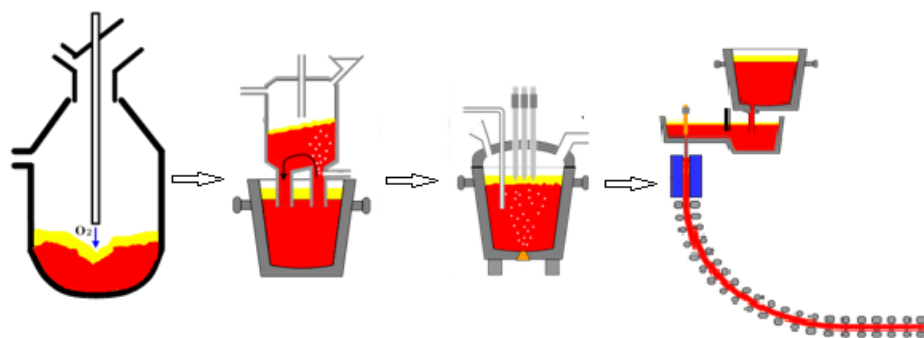
$$[Nb] = \left((C_{общ}) - \frac{(C_{эфф})}{10000} \right) \times 7,75 \quad (3)$$

где ($C_{эфф}$) – задаваемый параметр необходимого в стали углерода эффективного.

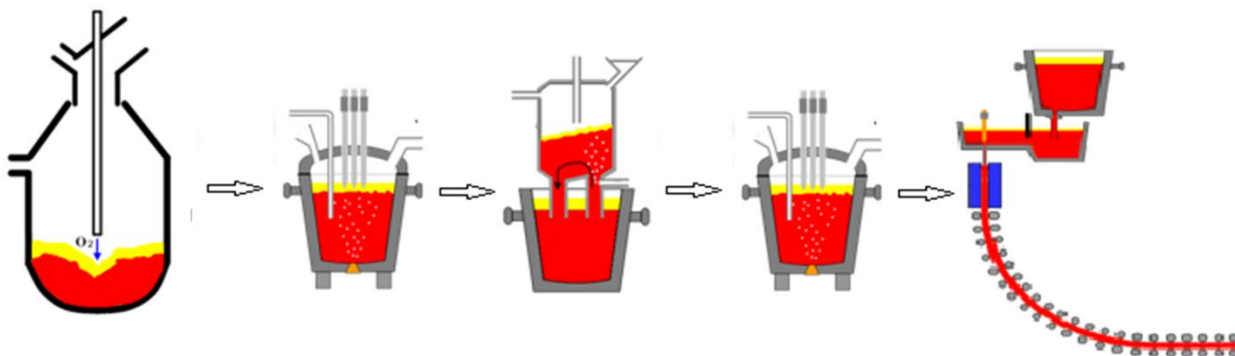
В главе приведен анализ влияния размера зерна на наличие площадки текучести и показано, что отсутствует взаимосвязь наличия/отсутствия площадки текучести и размера зерна для сталей с наличием VN-эффекта. Установлено, что для образцов с отсутствием площадки текучести и отсутствием VN эффекта размер зерна больше, чем в других партиях.

По результатам анализа зарождения, трансформации и удаления неметаллических включений для предприятий 1 и 2, описанных в главе 3 и исследования и определения ключевых параметров достижения VN-эффекта на предприятии 2, для предприятия 1 с целью получения стали с заданным химическим составом по углероду и азоту, достижения заданного VN-эффекта, снижения вредного влияния неметаллических включений типа кластеры была предложена альтернативная схема внепечной обработки стали исключая обработку стали на агрегате-ковш печь, а также произведены физико-химические расчеты комплексного раскисления стали кальций содержащими лигатурами.

Производство IF-стали в кислородно-конвертерном цехе предприятия 1 производится согласно действующей технологической инструкции по выплавке, внепечной обработке и разливке IF сталей где утверждена следующая последовательность агрегатов: кислородный конвертер, внепечная обработка на установке вакуумирования стали (УВС), установке печь-ковш (УПК) и разливка на МНЛЗ, как показано на рисунке 11 (а), однако на основании анализа более чем 100 паспортов промышленных плавок обнаружено, что в большинстве случаев после выпуска полупродукта ковш с расплавом отправляется на установку ковш-печь до этапа вакуумирования (Рисунок 11 б)



а)



б)

Рисунок 11. Последовательность агрегатов при выплавки, внепечной обработки стали и разливки ИФ в кислородно-конвертерном цехе предприятия 1, где (а) – кислородный-конвертер, установка вакуумирования стали, установка ковш-печь, разливка, (б) - кислородный-конвертер, установка ковш-печь, установка вакуумирования стали, установка ковш-печь, разливка.

