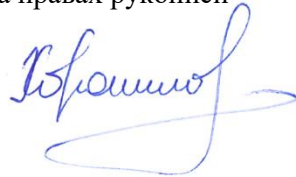


На правах рукописи



ХОРОШИЛОВ АНДРЕЙ ДМИТРИЕВИЧ

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

Специальность 2.6.2 - «Металлургия черных, цветных и редких
металлов»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук и в Федеральном государственном унитарном предприятии «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина»

Научный руководитель:

Академик РАН, доктор
технических наук, профессор

Григорович Константин
Всеволодович

Официальные оппоненты:

Бигеев Вахит Абдрашитович	д.т.н, профессор ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г. И. Носова»
Житенев Андрей Игоревич	к.т.н, ведущий инженер ФГАОУ ВО СПбПУ

Ведущая организация:	Институт новых материалов и технологий Уральского федерального государственного университета им. Б.Н. Ельцина
-----------------------------	---

Защита диссертации состоится « 27 » октября 2022 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета 24.1.078.03 (Д002.060.03), созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова» Российской академии наук (ИМЕТ РАН), по адресу: г. Москва, Ленинский проспект, д.49

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИМЕТ РАН. Автореферат диссертации размещен на официальном сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru> и ВАК <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного
совета 24.1.078.03,
к.т.н.



Т.Н. Ветчинкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

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

Рафинирование стали от неметаллических включений, при внепечной обработке сверхнизкоуглеродистого сортамента сталей, затруднено временным фактором. В силу проведения вакуум-кислородного обезуглероживания, раскисление металла происходит на последней стадии внепечной обработки, и на рафинирование расплава стали от неметаллических включений остается не более получаса. Кроме того, усложняет задачу отсутствие возможности электродугового подогрева после вакуумирования. В силу существенного различия величины теплотерь в период вакуумной обработки, коррекция температуры твердым охладителем (ломом, слябом) происходила на каждой второй плавке, продувкой кислородом на каждой пятой плавке. Использование твердого охладителя на последних минутах внепечной обработки, а также кислородного дутья в больших количествах, делало неэффективным процесс рафинирования стали от неметаллических включений и становилось причинами высокой отсортировки прокатанного металла плавки.

Таким образом, создание технологии внепечной обработки сверхнизкоуглеродистой стали, направленной на кратное снижение отсортировки проката по поверхностным дефектам

сталеплавленного происхождения, являлось актуальной задачей на момент выполнения работы.

Степень научной разработанности

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

Исследованием связи разливаемости стали и загрязненности неметаллическими включениями занимались следующие авторы S.R. Story, T.J. Piccone, R. J.Fruehan, M. Potter Katsuhiko Sasai, Yoshimasa Mizukami, Qiaoying Zhang, Litao Wan, Xinhua Wang и др. В работе Katsuhiko S.¹ изучен механизм отложения НВ на огнеупорных поверхностях сталь проводки. Показано, что основной причиной ухудшения разливаемости являются твердофазные мелкодисперсные НВ на основе оксида алюминия – продукты раскисления стали. В работе Lifeng Z.² рассмотрен механизм попадания скоплений неметаллических включений в разливаемую заготовку. Показано, что рафинирование стали от НВ при модифицировании их фазового состава до жидкого состояния полностью устраняет данный негативный эффект. При этом в проведенных исследованиях не была показана взаимосвязь процесса отложения НВ на стенках огнеупорной разливочной фурнитуры и образованием дефектов поверхности проката.

¹ Katsuhiko Sasai and Yoshimasa Mizukami. Mechanism of Alumina Adhesion to Continuous Caster Nozzle with Reoxidation of Molten Steel // ISIJ International. 2001. Vol. 41. No. 11, P. 1331–1339

² Lifeng Zhang and Brian G. Thomas, State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness // ISIJ International. 2003. Vol. 43. No. 3. P. 271–291

В ряде работ рассмотрены вопросы рафинирования раскисленных алюминием низкоуглеродистых сталей и управление составом НВ. Исследованы термодинамические аспекты взаимодействия кальция с неметаллическими включениями. Показана возможность модифицирования химического и фазового состава НВ, что дает возможность получения жидкофазных НВ. Показано, что жидкофазные НВ имеют на порядки большую скорость удаления из стали, что многократно снижает время необходимое для рафинирования расплава стали. Отмечена сложность термодинамического расчета подобных систем и предложены оригинальные подходы к моделированию данного процесса^{3,4}. Коллективом Всероссийского научно-исследовательского геологического института им. А.П. Карпинского рассчитаны и измерены активности компонентов целевых шлаковых систем, необходимых для моделирования процесса модифицирования НВ кальцием⁵. В работе Takashi K.³ рассчитаны необходимые термодинамические параметры взаимодействия кальция и кислорода в расплаве железа. Использование результатов работ этих коллективов позволило рассчитать необходимые целевые диапазоны концентрации кальция в расплаве сверхнизкоуглеродистых сталей для модифицирования фазового состава НВ до жидкого агрегатного состояния.

Вклад в вопросы теплотехнического моделирования процесса внепечной обработки расплава внесли авторы работ^{6,7}. Однако отсутствие прогнозирования количеств присадок материалов

³ Takashi Kimura, Hideaki Suito. Calcium deoxidation equilibrium in liquid iron // Metallurgical and Materials Transactions B. Feb. 1994. Vol. 28B. P. 33 – 42.

⁴ А.И. Зайцев, Б.М. Могутнов, Е.Х. Шахпазов. Физическая химия металлургических расплавов. – М.: Интерконтакт Наука, 2008, 352 с.

⁵ Шорников С.И. Термодинамические свойства расплавов системы CaO–Al₂O₃ // Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН». 2003. №1., С. 1 – 3.

