

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский Политехнический Университет Петра Великого»

На правах рукописи



ЖИТЕНЕВ АНДРЕЙ ИГОРЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ОЦЕНКИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ВКЛЮЧЕНИЙ В СТАЛИ ТРАНСПОРТНОГО НАЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ЕЕ ПРОИЗВОДСТВА**

Специальность:

05.16.02 – металлургия черных, цветных и редких металлов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук
профессор А.А. Казаков

Санкт-Петербург - 2019

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Современное состояние вопроса о влиянии неметаллических включений на свойства сталей, природе НВ и методах их оценки.....	11
1.1. Влияние неметаллических включений на технологические, эксплуатационные и слаточные свойства сталей транспортного назначения.....	11
1.2. Особенности формирования неметаллических включений в непрерывнолитых заготовках	15
1.2.1. Классификация неметаллических включений	16
1.2.2. Образование и эволюция неметаллических включений при раскислении и модифицировании.....	17
1.2.3. Поведение неметаллических включений при затвердевании непрерывнолитой заготовки	28
1.3. Методы оценки неметаллических включений применительно к сталям транспортного назначения	35
1.3.1. Методы экстрагирования НВ из образца	35
1.3.2. Металлографические методы	37
Заключение по Главе 1	40
Глава 2. Используемые материалы и стандартные методики	42
2.1. Промышленные образцы колесной стали	42
2.2. Стандартные методики исследования	45
2.2.1. Пробоподготовка образцов для металлографического анализа	46
2.2.2. Выявление и количественная оценка дендритной структуры непрерывнолитых заготовок.....	47
2.2.3. Количественная оценка неметаллических включений по ASTM E 1245 51	
2.2.4. Определение химического состава стали.....	52
2.2.5. Методика термодинамических расчетов.....	52
Заключение по главе 2	54

Глава 3. Разработка методик количественной оценки неметаллических включений в колесной стали.....	55
3.1. Ограниченность применимости стандартных методик для анализа промышленных баз данных по загрязненности НВ железнодорожных колес....	55
3.2. Методика классификации и интерпретации эндогенных неметаллических включений с помощью кластерного анализа баз данных составов НВ	62
3.3. Методика оценки неметаллических включений методами статистики экстремальных значений на основе ASTM E 2283	72
3.3.1. Математическая основа статистики экстремальных значений.....	73
3.3.2. Апробация методики, основанной на статистике экстремальных значений	77
Выводы по главе 3.....	80
Глава 4. Исследование эволюции неметаллических включений по ходу сталеплавильного передела	81
4.1. Влияние схемы раскисления стали	82
4.1.2. Без раскисления алюминием на выпуске из конвертера	83
4.2.2. С раскислением алюминием на выпуске из конвертера.....	91
4.3. Влияние расхода силикокальция	95
4.4. Физико-химический анализ процессов раскисления и модифицирования колесной стали.....	102
Выводы по главе 4.....	107
Глава 5. Исследование неметаллических включений в непрерывнолитых заготовках для рельсов и колес.....	108
5.1. Колесные НЛЗ	108
5.1.1. Распределение НВ по сечению НЛЗ	108
5.1.2. Влияние дисперсности дендритной структуры на размер НВ	121
5.2. Рельсовые НЛЗ	125
5.2.1. Распределение НВ по сечению рельсовых НЛЗ	125
5.2.2. Влияние дисперсности дендритной структуры на размер НВ	131
Выводы по главе 5.....	133

Глава 6. Совершенствование технологии внепечной обработки сталей для железнодорожных колес	135
6.1. Сравнительная оценка загрязненности НВ колес опытных плавков	135
6.2. Разработка технологического критерия для выбора оптимального расхода порошковой проволоки силикокальция.....	139
6.3. Разработка методики отбора образцов для контроля неметаллических включений в непрерывнолитых заготовках для рельсов и колес	144
Выводы по главе 6.....	149
Общие выводы	150
Список используемой литературы	152
Приложение А. Схемы внепечной обработки опытных плавков.....	161
Приложение Б. Перечень стехиометрических соединений и соединений переменного состава, учтенных в расчетах.....	165
Приложение В. Изменение состава опытных сталей по ходу внепечной обработки и разливки	167
Приложение Г. Изменение загрязненности опытных сталей неметаллическими включениями по ходу внепечной обработки и разливки.....	168
Приложение Д. Исходные данные и результаты расчета технологического критерия для выбора оптимального расхода порошковой проволоки силикокальция	169
Приложение Е. Акты внедрения результатов диссертации.....	170

Введение

Актуальность работы

Загрязненность железнодорожных колес и рельсов неметаллическими включениями (НВ) определяет их металлургическое качество и потребительские свойства, поэтому объективная оценка НВ в сталях транспортного назначения требует разработки новых более эффективных методик этой оценки для совершенствования технологии их выплавки и разливки.

Известные металлографические способы контроля неметаллических включений в сталях с помощью светового оптического микроскопа, используемые для оценки загрязненности НВ в готовых рельсах и колесах, позволяют определить их объемное содержание, размер и характер взаимного расположения (ASTM E 1245), либо, классифицировав по внешним признакам, отнести к тому или иному типу, чтобы назначить балл в соответствии со стандартными шкалами (ГОСТ 1778-70 или ASTM E45). Однако такие оценки никак не отражают реальный состав НВ. Для изучения состава единичных НВ в стали давно и успешно применяют растровый электронный микроскоп, оснащенный энергодисперсионным спектрометром для рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), но такие измерения не дают статистически объективной картины всего многообразия составов НВ в исследуемой стали.

Для изучения природы НВ используют термодинамическое моделирование. Однако, несмотря на достигнутые успехи в термодинамическом описании процессов образования НВ в жидкой и затвердевающей стали, полное детерминированное моделирование эволюции НВ при внепечной обработке, разливке и кристаллизации невозможно. Слишком сложны сопряженные процессы их образования, роста и удаления на фоне гидродинамики жидкого и затвердевающего расплава, дендритной и зональной ликвации, формирования различных структурных зон слитка.

В настоящее время выходной контроль по НВ проводят лишь на образцах, вырезанных из готовых изделий, а исходная непрерывнолитая заготовка (НЛЗ) на

содержание НВ не контролируется. Очевидно, что одним из методов снижения брака рельсов и колес может стать отсортировка металла на этапе НЛЗ, но для ее проведения требуется методика пробоотбора и метод оценки НВ.

Все вышеизложенное определяет **актуальность** настоящей работы, **целью** которой является разработка методов оценки неметаллических включений в сталях транспортного назначения, основанных на статистически значимой оценке количества, размера и состава НВ, а также интерпретации этих результатов методами термодинамического моделирования для совершенствования технологии производства стали.

Для достижения этой цели поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Показана ограниченность методик, используемых сегодня в промышленности для оценки НВ в железнодорожных рельсах и колесах.
2. Разработана методика классификации и интерпретации НВ, основанная на кластерном анализе баз данных их составов, полученных с помощью автоматического РСМА представительного количества включений, и последующем восстановлении их металлургической природы методами термодинамического моделирования.
3. Применительно к сталям транспортного назначения адаптирована методика прогнозирования вероятности появления крупных экзогенных и экзо-эндогенных НВ, основанная на статистике экстремальных значений.
4. Разработана методика пробоотбора и оценки НВ в непрерывнолитых заготовках для их входного контроля перед изготовлением рельсов и колес.
5. Разработана методика количественного описания дендритной структуры, позволяющая достоверно определять расстояния между дендритными ветвями второго порядка для оценки локальных условий затвердевания стали.
6. С использованием разработанных методик изучены особенности формирования НВ в сталях транспортного назначения, включая их эволюцию по ходу внепечной обработки и разливки, а также характер их распределения по сечению непрерывнолитой заготовки в зависимости от технологии внепечной обработки и условий затвердевания.

7. На основании выполненных исследований установлены критические параметры технологии, определяющие загрязненность готовых изделий НВ, а предложенные технологические рекомендации, направленные на повышение чистоты сталей транспортного назначения, внедрены в действующее производство АО «ЕВРАЗ НТМК»..

Научная новизна:

1. Разработана методика изучения НВ, основанная на кластерном анализе составов представительного количества неметаллических включений с помощью метода k-средних. Накопление результатов такого анализа в сталях, выплавленных по разным технологиям, может стать надежной основой современной классификации НВ.
2. Показано, что места сопряжения структурных зон непрерывнолитых заготовок наиболее загрязнены НВ и именно эти области НЛЗ при деформации трансформируются в места пробоотбора для контроля НВ в готовых изделиях.
3. Показано, как используя методику, основанную на статистике экстремальных значений, можно достоверно предсказать наибольшие эндогенные или максимальные одиночные экзогенные и/или экзо-эндогенные НВ, неравномерно распределенные в объеме готовых изделий.
4. Раскрыта металлургическая природа всех обнаруженных в стали и объединенных в кластеры НВ с учетом всего многообразия взаимосвязанных теплофизических и физико-химических процессов, протекающих при выплавке и разливке стали. Для целенаправленного совершенствования технологии состав каждого кластера приведен в соответствие с конкретной стадией сталеплавильного передела.
5. Предложено соотношение концентраций алюминия, серы и кальция, обеспечивающее снижение загрязненности неметаллическими включениями колесной и рельсовой стали.

Практическая значимость работы:

1. Разработаны методы оценки НВ, позволяющие получать статистически достоверную информацию об их количестве, составе и размере, включая выявление экзогенных и/или экзо-эндогенных НВ, неравномерно распределенных в объеме готового изделия.
2. Разработанные рекомендации, направленные на снижения загрязненности колесной стали неметаллическими включениями, формализованы в виде технологического критерия и обобщены в номограмме для назначения расхода порошковой проволоки силикокальция с учетом текущих концентраций алюминия и серы в стальном расплаве перед модифицированием. При оптимальном соотношении кальция, алюминия и серы эффективно модифицируются оксидные и сульфидные НВ.
3. Усовершенствована методика выявления дендритной структуры колесных и рельсовых НЛЗ для детальной интерпретации характера распределения неметаллических включений по сечению заготовки.
4. Разработана и внедрена в промышленную практику методика пробоотбора для оценки НВ в непрерывнолитых заготовках для входного контроля при изготовлении рельсов и колес. Методика позволяет снизить брак готовых изделий за счет отсортровки металла на этапе НЛЗ.

Практическую значимость подтверждают 2 акта внедрения результатов диссертации в условиях действующего производства АО «ЕВРАЗ НТМК».

Положения, выносимые на защиту:

1. Методика классификации и интерпретации НВ в сталях транспортного назначения с помощью кластерного анализа баз данных, полученных с помощью автоматического РСМА представительного количества НВ и последующего выявления их природы методами термодинамического моделирования.
2. Методика оценки НВ, основанная на статистике экстремальных значений, позволяющая выявить неравномерно распределенные в объеме металла крупные экзогенные или экзо-эндогенные неметаллические включения, не поддающиеся

стереологической оценке и оказывающие решающее влияние на служебные свойства готовых изделий.

3. Методика количественного описания дендритной структуры непрерывнолитых заготовок для рельсов и колес для оценки локальных условий затвердевания, включающая усовершенствованную методику травления и последующие панорамные исследования всей поверхности образца для детальной интерпретации распределения НВ по сечению НЛЗ.

4. Методика пробоотбора образцов из непрерывнолитых заготовок для оценки НВ, основанная на найденных закономерностях распределения неметаллических включений по сечению НЛЗ для рельсов и колес в зависимости от технологии раскисления и модифицирования стали, условий ее затвердевания и связанных с ними особенностей дендритной структуры, включая характер взаимного расположения структурных зон и особенности изменения расстояния между дендритными ветвями второго порядка.

5. Технологический критерий для расчета оптимального расхода силикокальция и номограмма, позволяющая выбрать условия модифицирования стали порошковой проволокой для каждой конкретной плавки с учетом реальной концентрации алюминия и серы перед модифицированием.

Апробация работы

Основные материалы диссертационной работы доложены и обсуждены: на XVIII международной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали», 23-27 сентября 2019, Россия, г. Первоуральск; на XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Россия, г. Санкт-Петербург, 9-12 сентября 2019; на международной научной конференции "Физико-химические основы металлургических процессов", посвященной 115-летию со дня рождения академика А.М. Самарина, 14-15 ноября 2017 г., Россия, г. Москва; на XVII международной научной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали», Старый Оскол, 2017; на международном симпозиуме «Microscopy and Microanalysis 2015», Портланд, Орегон, США, 2-

6 августа 2015г; на международной научно-технической конференции "Актуальные проблемы машиностроения", Москва, 2014; в рамках VI Международной школы «Физическое материаловедение» с элементами научной школы для молодежи, 30 сентября - 5 октября 2013 года, г. Тольятти, Россия; на международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии (СММТ'2013)», Санкт-Петербург, 2013г; на молодёжных научно-практических конференциях в рамках Недели науки СПбПУ, Санкт-Петербург, (2012, 2016, 2017 гг).

Результаты диссертационной работы отражены в 14-ти публикациях, 7 из которых включены в перечень журналов, рекомендованных ВАК и/или включенных в международную базу Scopus.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач работы, подготовке и проведении теоретической и экспериментальной работы, обработке полученных в результате исследования данных, их обобщении и формулировке выводов, в подготовке к публикации полученных результатов.

Структура и объем диссертации: диссертация состоит из введения, 6 глав, 7 выводов, библиографического списка из 192 наименований. Работа изложена на 171 страницах машинописного текста, содержит 75 иллюстраций и 12 таблиц.

Глава 1. Современное состояние вопроса о влиянии неметаллических включений на свойства сталей, природе НВ и методах их оценки

Неметаллические включения оказывают решающее влияние на технологические, статочные и эксплуатационные свойства сталей транспортного назначения. Степень влияния определяется составом, количеством, размером и морфологией НВ, зависящими от металлургической природы включений, под которой понимается температура начала их образования. Термодинамическое моделирование образования НВ в жидкой и затвердевающей стали позволяет предсказать равновесные типы НВ, но не учитывает особенности кинетики эволюции НВ на всех стадиях металлургического передела. Поэтому требуется комплексный подход, основанный на современных экспериментальных методах исследования НВ, включая автоматический рентгеноспектральный микроанализ представительного количества НВ и статистику экстремальных значений, результаты которых должны быть использованы в качестве исходных данных для решения обратной задачи термодинамического моделирования для восстановления металлургической природы неметаллических включений.

1.1. Влияние неметаллических включений на технологические, эксплуатационные и статочные свойства сталей транспортного назначения

Требования к свойствам железнодорожных рельсов и колес непрерывно возрастают [1-4]. Так, требуемый предел прочности за период с 1955 года по настоящее время вырос на 300 МПа [1] и составляет сейчас 1200 МПа для рельсов и 1000 МПа для колес. Появление усталостных трещин, а также полное разрушение колёс и рельсов во время эксплуатации является серьёзной проблемой и представляет реальную угрозу безопасности движения [9-11, 14]. Одним из наиболее значимых факторов, влияющих на работоспособность готовых изделий, являются неметаллические включения. Известны работы, в которых были предложены технологические решения, направленные на совершенствование

технологии выплавки и внепечной обработки (ВПО) сталей для рельсов и колес [2,3,5-9, 10,12,13,15-19] для повышения чистоты по неметаллическим включениям. Их появление вызвано ужесточением выходного контроля по неметаллическим включениям в отечественных [20-22] и зарубежных [23] стандартах и спецификациях на железнодорожные колеса и рельсы.

Отрицательное влияние неметаллических включений на свойства сталей можно считать однозначно установленным и освещенным в соответствующих специальных монографиях [38-42]. Характер влияния НВ именно на усталостные свойства исследован в многочисленных работах Мураками и обобщен им в его монографии [36].

Изготовление изделий, так и их разрушение всегда сопровождают процессы пластической деформации. Поэтому значительную роль в формировании свойств сталей играет способность включений деформироваться. Традиционно, неметаллические включения разделяют на хрупкие, слабо деформирующиеся и пластичные (рис. 1) [40].

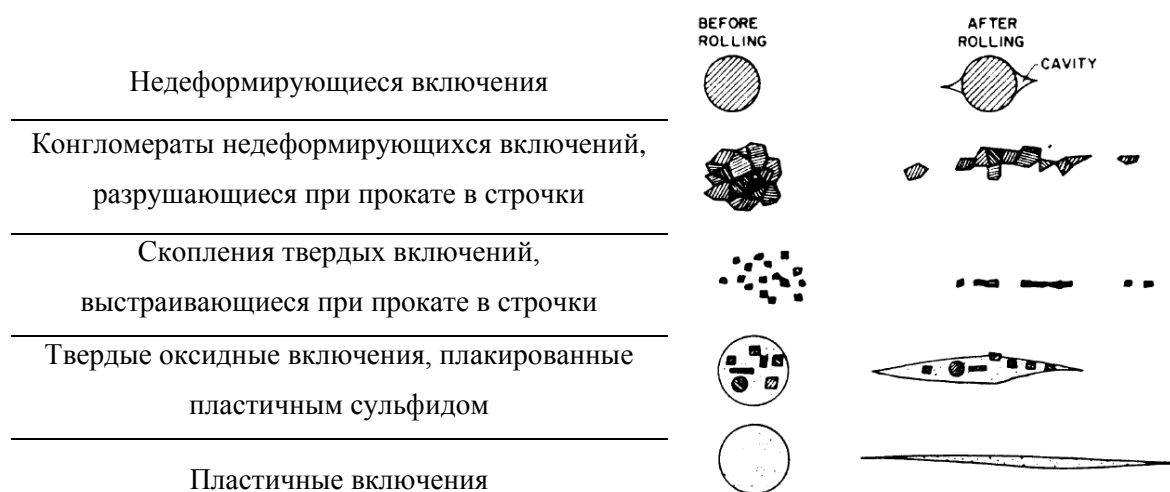


Рис. 1.1. Схема трансформации различных типов неметаллических включений при пластической деформации [37]

Например, корунд и комплексные высокоглиноземистые включения не пластичны при высоких температурах, а хрупко разрушаются [49]. Эти НВ обладают коэффициентом термического расширения меньшим, чем у стальной

матрицы [37], а поэтому при охлаждении стали после кристаллизации или после прокатки на границе раздела «включение-матрица» возникают значительные растягивающие напряжения и, как следствие, полости. При горячей пластической деформации эти включения могут выстраиваться в протяженные строчки, и именно на них происходит образование и дальнейшее развитие усталостных трещин в катанных железнодорожных колесах [35].