Химический состав стали в пробах, отобранных из кристаллизатора, в соответствии с действующей технологической инструкцией должен соответствовать указанному в Таблица 7.

Таблица 7. Требуемый химический состав стали в пробе металла из кристаллизатора в соответствии с действующей на предприятии 1 технологической инструкцией (массовая доля), %.

Марка	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Cu	N	Al	Ti	Nb
	не более или в диапазоне											
006/IF	0,007	0,02	0,10-0,18	0,010	0,012	0,03	0,03	0,05	0,007	0,030-0,060	(2,4xS+3,43xN) - (2,4xS+3,43xN)+0,03	7,75xC - 7,75xC+0,02
IF-BH	0,002-0,006	0,02	0,10-0,20	0,012	0,020	0,03	0,03	0,05	0,003-0,006	0,030-0,060	3,43xN-0,01 – 3,43xN	н.б. 0,011 при С 0,002; 0,015-0,025 при С 0,003; 0,020-0,030 при С 0,004; 0,025-0,035 при С 0,005; 0,030-0,040 при С 0,006

Средний химический состав стали на этапе разливки на основании анализа более чем 100 паспортов промышленных плавок представлен в Таблица 8.

Таблица 8. Средний химический состав стали на этапе разливки (ppm) на предприятии 1.

C	Si	Mn	S	Al	Ti	Nb	N
42 ± 9	60 ± 22	1180 ± 400	80 ± 15	528±56	495±67	425±52	47±6

Ключевой технологической операцией для достижения низкого содержания углерода является обработка стали на вакууматоре. Анализ паспортов плавов для предприятия 1 показал, что на МНЛЗ происходит увеличение содержания углерода в металле в среднем на 15 ppm. Соответственно, для обеспечения содержания углерода в готовой продукции менее 25 ppm, необходимо получать металл после операции вакуумирования менее 15 ppm. Данное содержание углерода в металле после операции вакуумирования необходимо для компенсации прироста углерода на МНЛЗ.

На циркуляционное вакуумирование сталь приходит с содержанием углерода в диапазоне от 0,03 до 0,06% C. Для снижения количества вводимого раскислителя (Al) оптимальная концентрация углерода перед обработкой на вакууматоре является 0,06%.

$$\Delta m_{[C]} = \frac{([C]_{н} - [C]_{к})}{100\%} \cdot G_{ст} = 216,5 \text{ кг} \quad (4)$$

$$\Delta m_{[O]} = \frac{\Delta m_{[C]}}{M_{[C]}} \cdot M_{[O]} = 288,6 \text{ кг} \quad (5)$$

Количество кислорода, необходимое для удаления углерода на циркуляционном вакууматоре с 600 до 15 ppm, составляет 780 ppm.

На основе данных из проанализированных паспортов плавов о значениях окисленности стали на выпуске из кислородного конвертера построена зависимость окисленности от содержания углерода в стали (Рисунок 12)

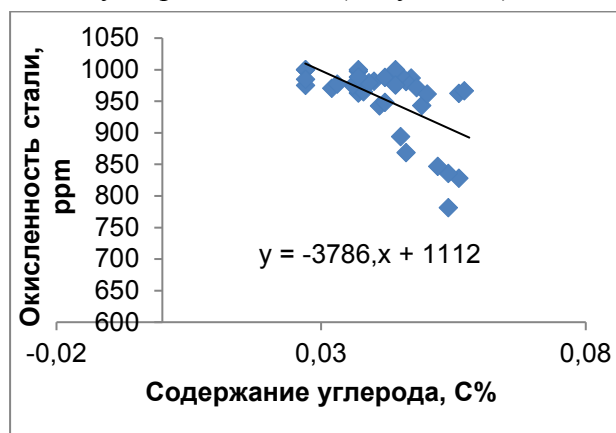
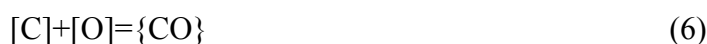


Рисунок 12. Зависимость окисленности стали от содержания углерода построенная по данным паспортов плавов.