⁶ Sho Sonods, Noboru Murata, Hideitsu Hino, Hiroshi Kitada and Manabu Kano. A Statistical Model for Predicting the Liquid Steel Temperature in Ladle and Tundish by Bootstrap Filter // ISIJ International. 2012. Vol. 52. No. 6, pp. 1086–1091.

⁷ Лившиц Д.А., Попандопуло И.К., Паршин В.М., Кислица В.В., Исаев О.Б., Травничев А.А. Модель расчета теплотерь в процессе внепечной обработки // Сталь. 2011. № 11.

при внепечной обработке стали и их тепловых эффектов, не позволяло напрямую применить данные результаты при прогнозировании температуры расплава сверхнизкоуглеродистой стали при обработке на установке вакуумирования стали (УВС).

Цель работы

Разработка эффективной технологии внепечной обработки сверхнизкоуглеродистых автолистовых сталей, обеспечивающей кратное снижение отсортировки проката по дефектам поверхности сталеплавильного происхождения.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Определить природу поверхностных дефектов и составить их количественную классификацию;
2. Выдвинуть и практически подтвердить гипотезы о механизмах образования дефектов;
3. Разработать комплекс мероприятий внепечной обработки стали, направленный на снижение загрязненности стали неметаллическими включениями и улучшение разливаемости стали;
4. Разработать модель прогнозирования температуры металла при внепечной обработке стали на вакууматоре;
5. Опробовать и внедрить результаты работы в производство.

Научная новизна

1. Установлена природа образования дефектов поверхности плена на прокате IF-стали. Составлена количественная классификация дефектов по природе их образования. Установлено, что большая часть дефектов образуется вследствие раскатки крупных скоплений неметаллических включений, представляющих собой частицы шлакообразующей смеси кристаллизатора (ШОС) и скопления включений на основе оксида алюминия, присутствующие как в отдельности, так и совместно.

2. Предложен и подтвержден единый механизм попадания скоплений неметаллических включений на основе оксида алюминия и ШОС-кристаллизатора, приводящих к образованию дефектов поверхности проката, в разливаемую заготовку, связанный с процессом налипания эндогенных неметаллических включений на

основе оксида алюминия на поверхности огнеупорной стальпроводки и последующим их срывом в кристаллизатор.

3. Рассчитаны термодинамические условия модифицирования кальцием включений оксида алюминия до жидкого агрегатного состояния. Показано, что полученная модель количественно описывает процесс комплексного раскисления сверхнизкоуглеродистой стали алюминием и кальцием с учетом взаимодействия продукта реакции – алюмината кальция, с серой, растворенной в расплаве стали.

4. Показана возможность модифицирования включений оксида алюминия в околошлаковой зоне, без использования металлического кальция. Предложен механизм модифицирования включений, на основе оксида алюминия, кальцием, находящимся в расплаве стали в равновесии с высокоосновным, раскисленным шлаком. Расчет термодинамических условий подобной модифицирующей обработки реализован на базе построенной модели комплексного раскисления стали алюминием и кальцием.

5. Разработана уникальная модель прогнозирования температуры расплава IF-стали при обработке на установке вакуумирования стали в условиях ПАО «Северсталь». Модель по входным данным параметров внепечной обработки позволяет рассчитать необходимые присадки материалов для получения заданного состава шлака и содержания алюминия в расплаве стали, оценить температуру расплава в конце обработки на УВС и дать рекомендации по охлаждению либо подогреву расплава стали, что позволяет перенести нежелательные, в конце ковшевой обработки, операции по корректировке температуры на ранние этапы обработки.

Практическая значимость работы:

1. Подтверждается внедрением разработанной технологии производства сверхнизкоуглеродистой стали в условиях ПАО «Северсталь» достигнуто снижение отсортировки холоднокатаной полосы по дефектам поверхности с 14,3 до уровня менее 2%, при соответствующем снижении дефектности по данным автоматизированных систем с 2,7 до 0,28 дефектов на рулон.

2. Реализацией разработанной технологии удалось достичь увеличения выхода годной продукции за счет увеличения количества слабов, разлитых в стационарных режимах, приблизительно на

треть, что стало возможно благодаря увеличению времени бесперебойной разливки – многократному снижению частоты случаев прокачек и замен погружных разливочных стаканов (ПРС) и т.п.

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

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

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

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

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

Методология и методы исследования

Для исследования природы образования дефектов использованы методы оптической и электронной микроскопии. Составление гипотез образования дефектов, гипотез о механизмах

образования скоплений НВ и методах управления данным процессом, проведено с использованием общенаучных методов. Проверка выдвинутых гипотез осуществлялась методами математической статистики, в частности регрессионным анализом и описательной статистикой. Для решения задач по выявлению условий и механизмов модифицирования НВ были применены методы термодинамического прогнозирования процессов формирования и эволюции неметаллических включений в ходе обработки жидкой стали. Сделанные теоретические выводы проверены сравнением с экспериментальными данными. Анализ механических и эксплуатационных свойств стали проводился специальными методами. Показатели штампуемости образцов проката стали определялись по методу Эриксона. Оценка загрязненности стали неметаллическими включениями проводилась методом автоматического подсчета удельной поверхности включений на шлифе с применением программного комплекса «SIAMS». Механические свойства образцов стального проката определялись методом испытания на растяжение тонких полос.

Положения, выносимые на защиту

1. Экспериментально установлено, что образование дефектов поверхности плена на прокате сверхнизкоуглеродистых автолистовых сталей происходит вследствие раскатки скоплений неметаллических включений сталеплавильного происхождения – включений на основе оксида алюминия и шлакообразующей смеси кристаллизатора.

2. Загрязнение стали скоплениями включений, приводящих к образованию поверхностных дефектов проката, происходит в силу развития процесса налипания эндогенных неметаллических включений на поверхности огнеупорной стальпроводки, с последующим их срывом в кристаллизатор.

3. Предотвращение процесса налипания эндогенных включений на огнеупорной стальпроводке возможно путем модифицирования состава включений до жидкого агрегатного состояния кальцием.