Богатые алюминием гекса- и биалюминаты кальция также плохо деформируются [50,51]. В работе [51] приведены сведения о том, что они недеформируемы при нагреве до 1150°C, однако их пластичность резко возрастает при повышении температуры деформации до 1300°C, что недостижимо в промышленной прокатке. Комплексные включения, содержащие гексалуминаты кальция и магнезиальную шпинель, разрушаются при прокатке, образуя строчки, а одиночные крупные НВ моноалюминатов кальция, формирующиеся в жидкой стали в виде глобул небольших размеров (менее 15 мкм), не деформируются и не являются концентраторами напряжения [48].

В немодифицированной кальцием стали с высоким содержанием серы образуются сульфиды марганца, которые выстраиваются вдоль линий прокатки и приводят к сильной анизотропии свойств железнодорожных колес и рельсов [50, 52], к снижению ударной вязкости [24] и предела выносливости колесной стали при испытаниях в агрессивных средах [26]. При испытаниях на трещиностойкость происходит слияние пустот, образующихся в окрестности пластичных сульфидных включений при разрушении стали, что приводит к хрупкому разрушению [25]. При этом вероятность образования хрупких сколов тем больше, чем больше объёмная доля сульфидных НВ в металле. Авторы [22], изучая изломы на образцах колесной стали после испытания на трещиностойкость обнаружили в ямках скола многочисленные сульфиды марганца и крупные силикаты, классифицированные по ГОСТ 1778-70. Силикатные НВ из-за их хрупкости облегчают как зарождение трещины, так и ее развитие [34]. Авторы

отмечают, что эти НВ не только снижают значение коэффициента трещиностойкости, но и увеличивают разброс его значений.

В работах [33, 34, 37] наоборот показано отсутствие негативного влияния сульфидов и силикатов на свойства. Это подтверждают авторы [37] - коэффициент термического расширения, например, силикатов ($m\text{Me}_x\text{O}_y \cdot n\text{SiO}_2$) и сульфидов больше, чем у сталей, поэтому при охлаждении твердой стали на межфазной границе «сталь–НВ» возникают преимущественно сжимающие напряжения без образования пустот и микротрещин.

Несмотря на противоречивые мнения о влиянии состава НВ на механические свойства, влияние их формы однозначно отрицательное – остроугольные включения вредны, так они всегда разрушаются при прокатке и служат концентраторами напряжений, а дисперсные и равномерно распределенные глобулярные включения не деформируются [38] и не оказывают значительного негативного воздействия.

Авторы работ [23, 27-31] установили, что усталостное разрушение всегда происходит в окрестностях крупных неметаллических включений независимо от их состава. В работе [23] показано, что с увеличением количества включений размером от 10 до 30 *мкм* в стали происходит снижение запаса усталостной прочности при знакопеременных нагрузках, а в основании усталостных трещин обнаружены крупные НВ. Мураками [45] предположил экспоненциальную зависимость усталостных свойств сталей от размера неметаллических включений, а также существование критического размера включений. В работе [32] показано, что усталостное разрушение легче происходит при наличии крупных (более 40 *мкм*) включений сложного состава (различные алюминаты кальция, шлаковые НВ). Наличие дисперсных нитридов титана размером менее 15 *мкм* повышает количество циклов работы. Это происходит, видимо, из-за эффекта дисперсионного упрочнения и хорошей адгезии включения к матрице, когда при деформации не образуется полость на границе «включение-матрица». В работе [43] авторы рассчитали критический размер включения, при котором происходит резкое снижение долговечности изделия. Размер составил 140 *мкм*

для высокопрочной стали, легированной хромом и ванадием. В работе [44] установили, что микротрещины, возникающие во включении или на границе включение-матрица, не распространяются в стальную матрицу, если размер включения меньше критического, зависящего только от условий нагружения материала. Для исследованного случая растяжения критический размер исследованных оксидов алюминия и сульфидов марганца составил соответственно 3,6 и 2 *мкм*. Это означает, что при растяжении развитие трещин практически всегда будет проходить по неметаллическим включениям. В работе [46] осуществили эксперимент по введению чистого оксида алюминия в сталь, и обнаружили включения размером не более 10 *мкм* непосредственно под поверхностью разрушения. Авторы [47], проведя статистическую обработку большого количества усталостных испытаний различных высокопрочных сталей с пределом прочности от 700 до 1300 *МПа*, показали, что критический размер включений составляет 45 *мкм*.

Таким образом, для повышения свойств сталей для рельсов и колес необходимо снижать общее количество неметаллических включений в стали, контролировать их состав для получения благоприятных НВ, и стремиться к снижению размером включений.

1.2. Особенности формирования неметаллических включений в непрерывнолитых заготовках

Для изготовления железнодорожных рельсов и колес все чаще используют непрерывнолитые сортовые заготовки. В отличие от технологий получения слитков, отливаемых сверху или сифоном, технология производства НЛЗ предъявляет высокие требования к организации процесса получения полупродукта в сталеплавильном агрегате и требует жесткого соблюдения регламента внепечной обработки, включающей несколько агрегатов – печь-ковш (ПК) и вакууматоры различного типа. При затвердевании непрерывнолитых заготовок формируется химическая и структурная неоднородность из-за разных

условий охлаждения в кристаллизаторе и последующих зонах вторичного охлаждения, а также со стороны малого и большого радиусов машины непрерывного литья заготовок (МНЛЗ). Все это оказывает влияние на образование НВ, их эволюцию по ходу переделов с учетом передачи с агрегата на агрегат, и их поведение при затвердевании НЛЗ. Поэтому рассмотрим далее классификацию неметаллических включений, связанную с их металлургической природой, а затем рассмотрим существующие возможности управления их составом, количеством и размером.

1.2.1. Классификация неметаллических включений

Традиционно неметаллические включения классифицируют в зависимости от природы их попадания в расплав как эндогенные и экзогенные [14,40,41]. Эндогенные НВ образуются в результате реакций между растворенными компонентами, при снижении температуры расплава при охлаждении жидкой стали, при протекании невариантных превращений при охлаждении жидкой стали и последующем затвердевании, и т.д.

Экзогенные НВ попадают в расплав извне. Это могут быть обломки футеровки сталеплавильных и сталеразливочных агрегатов, продукты эрозии литейных припасов и разливочных стаканов, частички твердых шлакообразующих смесей, эмульгированные капли покровных и рафинировочных шлаков [61]. Экзогенные неметаллические включения, так или иначе, видоизменяются при попадании в расплав. Они могут частично растворяться, перекристаллизовываться, а поэтому их не всегда возможно идентифицировать, как экзогенные. Сильно измененные экзогенные НВ классифицируют, как экзо-эндогенные.

По химическому составу НВ разделяют на оксиды, сульфиды, нитриды и карбиды, а также комплексные включения. Однако формирование и эволюция НВ – это сложный многостадийный процесс, непрерывно протекающий по ходу всего сталеплавильного передела, начиная от ввода в расплав

элементов-раскислителей при внепечной обработке стали [53, 54], и до разливки и кристаллизации стали [55-60]. Образование НВ того или иного состава связано с конкретными температурно-концентрационными условиями [14, 39-42, 47]. Поэтому более ценной с практической точки зрения является классификация НВ по металлургической природе на первичные, вторичные, третичные и четвертичные, предложенная В.И. Явойским и сотрудниками [41]. *Первичные* НВ образуются при температурах плавки за счет пересыщений по реагентам, возникающих при введении раскислителей и модификаторов. *Вторичные* образуются при охлаждении жидкой стали от температур плавки до температуры ликвидус за счет движения равновесных изотер НВ; *третичные* образуются при затвердевании как за счет снижения температуры, так и из-за ликвации элементов. *Четвертичные* образуются в твердом металле, поэтому не будем их рассматривать в работе.

1.2.2. Образование и эволюция неметаллических включений при раскислении и модифицировании

Количество, тип и характер распределения неметаллических включений во многом зависит от технологии раскисления и модифицирования и от условий удаления НВ из расплава. Одним из самых сильных, дешевых, а потому распространенных, раскислителей является алюминий. Поэтому рассмотрим детально процессы раскисления сталей транспортного назначения алюминием.

Раскисление алюминием. Большинство промышленных сталеплавильных процессов, позволяющих получать сталь из чугуна и лома, являются окислительными. Окисленность жидкого полупродукта в конце продувки в кислородном конвертере зависит, в первую очередь, от концентрации углерода [61]. Для расплава с концентрацией углерода около 0,5%, близкой к рельсовым и колесным сталям, концентрация кислорода в конце продувки составляет 300-500 ppm [62]. Поэтому основной технологической операцией, в ходе которой образуются НВ, является раскисление. Этот процесс к настоящему времени

хорошо изучен, а теоретические основы и практические приложения теории описаны в многочисленных монографиях [39, 41, 63-66].

Эволюция НВ включает процессы зарождения, роста и удаления из расплава. Для гомогенного образования зародышей НВ необходимо пересыщение раствора по реагентам – кислороду и раскислителю, а степень необходимого пересыщения зависит от природы элемента-раскислителя [61]. Рост зародыша возможен, только если его размер превышает критический, определяемый поверхностным натяжением на границе «включение – жидкая сталь». Чем меньше поверхностное натяжение, тем меньшее пересыщение требуется для образования зародышей новой фазы, и это характерно, в основном, для слабых раскислителей, марганца, кремния, титана. Межфазное натяжение между корундом и жидкой сталью очень велико, однако пересыщение, возникающее при вводе алюминия в переокисленный стальной расплав достаточно для образования НВ и по гомогенному механизму. После образования НВ надкритического размера начинается его диффузионный рост. Далее укрупнение происходит из-за столкновений между частицами и последующей коалесценции или коагуляции частиц (рис. 1.2) [41, 53, 61]. В настоящее время отдельные стадии зарождения и роста поддаются моделированию [53, 54]. Степень очищения расплава от НВ практически определяется агрегатным состоянием НВ, их плотностью и условиями перемешивания стального жидкой стали.

В зависимости от условий ввода раскислителя и от произведения концентраций раскислителя и кислорода возможно образование НВ разной морфологии: скопления мелких НВ в месте ввода раскислителя при высоких пересыщениях; дендритовидные НВ при небольших пересыщениях и направленном подводе реагентов; отдельные (идiomорфные) НВ

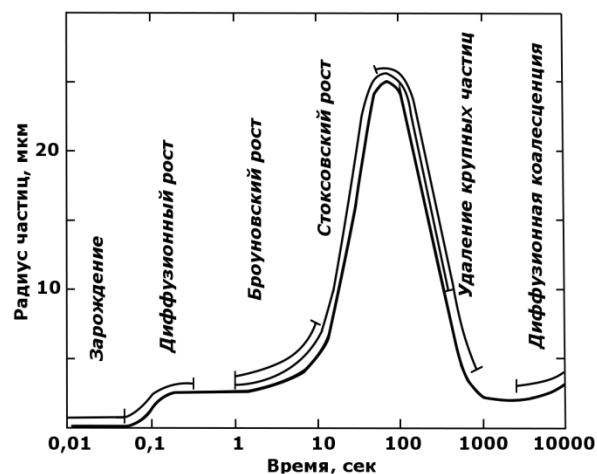


Рис. 1.2. Стадии образования и роста НВ [53]

в условиях дефицита кислорода; образование жидких НВ в условиях дефицита раскислителя [63, 64, 67] и высокой окисленности. В реальных процессах такое разнообразие условий возникает при предварительном раскислении полупродукта на выпуске из печного агрегата. Так, в работах [68, 69] было показано, что при предварительном раскислении на выпуске из конвертера трубной стали алюминием с расходом $2 \text{ кг}/\text{т}_{\text{ст}}$ и большим, совместно с корундом и жидкими включениями образуются идиоморфные включения герцинита $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, найденные затем и в готовых листах. Это происходит в локальных объемах ковша, где все еще высоко содержание кислорода, но алюминия мало [70]. В отсутствие интенсивного перемешивания расплава герцинит образуется, так как скорость диффузии раскислителей и кислорода мала, и не обеспечивает их равномерное распределение по объему ковша [64]. Образование герцинита возможно еще и потому, что межфазное натяжение « $\text{FeO}_x \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ –жидкая сталь» значительно ниже, чем для чистого оксида алюминия [63].

Продувка аргоном значительно интенсифицирует перемешивание. Расчеты показывают [70], что при интенсивном перемешивании аргоном стали в ковше емкостью 200 т выравнивание концентраций реагентов в стальной ванне происходит примерно через 2 минуты после ввода алюминия. После этого неравновесные включения герцинита начинают медленно перекристаллизовываться и из-за этого хорошо смачиваются жидкой сталью, что затрудняет их удаление из расплава.

После образования НВ непрерывно увеличиваются в размерах. При этом увеличивается как средний размер включений, так и доля крупных. Кривые распределения размеров НВ, полученные с использованием модели гомогенного зарождения с учетом всех перечисленных стадий роста для коллектива НВ и с допущением, что все НВ представляют собой чистый оксид алюминия ([53] рис. 1.3.), наглядно иллюстрируют, что наибольший вклад в укрупнение неметаллических включений вносят столкновения по Стоксовскому механизму [41].

При продувке аргоном в ковше укрупнение НВ за счет столкновений значительно интенсифицируется [70-72], увеличивается доля крупных включений, и при отсутствии достаточного времени для их удаления перед разливкой они могут стать причиной дефектов в готовом изделии [68]. Укрупнение жидких частиц за счет коалесценции происходит гораздо быстрее, чем твердых из-за коагуляции. Поэтому большая часть жидких продуктов предварительного раскисления быстро удаляется из расплава, а задача дальнейшей ВПО состоит в удалении и модифицировании оставшихся твердых НВ.

Корунд, образующийся при раскислении алюминием, осаждается на стенках футеровки и погружных стаканов, что приводит к уменьшению их живого сечения, и в перспективе к полному зарастанию и остановке непрерывной разливки сталей [72]. Для «смыывания» продуктов раскисления со стенок стаканов применяют продувку аргоном через стопор промежуточного ковша. Однако это может приводить к попаданию шлака кристаллизатора в заготовку [191].

Помимо корунда в раскисленной алюминием стали часто можно обнаружить большое количество включений магнезиальной шпинели $Al_2O_3 \cdot MgO$ [73]. Существует три источника магния в стальном расплаве. Во-первых, магний входит в состав сплава алюминия, применяемого для раскисления. В зависимости от марки в этом сплаве может быть от 0,1 до 3,0 % магния [190]. Второй источник магния – это огнеупорная футеровка, содержащая оксид магния. Анализ равновесия при температуре $1874K$ между оксидом магния, входящим в состав футеровки, и жидкой сталью показывает [74], что слой расплава, контактирующий с футеровкой, может обогащаться магнием до концентрации 0,0028%. Повышения его концентрации до десятитысячных долей процента достаточно для образования магнезиальной шпинели либо по гомогенному

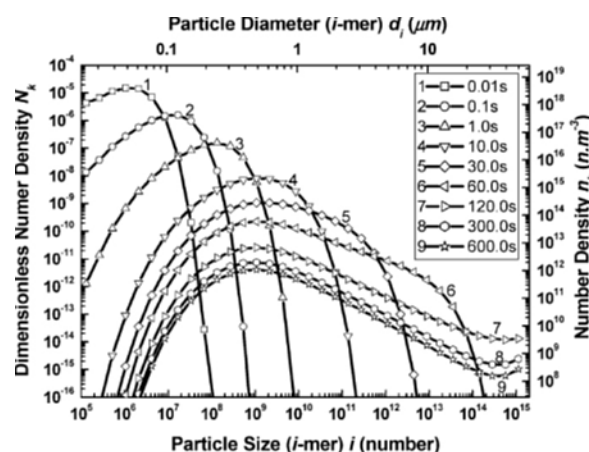


Рис. 1.3. Эволюция размеров ансамбля неметаллических включений [53]

механизму, либо в результате взаимодействия растворенного магния с попадающими в этот слой включениями корунда, образовавшимися накануне при раскислении [75, 76]. Другим источником магния являются покровные и рафинировочные шлаки, в которых содержится до 10% MgO [77]. Магний переходит в стальной расплав из шлака по схожему механизму. Включения магнезиальной шпинели, как и включения корунда, плохо деформируются при горячей пластической деформации и разрушаются в строчки [49]. Большое количество таких включений приводит к зарастанию разливочных стаканов [78-80] и к отклонениям от стационарных режимов разливки.