Химическая реакция обезуглероживания расплава представлена следующим уравнением:



Константа равновесия реакции:

$$K_{CO} = \frac{p_{CO}}{f_C[C]f_O[O]} \quad (7)$$

Коэффициенты активности рассчитаны для усредненного состава стали параметры взаимодействия взяты из источника¹.

Были рассчитаны равновесные содержания углерода, которые можно получить на вакууматоре в зависимости от исходных концентраций углерода и кислорода при заданной температуре и определены оптимальные интервалы концентраций углерода и кислорода в металле перед операцией вакуумирования.

Проведен расчет комплексного раскисления стали класса IF кальций содержащими лигатурами, что позволяет обеспечить оптимальный состав неметаллических включений при достижении требуемой низкой концентрации кислорода.

Расчеты показывают, что использование комплексного раскисления алюминием и кальцием позволяет получать более низкое равновесное содержание кислорода в стали и соответственно наиболее полно проводить раскисление стали. Также по выводам сделанным в главе 3 видно, что использование кальция в качестве модификатора на предприятии 2 позволяет получать менее вредные глобулярные включения оксидов, которые меньше влияют на снижение технологичности процесса, чем неметаллические включения типа кластеры наблюдаемые в пробах металла отобранных на предприятии 1 и которые с большей вероятностью являются причиной повышенного зарастания стаканов,

В результате проведенных исследований **в главе 4** предложена схема корректировки технологии выплавки и внепечной обработки стали класса IF на предприятии 1

Показано, что увеличение содержания в расплаве азота и углерода происходит на агрегате ковш-печь при дуговом нагреве металла, при вводе ферросплавов и на машине непрерывного литья заготовок. С учетом анализа действующей технологии выплавки и внепечной обработки стали описанной были сформированы рекомендации по корректировке данной технологии выплавки и внепечной обработки сталей класса IF и IF-ВН.

Сера является поверхностно активным элементом, отрицательно влияющим на процесс глубокого обезуглероживания. Технология выплавки и внепечной обработки сталей IF и IF-ВН предполагает, что шихта для выплавки должны быть специально подготовлена, а именно для снижения содержания серы в готовом металле используют установку предварительной десульфурации чугуна. Металлический лом также необходимо использовать с низким содержанием серы и примесей цветных металлов таких как цинк, медь, хром и никель. Содержание серы в чугуне не должно превышать 50 ppm и содержание серы в металле перед операцией вакуумирования не должно превышать 70 ppm.

На основе анализа более чем 100 паспортов плавов было определено, что содержание азота в стали возрастает от агрегата к агрегату от выпуска, стали на кислородном конвертере и заканчивая пробами с разливки и отобранными от сляба. Анализом установлено, что нет технологической возможности снижения содержания азота в металле на этапах внепечной обработки. Следовательно, для достижения заданного содержания в готовой стали (менее 40 ppm), необходимо получить как можно меньшее содержание азота на этапе выпуска стали из кислородного конвертера. В

¹ Лузгин В.П., Косырев К.Л., Комолова О.А. Теория и технология металлургии стали: Энергетика, технология и экология сталеплавильных процессов: Учеб.-метод. пособие . М.: Изд. Дом МИСиС, 2010, 40-49.

диссертации приведены основные факторы, влияющие на содержание азота в расплаве и рекомендации по технологии выплавки стали в конвертере обеспечивающей низкое содержание азота.

Обработка стали на вакууматоре является ключевым параметром получения заданных сверхнизких концентраций углерода. Анализ содержания углерода и азота после обработки стали на циркуляционном вакууматоре показал, что в 25% случаев концентрация углерода в металле после обработки на циркуляционном вакууматоре ниже 30 ppm, но при этом только в 11% случаев содержание азота также ниже 30 ppm.