4. Составленная термодинамическая модель комплексного раскисления сверхнизкоуглеродистой автолистовой стали

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

5. Установлено, что модифицирование включений на основе оксида алюминия, кальцием, находящимся в равновесии с высокоосновным раскисленным шлаком, может протекать в зоне металл-шлак без использования металлического кальция.

6. Разработанная модель прогнозирования температуры расплава IF-стали при обработке на УВС в условиях ПАО «Северсталь» позволила перенести нежелательные, в конце ковшевой обработки, операции по корректировке температуры на ранние этапы обработки.

Апробация работы

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

Результаты работы доложены на 7 профильных конгрессах и конференциях, опубликованы в 4-х статьях, в журналах, рецензируемых ВАК.

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

По результатам проведенных работ получен Патент RU 2 517 626 C1. «Способ производства особонизкоуглеродистой стали» 2014 г.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 194 страницах

машинописного текста, содержит 112 рисунков, 19 таблиц. Список использованной литературы включает 102 наименования отечественных и зарубежных авторов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Аналитический обзор литературы

В первой главе приведен аналитический обзор опыта производства сверхнизкоуглеродистых сталей крупнейшими мировыми компаниям: Baosteel, Voestalpine, Nippon Steel и др. Представлены результаты исследования природы поверхностных дефектов проката и непрерывнолитой заготовки низкоуглеродистых сталей. Отмечена ведущая роль, в образовании дефектов поверхности, загрязнения непрерывнолитой заготовки крупными скоплениями неметаллических включений. Рассмотрены механизмы образования скоплений неметаллических включений и механизмы попадания их в разливаемую заготовку. Представлен обзор аналитических методов исследования состава, морфологии и количества неметаллических включений в стали. Приведены исследования состава и морфологии неметаллических включений в низкоуглеродистых раскисленных алюминием сталях. Показано, что большая часть включений представляет собой композиции на основе оксида алюминия. Отмечено, что подобные включения обладают повышенной склонностью к отложению на огнеупорных стенках корунд-содержащих футеровок и являются причиной зарастания погружных разливочных стаканов (ПРС) и других элементов огнеупорной разливочной фурнитуры. Рассмотрены технологические приемы, применяемые при выплавке, ковшевой обработке и непрерывной разливке стали, обеспечивающие получения стали чистой по неметаллическим включениям. Отмечена роль модифицирования неметаллических включений кальцием в вопросе подавления процесса затягивания ПРС, улучшения разливаемости и повышения чистоты стали. Рассмотрены термодинамические аспекты, связанные с моделированием процесса комплексного раскисления стали алюминием и кальцием.

Глава 2. Материал и методика исследования

Во второй главе представлен материал и методика исследования. Основной объем исследований выполнен на металле опытно-промышленных партий стали типа IF (марка 01ЮТ и аналоги), выплавленных в 350 тонных кислородных конверторах, в количестве 188 плавов, в конвертерном цехе ПАО «Северсталь». Приведен обзор базовой технологии производства сверхнизкоуглеродистых сталей в условиях конвертерного производства ПАО «Северсталь». Описана методика анализа природы поверхностных дефектов с использованием сканирующей электронной микроскопии с применением энергодисперсионного анализа для определения химического состава в заданной области образца. Приведена методология проверки гипотез о причинах образования дефектов поверхности проката, а также поиска путей оптимизации технологических параметров производства, влияющих на отсортировку проката по дефектам поверхности, методами статистического анализа. Изложена методика анализа загрязненности стали неметаллическими включениями методом автоматического подсчета удельной поверхности включений на шлифе. Описаны методы термодинамического моделирования процесса комплексного раскисления стали алюминием и кальцием. Механические свойства определяли в заводской лаборатории по ГОСТ 11701-84 «Методы испытания на растяжение тонких полос». Определение штампуемости проводили по ГОСТ 10510-80 «Метод испытания на выдавливание листов и лент по Эриксену».

Глава 3. Исследование природы образования поверхностных дефектов проката сверхнизкоуглеродистых сталей

В третьей главе представлены результаты исследования природы образования дефектов поверхности проката IF-сталей. На сканирующем электронном микроскопе было проанализировано 30-ть образцов 11-и плавов отобранных от холоднокатаного проката, отсортированного ОТК по качеству поверхности. Методом SEM-EDS-анализа (Рисунок 1) обнаружены и установлены составы скоплений неметаллических включений, залегающих в областях дефектов проката.

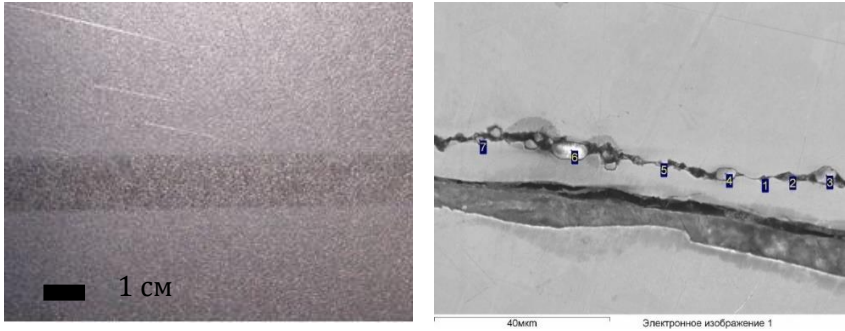


Рисунок 1 – Пример исследования образцов проката IF-стали с дефектами плена. А – фотография карточки проката с дефектом. Б – SEM-изображение в области дефекта;

Получена количественная классификация дефектов по природе образования (Рисунок 2).