Модифицирование кальцием. Раскисление стали алюминием обеспечивает требуемую низкую концентрацию кислорода, но образующиеся остроугольные продукты, корунд и шпинели, служат концентраторами напряжений, способствуют образованию микротрещин, охрупчивающих металлическую матрицу, и снижают свойства готовых изделий [37, 49]. В случае применения комплексных раскислителей, продукты раскисления более легкоплавки. Это дает возможность более полного удаления НВ из расплава за счет их лучшей коалесценции и ассимиляции шлаком. В частности, в ИМЕТ им. Байкова [81, 85] была разработана технология так называемого безалюминиевого раскисления колесных сталей. Раскисление за счет ввода только кремний- и марганецсодержащих ферросплавов позволило снизить долю отсортированного по УЗК металла до 1,39% против 3,66%. При этом концентрация алюминия в готовой стали составила менее 0,005%, а кальция 0,001% – 0,002%. Кальций специально не вводили, а нужное количество его восстанавливалось из покровного шлака [147]. Заметим, что для реализации такой технологии необходимо осуществлять глубокую десульфурацию стали до $[S] < 0,003\%$, что нецелесообразно экономически. Более эффективным является модифицирование НВ кальцием или его сплавами, вводимыми в виде порошковой проволоки.

Кальций очень плохо растворим в жидкой стали [82] и обладает низкой температурой кипения, что обуславливает трудность его использования.

Конкретный тип образующихся при модифицировании включений зависит от соотношения кальция и алюминия в стали.

Для образования благоприятных алюминатов кальция необходимо соблюдать оптимальное соотношение $[Ca]/[Al]$. При увеличении содержания кальция в стали увеличивается доля CaO в составе оксидных включений и снижается температура плавления включений вплоть до $1360^{\circ}C$ (в случае соединений эвтектического состава, соответствующих стехиометрии $12CaO \cdot 7Al_2O_3$) за счет увеличения доли жидкой фазы в составе включения. Это приводит к значительному облегчению процессов коалесценции включений, их укрупнению и удалению [90, 95]. В этом случае, общее количество включений снижается, однако, если такие включения все же не успели всплыть и были захвачены фронтом кристаллизации, то впоследствии могут послужить причиной брака колесной стали по загрязненности неметаллическим включениям [30]. Необходимо отметить, что при формировании слишком большого количества жидких продуктов модифицирования (с большой долей CaO в составе) может происходить размытие и разрушение стопоров сталеразливочных ковшей [189]. Этому же будет способствовать повышенное количество растворенного кальция в стали.

При ограничении количества алюминия в готовых железнодорожных колесах менее 40 ppm минимальная отбраковка по НВ достигается при соотношении $[Ca]/[Al]$ 0,23–0,31 [83-86], при котором образуются легкоплавкие моно- и биалюминаты кальция, эффективно удаляющиеся из расплава при ВПО, что хорошо согласуется с результатами [68,69], где для трубных сталей расчетным путем было определено оптимальное соотношение $[Ca]/[Al]$, формализованное уравнением $\lg[Ca] = (0,701\lg[Al] - 0,709 \pm 0,125)$.

Часто кальций используют и для управления морфологией сульфидов, но проблема заключается в том, что образующиеся в процессе обработки сульфиды кальция CaS наряду с высококальциевыми включениями $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ также способствуют разрушению погружных стаканов [87-89]. Степень разрушения внутренней поверхности стаканов пропорциональна объемной доле CaS [90]. Повышение концентрации кальция в расплаве позволяет модифицировать и

сульфиды марганца, вытягивающиеся при прокатке в длинные нитевидные НВ, в компактные высокотемпературные сульфиды кальция CaS, благоприятной округлой морфологии. Сульфиды кальция плакируют остроугольные включения корунда и шпинелей (рис.1.4) [37], что значительно повышает механические и эксплуатационные свойства [3, 26].

Образование сульфидов кальция происходит по двум механизмам. Принято считать, что весь кальций расходуется на модифицирование существующих оксидных неметаллических включений и на образование новых. При этом сульфиды кальция образуются при затвердевании в

виде чистых CaS или растворов типа (Ca,Mn)S [65,66,69,72,90]. Однако в ряде работ показано, что в окрестности вводимой проволоки силикокальция создаются условия для образования первичных сульфидов кальция в жидкой стали [91-93], которые затем медленно перекристаллизуются в равновесные алюминаты кальция (рис. 1.4). В описанных опытах [91-93] даже при активном перемешивании в индукционной печи через 15 минут после ввода проволоки до 25% всех обнаруженных в стали НВ – нерастворившиеся первичные сульфиды кальция [93]. В сталь-ковше в условиях плохого перемешивания этот процесс будет более длительным. Образованию первичных сульфидов кальция в колесной и рельсовой сталях с высоким содержанием углерода 0,6-0,8% будет способствовать еще и низкое содержание свободного кислорода на момент модифицирования, так как эти стали вакуумируют [86].

Сам процесс модифицирования состоит из последовательных превращений (рис.1.5) уже существующих в расплаве продуктов раскисления в алюминаты кальция разной стехиометрии. Сначала на поверхности корунда образуется гексалуминат кальция, а процесс лимитируется скоростью подвода реагентов из жидкого расплава. После этого за счет повышения концентрации кальция в

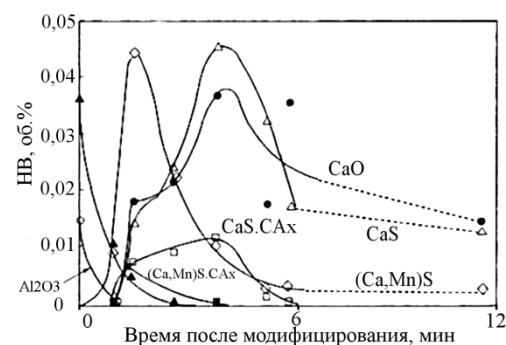


Рис. 1.4. Зависимость количества и состава НВ в жидкой стали от времени после ввода порошковой проволоки силикокальция [91]

поверхностном слое включения образуется биалюминат кальция, а слой гексалумината продвигается вглубь включения и т.д. Начиная с этой стадии скорость трансформации НВ будет невысокой, а лимитирующей стадией будет диффузия реагентов от поверхности вглубь включения. Очевидно, что чем больше НВ, тем дольше будет происходить его эволюция от корунда до чистого моноалюмината кальция, плакированного сульфидом кальция.

Для достижения нужных соотношений реагентов необходимо изменять расходы материалов при выплавке, в соответствии с особенностями конкретного предприятия. В работе [90], используя автоматический анализ частиц, исследовали включения в пробах из сталь-ковша и из промежуточного ковша плавов среднеуглеродистых сталей, получаемых из полупродукта, выплавляемого в кислородном конвертере, и модифицированных силикокальцием типа СК30 с расходами 0,3 и 0,8 $кг/т_{ст}$ после вакуумирования (рис.1.6). Колесные и рельсовые стали производят по похожей схеме.

Для анализа эффективности модифицирования авторами было предложено нанести фигуративные точки составов на тройные диаграммы в координатах элементов, в наибольшем количестве присутствующих в НВ. В обоих случаях до модифицирования практически все включения представлены практически чистым корундом.

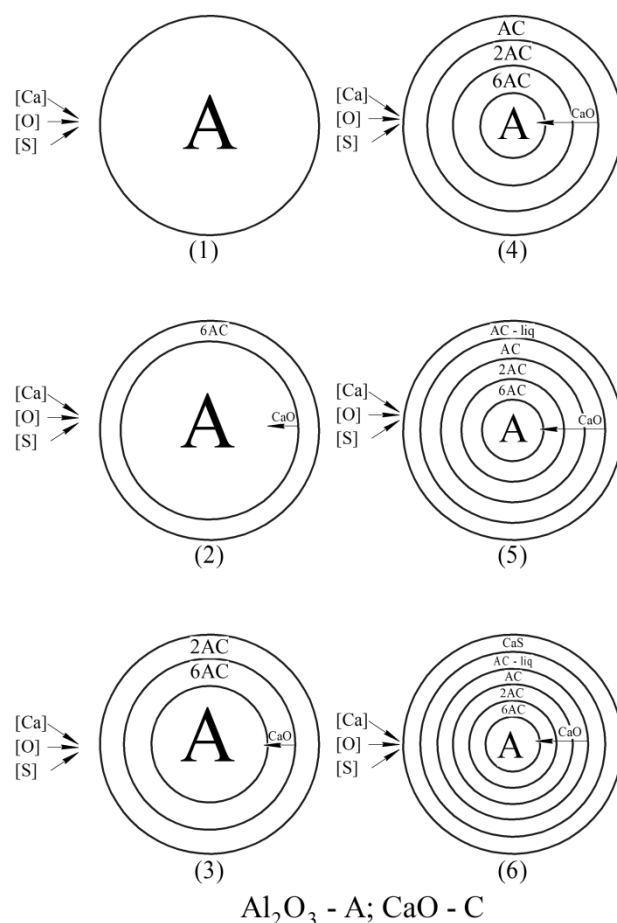


Рис. 1.5. Схема трансформации корунда при модифицировании кальцием [92]

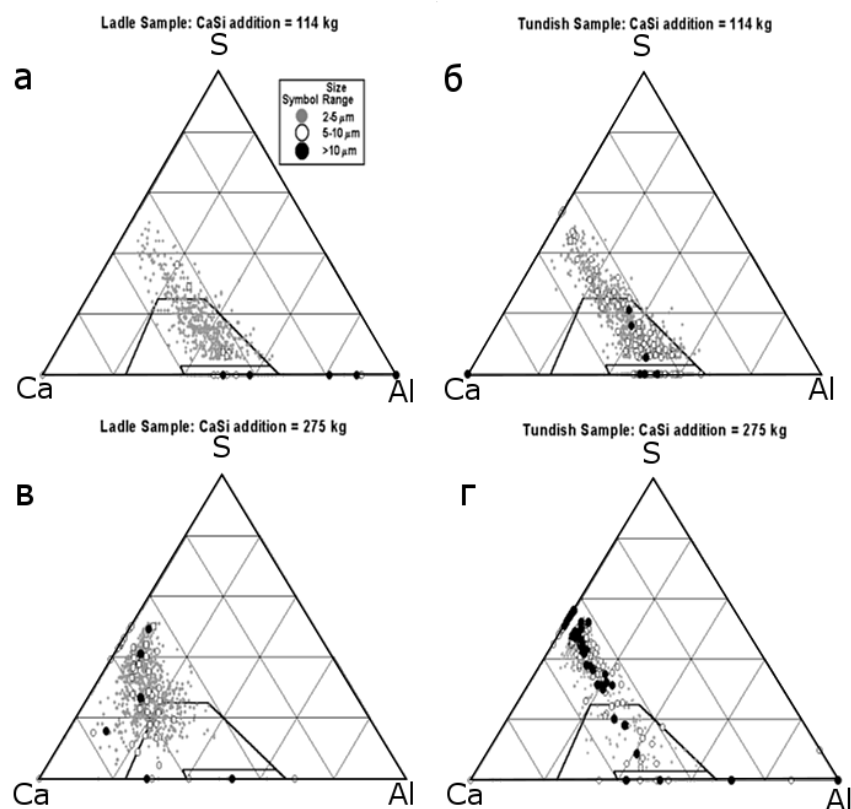


Рис. 1.6. Состав и размеры включений в образцах стали, взятых из ковша и во время разливки, после добавления $0,3 \text{ кг}/m_{cm}$ (а,б) и $0,8 \text{ кг}/m_{cm}$ (в,г) CaSi [90], нанесенные на тройную диаграмму Ca-Al-S

Модифицирование силикокальцием с расходом $0,3 \text{ кг}/m_{cm}$ позволило перевести большую часть неметаллических включений в моноалюминаты (рис. 1.6, а, внутри очерченной области), но остались крупные гексаалюминаты кальция. По ходу разливки продолжается твердофазная стадия модифицирования и происходит удаление крупных НВ в шлак, поэтому гексаалюминатов уже нет, но оставшиеся включения увеличиваются в размерах из-за их коагуляции (рис. 1.6, б).

Модифицирование с большим расходом $0,8 \text{ кг}/m_{cm}$ силикокальция (рис. 1.6,в) привело к образованию высококальциевых алюминатов и сульфидов кальция, поэтому фигуративные точки составов НВ смещены к кальциевому углу диаграммы и к точке, отвечающей сульфиду кальция на оси «Ca-S» (рис. 1,6 в).

По ходу разливки НВ активно укрупняются (рис. 1.6, г), а неравновесные высококальциевые алюминаты перекристаллизуются в равновесные алюминаты и

сульфиды. Такие НВ откладываются на фильтрующих перегородках промежуточных ковшей и на стенках разливочных стаканов, что приводит к их полному затягиванию. Ни один из описанных вариантов не является оптимальным, так как при низком расходе порошковой проволоки образуются крупные оксидные НВ, а при высоком много сульфидов и окисульфидов, приводящих к зарастанию разливочных стаканов.

Модифицирование магнезиальной шпинели проводят таким же образом. Продуктами модифицирования могут быть как жидкие, так и твердые включения системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ (рис.1.7, а [94]).

Анализ поверхности растворимости компонентов в металле стали, содержащей 0,2%С, 0,3%Si, 0,6%Mn и 0,0005% Са показывает, что даже таких малых добавок кальция достаточно для перевода твердой магнезиальной шпинели в жидкие алюминаты кальция (рис. 1.7, б) [95]. При взаимодействии кальция с НВ протекают те же последовательные превращения, но с учетом фазовой диаграммы на рис. 1.7, а [94].

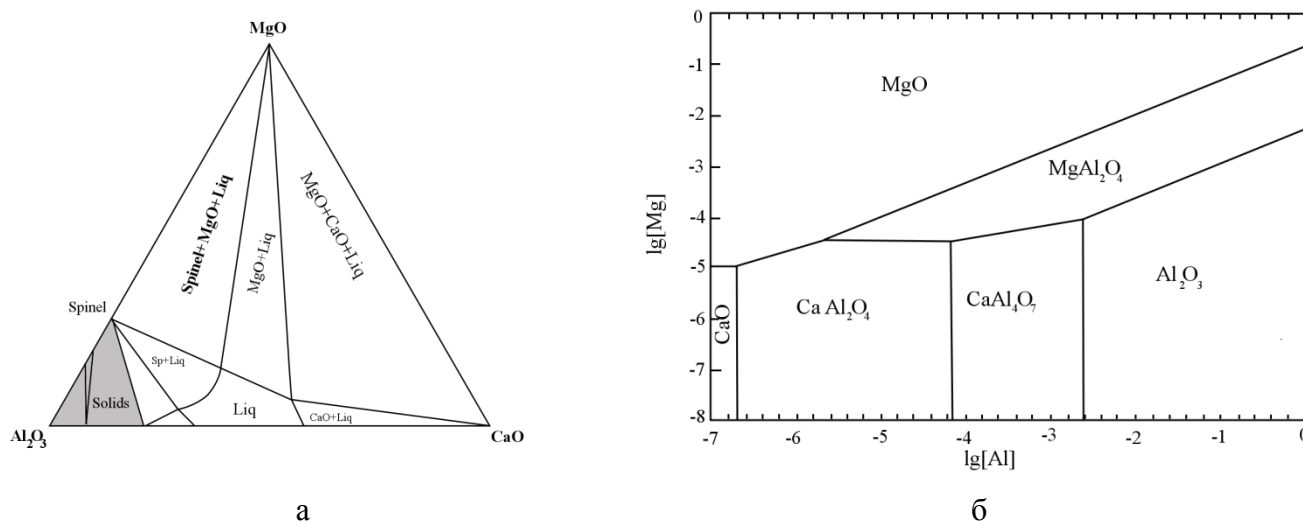


Рис. 1.7. Фазовая диаграмма $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ при температуре 1600°C (а)[94] и поверхность растворимости компонентов в металле для системы Fe-C-Si-Mn-Mg-0,0005Ca (б)[95]

Авторы [96] изучали процесс модифицирования трубной стали кальцием в ковше с помощью автоматического анализа большого количества частиц. На

тройной диаграмме Al-Ca-Mg (рис. 1.8, а) нанесены фигуративные точки составов большого количества НВ до модифицирования, которые сконцентрированы вокруг точки, отвечающей чистой магнезиальной шпинели.