Для получения информации по приросту углерода и азота на этапе разливки был проведен статистический анализ содержания углерода и азота в пробах, отобранных из кристаллизатора. Установлено, что содержание углерода в стали на этапе разливки не более 30 ppm наблюдали в 2% случаев, наиболее часто (в 57% случаев) содержания углерода в металле попадают в диапазон от 35 до 45 ppm. В 28% случаев содержания углерода в металле превышают 45 ppm, что является слишком высоким значением для марок стали класса IF. Содержание углерода в металле после циркуляционного вакуумирования на этапе разливки прирастает на всех плавках. Было установлено, что прирост концентраций углерода в расплаве на этапе разливки, после обработки стали на циркуляционном вакууматоре составляет в среднем 10 ppm. Увеличение содержания углерода в стали может происходить за счет углерода в легирующих материалов, при науглероживании расплава электрическими дугами во время обработки на установке ковш-печь, при разливке стали за счет науглероживании стали от защитных шлаковых смесей и футеровки.

На основе анализа паспортов плавков был показан большой разброс по содержанию азота в стали на МНЛЗ. Наиболее часто содержания азота в металле находятся в диапазоне от 40 до 45 ppm (в 23% случаев), и от 60 до 65 ppm (в 27% случаев). Это указывает на нестабильность действующей технологии производства. На всех плавках, после операции циркуляционного вакуумирования расплава до разливки в готовый сляб наблюдали увеличение содержания азота в среднем на 12 ppm, что говорит о влиянии процессов вторичного окисления. В работе предложены рекомендациями по снижению прироста углерода и азота на этапе разливки.

На основе анализа данных паспортов плавков, были определены средние теплотери расплава, начиная с выпуска металла из конвертера и заканчивая измерением температуры на МНЛЗ, которые составляли, в среднем, - 1 °C/мин.

Предложен вариант технологии выплавки и внепечной обработки сталей IF и IF-VH без использования установки ковш-печь, рассчитанной от этапа разливки до выплавки стали на кислородном конвертере (кислородный конвертер – вакууматор – усреднительная продувка – разливка). Расчеты производили для стали IF с содержанием углерода и азота ≤ 25 ppm для каждого элемента в готовом прокате.

Представлены ключевые параметры по содержанию углерода, азота и интервалам температур необходимым для успешного проведения каждого технологического этапа.

Сталь на МНЛЗ по предложенной технологии должна приходиться с температурой в диапазоне 1590-1570 °C, что соответствует текущей технологической инструкции. По результатам статистического анализа промышленных плавков при действующей технологии прирост содержания углерода и азота в металле после обработки на циркуляционном вакууматоре и до разливки с учетом обработки на агрегате ковш-печь составляет от 5 до 20 ppm. За счет точного контроля по температуре, правильной логистики, соблюдения временных интервалов предусмотренных на обработку стали на каждом из агрегатов, предлагается убрать операцию обработки стали на агрегате ковш-печь заменив ее на обработку на установке усреднительной продувки стали. Мера по исключению процесса подогрева стали на установке ковш-печь позволит снизить прирост углерода и азота в стали до 5-10 ppm на данном этапе. На установке усреднительной продувки стали предполагается проведение операций раскисления и микролегирования

расплава по предложенной схеме с использованием кальция с последующим вводом строго определенных количеств Nb и Ti рассчитанных по предложенным формулам 2 и 3. Время обработки стали на установке усреднительной продувки должно составлять не более 40 минут, а время транспортировки ковша от установки вакуумирования до установки усреднительной продувки и далее после обработки до МНЛЗ не должно превышать 5-7 минут для каждого перемещения. При рассчитанных тепловых потерях после обработки стали на циркуляционном вакууматоре температура металла должна составлять $1640\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Технология обработки стали на циркуляционном вакууматоре подробно приведена в разделе 4.3.1. диссертационной работы. Обезуглероживание стали на циркуляционном вакууматоре. Стоит добавить, что на установке циркуляционного вакуумирования на предприятии 1 имеется верхняя фурма, при использовании которой сталь может быть подогрета на $20\text{-}30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Содержание углерода в металле после обработки на циркуляционном вакууматоре должно составлять 15 ppm, азота $\leq 20\text{ ppm}$. Температура прихода стали на циркуляционный вакууматор должна составлять $1670\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ из расчета времени обработки 30 минут.