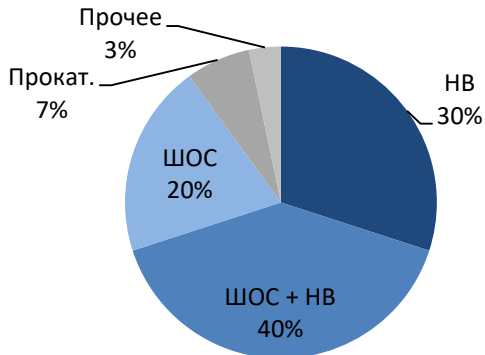


Рисунок 2 – Количественная структура поверхностных дефектов в зависимости от природы их образования;

Установлено, что 30% образцов содержали неметаллические включения на основе Al_2O_3 , 20 % частицы ШОС кристаллизатора, 40 % образцов содержали совместно включения на основе Al_2O_3 и ШОС. 7 % отнесены к дефектам прокатного происхождения.

Оставшиеся 3 % случаев содержали частицы на основе MgO – предположительно, магнезитовой футеровки. Таким образом, более 90 % обнаруженных дефектов, имели сталеплавильный характер.

Для подавляющего большинства дефектов сталеплавильного происхождения предложен общий механизм загрязнения непрерывнолитой заготовки, связанный с отложением эндогенных НВ на огнеупорной разливочной фурнитуре проковша и кристаллизатора, и последующим их срывом в кристаллизатор. Данное предположение подтверждено статистическим анализом влияния частоты зарастания ПРС при разливке НЛЗ (индекс разливаемости) на уровень качества проката по поверхностным дефектам (Рисунок 3).

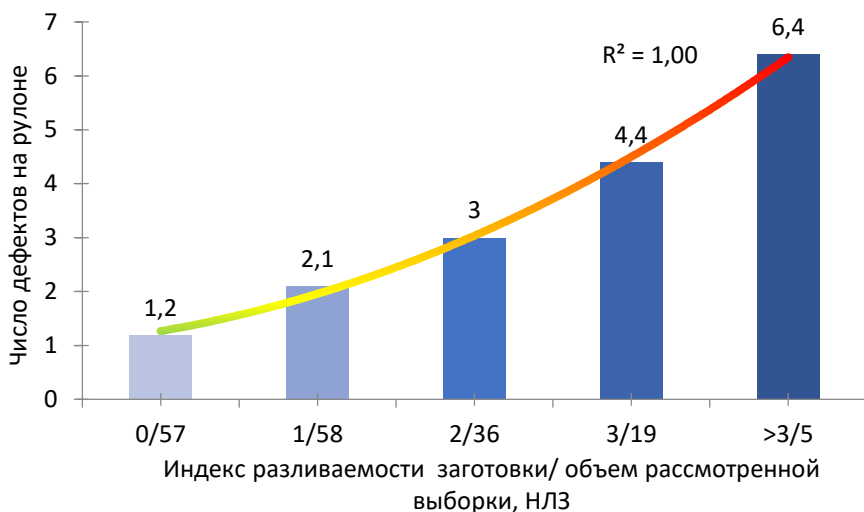


Рисунок 3 – Зависимость дефектности проката от индекса разливаемости – суммарного числа «замечаний» (прокачек, смен погружных стаканов и т.п.) при непрерывной разливке соответствующей заготовки;

Показано, что лишь 32% разливаемых заготовок, обладают нулевым индексом разливаемости. При этом качество проката из данных НЛЗ соответствует уровню отсортировки менее 2% и уровню дефектности 1,2 дефекта на рулон.

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

В четвертой главе представлены расчеты, положенные в основу комплексной модели управления внепечной обработкой сверхнизкоуглеродистой стали, направленной на снижение отсортировки проката по дефектам поверхности сталеплавильного происхождения.

На основе современных представлений о процессах комплексного раскисления стали, была составлена модель модифицирования неметаллических включений кальцием. В основу модели заложены уравнения действующих масс реакций раскисления стали алюминием и кальцием с образованием общего продукта реакции – неметаллического включения системы $Al_2O_3 - CaO$ (1):

$$\left\{ \begin{array}{l} x_{(Al_2O_3)} = \frac{[Al]^2 \cdot f_{[Al]}^2 \cdot [O]^3 \cdot f_{[O]}^3}{K_{Al_2O_3} \cdot \gamma_{(Al_2O_3)}} \\ x_{(CaO)} = \frac{[Ca] \cdot f_{[Ca]} \cdot [O] \cdot f_{[O]}}{K_{CaO} \cdot \gamma_{(CaO)}} \\ x_{(Al_2O_3)} + x_{(CaO)} = 1 \end{array} \right.$$

(1)

Для успешного количественного моделирования процесса модифицирования неметаллических включений Al_2O_3 в расплаве стали кальцием, использовались актуальные литературные данные по активностям компонентов системы $Al_2O_3 - CaO$, полученные методом идеальных ассоциированных растворов и подтвержденные масс-спектрометрическими измерениями⁵, практически верифицированные данные по термодинамической константе равновесия реакции взаимодействия $[Ca]$ и $[O]$, а также данные по параметрам взаимодействия Вагнера 1-порядка компонентов расплава стали³.

При помощи построенной термодинамической модели рассчитаны основные условия модифицирования включений Al_2O_3

кальцием: содержание $[Ca]$, равновесное с жидким включением алюмината кальция заданного состава (Рисунок 4), равновесное содержание $[S]$ с твердым включением сульфида кальция и включением алюмината кальция (Рисунок 5). Технологические диапазоны по содержанию $[Ca]$, для обеспечения получения жидких включений алюминатов кальция, рассчитаны при различных содержаниях $[S]$ и $[Al]$. Показано, что с увеличением содержания $[Al]$ для получения жидких алюминатов кальция требуется большее содержание $[Ca]$, при этом минимально допустимое количество серы уменьшается. Увеличение $[S]$ приводит к уменьшению максимально допустимого $[Ca]$ – сужает технологический диапазон.