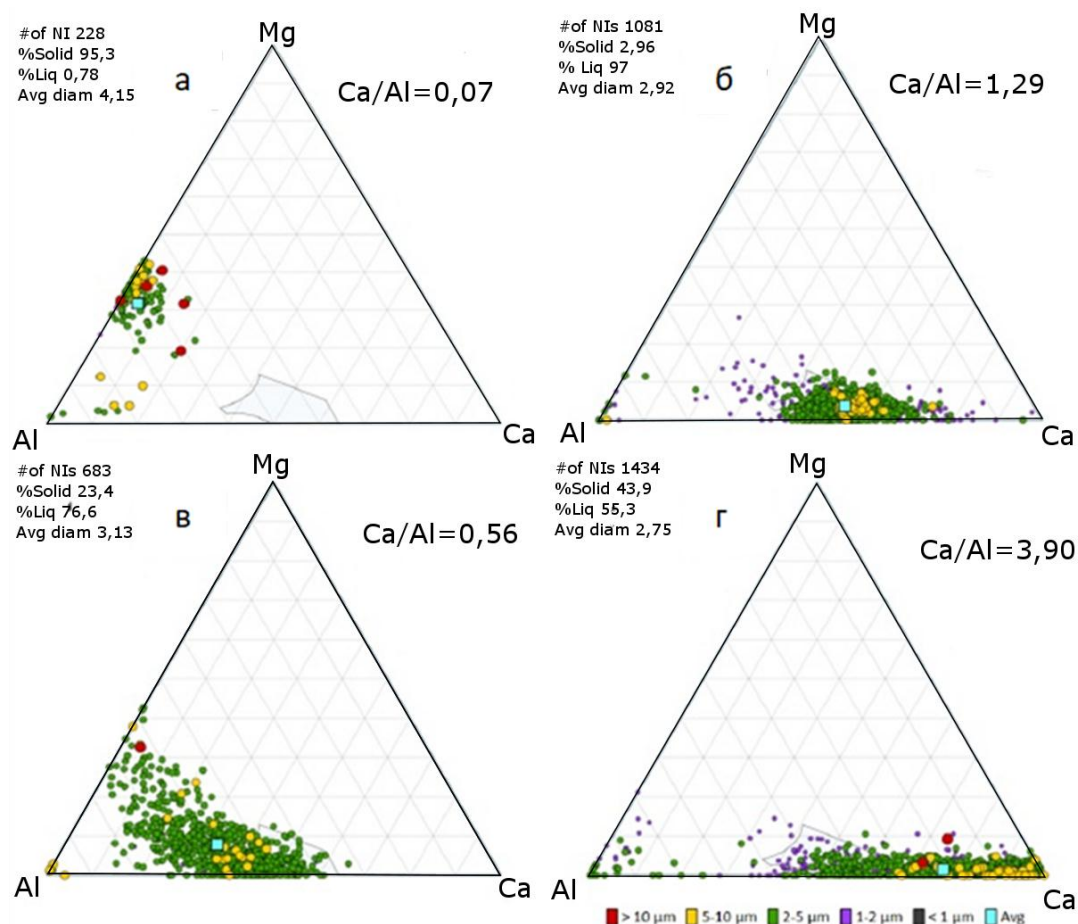


Рис. 1.8. Тройные диаграммы включений в трубной стали до (а), после оптимальной (б), после недостаточной (в) и после чрезмерной обработки кальцием (г) [96]

В плавке с оптимальным модифицированием точки смещены в область существования жидких НВ системы Al_2O_3 -CaO-MgO (рис. 1.8, б). Именно такие включения благоприятны для их дальнейшего удаления из стали, а применяемый расход кальция и алюминия можно считать оптимальным, так как в этом случае реализуется оптимальное соотношение между алюминием, кальцием и магнием, при котором образуются жидкие продукты (рис. 1.7, б). В плавке, модифицированной небольшим количеством кальция (рис. 1.8, в), кроме жидких НВ системы Al_2O_3 -CaO-MgO обнаружены твердые НВ магнезиальной шпинели, приводящие к зарастанию погружных стаканов при непрерывной разливке и

повышенной загрязненности готовых изделий. При повышенном расходе кальция обнаружен эффект перемодифицирования, когда образуется большое количество богатых кальцием алюминатов и сульфидов кальция (рис. 1.8, г).

Момент модифицирования играет очень важную роль. Через 25 минут после введения силикокальция из-за интенсивного испарения кальция количество модифицированных включений резко снижается, а через 40 минут кальций удаляется из расплава практически полностью [97]. Поэтому необходимо соблюдать оптимальную паузу между окончательным раскислением алюминием и модифицированием кальцием.

1.2.3. Поведение неметаллических включений при затвердевании непрерывнолитой заготовки

Загрязненность готовых изделий зависит от технологии выплавки и внепечной обработки, включая схему раскисления и модифицирования. Но формирование неоднородности распределения НВ по сечению НЛЗ происходит при затвердевании непрерывнолитой заготовки. Процессы затвердевания достаточно полно изучены и освещены в работах как отечественных [98-105], так и зарубежных авторов [106-108]. Рассмотрим те особенности затвердевания, которые оказывают влияние на распределение НВ в заготовке: формирование структурных зон НЛЗ с учетом гидродинамики затвердевающего расплава, взаимодействие неметаллических включений с набегающим фронтом кристаллизации (ФК), образованием третичных НВ, связанных с ликвацией химических элементов.

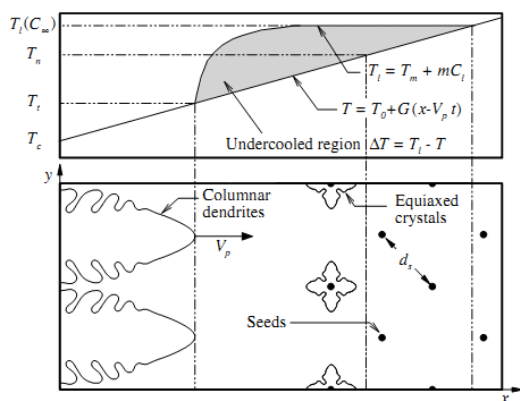
а) Формирование структурных зон НЛЗ

Формирование структурной неоднородности НЛЗ оказывает значительное влияние на характер распределения НВ по ее сечению [98-103, 109].

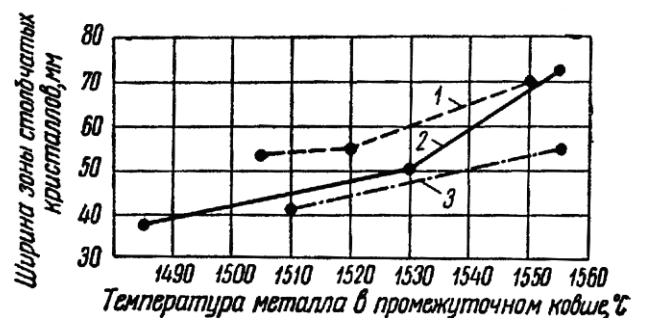
В начальный момент времени при попадании жидкой стали в кристаллизатор возникает высокий градиент температур [110] и формируется область мелких прикорковых кристаллов [103]. Скорость затвердевания в первые секунды после

попадания металла в кристаллизатор МНЛЗ может достигать 100 мм/мин [105], и поэтому происходит вмораживание первичных и вторичных неметаллических включений. По мере нарастания твердой корочки, толщина которой на выходе из кристаллизатора зависит от скорости вытягивания, и с образованием воздушного зазора между НЛЗ и кристаллизатором происходит снижение скорости кристаллизации и температурного градиента. При этом начинается образование области столбчатых кристаллов по последовательному механизму, а затем центральной области разориентированных кристаллов уже по объемному механизму при снижении теплоотвода в зоне вторичного охлаждения МНЛЗ [98, 102, 103, 106, 107].

Переход от последовательного затвердевания к объемному происходит, когда перед фронтом столбчатых кристаллов накапливаются примеси, образующие так называемый диффузионный слой, протяженность которого увеличивается вместе со снижением скорости кристаллизации [103]. В силу конечности скорости диффузии примесей в жидком металле жидкость перед фронтом кристаллизации (ФК) будет постепенно насыщаться ликватами, и в какой-то момент большая часть расплава окажется в области концентрационного переохлаждения, и начнется формирование области разориентированных кристаллов (рис. 1.9,а [107]).



а



б

Рис. 1.9. Схема перехода от последовательного затвердевания к объемному (а) [103] и влияние параметров разлива на протяженность столбчатых кристаллов (б) (кривые 1, 2, 3 - соответственно наибольшая, промежуточная и наименьшая скорости вытягивания заготовки)[99]

Для прогнозирования этого перехода используют уравнения вида [111]

$$G < 0,6 \cdot N_0^{-1/3} \cdot \Delta T_c \cdot \left(1 - \frac{\Delta T_n^3}{\Delta T_c^3}\right) \quad (1)$$

где G – температурный градиент, K/m , N_0 – число зародышей кристаллов надкритического размера, ΔT_n – переохлаждение, необходимое для роста зародыша, ΔT_c – степень концентрационного переохлаждения.

Используя подобные модели, в работах [110, 114] спрогнозирован переход от столбчатых кристаллов к разориентированным для НЛЗ круглого сечения диаметром от 210 до 280 мм и получен упрощенный критерий перехода (2)

$$\frac{G^{2,93}}{R} \leq 1,39 \cdot 10^{13} \quad (2)$$

где R – скорость кристаллизации, m/c .

Таким образом, повышение градиента в жидком металле на фронте кристаллизации, достигаемое за счет повышения температуры разливки стали увеличивает протяженность столбчатых кристаллов, равно как и увеличение скорости вытягивания заготовки (рис. 1.9, б) [99, 101, 109, 110, 114].

Известны работы, в которых учтено взаимодействие дендритов, внутридендритной и окружающей дендритные кристаллы маточной жидкости [58] с учетом естественной и вынужденной конвекции [59], вызванной струей стали, попадающей в кристаллизатор и других факторов [113, 114]. Однако эти подходы приводят к довольно громоздким вычислениям и не универсальны. Несмотря на основательную проработанность, эти модели рассматривают переход от столбчатых кристаллов к разориентированным отдельно от неметаллических включений. Лишь в единичных работах интерпретируют распределение НВ по сечению НЛЗ с учетом структурных зон, например [113]. Однако установленные авторами закономерности сомнительны, так как не приведены критерии, с

помощью которых оценивали связь дендритной структуры и неметаллических включений.

б) Захват НВ фронтом кристаллизации.

Взаимодействие фронта кристаллизации с образовавшимися НВ определяется смачиваемостью НВ маточным расплавом и образовавшимися дендритами, локальными условиями затвердевания и наличием конвективных потоков жидкости вблизи фронта кристаллизации. С другой стороны, важно соотношение размера неметаллических включений и расстояний между дендритными ветвями первого порядка (первичные расстояния) [115]. Если размер включения меньше, чем это расстояние, то частица может свободно перемещаться относительно дендритных ветвей, в отличие от больших НВ. Однако когда мелкие НВ достигают фронта кристаллизации, они захватываются, так как оказываются за границей выливаемости [55, 116]. Захвату также будет способствовать хорошая смачиваемость в системе «НВ–твердая сталь». Экспериментальные исследования показали [117], что частицы, размер которых меньше первичных расстояний, захватываются фронтом кристаллизации практически всегда, а не выносятся конвективными потоками в сердцевину заготовки.

Крупное НВ будет захватываться, если все действующие на него силы, включая движение потоков расплава, ускорение свободного падения и градиент поверхностных сил, находятся в равновесии. Если же существует преимущественный вектор силы, действующей на НВ, оно с большой вероятностью будет отторгнуто от фронта кристаллизации.

Схема взаимодействия частиц с дендритами внутри двухфазной зоны приведена на рис. 1.10, а [116], а рядом приведены результаты расчета, которые показали, что большая часть крупных НВ отторгается в центральную часть заготовки. В этих расчетах не учитывали переход от столбчатых кристаллов к разориентированным, всплывание неметаллических включений по Стоксовскому механизму, реализуемое в условиях криволинейной МНЛЗ, и ликвационные

явления, провоцирующие образование третичных включений в междендритном пространстве. Аналогичные результаты получены авторами [55, 118].

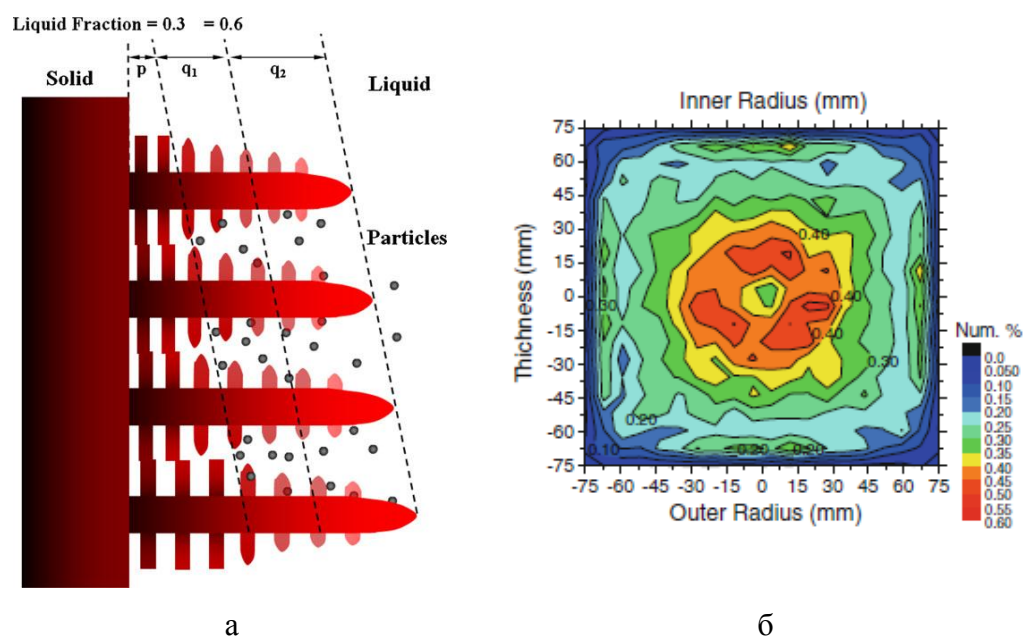


Рис. 1.10. Схема взаимодействия растущих дендритов и неметаллических включений (а), и результаты моделирования распределения НВ по сечению НЛЗ (б) [116]

Важным допущением всех этих работ является то, что в них не учитывают реальный состав неметаллических включений, а предполагают, что все НВ это чистый корунд. Как было показано выше, первичные и вторичные НВ могут быть представлены разнообразными продуктами модифицирования, помимо которых будут образовываться третичные НВ, природа которых связана с ликвацией в первую очередь кислорода и серы.

в) Образование третичных НВ и дисперсность дендритной структуры

Дисперсность дендритной структуры обычно оценивают расстояниями между осями дендритов различного порядка – первого, второго, третьего и т.д. [103]. Расстояние между осями первого порядка λ_1 зависит от интенсивности зародышеобразования (гомогенного и гетерогенного), а расстояния между дендритными ветвями второго порядка λ_2 характеризует локальное время затвердевания, и как следствие, степень развития диффузионных процессов при затвердевании дендритной ячейки и возникающую химическую

микронеоднородность литой стали. С увеличением λ_2 возрастает разница между содержанием химических элементов в дендритных остовах и в междендритных пространствах. От поверхности заготовки первичные и вторичные межосные расстояния увеличиваются со снижением градиента температуры в жидком металле, со снижением скорости роста кристаллов и увеличением локального времени затвердевания [60, 120]. В работе [119] было показано, что для большинства сталей реализуется соотношение между расстояниями между осями первого и второго порядка, близкое к двум. На расстояния между дендритными ветвями, измеряемыми в твердом металле, оказывают влияние и процессы диффузионной коалесценции по механизму Оствальда [107, 108, 120-124] при длительном контакте жидкой фазы с дендритным кристаллом.

Таким образом, скорость охлаждения и связанное с ним локальное время затвердевания, непрерывно изменяющиеся по ходу затвердевания слитка или отливки могут быть восстановлены путем анализа характера распределения расстояний между дендритными ветвями как первого, так и второго порядков от охлаждающей поверхности к тепловому центру [60, 110, 123, 125-127].

Для прогнозирования химической неоднородности внутри дендритной ячейки используют разные модели:

1. Правило равновесного рычага для случая неограниченной диффузии как в твердой, так и в жидкой фазах.
2. Уравнение Шейла или правило неравновесного рычага для случая неограниченной диффузии в жидкости и отсутствия диффузии в твердом.
3. Уравнения Броуди и Флеммингса, Кляйна и Курца, Онака и другие, в которых так или иначе учитывается обратная диффузия примесей в твердой фазе [103].

Еще Гуляев Б.Б. установил связь размеров третичных сульфидов марганца и условий охлаждения [104] – с уменьшением скорости охлаждения размер третичных сульфидов увеличивается. Распределение включений относительно дендритной структуры слитка определяется моментом образования включений и их поведением в процессе кристаллизации стали. Первичные и вторичные

оксиды, формирующиеся при высоких температурах, как правило, распределены стохастически, а количество и размер третичных сульфидов, формирующихся при затвердевании, зависит от расстояния между первичными и вторичными осями [60, 104]. С увеличением расстояния между дендритными ветвями второго порядка размер сульфидных НВ увеличивается.

В работах [126, 127] изучали связь дисперсности литой структуры, размеров и характера распределения сульфидов марганца с параметрами затвердевания. Было показано, что при направленном затвердевании количество сульфидов железа и сульфидов марганца увеличивается вместе с увеличением размера дендритной ячейки.

В работе [128] была создана комплексная модель для прогнозирования состава НВ в ходе охлаждения и затвердевания стали. Авторы учитывали ликвацию с помощью модели Кляйна-Курца, рассчитывали среднюю скорость охлаждения по результатам измерений расстояний между дендритными ветвями второго порядка в НЛЗ и с учетом этого проводили термодинамическое моделирование образования включений с использованием программного комплекса Fact Sage. Но авторы не привели достоверного сравнения расчетов с реальными составами и размерами НВ. Авторы [129] разработали модель с распределенными параметрами, в которой помимо ликвации по уравнению Онака исследовали эволюцию распределения размеров сульфидов марганца в зависимости от концентрации серы и скорости охлаждения. Однако в этих работах не учитывали образования других НВ, кроме MnS.

Заметим, что при моделировании неметаллических включений целесообразно использовать уравнение Шейла, так как в подавляющем большинстве случаев образование более низкотемпературных включений происходит по гетерогенному механизму на подложках из ранее сформировавшихся НВ [69, 166]. Использование уравнений, учитывающих обратную диффузию в твердом, не дает принципиально иной информации применительно к моделированию НВ, но значительно усложнит вычисления.

Влияние кальция, как сильного сульфидообразующего элемента, на природу третичных НВ изучали в работе [130], моделируя конкурентный рост сульфида кальция, оксида кальция и сульфида марганца. При модифицировании кальцием возможно образование комплексных сульфидов $(Ca,Mn)S$, из-за изоморфности их кристаллических решеток [131].

Таким образом, каждая отдельная стадия формирования НВ в настоящее время поддается моделированию, но создание комплексной модели, учитывающей взаимное влияние всех факторов, практически невозможно.