Сталь при выпуске из кислородного конвертера имеет относительно наибольшие тепловые потери и, с учетом доставки до вакууматора в течение 10-15 минут, расплав полупродукта должен быть выпущен из КК при температуре $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ с содержанием азота менее 20 ppm.

Графическая схема предложенной технологии показана на рисунке 13.

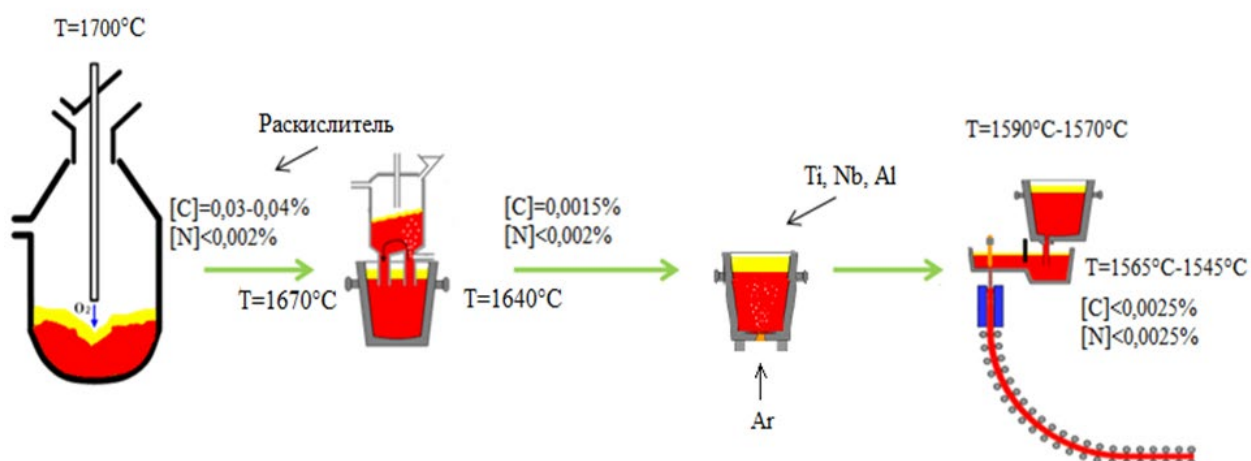


Рисунок 13. Предлагаемая альтернативная схема технологии выплавки и внепечной обработки стали класса IF на предприятии 1.

В результате проведенных исследований установлено:

- Что ключевым параметром достижения ВН – эффекта в стали является попадание в диапазон значений $C_{эфф}$ в слэбе от 7 до 20 ppm.

- Показано, что при общем содержании углерода в стали менее $40 \pm 2\text{ ppm}$ и азота менее $40 \pm 2\text{ ppm}$ площадка текучести не наблюдается, а величина ВН-эффекта в образцах стали, отобранных из прокатанных рулонов удовлетворяет диапазону 30-60 МПа. При этом, установлено, что величина ВН-эффекта в диапазоне от 30 до 40 МПа позволяет получать максимальный выход годного по условию отсутствия на диаграммах исследованных образцов площадки текучести.

- С помощью термодинамического моделирования с использованием программы ThermoCalc, были проанализированы различные варианты микролегирования IF-ВН стали и показано, что микролегирование IF-ВН сталей титаном и ниобием является наиболее

предпочтительным вариантом легирования. Предложена двухэтапная схема микролегирования.

- Проведен анализ технологии выплавки и внепечной обработки стали на двух отечественных предприятиях. Проведены расчеты вакуум кислородного обезуглероживания и даны рекомендации по корректировке технологии для стабильного получения стали заданного состава, требуемого количества $C_{эфф}$ для получения заданного ВН-эффекта и использование кальция в качестве модификатора для снижения влияния неметаллических включений на качество стали и технологичность процесса. Предложена скорректированная технология производства IF ВН стали.

Выводы

Разработана методика комплексного анализа неметаллических включений в стали с применением методов фракционного газового анализа и электролитического растворения неметаллических включений с последующим анализом на сканирующем электронном микроскопе (ЭР ЭЗМА). Методика опробована на образцах системы Fe-10% Ni. По итогам проведенных исследований образцов данного сплава были выделены три основные группы неметаллических включений по морфологии и составу, которым хорошо соответствовали типы включений определенные методом ФГА. Показано, что комбинация методов ФГА и ЭР ЭЗМА хорошо дополняют друг друга при изучении неметаллических включений в сталях, позволяя получать объективные данные.