При расчете процесса модифицирования была учтена зависимость коэффициентов активности компонентов алюмината кальция от состава включения. Показано (Рисунок 6), что при увеличении $[Ca]$ свыше точки получения жидкофазного включения $X(Al_2O_3) = 0,5$, скорость функции изменения состава включения от $[Ca]$ резко замедляется. Вплоть до предела растворимости кальция, включения остаются жидкими, что обуславливает невозможность получения пересыщенных по CaO включений алюминатов кальция при рассмотренных условиях.

Таким образом, замедление роста активности (CaO) с увеличением $[Ca]$ дает возможность проводить модифицирование неметаллических включений при повышенном, в несколько раз, содержании $[S]$ (Рисунок 7), что практически важно для разработки технологии производства сталей без внедоменной десульфурации чугуна, с повышенным содержанием серы в шихте, либо для сталей, легированных серой.

Однако для успешного модифицирования неметаллических включений необходимо учитывать состав шлака. Повышенное содержание в шлаке легковосстановимых кальцием и алюминием компонентов вызовет протекание конкурирующих реакций, что существенно снизит эффективность и предсказуемость процесса модифицирования. Полученная практическая зависимость дефектности проката от содержания (FeO) в шлаке конца обработки на УВС, представлена на Рисунок 8А.

Не менее важно и соотношение основных компонентов шлака конца внепечной обработки сверхнизкоуглеродистых сталей – CaO и Al_2O_3 (Рисунок 8Б).

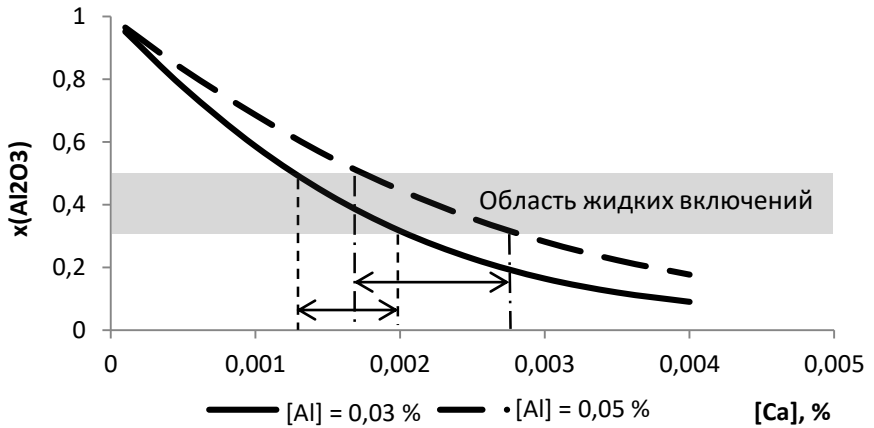


Рисунок 4 – Равновесный состав жидких включений (CaO)-(Al₂O₃) в зависимости от содержания кальция и алюминия в расплаве IF-стали при T = 1873K, $\gamma_{(Al_2O_3)}=0,63$, $\gamma_{(CaO)} = 0,22$ (коэффициенты активности компонентов при $x_{(Al_2O_3)}^{min}=0,5$);

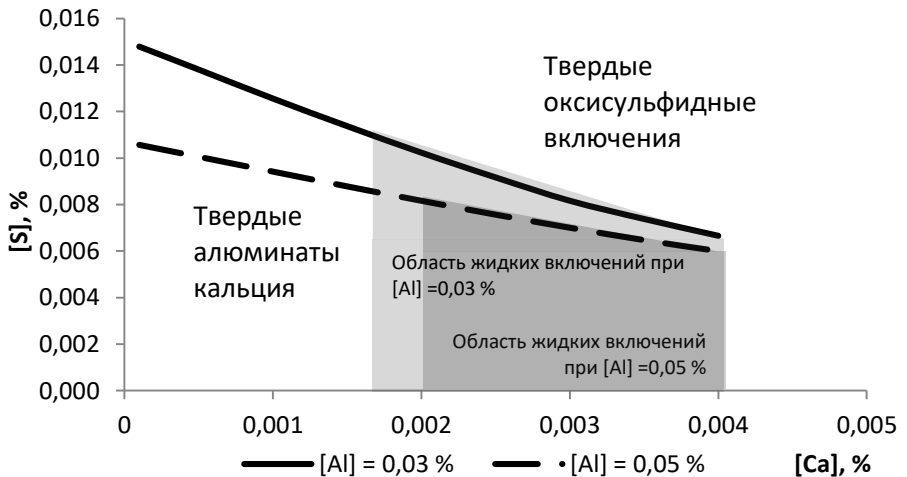


Рисунок 5 – Линии концентрации серы в металле равновесной с твердым CaS и жидким алюминатом кальция с максимальной активностью ($a_{(CaO)} = 0,39$, т.е. для $x_{(Al_2O_3)}=0,4$) при [Al] = 0,03 % и 0,05 %;

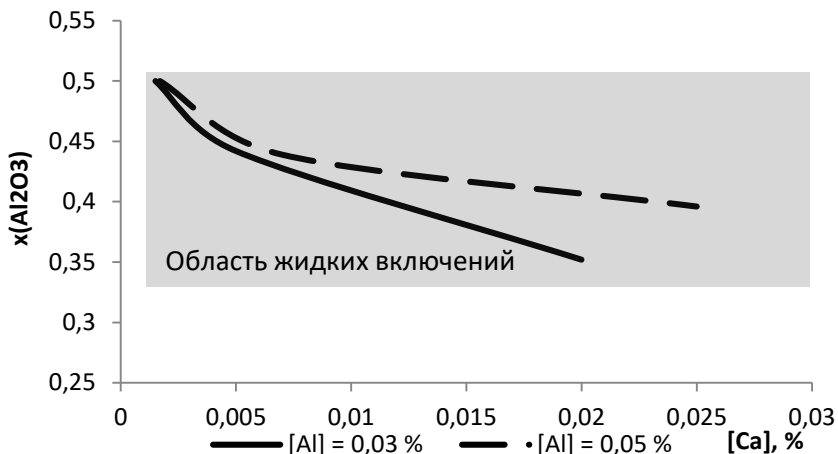


Рисунок 6 – Равновесный состав жидких включений (CaO)-(Al₂O₃) в зависимости от содержания кальция в расплаве стали с учетом изменений коэффициентов активности компонентов включения от его состава. При T = 1873К, $\gamma_{(Al_2O_3)}, \gamma_{(CaO)} = f(x_{(Al_2O_3)})$;