1.3. Методы оценки неметаллических включений применительно к сталям транспортного назначения

Экспериментальное изучение НВ в готовом металле является одним из самых эффективных и надежных способов управления сталеплавильной технологией. Поэтому на предприятиях всегда помимо сдаточных лабораторий существуют научно-исследовательские центры, обладающие достаточными инструментальными возможностями для детальных исследований неметаллических включений. В настоящее время разработаны разнообразные методы анализа, которые можно разделить на две большие группы: металлографический анализ, который проводят с помощью оптического микроскопа и который обладает статистической надежностью, простотой и хорошей воспроизводимостью, и неметаллографические, которые позволяют получить больше информации, но гораздо более трудоемкие. Рассмотрим в этом разделе эти методы более подробно.

1.3.1. Методы экстрагирования НВ из образца

а) Фракционный газовый анализ

Определение общего содержания кислорода в стали давно и успешно применяется для оценки содержания оксидных НВ. Преимущества методов

газового анализа – высокая точность определения (0,5 ppm), простота выполнения и малые затраты времени на один анализ. Все это дало толчок к созданию [143, 144] и дальнейшему развитию [81, 83, 85, 147-152] метода фракционного газового анализа (ФГА).

Фракционный газовый анализ (ФГА) представляет собой модификацию метода восстановительного плавления в графитовом тигле в токе несущего газа при заданной линейной скорости нагрева образца [81]. Метод анализа основан на различии температурных зависимостей термодинамической прочности нитридов и оксидов, в которых находится основная часть связанного в металле азота и кислорода.

Получаемая в ходе нагрева эвалограмма представляет набор пиков, каждый из которых соответствует тому или иному типу оксидных включений. Пики имеют свои характеристические температуры начала и максимума восстановления, по которым возможна идентификация химических соединений.

Коллективом авторов из ИМЕТ им. Байкова предложены методики оценки, как содержания различных оксидов, так и нитридов [81,147-152]. Проблема этого метода заключается в том, что температуры восстановления, например, магниезальной шпинели, гексаалюминатов и биалюминатов кальция близки, поэтому такие разные по своим свойствам и природе включения, будут отнесены этим методом в одну группу [147]. С помощью этого метода невозможно определить размер включений, столь важный для работоспособности изделий. Тем не менее, этот метод обладает очень хорошей экспрессностью и представительностью, и применим для on-line контроля НВ по ходу ВПО. Также эта методика включена в стандарт на рельсы ГОСТ Р 51685-2000Т «Рельсы железнодорожные. Общие технические условия», где помимо общего содержания кислорода необходимо контролировать количество высокоглиноземистых включений.

б) Петрографический метод (электролитический)

Одним из нераспространенных методов исследования НВ является электролитическое выделение НВ из стали с последующим петрографическим

анализом [40, 64]. Включения исследуют в проходящем свете после экстрагирования. Петрографический метод – единственный из всех методов позволяет идентифицировать оксиды, субоксиды и фазы переменного состава, а также оценить реальную морфологию НВ и их размеры в объеме. Особенно результативен этот метод в комплексе с другими методами: химическим, микрорентгеноспектральным, масс-спектрометрическим и другими. Существенным недостатком этого метода является его трудоемкость, и как следствие, статистическая непредставительность.

1.3.2. Металлографические методы

Наиболее распространены методы оценки и исследования НВ, основанные на оптической световой микроскопии. Эти методы используют либо стереологические измерения [132-135], либо сравнение с эталонными шкалами [136-139]. Рассмотрим достоинства и недостатки распространенных методик, описанных в отечественных и зарубежных стандартах.

Самый простой способ оценки - это сравнение с эталонными шкалами, используемое в отечественном ГОСТ 1778-70 [138], американском ASTM E 45 [139], немецком DIN 50602 [137], европейском EN10247 [136]. Такой анализ можно проводить быстро, и для этого не требуются дорогостоящее оборудование. Используемая классификация НВ позволяет оценить вклад того или иного типа неметаллических включений в свойства готовой продукции. Однако оценка в баллах довольно грубая, а классификацию по химическому составу на хрупкие силикаты, недеформирующиеся силикаты, оксиды точечные (ГОСТ 1778-70) или глобулярные оксиды и алюминаты (ASTM E 45) проводят по морфологии НВ, а не по их истинному химическому составу. Более того, такая классификация может вводить сталеплавильщиков в заблуждение, так как в сталях, модифицированных кальцием, силикаты не могут образоваться. Поэтому такая оценка подходит только для приемосдаточных испытаний стали, но не подходит для совершенствования технологии.

Анализ в соответствии с американским стандартом ASTM E 1245 [134] позволяет оценить общее содержание, средний размер и характер взаимного распределения НВ в стали. Анализ проводят от поля к полю, рассчитывая средние значения объемной доли НВ, оксидов или сульфидов, средний и максимальный диаметры по Фере, межчастичные расстояния и погрешность измерений. Достоверность результатов зависит, прежде всего, от увеличения, при котором проводят измерения, и от числа просмотренных полей. Например, в работе [140] показали, что при увеличении $\times 100$ число полей зрения для достижения погрешности измерения в 10% должно быть около 600. Однако в настоящее время современное оборудование позволяет изготавливать качественные металлографические шлифы без царапин и других артефактов, и широкое применение нашли автоматические анализаторы изображения [141, 142], позволяющие существенно увеличить точность анализа. Поэтому в стандарте ASTM E 1245 [134] рекомендовано просматривать 100 полей зрения, а увеличение следует выбирать в зависимости от размеров изучаемых объектов. По этому стандарту проводят оценку неметаллических включений в сталях колесах и рельсах.

Основным недостатком этого метода является невозможность идентифицировать химический состав НВ, а также невозможность учесть экзогенные неметаллические включения, неравномерно распределенные по объему образца.

Изучение реального состава единичных НВ методами рентгеноспектрального микроанализа также можно отнести к металлографическим методам. Этот способ давно и успешно используется в исследовательских лабораториях, но получаемая информация не дает объективной картины многообразия НВ в реальных промышленных сталях. Для объективной статистически значимой оценки количества, размера и состава НВ в промышленных сталях целесообразно использовать базы данных, полученные методом автоматического анализа частиц (АФА) [87, 88, 90, 94-97, 118] и содержащие информацию о большом количестве НВ. Суть метода заключается в

следующем: приготовленный металлографический шлиф помещают в камеру сканирующего электронного микроскопа, оснащенного энергодисперсионным спектрометром и моторизованным предметным столом. Оператор задает произвольную область на шлифе, внутри которой затем будет проводить анализ. На первом поле по условной «яркости», определяемой разностью химических составов стальной матрицы и НВ, происходит детектирование неметаллических включений, а затем определение их химического состава и метрических характеристик в автоматическом режиме. Когда все НВ внутри поля проанализированы, происходит перемещение предметного стола на следующее поле зрения и т.д. Таким образом, создается представительная база данных составов и размеров НВ. Количество анализируемых частиц при АФА сопоставимо с металлографическими методами исследований с помощью световых микроскопов. Однако этот метод используется в основном за рубежом и не распространен в нашей стране. Например, в работах [95, 96] (рис. 1.7-1.8), этот метод используется лишь как иллюстрация статистически достоверного определения среднего состава НВ. Только в некоторых работах авторы пытались разделять включения на классы, используя довольно примитивные правила. По нашему мнению этот метод, позволяющий получать информацию о составе и размерах большого количества неметаллических включений, при правильном выявлении групп НВ внутри получаемых обширных баз данных, может быть использован как основа для совершенствования технологии.

Для оценки экзогенных неметаллических включений, чрезвычайно неоднородно распределенных по объему стали, широко используют методики, основанные на статистике экстремальных значений [153]. Этот метод активно используется за рубежом для прогнозирования усталостных свойств сталей [34, 45, 154-157], определяемых размером наибольших неметаллических включений, и для оценки качества металлопродукции. Уже больше 10 лет в Мичиганском Институте Математической статистики (Institute of mathematical statistics) проводят международную конференцию «Статистика экстремальных значений» (International Conference on Extreme Value Analysis), на которой

регулярно докладывают результаты исследования неметаллических включений в стали. Более того, в 2005 году в США впервые был принят соответствующий стандарт [135]. В России такие методики не разработаны и не используются ни в промышленности, ни в исследовательских целях. Известна лишь одна работа, выполненная коллективом авторов из ИМЕТ РАН [158], в которой распределения Гумбеля и Парето использовали для расчета вероятности обнаружения в стали НВ заданного размера для оценки долговечности железнодорожных рельсов. Однако эта работа не получила дальнейшего развития.

Последние две методики представляют интерес в виду широких возможностей, которые они открывают, и будут детально рассмотрены в настоящей работе.

Заключение по Главе 1

Таким образом, анализ литературы позволил заключить следующее:

1. Негативное влияние неметаллических включений на свойства готовой продукции транспортного назначения неоспоримо. Противоречивость мнений о влиянии типа НВ, их количества, размера и характера взаимного расположения связано с многообразием существующих видов неметаллических включений.

2. Несмотря на развитие термодинамического и кинетического описания неметаллических включений, в настоящее время отсутствует подход, позволяющий одновременно учесть вклад всех сопряженных процессов образования НВ, их роста и удаления на фоне гидродинамики жидкого и затвердевающего расплава, дендритной и зональной ликвации, формирования различных структурных зон слитка, на фоне которых протекает их образование и эволюция. Существующие модели носят частный характер, а модели, учитывающие кинетику процессов, не обоснованы физико-химически.

3. Существующие методы оценки и исследования НВ ограничены, и зачастую могут вводить исследователя в заблуждение. Классификация НВ, предусмотренная этими металлографическими стандартами, проводится по

морфологии, а не по составу. Сами типы НВ из стандартов часто не соответствуют реальным НВ в стали, производимой по современной технологии.

4. Для осмысленного совершенствования технологии внепечной обработки для минимизации загрязненности НВ сталей транспортного назначения необходима разработка комплекса методов, включающих статистически достоверную оценку составов и размеров НВ, выполненную современными экспериментальными методами. Перспективным является создание методик, основанных на автоматическом рентгеноспектральном микроанализе представительного количества неметаллических включений с последующей интерпретацией результатов с помощью термодинамического моделирования. Крупные неметаллические включения целесообразно описывать методиками, основанными на статистике экстремальных значений. Необходима адаптация существующего стандарта ASTM E 2283 применительно к изучаемым сталям.

Глава 2. Используемые материалы и стандартные методики

2.1. Промышленные образцы колесной стали

В работе исследовали промышленные образцы металла и анализировали паспорта плавов сталей 2-У, Т, В, С, и К76Ф (табл. 1), полученные в условиях АО «ЕВРАЗ НТМК». Образцы отбирали из ковша по ходу внепечной обработки и разливки, от НЛЗ и из готовых изделий. Всего проанализировано и изучено более 200 плавов различных сталей транспортного назначения. Отметим, что в таблице 1 отсутствуют алюминий и кальций, используемые для раскисления и модифицирования всех этих сталей. Это связано с тем, что остаточные концентрации этих элементов допускается изменять в широких пределах, а зависят они от технологии внепечной обработки.

Таблица 1

Марочный состав исследуемых сталей

Элемент	С	Mn	Si	V	S	P	Cr	Ni	Cu
					Не более				
Марка	Масс. %								
2-У	0,55- 0,63	0,5- 0,9	0,22- 0,45	0- 0,015	0,025	0,03	0,03	0,25	0,25
Т	0,62- 0,70	0,5- 1,00	0,22- 0,65	0- 0,015	0,005- 0,025	0,03	0,25	0,25	0,25
В	0,57- 0,67	0,6- 0,90	0,15- 1,00	0-0,04	0,005- 0,040	0,03	0,25	0,25	0,35
С	0,67- 0,77	0,6- 0,90	0,15- 1,00	0-0,04	0,005- 0,040	0,03	0,25	0,25	0,35
К76Ф	0,71- 0,82	0,71- 1,15	0,25- 0,6	0,03- 0,15	0,025	0,025	0,25	0,25	0,25

Исследовали непрерывнолитые заготовки круглого сечения диаметром 430 мм для железнодорожных колес из сталей 2-У и Т, произведенные по ГОСТ 10791-2004, и сталей В и С, произведенных по спецификации BNSF Wheel Specifications-1-30-09; непрерывнолитые заготовки прямоугольного сечения размером 300-360 мм для рельсов из стали К76Ф, произведенные по ГОСТ 398-96. От непрерывнолитых заготовок отбирали полнопрофильные плоскопараллельные темплеты толщиной 10-15 мм. Из готовых колес отбирали по 6 образцов из обода колеса, согласно соответствующему нормативному документу.

В таблице 2 представлен исследованный сортамент и тип отобранных образцов.

Таблица 2

Исследованный сортамент и тип отобранных образцов

№	Марка, назначение	Пробы по ходу сталеплавильного передела	Темплет НЛЗ	Готовое изделие
1	2-У, колесная		+	+
2	Т, колесная		+	
3	С, В, колесная	+	+	+
4	К76Ф, рельсовая		+	

Исследуемые стали выплавляют дуплекс-процессом [86] в кислородных конвертерах емкостью 160 т с промежуточной обработкой полупродукта на установках десульфурации. Такая схема процесса позволяет рационально использовать получаемый после первого кислородного конвертера ванадиевый шлак, а также ограничить использование лома в шихте с тем, чтобы минимизировать попадание в конечный продукт примесей цветных металлов.

После кислородных конвертеров сталь передается на отделение внепечной обработки, включающее в себя агрегат комплексной обработки стали (АКОС), на котором проводят коррекцию химического состава и раскисление, а также установку рециркуляционного вакуумирования (RH-процесс). Разливку стали

проводят на машинах непрерывного литья заготовок комбинированного типа с вертикальным кристаллизатором и криволинейной зоной вторичного отделения.

В условиях АО «ЕВРАЗ НТМК» для сталей транспортного назначения, изготавливаемых в соответствии с различными нормативными документами, применяют разные схемы выпечной обработки. Основная схема, используемая для колесных сталей 2-У, это так называемая безалюминиевая технология ($[Al] < 0,005\%$) [86, 147]. Она включает в себя раскисление кремнием и марганцем на выпуске из кислородного конвертера (КК); дальнейшее рафинирование на АКЭС с подогревом и наведением шлака, содержащего 50-60 % CaO , 15-20 % Al_2O_3 , 10-15 % SiO_2 с одновременной продувкой аргоном; модифицирование минимальным количеством силикокальция в конце обработки на АКЭС (расход 0,4-0,7 кг/т_{ст}); обработку на установке рециркуляционного рафинирования; разливку на машине непрерывного литья заготовок. При выплавке рельсовых сталей используют аналогичную схему ВПО.

Схема выпечной обработки, применяемая при выплавке экспортных колесных сталей марок В и С, отлична от приведенной выше. Она включает раскисление алюминием, кремнием и марганцем на выпуске из кислородного конвертера (КК); дальнейшее рафинирование на агрегате комплексной обработки стали (АКЭС) с подогревом стали и наведением шлака содержащего 50-60 % CaO , 15-20 % Al_2O_3 , 10-15 % SiO_2 с одновременной продувкой аргоном; окончательное раскисление жидкой стали алюминиевой катанкой до содержания 0,02-0,04% в конце обработки на АКЭС; обработку на установке рециркуляционного рафинирования; модифицирование стали силикокальцием марки СК30 после вакуумирования с расходом 1,2-1,6 кг/т_{ст} и разливку на машине непрерывного литья заготовок.

В настоящей работе помимо стандартных схем выпечной обработки изучали варианты с разным раскислением на выпуске из кислородного конвертера, с разным порядком и количеством вводимых алюминия и силикокальция. В таблице 3 приведен полный перечень образцов от изученных плавок

Перечень изученных плавков

Обозначение	Марка стали	Описание
К1-К9	С	Колесная, выплавлена по стандартной технологии
1	2-У	Колесная, раскислена алюминием и модифицирована силикокальцием на АКОС перед вакуумированием
2	С	Колесная, раскислена алюминием на АКОС, модифицирована силикокальцием после вакуумирования
А1-А7		Колесная, в ходе этих плавков проводили варьирование количества и порядка ввода раскислителей и модификаторов
Р1, Р2	К76Ф	Рельсовая, выплавлена по стандартной технологии
К 10-14	2-У	Колесная, раскислена алюминием и модифицирована силикокальцием на АКОС перед вакуумированием

Детальное описание технологии внепечной обработки приведено в соответствующих разделах и в приложении А.

2.2. Стандартные методики исследования

В работе определяли химический состав исследуемых образцов, общее содержание газов в готовом металле, а также использовали металлографические методы анализа. Помимо этого проводили термодинамическое моделирование процессов фазообразования в жидкой и затвердевающей стали.

2.2.1. Пробоподготовка образцов для металлографического анализа

Для наилучшего удержания неметаллических включений от выкрашивания при дальнейшей пробоподготовке – шлифовке и полировке - образцы изучаемых сталей предварительно закаливали в воду после изотермической выдержки при температуре 860°С [40, 42].

Для проведения металлографических исследований образцы сталей транспортного назначения проходили весь цикл пробоподготовки, включающий в себя:

1. Вырезку образцов абразивными кругами на отрезном станке BUEHLER Delta Abrasimet Cutter с подачей охлаждающей эмульсии в зону реза для исключения возможности прижога.

2. Запрессовку образцов для приготовления шлифов в автоматическом прессе для горячей запрессовки BUEHLER SimpliMet 1000. В качестве материала для запрессовки использовали фенольную смолу.