Представлены результаты исследования методами количественного металлографического анализа шлифов, электролитического растворения образцов металла (ЭР ЭЗМА) с последующим рентгеновским микроанализом выделенных включений, Оже-электронной спектроскопией, фракционного газового анализа (ФГА) содержания, состава, размеров и морфологии неметаллических включений в пробах металла отобранных на всех этапах технологического процесса производства стали класса IF и IF-ВН. По морфологическим признакам выделены характерные типы неметаллических включений, которые влияют на ухудшение технологичности процесса разлива, снижение эксплуатационных свойств и прочностных характеристик изделий, произведенных из сталей. Показано, что результаты анализа неметаллических включений в пробах металла, полученных методом ЭР ЭЗМА находятся в хорошем соответствии с результатами определения оксидных неметаллических включений методом ФГА.

Изучена динамика изменения содержания различных типов оксидных неметаллических включений по ходу внепечной обработки стали IF и IF-ВН для различных вариантов технологий: при раскислении алюминием на предприятии 1 и при комплексном раскислении алюминием с добавлением кальция, как модификатора на предприятии 2. Показано, что применение метода ФГА, как экспрессного метода, возможно для определения корректирующих операций по ходу технологического процесса во избежание затягивания разливочных стаканов.

Были определены наиболее опасные типы неметаллических включений при производстве IF и IF-ВН сталей, которыми являются крупные кластеры неметаллических включений, а также регулярные и иррегулярные неметаллические включения на основе Al_2O_3 , которые, при разливе стали являются причиной зарастания сталеразливочных стаканов. Установлена роль оксидов титана, как связующего включений Al_2O_3 в конгломераты, снижающие технологичность непрерывной разливки. Для сталей класса IF было выделено 3 группы оксидов, на основе Al_2O_3 и Al_2O_3 с добавлением оксидов Mg и Ca, а также группа комплексных оксидов алюминатов кальция и магния.

По результатам проведенных исследований образцов металла на предприятии 1 и 2 сделан вывод о том, что кальций положительно влияет на морфологию включений, модифицируя их в глобулярные/сферические включения которые хорошо удаляются,

являются менее вредными для технологичности процесса (затягивание сталеразливочных стаканов) и не влияют на качество конечного продукта.

Было показано, что промковш является рафинировочным агрегатом этапа внепечной обработки. Экспериментально, с применением метода ФГА установлено, что модифицирование и удаление включений из жидкой стали в процессе разливки приводило к снижению содержания кислорода в наиболее вредных неметаллических включениях и кластерах групп 2 и 3 с ~ 38 ppm до 6 ppm в пробах металла отобранных из сляба. При этом, общее содержание кислорода во всех оксидных включениях в пробе металла перед разливкой составляло более 40 ppm, а в пробе, отобранной от сляба оно снижалось до 18 ppm. Снижение содержания кислорода, находящегося в неметаллических включениях, указывает на то, что идет рафинирование от неметаллических включений и кластеров в промковше при непрерывной разливке. При этом наиболее существенное, до 40% рафинирование от неметаллических включений с 40 ppm до 18 ppm происходило на этапе непрерывной разливки стали в промковше и кристаллизаторе машины непрерывного литья заготовок.

Проведенный анализ промышленных образцов сверхнизкоуглеродистых сталей для глубокой вытяжки показал, что ключевым параметром достижения ВН – эффекта является попадание в диапазон значений $C_{эфф}$ в слябе от 7 до 20 ppm. Установлено, что при общем содержании углерода в стали менее 40 ± 2 ppm и азота менее 40 ± 2 ppm появления площадки текучести при статических испытаниях образцов не наблюдали, при этом величина ВН-эффекта в металле рулонов, прокатанных из данных слябов удовлетворяла диапазону 30-60 МПа. Показано, что оптимальный диапазон величины ВН-эффекта составляет от 30 до 40 Мпа, при попадании в который, в 95% случаев, в листовом металле площадки текучести не наблюдали.