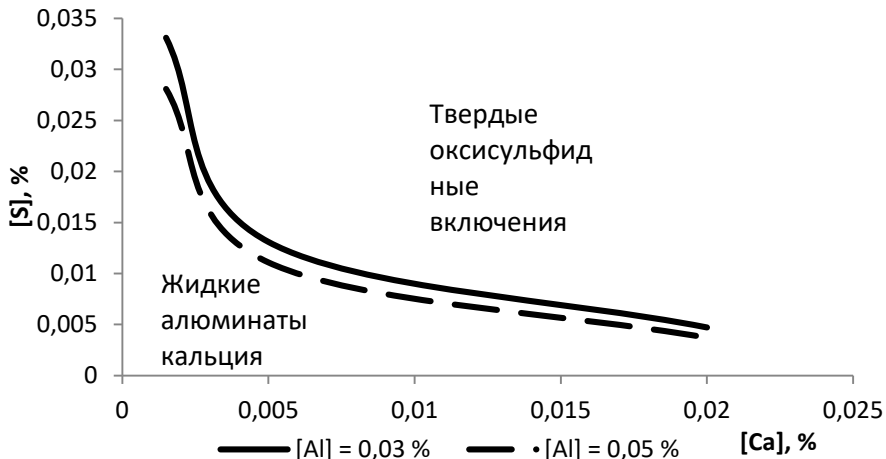


Рисунок 7 – [S] равновесное с твердым CaS при T = 1873К с учетом изменяющихся коэффициентов активности компонентов системы (CaO)-(Al₂O₃), $\gamma_{(Al_2O_3)}, \gamma_{(CaO)} = f(x_{(Al_2O_3)})$;

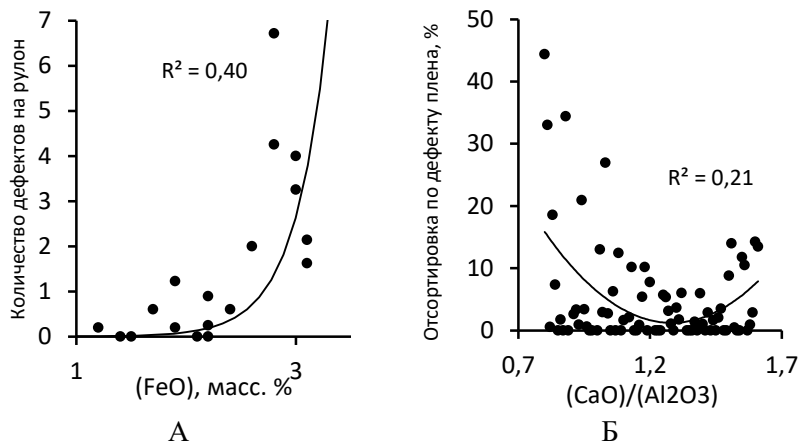


Рисунок 8 – А: Зависимость дефектности проката из IF-стали по дефекту «плена» от содержания FeO в покровном шлаке конца обработки на УВС при $(CaO)/(Al_2O_3) = 1,2 - 1,4$.
 Б: Зависимость отсортировки холоднокатаной полосы 82-х плавков IF-стали от отношения $(CaO)/(Al_2O_3)$ в покровном шлаке;

Это соотношение косвенно отражает фазовый состав шлака и активность CaO в шлаке. Последний параметр, в свою очередь, определяет способность шлака как к десульфурации, так и к образованию в околослаковой зоне поля повышенной концентрации кальция в расплаве стали, что интенсифицирует модифицирование включений до жидкого состояния и способствует рафинированию расплава стали от продуктов раскисления алюминием (Рисунок 9) .

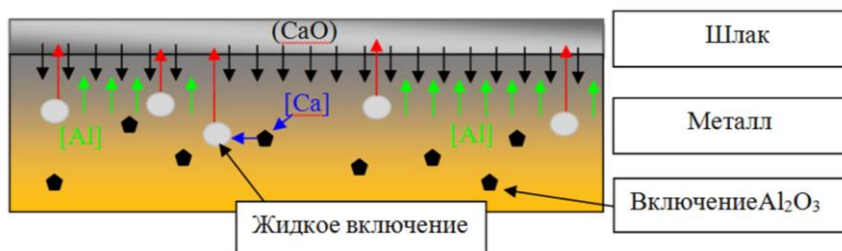


Рисунок 9 – Механизм модифицирования неметаллических включений шлаком на основе $(CaO)-(Al_2O_3)$;

Также важной задачей стало прогнозирование температуры в процессе обработки стали на УВС. Было установлено, что отдача твердого охладителя, либо химический подогрев расплава на последних этапах ковшевой обработки стали, являются причинами высокой дефектности проката. С целью избежать операций по принудительной корректировке температуры стали на финальных стадиях внепечной обработки, была разработана температурная модель обработки IF-стали на УВС.

Концепция модели предполагает учет теплот, вносимых при раскислении и шлакообразовании материально-тепловым балансом, а скорости охлаждения расплава конвекцией, излучением и теплопереносом, статистически. Вследствие сильного различия в особенностях формирования теплопотерь на разных этапах обработки стали на УВС скорость остывания расплава не будет постоянной. Для учета данных особенностей, статистическая оценка скорости охлаждения расплава стали производилось для трех условных периодов обработки – вакуумирования, ожидания и промывочного периода.