3. Шлифовку и полировку образцов на станке Buehler Phoenix 4000 с использованием абразивных кругов, бумаг и полировальных тканей совместно с корундовыми и алмазными суспензиями различной грубости. Режимы шлифовки и полировки приведены в таблице 4.

Полировку образца проводили до состояния «зеркальный блеск».

Режим шлифовки и полировки образцов для подсчета НВ

№	Grit/Размер абразива, мкм	Время, с	Давление, кН	Направление вращения основания относительно револьверного держателя	Смазывание
1	P80 /180	120	30	Противонаправленно	Водой
2	P180/77	120	30	Противонаправленно	Водой
3	P240/58	100	28	Противонаправленно	Водой
4	P600/30	100	28	Противонаправленно	Водой
5	P1200/15	100	27	Противонаправленно	Водой
6	F800/6	90	27	Сонаправленно	Лубрикантом
7	F1200/3	60	26	Сонаправленно	Лубрикантом
8	0,05	20	26	Сонаправленно	Лубрикантом

2.2.2. Выявление и количественная оценка дендритной структуры непрерывнолитых заготовок

Изучение дендритной структуры (ДС) позволяет восстановить условия затвердевания промышленной НЛЗ. Поэтому выявляли ДС на отобранных темплетах, которые перед травлением фрезеровали «как чисто» и шлифовали.

Для выявления дендритной структуры стали из литературы известно несколько способов:

1. Закалка с последующим отпуском [107, 159]. Этот метод наиболее подходит для низкоуглеродистых низколегированных сталей. При закалке обогащенные примесью межосные промежутки превращаются в мартенсит, в то время как оси дендритов трансформируются в перлит, что позволяет при травлении 4% спиртовым раствором HNO_3 (ниталь) выявлять ДС.

2. Травление реактивом Обберхоффера (3г HCl , 0,2г CuCl_2 , 0,1г SnCl_2 , 100 мл спирта, 100 мл H_2O) [160]. Этот реактив выявляет сегрегации фосфора.

Благодаря тому, что фосфор является сильно ликвирующей примесью и расположен в большей степени в междендритных промежутках, травление этим реактивом позволяет выявить дендритную структуру стали [160].

3. Травление по ГОСТ 10243-75 [161] горячей соляной кислотой. При этом способе выявляются участки повышенной травимости, обогащенные сильно ликвирующими примесями, в первую очередь углеродом и серой. Такое травление используется для выявления дефектов металла, сегрегационных областей, а также для контроля структурной неоднородности в литом металле.

4. Электролитическое травление различными реактивами.

В настоящей работе за основу была взята методика травления по ГОСТ 10243-75, в которую для улучшения качества получаемого изображения были внесены следующие изменения. Шлифованные поверхности темплетов травили в 50% водном растворе соляной кислоты при температуре 60-80°C в течение 25 минут для выявления рельефной картины дендритных остовов. Для повышения четкости и контрастности поверхность темплетов обрабатывали 3% спиртовым раствором азотной кислоты в течение 40 секунд при комнатной температуре, а для удаления шлама с поверхности образцов использовали концентрированную фосфорную кислоту (рис. 2.2). Для осветления дендритных осей травленую поверхность шлифовали затем мелким абразивом.

На поверхности темплетов (рис. 2.1) четко выявлены основные структурные зоны, образовавшиеся при кристаллизации и затвердевании: прикорковая зона мелких равноосных кристаллов, зона столбчатых кристаллов, зона разориентированных крупных кристаллов.



а



б

Рис.2.1. Фрагменты дендритной структуры исследуемых колесной (а) и рельсовой (б) НЛЗ

В различных структурных зонах колесно-бандажных и рельсовых НЛЗ с помощью анализатора изображения определено расстояние между дендритными осями второго порядка (λ_2), характеризующее дисперсность дендритной структуры. Для получения достоверных результатов измерения проводили тотально на всей площади образца с помощью панорамных исследований при увеличении 50. На рис. 2.2 представлен пример изображения ДС, полученный с помощью оптического микроскопа.

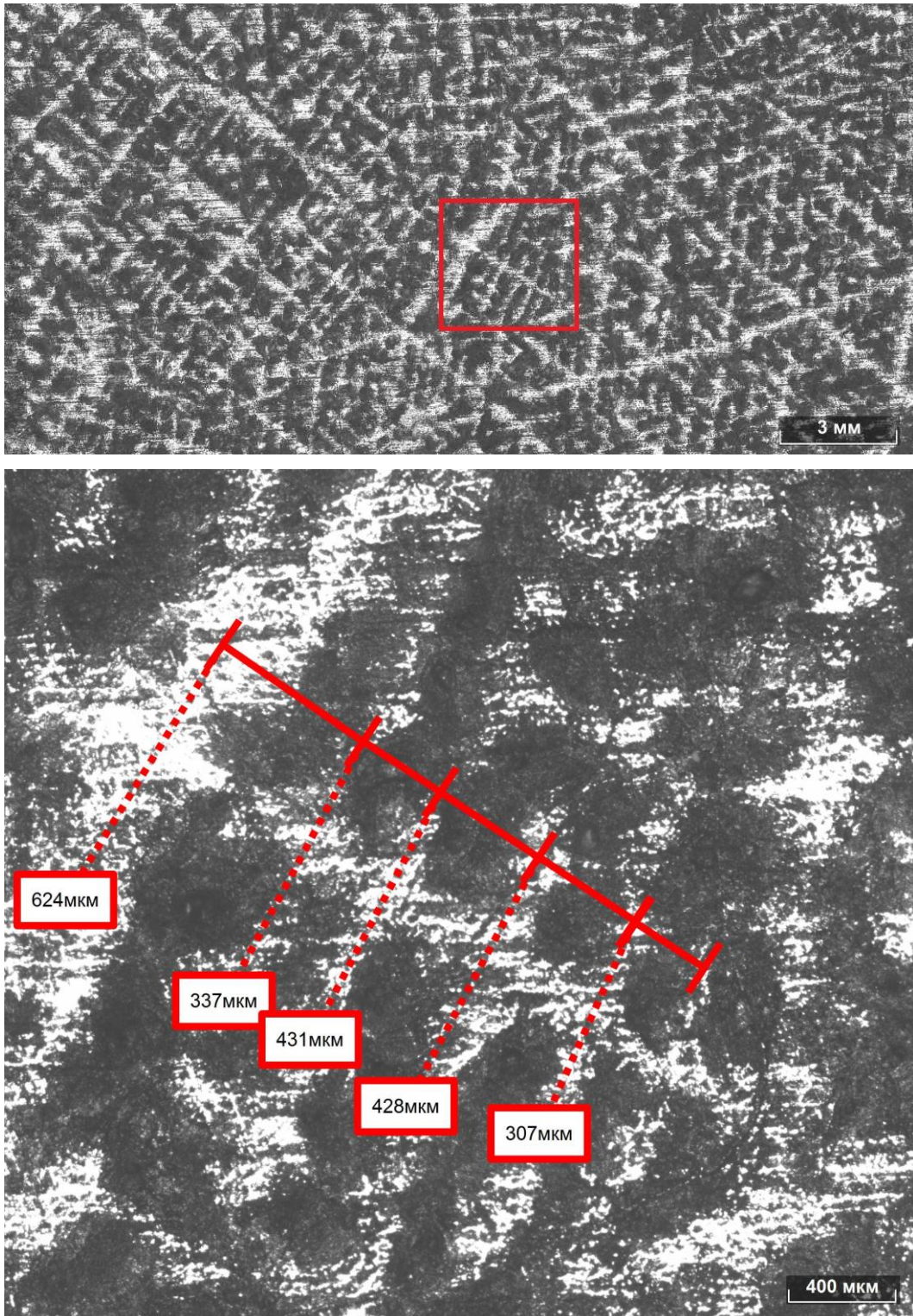


Рис.2.2. Пример измерения расстояния между дендритными осями второго порядка с помощью анализатора изображения

Можно увидеть светлые дендритные остовы и темные междендритные промежутки. На каждой панораме проводили не менее 50 измерений межосных промежутков для получения достоверного среднего значения [120]. Анализ

распределения вторичных межосных промежутков по сечению НЛЗ позволил восстановить условия затвердевания для интерпретации распределения НВ.

2.2.3. Количественная оценка неметаллических включений по ASTM E 1245

Оценку загрязненности стали неметаллическими включениями проводили в соответствии с американским стандартом ASTM E 1245 методом от поля к полю нарастающим итогом, с использованием оптического микроскопа Zeiss Axiovert 200 MAT, оснащенного автоматическим анализатором изображений Thixomet PRO. При оценке НВ проводили разделение оксидов и сульфидов с помощью порога дискриминации по уровню серого. Известно [41, 64], что оксиды в оптический микроскоп выглядят черными, в то время как сульфиды имеют серый цвет (рис. 2.3).

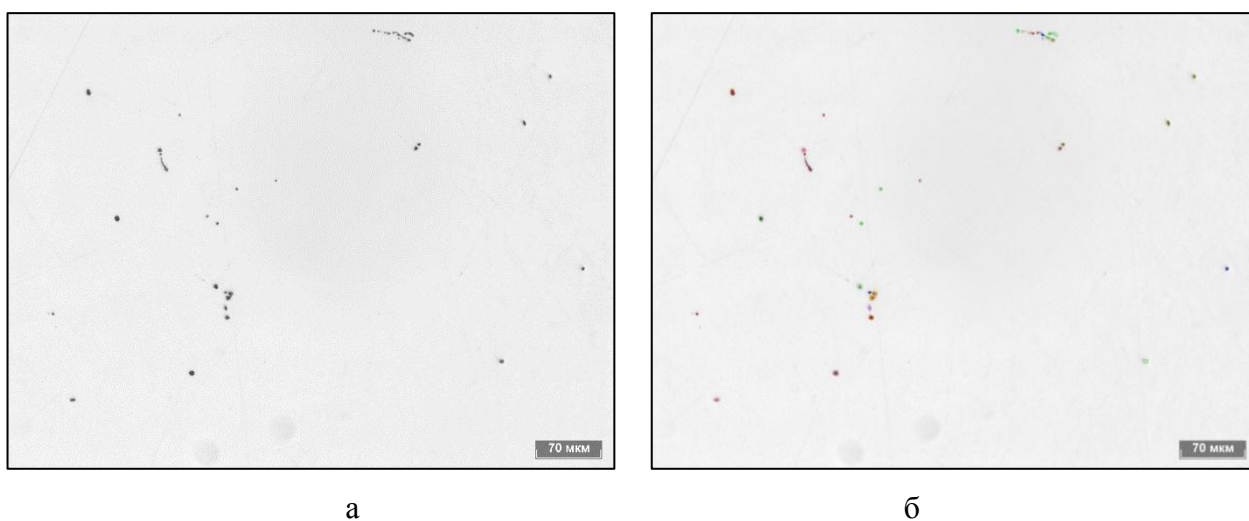


Рис.2.3. Неметаллические включения в колесной стали: а – исходное изображение; б – оцифрованное с помощью анализатора

При анализе изображения используется известный принцип Кавальери-Акера [132]: площадь исследуемого объекта соотносится с площадью всего изображения так же, как и объемные доли структурных элементов и матрицы при условии равномерного распределения частиц, близких по форме к сферическим, в основном материале. Природа образования включений в жидкой и

затвердевающей стали, а также оценка больших площадей шлифов, позволяющих получать статистически значимые результаты, позволяют применять этот принцип к оценке НВ.

2.2.4. Определение химического состава стали

Для определения химического состава сталей использовали искровой метод, реализованный в оптико-эмиссионном спектрометре Spectromax. Для исследования подготавливали плоскопараллельные темплеты металла площадью не менее 100 мм². Поверхности предварительно шлифовали и обезжировали.

Определение общего содержания кислорода и азота в твердой стали проводили с помощью восстановительного плавления в среде гелия, используя прибор фирмы Eltra ON-900. Для этого вырезали образец массой не более 1 г. Во избежание привнесения оксидов абразива в тонкий приповерхностный слой образца и соответствующего искажения результатов вырезку проводили с помощью прецизионного отрезного станка Buehler Isomet 4000, оснащенного титановым отрезным диском с алмазным напылением. Непосредственно перед анализом образец обезжировали этиловым спиртом.

Изучение состава НВ проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Aspex Explorer, оснащенного энергодисперсионным спектрометром и моторизованным предметным столиком для автоматического анализа частиц.

На тех же шлифах, на которых проводили все металлографические исследования, с помощью электронного микроскопа изучали представительное количество частиц, фиксируя их состав, размер, площадь и другие стереологические параметры.

2.2.5. Методика термодинамических расчетов

Термодинамическое моделирование проводили с помощью коммерческого программного обеспечения Fact Sage с базами данных FACT, FToxid, SGTE. В

этом комплексе реализован принцип поиска глобального минимума энергии Гиббса многокомпонентной системы. Компоненты могут находиться как в составе стехиометрических соединений, так и в виде растворов (приложение Б). Использовали модель энергии Гиббса, основанную на полиноме Ридлиха-Кистера для растворов замещения, подрешеточную модель для растворов внедрения (карбонитриды, шпинели, аустенит) и модель, учитывающую образование в растворе устойчивых группировок атомов определенного состава, ассоциатов (жидкая сталь) [162].

Расчеты состава неметаллических включений при температурах плавки проводили в приближении локально-равновесной термодинамики, учитывая, что время релаксации концентраций реагентов в жидкой стали гораздо меньше времени всего металлургического процесса, а скорость рекристаллизации НВ лимитирована диффузионными процессами, которые, применительно к сталеплавильному производству, протекают за конечное время [165, 186].

Для восстановления металлургической природы неметаллических включений, обнаруженных в твердой стали, расчеты проводили с учетом неравновесности процесса кристаллизации, используя приближение Гулливера-Шейла, когда диффузия в твердом отсутствует полностью, а в жидком неограниченна. В программе Fact Sage уравнение Шейла не решается напрямую, а используется расчетная схема, учитывающая характер диффузии. Выбирали некоторую фазу переменного состава, в нашем случае жидкую сталь, а затем моделировали снижение температуры системы от температуры плавки до температуры солидус с шагом в 5°C . В процессе охлаждения масса компонентов, выделившаяся из заданного «целевого» раствора, не используется в расчете на следующем температурном шаге, «замораживая» диффузию в твердом. Применение функции Scheil Target Phase для прогнозирования термовременной природы включений оправдано предположением, что соединения выделяются на поверхности уже присутствующих неметаллических включений в стали по гетерогенному механизму, блокируя тем самым процесс взаимодействия последних с расплавом.

Заключение по главе 2

1. В главе 2 приведено подробное описание стандартных методик, использованных в исследовании. Выявлены особенности применения стандартных методик к исследуемым образцам сталей транспортного назначения.

2. Показано, что для наиболее эффективного приготовления шлифов из сталей транспортного назначения следует их предварительно закаливать для повышения твердости матрицы и для лучшего удержания неметаллических включений, и предотвращения их выкрашивания при шлифовке и полировке.

3. Усовершенствована методика выявления дендритной структуры непрерывнолитых заготовок, основанная на горячем травлении соляной кислотой.

4. Разработана методика измерения расстояний между дендритными осями второго порядка, позволяющая получить достоверные значения для восстановления условий затвердевания.

5. Предложена методика термодинамических расчетов, основанная на коммерческом программном обеспечении для термодинамического моделирования Fact Sage, учитывающая стехиометрические соединения и фазы переменного состава. Обосновано применение уравнения Гулливера-Шейла применительно к образованию неметаллических включений в затвердевающей стали.

Глава 3. Разработка методик количественной оценки неметаллических включений в колесной стали

Анализ промышленных баз данных по загрязненности НВ, оцененной существующими методами, не всегда позволяет найти взаимосвязь с технологическими параметрами. Третья глава посвящена созданию новых методов оценки НВ, основанных на автоматическом РСМА представительного количества частиц и статистики экстремальных значений с последующей интерпретацией результатов с помощью термодинамического моделирования.

3.1. Ограниченность применимости стандартных методик для анализа промышленных баз данных по загрязненности НВ железнодорожных колес

В настоящее время для оценки неметаллических включений при приемосдаточных испытаниях сталей транспортного назначения используют современные оптические микроскопы, оснащенные моторизованными предметными столами и анализаторами изображения. В соответствии со стандартом ASTM E 1245 оценивают объемную долю, размер и характер распределения эндогенных неметаллических включений с разделением на «оксиды» и «сульфиды» по уровню серого. Однако такое разделение довольно условно. Рассмотрим детально массив данных по загрязненности колесных марок сталей, изготовленных по американским спецификациям BNSF и AAR в условиях АО «ЕВРАЗ НТМК», включающий в себя информацию по загрязненности оксидами и сульфидами металла более чем двухсот плавок, оцененных за период 2014-2017 гг., а также информацию о химическом составе стали.

Анализ результатов приемосдаточных испытаний колес, выполненных в промышленных условиях, показал, что средняя объемная доля оксидов и сульфидов не превышает 0,005 об.% (рис. 3.1, а,в), что в 20 раз ниже предельного значения, используемого при выходном контроле (0,1 об.%).