Показано, что микролегирование IF-ВН сталей титаном и ниобием является наиболее предпочтительным вариантом. Предложена двухэтапная схема микролегирования, где на первом этапе должна происходить полная стабилизация азота титаном, а заданная величина $C_{эфф}$ достигается последующим вводом необходимого количества Nb. Показано, что отсутствует взаимосвязь уровня механических свойств и размера зерна для сталей с наличием ВН-эффекта, но для образцов с отсутствием площадки текучести и отсутствием ВН эффекта средний размер зерен больше, чем для образцов с ВН эффектом.

Проведены расчеты комплексного раскисления стали кальций содержащими лигатурами для модифицирования неметаллических включений с целью снижения их вредного влияния на технологичность процесса и готовую продукцию. Установлены условия модифицирования металла кальцием.

Проведен анализ технологии выплавки и внепечной обработки стали на двух отечественных предприятиях. Проведены расчеты вакуум кислородного обезуглероживания и даны рекомендации по корректировке технологии для стабильного получения стали заданного состава, требуемого количества $C_{эфф}$ для получения заданного ВН-эффекта и использование кальция в качестве модификатора для снижения влияния неметаллических включений на качество стали и технологичность процесса. Предложена скорректированная технология производства IF ВН стали, обеспечивающая стабильное достижение заданного состава стали и высокого качества продукции.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Горкуша Д.В., Григорович К.В., Карасев А.В., Комолова О.А. Изменение содержания различных типов неметаллических включений в процессе внепечной обработки низкоуглеродистой стали класса IF. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 5. С. 345-352.
2. Горкуша Д.В., Комолова О.А., Григорович К.В., Алпатов А.В., Арсенкин А.М. Вспомогательные критерии достижения ВН эффекта в сверхнизкоуглеродистых сталях для глубокой вытяжки. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2020. Т. 63. № 3-4. С. 201-210.
3. Комолова О.А., Григорович К.В., Горкуша Д.В., Теребикина Д.О. Разработка и использование компьютерных тренажеров в металлургии. Тяжелое машиностроение. 2017. № 1-2. С. 55-61.
4. Dmitry Gorkusha, Andrey Vladimirovich Karasev, Olga Komolova, Konstantin Vsevolodovich Grigorovich, Pär Göran Jönsson. Characterization of Non-metallic Inclusions and Clusters during Production of Low-carbon IF Steel. ISIJ International, Advance Publication by J-STAGE, DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-202
5. Karasev, A.V.; Gorkusha, D.; Grigorovich, K.V.; Jönsson, P.G. Application of Some Modern Analytical Techniques for Characterization of Non-Metallic Inclusions in a Fe-10mass%Ni Alloy Deoxidized by Ti/Zr and Ti/Mg. Metals 2021, 11, 448. <https://doi.org/10.3390/met11030448>

Другие публикации:

6. Горкуша Д.В., Комолова О.А., Григорович К.В. Анализ и оптимизация технологии выплавки и внепечной обработки стали класса IF в ОАО «ММК»// Труды научно-практической конференции с международным «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». Екатеринбург, 2015, с. 187-190.
7. Горкуша Д.В., Комолова О.А., Григорович К.В. Анализ причин повышенного содержания углерода и азота в стали класса IF для условий ОАО «ММК». Теория и технология металлургического производства. 2015, №1(16), с.60-64
8. Горкуша Д.В., Комолова О.А., Григорович К.В., Каменев А.А. Анализ поведения вредных примесей при производстве сталей для глубокой вытяжки // V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ16: сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 16-20 мая 2016 г., Волгоград; в 3 т.- т. 2 с. 157-159
9. Комолова О.А., Горкуша Д.В., Григорович К.В. Физико-химические модели технологии рафинирования стали в вакууматоре // V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ16: сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 16-20 мая 2016 г., Волгоград; в 3 т.- т. 2 с. 240-242.
10. Горкуша Д.В., Теребикина Д.О., Комолова О.А., Григорович К.В. применение имитационных компьютерных тренажеров в ковшевой металлургии // XIV Международный конгресс сталеплавыльщиков и производителей металла. Москва-Электросталь, 17-21 октября 2016 г. / Сборник трудов. – 2016. с. 445-448.
11. Горкуша Д.В., Григорович К.В., Комолова О.А. Анализ и оптимизация технологии производства сталей для глубокой вытяжки // Международная научная конференция «Физико-химические основы металлургических процессов», посвященная 115-летию со дня рождения академика А.М. Самарина. Москва. 14–15 ноября 2017 г. / Сборник материалов. М.: ИМЕТ РАН, 2017, с. 86
12. Горкуша Д.В., Григорович К.В., Карасев А.В., Pär Jönsson. Контроль неметаллических включений в сталях и сплавах – сравнение различных методов // Международная