Так как продолжительность первого и третьего периодов обработки стали на УВС жестко регламентирована нормативной документацией, продолжительность второго периода можно вычислить до прихода стальной ковша на УВС по известному времени отдачи ковша на разливку. Таким образом, зная исходную температуру металла, скорости охлаждения на трех этапах обработки расплава на УВС, их продолжителей, массы присадок материалов можно вычислить температуру расплава перед отдачей стальной ковша на разливку:

$$t_{отдачи}^{прогноз} = t_{исходная} - V_1 \cdot \tau_1 - V_2 \cdot \tau_2 - V_3 \cdot \tau_3 + \Delta t_{добавок}; \quad (2)$$

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

Для статистической оценки скоростей охлаждения расплава из наблюдаемого изменения температуры вычитали тепловые

эффекты от ввода материалов. Полученные «чистые» скорости охлаждения подвергали регрессионному анализу с целью поиска статистических зависимостей от параметров, связанных с прогремостью футеровки (Рисунок 10).

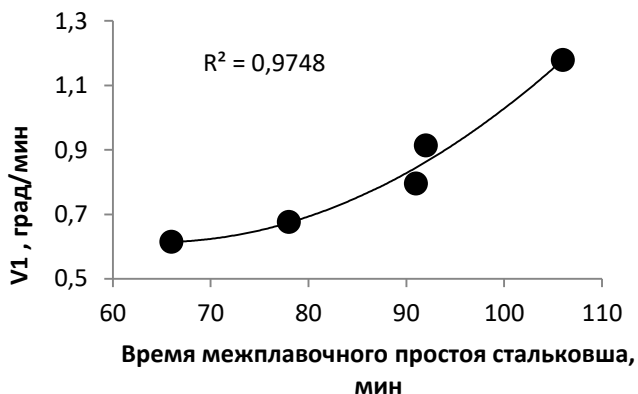


Рисунок 10 – Зависимость скорости остывания расплава в период вакуумирования от межплавочного простоя ковша, для плавки без обработки на УПК при фиксированном времени от выпуска до начала обработки на УВС;

Глава 5. Результаты опробования разработанных технологических решений

В пятой главе представлены результаты отдельного и совместного опробования разработанных технологических решений. На 70 плавках отработано получение шлака заданного состава. Оценена эффективность достижения рекомендуемого соотношения основных компонентов шлака $(CaO)/(Al_2O_3) = 1,2 - 1,4$ при $(FeO) < 1,5\%$, без использования металлического кальция (Рисунок 11). Дефектность проката из металла плавки обработанные под шлаком с рекомендованным отношением $(CaO)/(Al_2O_3)$ в 2 раза ниже, чем металла, обработанного под шлаком с отношением $(CaO)/(Al_2O_3) < 1,2$ регламентированного в базовой технологии. Тем не менее, даже при достижении целевого соотношения $(CaO)/(Al_2O_3) = 1,2 - 1,4$ были отмечены случаи зарастания ПРС на отдельных плавках.

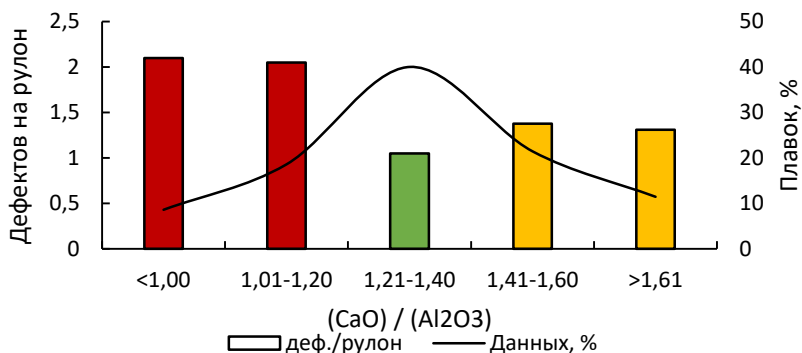


Рисунок 11 – Дефектность проката в зависимости от отношения $(CaO)/(Al_2O_3)$ в покровном шлаке на 70-ти плавках выполненных по РП 234, без обработки стали кальцием;

Для исключения случаев затягивания огнеупорной разливочной фурнитуры, на четырех плавках, была отработана технология модифицирования неметаллических включений кальцийсодержащими материалами. Все обработанные кальцием плавки имели хорошую разливаемость – без зарастания, прокачек и замен погружных разливочных стаканов. Средняя дефектность проката составила 0,47 дефекта на рулон против средней дефектности проката по базовой технологии 2,7 дефекта на рулон. Степень удаления НВ, после обработки кальцием, составила более 80 %. Отмечено, что доля включений в разлитом металле, с модифицирующей обработкой кальцием, в несколько раз ниже, чем в металле, произведенном по базовой технологии.

Представлен результат опробования модели прогнозирования температуры при обработке сверхнизкоуглеродистых сталей на УВС 37 плавков. Точность прогноза 92 % плавков составила +/- 5 градусов, что позволило перенести нежелательные операции по корректировке температуры расплава на более ранние этапы внепечной обработки.

По предложенной технологии, с использованием комплекса разработанных ранее технологических решений (тепловая модель, состав шлака, обработка кальцием и пр.) было проведено 10-ть плавков. Средняя дефектность 84 рулонов 10-ти плавков 0,28

деф./рулон, что на порядок меньше средней дефектности рулонов выпущенных по базовой технологии (Рисунок 12).