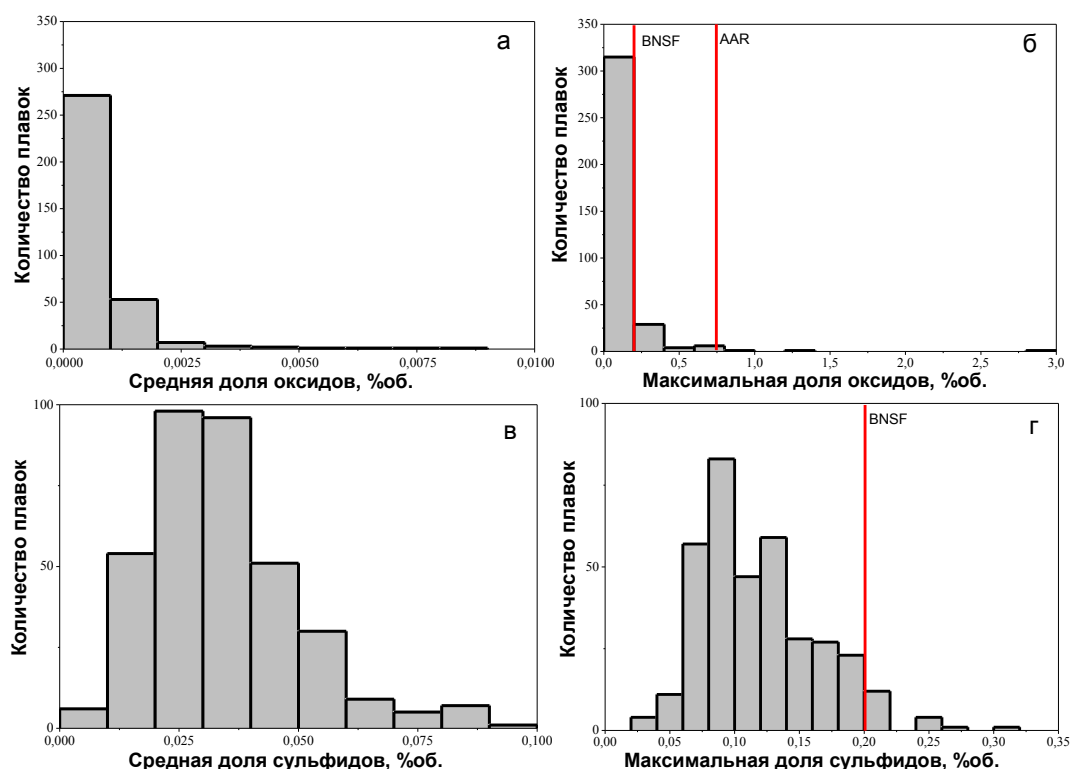


Рис. 3.1. Распределения средних и максимальных объемных долей оксидных и сульфидных НВ по плавкам за период 2014-2017 гг.

а – средние объемные доли оксидных НВ; б – максимальные объемные доли оксидных НВ; в – средние объемные доли сульфидных НВ; г – максимальные объемные доли сульфидных НВ

Однако в отдельных образцах в наиболее загрязненном поле зрения можно найти крупные экзо- или экзо-эндогенные одиночные неметаллические включения (рис. 3.1, б,г) с объемной долей, значительно превышающей допустимое значение в 0,2 об.%, по которым бракуют готовые изделия. Такие одиночные НВ размером более 60 мкм оказывают решающее влияние на эксплуатационные свойства готовых изделий, но не могут быть оценены стереологическими методами, используемыми сегодня в промышленности.

Отсутствует связь средних объемных долей оксидов и их значений на наихудших полях (рис. 3.2, а). В то же время с ростом средней объемной доли сульфидов увеличивается и значение на наихудшем поле зрения (рис. 3.2, б). Все сульфиды одинаковой эндогенной природы. Наибольшие оксиды отличаются по своей природе от основной массы НВ. Они в основном экзогенны, или экзо-эндогенны, что и объясняет отсутствие зависимости.

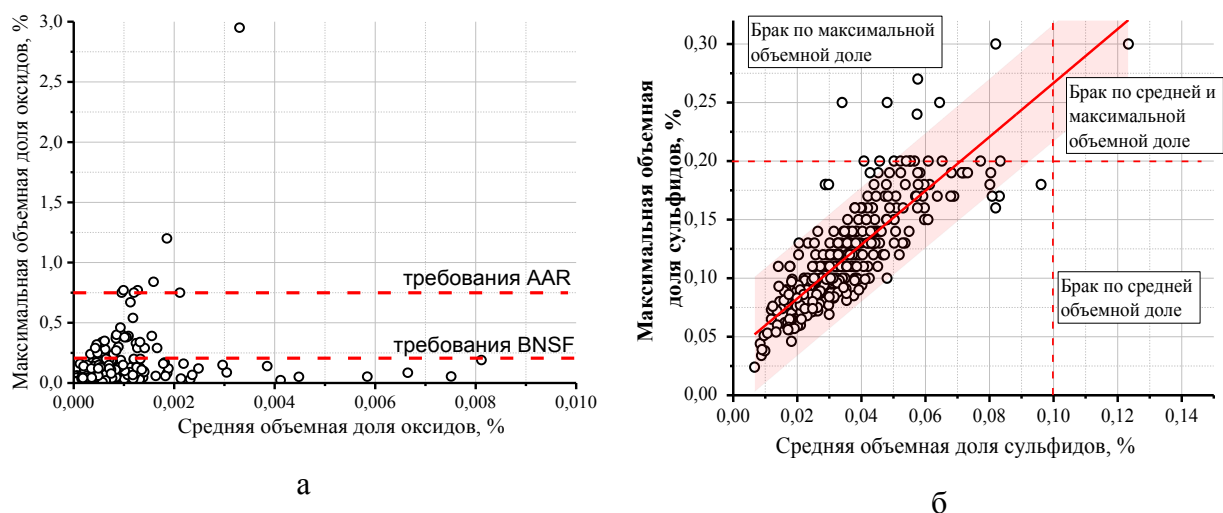
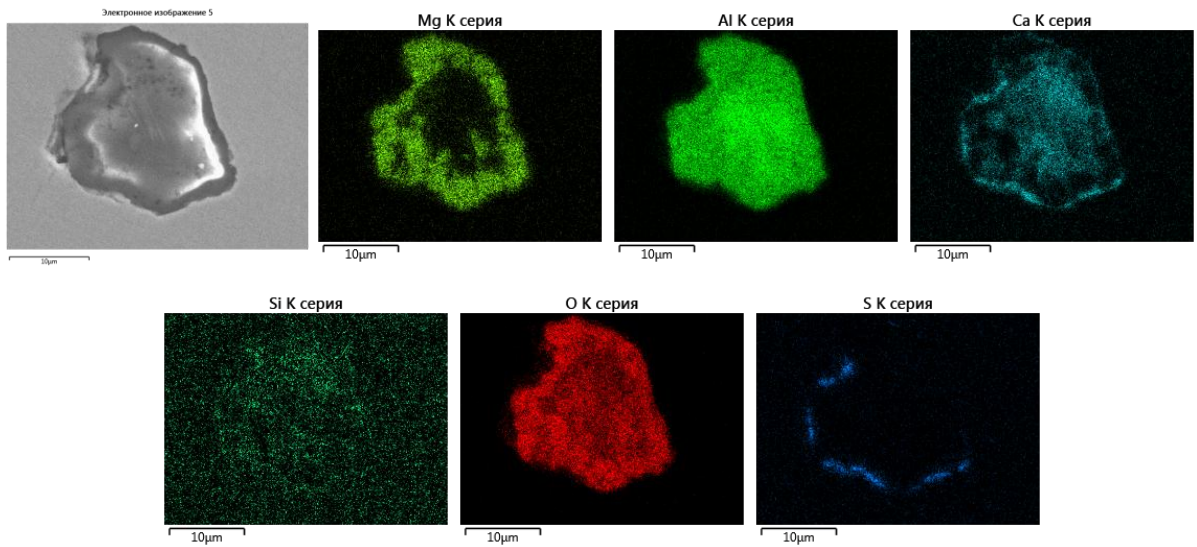


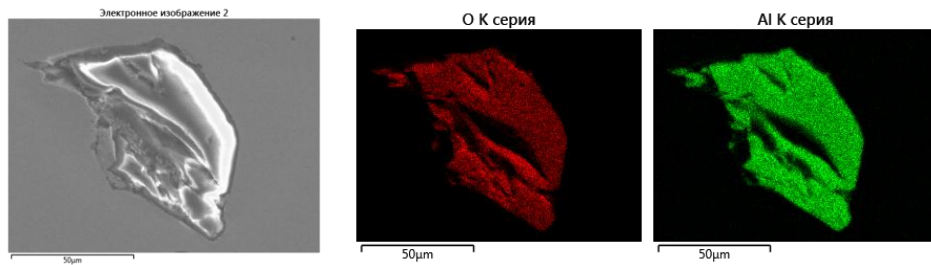
Рис. 3.2. Влияние средней объемной доли оксидов и сульфидов на максимальную объемную долю НВ

В частности, на рис. 3.3 приведены примеры характерных крупных НВ, по которым были забракованы плавки. На рис. 3.3,а показано изображение и концентрационные карты, полученные с помощью электронного микроскопа, включения, содержащего 68% Al_2O_3 , 10 % CaO , 11,5% MgO , 2,6% SiO_2 и 7,4% CaS . Это включение образовано по следующему механизму: частица покровного шлака из промежуточного ковша была эмульгирована в недра расплава во время разливки, после чего со струей стали попала в кристаллизатор машины непрерывного литья заготовок. Время нахождения этого НВ в стальном расплаве было достаточно велико, поэтому на его поверхности успели образоваться эндогенные сульфиды кальция при затвердевании. На рис. 3.3,б приведено изображение другого найденного включения, состоящего практически из чистого Al_2O_3 , являющегося частичкой сталеразливочного стакана неправильной формы [189]. Включение, показанное на рис. 3.3,в содержит 8,98 % CaO , 21,26 % Al_2O_3 , 8,45% MgO , 4,32 % SiO_2 , 56,99 % CaS и образовано в момент ввода силикокальция, когда образуется большое количество первичных сульфидов кальция [91]. При этом образуется много жидких оксидов, ассимилируют сульфиды кальция и уже существующие в расплаве включения магнезиальной шпинели. Этим объясняется распределения реагентов по сечению этого НВ (рис. 3.3, в).



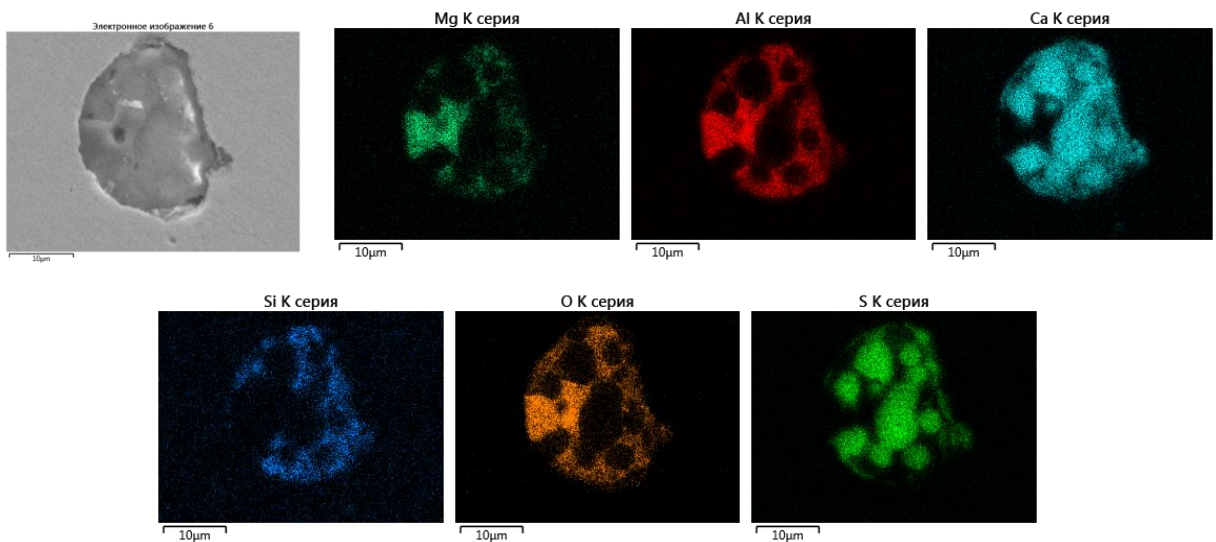
9,84 % CaO, 68,65 % Al₂O₃, 11,48 % MgO, 2,61 % SiO₂, 7,41 % CaS

а



Al₂O₃

б



8,98 % CaO, 21,26 % Al₂O₃, 8,45% MgO, 4,32 % SiO₂, 56,99 % CaS

в

Рис. 3.3. Общий вид и концентрационные карты крупных экзогенных (а,б) и эндогенных (в) НВ в колесной стали

На тех же образцах, которые были проконтролированы в условиях ЦЗЛ «ЕВРАЗ НТМК» был проведен повторный подсчет неметаллических включений. Образцы перешлифовывали, и определяли загрязненность по ASTM E 1245. Результаты сличения приведены в таблице 5.

Таблица 5

Результаты оценки НВ, полученные в двух лабораториях

номер плавки	Сульфиды, об. %				Оксиды, об. %			
	средний		максимальный		средний		максимальный	
	НТМК	СПБПУ	НТМК	СПБПУ	НТМК	СПБПУ	НТМК	СПБПУ
К1	0,08	0,04	0,30	0,23	0,0067	0,0056	0,09	0,06
К2	0,03	0,06	0,09	0,16	0,0004	0,0059	0,03	1,08
К3	0,05	0,03	0,11	0,15	0,0013	0,0031	0,77	0,05
К4	0,02	0,02	0,11	0,12	0,0001	0,0035	0,03	0,03
К5	0,02	0,02	0,06	0,09	0,0013	0,0028	0,02	0,07
К6	0,03	0,03	0,25	0,21	0,0008	0,0026	0,18	0,09
К7	0,03	0,03	0,09	0,15	0,0010	0,0044	0,77	0,22
К8	0,04	0,06	0,13	0,22	0,0022	0,0022	0,16	0,09
К9	0,03	0,04	0,12	0,19	0,0019	0,0044	1,20	0,19

Результаты оценки средней загрязненности стали колес, как по оксидам, так и по сульфидам, полученные в двух независимых лабораториях, хорошо согласуются друг с другом. В то же время объемные доли НВ на наихудших полях зрения сильно отличаются. Например, при оценке загрязненности плавки К3, идентифицированной ЦЛК «ЕВРАЗ НТМК» как брак, после перешлифовки и полировки всех шести образцов контрольной партии не были обнаружены крупные включения. Но при контроле плавки К2, идентифицированной как годная, после перешлифовки и полировки всех образцов было обнаружено

крупное НВ недопустимого размера. Подобные расхождения встречаются и при сравнительной оценке других плавок.

На рис. 3.4 представлено изменение объемной доли неметаллических включений от поля к полю для образца от плавки К2 для оксидов (рис. 3.5, а) и сульфидов (рис. 3.4, б). Эти зависимости получены во время автоматического подсчета в соответствии со стандартом ASTM E 1245 при увеличении $\times 100$.

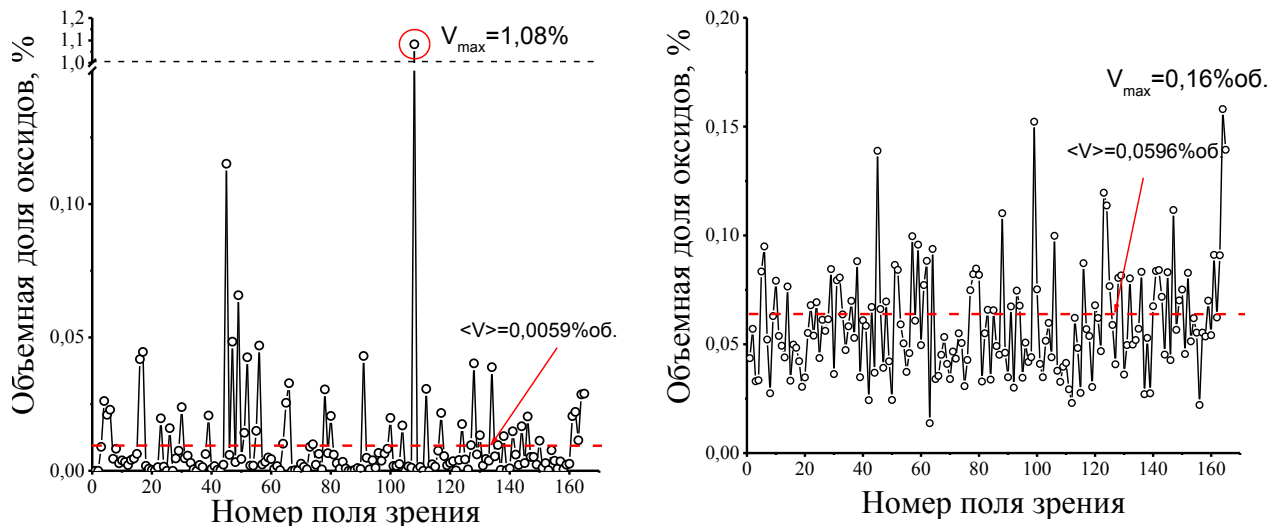


Рис. 3.4. Зависимость объемной доли оксидов от номера поля зрения, плавка К2

При оценке всех полей зрения размеры основной массы НВ сравнительно невелики. Объемная доля на каждом поле составляет десятитысячные доли объемного процента. Однако в анализ попадают и крупные неметаллические включения, по которым забраковывают плавки (рис. 3.3). Эти НВ распределены в объеме стали настолько неравномерно, что невозможно получить воспроизводимые результаты их объемной доли на разных плоскостях шлифа. Это проиллюстрировано и на схеме (рис. 3.5) расположения оксидных и сульфидных неметаллических включений по образцу.

При последовательных перешлифовках одних и тех же образцов на поверхность шлифа могут выходить крупные НВ, попадающие в анализ, однако при последующей перешлифовке плоскость, на которой будет проведен контроль, окажется чистой.