- научная конференция «Физико-химические основы металлургических процессов», посвященная 115-летию со дня рождения академика А.М. Самарина. Москва. 14–15 ноября 2017 г. / Сборник материалов. М.: ИМЕТ РАН, 2017, с. 87
13. Смирнов Л.П., Горкуша Д.В., Григорович К.В. Анализ причин зарастания погружных стаканов при непрерывной разливке стали раскисленной алюминием // Международная научная конференция «Физико-химические основы металлургических процессов», посвященная 115-летию со дня рождения академика А.М. Самарина. Москва. 14–15 ноября 2017 г. / Сборник материалов. М.: ИМЕТ РАН, 2017, с. 88
 14. Горкуша Д.В., Григорович К.В., Карасёв А.В., Комолова О.А. Изменение содержания различных типов неметаллических включений в процессе внепечной обработки сталей типа IF // XV Международный конгресс сталеплавильщиков и производителей металла. Москва-Тула, 15-19 октября 2018 г. / Сборник трудов. – 2018. с. 272-276.
 15. Горкуша Д.В., Комолова О.А., Григорович К.В. Анализ и оптимизация технологии выплавки и внепечной обработки стали класса IF в ОАО «ММК»// Труды научно-практической конференции с международным «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». Екатеринбург, 2015, с. 187-190.
 16. Горкуша Д.В., Комолова О.А., Григорович К.В. Анализ существующей технологии выплавки и внепечной обработки стали класса IF в ККЦ ОАО «ММК» и предложения по оптимизации технологии // Материалы XVI Международной конференции Современные проблемы электрометаллургии стали, Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2015.– Ч. 2. с.Ч. 2. с. 7-9
 17. Горкуша Д.В., Комолова О.А., Григорович К.В. Анализ причин повышенного содержания углерода и азота в стали класса IF для условий ОАО «ММК». Теория и технология металлургического производства. 2015, №1(16), с.60-64
 18. Grigorovich K., Komolova O., Gorkusha D. New software and method for ladle treatment technology optimization // 5th International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking, 2016, 12-15 June, Lulea, Sweden, p. 47.
 19. Grigorovich K., Komolova O., Gorkusha D. Physical and chemical modeling and computer simulation of ladle steel treatment technologies // Proceedings of the sixteenth Israeli-Russian Bi-national Workshop 2017, Ariel Israel 28-31 August, p. 75-84 ISBN-7632-16-1
 20. Grigorovich K.V., Komolova O.A., Gorkusha D.V. Mathematical modeling and computer simulation of steelmaking technologies // Proceedings of 14th Sino- Russia Symposium on Advanced Materials and Technologies (Sanya, Hainan Island, China, 28 November – 01 December, 2017). Beijing: The Metallurgical Industry Press, 2017, 721p. ISBN 978-7-900853-01-1.
 21. Andrey V. Karasev, Dmitry Gorkusha, Konstantin V. Grigorovich, Pär G. Jönsson Characterization of Non-Metallic Inclusions and Clusters in Steels by Using Different Modern Analytical Techniques // Proceedings of the 10th International Conference and Exhibition on CLEAN STEEL, 18-20 September 2018, Budapest, Hungary, p. 62-63.
 22. Горкуша Д.В., Григорович К.В., Карасев А.В., Комолова О.А. Изменение содержания различных типов неметаллических включений в процессе внепечной обработки стали типа IF. В сборнике: XV МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОНГРЕСС СТАЛЕПЛАВИЛЬЩИКОВ. Сборник трудов, к 100-летию Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» и 380-летию российской металлургии. 2018. С. 272-276.
 23. Горкуша Д.В., Комолова О.А., Григорович К.В. анализ технологий производства IF - ВН стали. В книге: Физико-химические основы металлургических процессов. Международная научная конференция, имени академика А.М. Самарина. 2019. С. 55.