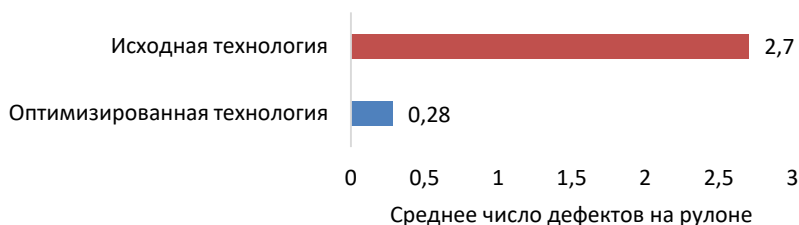


Рисунок 12 – Дефектность проката плавок по исходной и оптимизированной технологиям;

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

В шестой главе показаны результаты оценки практического внедрения в конвертерном цехе ЧерМК ПАО «Северсталь» технологии внепечной обработки и предложенных технологических решений. Представлен анализ дефектности и отсортировки, а также основных механических свойств проката из IF-сталей произведенного из плавок, выпущенных по разработанной технологии после ее внедрения.

Оценка эффективность внедрения разработанной технологии производства IF-стали происходило на массиве из 58 плавок. Средняя дефектность одного рулона составила 0,8 дефекта на рулон, что соответствует уровню отсортировки по дефектам сталеплавильного происхождения менее 2 %. Отсортировка холоднокатаного проката без покрытия составила 3 %.

Сравнение механических свойств проводилось на массивах 37 плавок, произведенных по разработанной технологии (с обработкой кальцием) и 50 плавок, выпущенных по базовой технологии (без обработки кальцием). Показано, что основные механические свойства проката, выпущенного по базовой и разработанной технологиям, не имеют существенных различий и соответствуют требованиям НТД.

Основные результаты и выводы

1. Внедрением разработанной технологии производства сверхнизкоуглеродистой стали в условиях ПАО «Северсталь» достигнуто снижение отсортировки холоднокатаного проката по дефектам поверхности с 14,3 % до уровня менее 2 %. Разработанная технология была запатентована⁸ в 2014 году и используется на ПАО «Северсталь» при производстве сверхнизкоуглеродистых автолистовых сталей.

2. По результатам опробования разработанных технологических приемов на установочных плавках, достигнут показатель дефектности проката 0,28 дефекта на рулон, что на порядок меньше дефектности металла, произведенного по базовой технологии.

3. Методом сканирующей электронной микроскопии с микрорентгеноспектральным анализом установлена природа образования исследованных дефектов поверхности проката. Показано, что большинство поверхностных дефектов имеют сталеплавленное происхождение и вызваны загрязнением стали крупными скоплениями неметаллических включений на основе оксида алюминия, шлакообразующей смеси кристаллизатора и их сочетаниями.

4. Предложен и подтвержден единый механизм загрязнения стали скоплениями неметаллических включений, приводящих к образованию исследованных дефектов поверхности, связанный с процессом отложения неметаллических включений на поверхностях огнеупорной разливочной фурнитуры и последующим срывом образующихся скоплений включений в кристаллизатор.

5. Реализовано модифицирование неметаллических включений до жидкого агрегатного состояния путем инъекции металлического кальция в расплав стали в совокупности с реализацией механизма модифицирования включений обработкой высокоосновным раскисленным шлаком.

⁸ Способ производства особонизкоуглеродистой стали: пат. № RU 2 517 626 С1. / Мишнев П.А., Никонов С.В., Жиронкин М.В., Краснов А.В., Бикин К.Б., Петенков И.Г., Хорошилов А.Д., Мезин Ф.И., Зайцев А.И., Родионова И.Г., Семернин Г.В.; заявл. 09.01.2013 ;опубл. 27.05.2014

6. Рассчитаны термодинамические условия модифицирования кальцием включений оксида алюминия до жидкого агрегатного состояния: количество $[Ca]$ и $[Al]$, равновесное с жидкими включениями алюмината кальция заданного состава, содержания $[S]$, равновесное с твердыми включениями сульфида кальция.

7. Опробованием предварительного раскисления шлака легковесным алюминий-содержащим материалом было достигнуто снижение содержания FeO в шлаке конца внепечной обработки с 3 – 6 % до уровня 1% и менее.

8. С целью улучшения рафинирующих свойств шлака, оптимизировано содержание основных его компонентов (CaO) / (Al_2O_3) на уровне 1,2 – 1,4, вместо базовых 0,8 – 1,2. Обработкой стали под раскисленным шлаком рекомендованного состава удалось добиться снижения дефектности проката в 2,5 раза относительно исходного уровня без инъекции металлического кальция.

9. Изменение состава шлака позволило увеличить степень десульфурации стали при внепечной обработке с 0 % до 50 % и степень усвоения титана с 50 % до 75 %.

10. Разработанная модель прогнозирования температуры расплава стали в процессе обработки на установке вакуумирования, позволила избежать проведения принудительной корректировки температуры на последних этапах ковшевой обработки стали и увеличить точность достижения целевого состава шлака и концентрации алюминия в стали.

11. Проведенные исследования и анализ мирового опыта производства IF-сталей показывает, что дальнейшая разработка данной тематики должна включать в себя вопросы оптимизации процесса вакуумирования, с целью минимизации примесей $[C]$, $[N]$, $[O]$, использование рафинировочных шлакообразующих смесей и специальных инженерных дизайнов промежуточного ковша, оптимизации состава ШОС кристаллизатора, исследования влияния состава, количества и морфологии неметаллических включений в стали на штампуемость и коррозионные свойства проката.

Основные публикации по теме диссертации

Публикации в рецензируемых журналах из списка ВАК

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

Публикации в других изданиях

1. А.Д. Хорошилов, К.В. Григорович. Термодинамические аспекты модифицирования неметаллических включений кальцием в низкоуглеродистых сталях раскисленных алюминием // сборник трудов XXI-го Международного Менделеевского съезда по общей и прикладной химии., г. Санкт-Петербург, 2019 г. том №3, С.100
2. А.Д. Хорошилов, К.В. Григорович. Физико-химическое моделирование процесса обработки сверхнизкоуглеродистой автолистовой стали кальцием // сборник трудов Международной научной конференция «Физико-химические основы металлургических процессов» им. академика Самарина, г. Москва, ИМЕТ РАН, 2019 г. С.79