Анализируемая плоскость

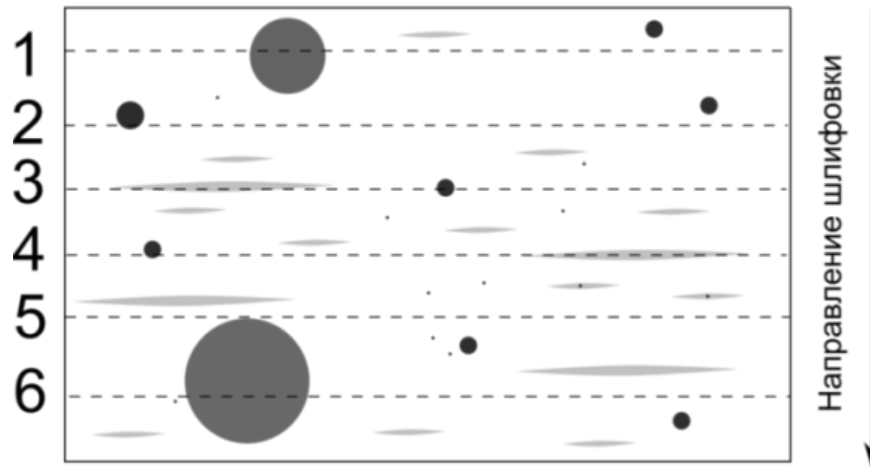


Рис. 3.5. Схема расположения крупных неметаллических включений в колесном металле

Из-за показанной неоднородности распределения НВ по объему образца, использование методики оценки НВ, предлагаемой в стандарте ASTM E 1245, не позволяет установить закономерности образования НВ в зависимости от технологии внепечной обработки и не дает необходимой информации для совершенствования технологии. Так, отсутствует зависимость между соотношением $[Ca]/[Al]$, определяющим тип образующихся НВ, и максимальной объемной долей НВ (рис.3.6, а).

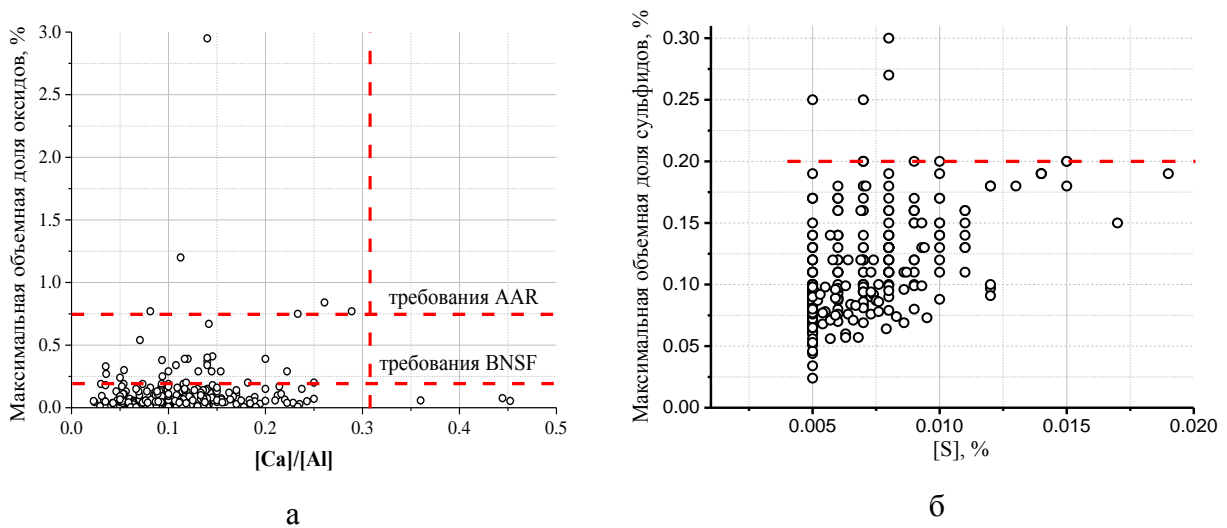


Рис. 3.6. Влияние отношения кальция к алюминию на среднюю (а) и максимальную (б) объемную долю НВ в стали для колес

При этом сохраняется тенденция к увеличению объемной доли сульфидов с увеличением концентрации серы (рис. 3.6, б), а значительный разброс экспериментальных точек связан с тем, что сульфиды кальция, образующиеся при модифицировании, входят в состав комплексных окисульфидных НВ и не всегда могут быть идентифицированы при анализе в оптический микроскоп [40,42]

Таким образом, используемый для изучаемых сталей способ оценки НВ не позволяет ни достоверно оценить количество оксидных НВ, ни определить их состав, ни оценить крупные НВ, неравномерно распределенные по объему металла. Поэтому рассмотрим другие способы оценки и интерпретации НВ в изучаемых сталях.

3.2. Методика классификации и интерпретации эндогенных неметаллических включений с помощью кластерного анализа баз данных составов НВ

Одним из недавно разработанных методов исследования неметаллических включений является автоматический рентгеноспектральный микроанализ частиц (Automatic Feature Analysis, AFA), который позволяет объективно оценить химический состав НВ в стали. При таком анализе исследуют представительное количество частиц, сопоставимое с анализом методами оптической микроскопии, что дает возможность получать достоверную информацию не только о количестве и размере, но и об элементном составе каждого из обнаруженных включений [87, 88, 90, 118].

Система, основанная на СЭМ и оснащенная моторизованным предметным столом, сканирует выбранные пользователем области шлифа. Как только микрозонд обнаруживает включение, для более точного анализа уменьшается размер шага. После сбора информации по НВ, анализатор переходит к следующему включению. В итоге формируется представительная база данных составов и размеров НВ. Однако в исходном виде такая база данных практически не пригодна для анализа. Процесс получения базы данных связан с

определенными трудностями. Во-первых, критическое влияние оказывает качество подготовки шлифов. Во-вторых, анализ занимает длительное время, и оператор не всегда контролирует процесс. Все это создает риск получения большого количества артефактов анализа. Для их автоматического удаления нами был разработан фильтр [168, 169], удаляющий из анализа НВ, суммарное содержание железа и кислорода в которых больше 95%. Но даже после фильтрации работа с базой данных затруднена, так как массивы информации сложны и требуют соответствующего разделения включений по составу на группы. Наиболее распространенным способом разделения НВ является использование систем правил, по которым НВ в зависимости от содержания компонентов относят к тому или иному классу. Такой метод предлагают производители таких систем [163-165], или самостоятельно разрабатывают исследователи [118] (таблица 6). Однако такой подход не универсален и содержит неопределенность в выборе правил в каждом конкретном случае.

Таблица 6

Правила для классификации НВ [118]

Класс объекта	Правило
FeO stain/spots/pollution	$Fe \geq 30$ and $O \geq 2,5$
Microdefects	$Fe \geq 97$ and $O < 2,5$
MnS	$Mn > 30$ and $S > 20$
CaS	$Ca > 30$ and $S > 20$
Ca-Mn-S	$Ca > 10$, $Mn > 10$, $S > 20$
Al ₂ O ₃	$Al > 20$, $Ca > 10$, $Mn < 20$, $Si < 20$, $S < 20$, $Mg < 5$
MgO	$Mg > 5$, $Al < 10$, $Ca < 10$, $Mn < 20$, $Si < 20$, $S < 20$
Al-Mg-O	$Mg > 5$, $Al > 10$, $Ca < 10$, $Mn < 20$, $Si < 20$, $S < 20$
CaO	$Ca > 20$, $S < 20$, $Al < 10$, $Mn < 20$, $Si < 20$ and $Mg < 5$
Ca-Al-O	$Ca > 10$, $S < 20$, $Al > 10$, $Mn < 20$, $Si < 20$ and $Mg < 5$
Ca-Mg-Al-O	$Ca > 10$, $S < 20$, $Al > 10$, $Mn < 20$, $Si < 20$ and $Mg > 5$
SiO ₂	$Si > 20$, $Ca < 20$, $S < 20$, $Al < 10$, $Mn < 20$,
MnO	$Mn > 20$, $S < 20$, $Al < 20$, and $Si < 20$
Mn-Si-O	$Mn > 20$, $S < 20$, $Al < 10$, and $Si > 10$
Mn-Al-O	$Mn > 20$, $S < 20$, $Al > 10$, and $Si < 20$
TiO ₂	$Ti > 20$, $Al < 10$, $Ca < 20$, $Si < 20$, $S < 20$ and $Mn < 20$
Na ₂ O+K ₂ O	$Na + K > 3$

В настоящей работе предложено использовать кластерный анализ. Кластеризация – это разбивка множества объектов на непересекающиеся подмножества (кластеры), таким образом, чтобы каждый кластер содержал похожие объекты, а объекты разных кластеров отличались между собой [170, 171]. В нашем случае проведение кластеризации означает разделение включений по принципу близости химического состава с использованием широко известного алгоритма *k*-средних (*k*-means) [172]. Такой подход позволяет адекватно оценить основные группы неметаллических включений, характерные для исследуемого образца. Важным вопросом кластеризации является выбор конечного числа групп, на которые разбиваются неметаллические включения. Минимально это одна группа, в которую входят все найденные включения; максимально это число всех найденных неметаллических включений. Выбор числа кластеров осуществляли в каждом конкретном случае на основе анализа зависимости искажения, рассчитываемого как сумму среднеквадратических Евклидовых расстояний между вектором точек и центром кластера, к которому он принадлежит (3), и его первой производной от числа кластеров (рис. 3.7) и их компонентного состава:

$$E_K^2 = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{N_i} \sum_{m=1}^d (x_{jm} - c_{im})^2 \quad (3)$$

где k – число кластеров; N_i – число точек в кластере; d – число переменных; x , c – координаты точек и центроидов соответственно.

Разделение НВ на группы завершается, когда оно не приводит к появлению кластеров, заметно отличающихся по составу друг от друга.

Методику апробировали на образцах колесных сталей, выплавленных по разным технологиям: сталь 1 (марка 2-У) раскисляли на выпуске из кислородного конвертера минимальным количеством алюминия с расходом $0,075 \text{ кг/т}_{ст}$ (безалюминиевая технология) и модифицировали кальцием перед вакуумированием с расходом порошковой проволоки СК30 $0,75 \text{ кг/т}_{ст}$;

сталь 2 (марка С) раскисляли алюминием на выпуске из кислородного конвертера в количестве $0,29 \text{ кг}/m_{cm}$, в конце обработки на печи-ковше присаживали алюминиевую катанку с расходом $0,06 \text{ кг}/m_{cm}$ и модифицировали с расходом СК30

$1,25 \text{ кг}/t_{ст}$ после вакуумирования перед разливкой (рис. 3.8). Расход всех шлакообразующих был одинаков. Поведение температуры можно считать одинаковым для обеих плавов. Образцы вырезали из поперечных темплетов непрерывнолитых заготовок круглого сечения диаметром 430 мм на расстоянии 60 мм от поверхности НЛЗ. Химический состав этих двух образцов приведен в таблице 7.

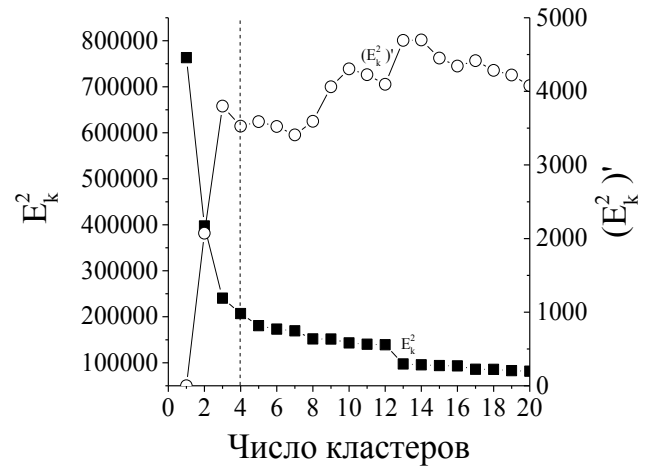


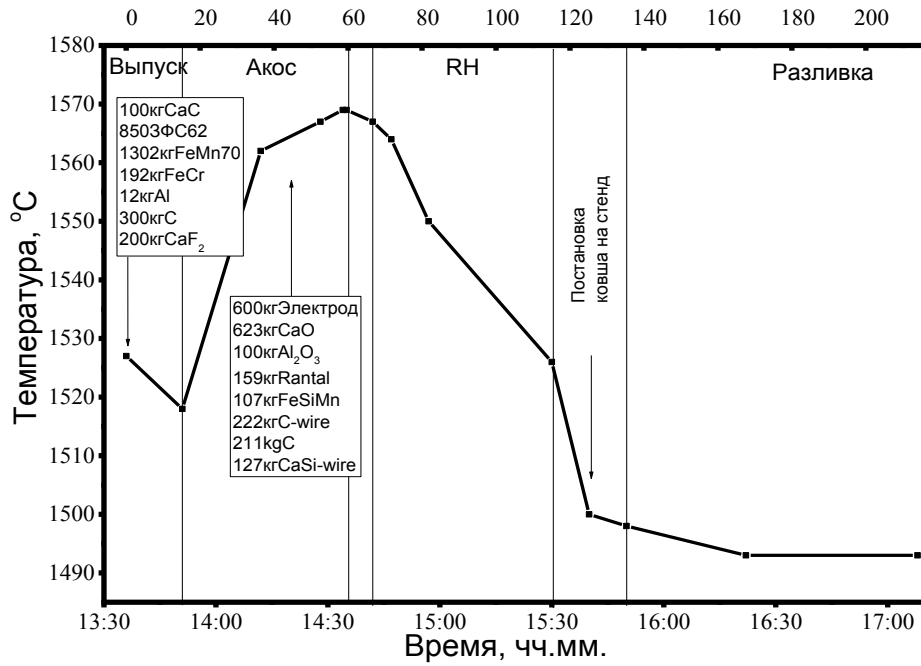
Рис. 3.7. К определению числа кластеров: зависимость искажения E_K^2 и производной искажения по числу кластеров $(E_K^2)'$ от числа кластеров

Таблица 7

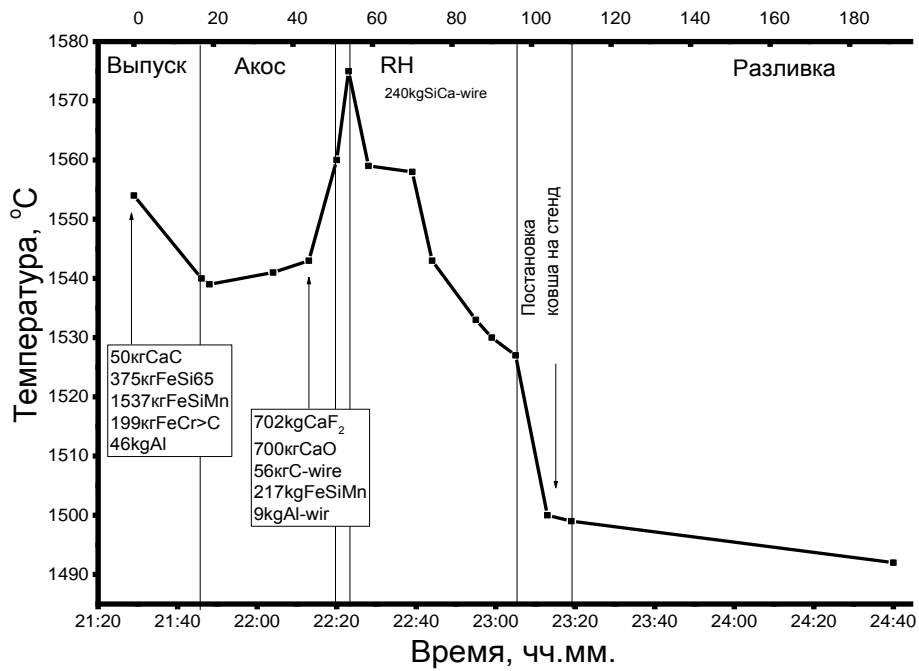
Химический состав исследованных сталей плавов 1 и 2

Плавка	Элемент, % масс.									
	C	Mn	Si	P	S	Ti	Al	Ca	O	N
1	0,68	0,9	0,4	0,015	0,019	0,003	0,004	0,0005	35	40
2	0,75	1,0	0,4	0,015	0,009	0,006	0,025	0,0014	25	35

В стали 1 содержание углерода несколько ниже, чем в стали 2, а содержание марганца и кремния практически одинаковые. Заметим, что в стали 1 более чем в два раза выше содержание серы – 0,019% и 0,009%, соответственно, и ниже содержание алюминия и кальция (0,004% и 0,0005%, соответственно), что отвечает «безалюминиевой» технологии. В стали 2, раскисленной алюминием и модифицированной кальцием на более позднем этапе, содержание этих элементов существенно выше (0,025% и 0,0014%, соответственно). Общее содержание газов в стали 2 несколько ниже, чем в стали 1.



а



б

Рис. 3.8. Схемы внепечной обработки плавков 1 (а) и 2 (б)

Результаты кластерного анализа баз данных после автоматического РСМА приведены в таблице 8.

Результаты кластеризации баз данных по НВ в колесных сталях

Кластер НВ		N, шт.	d, мкм	A, мкм ²	Фазовые составляющие, масс. %								
Элементный состав	Соотношение элементов				Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	MnS	FeS	SiO ₂	(Ti,V)N	CaS
					Сталь 2-У, модифицированная кальцием перед вакуумированием								
Al-Mn-Si-S-Ca	59-13-9-8-5	93	2,9	7,7	66	1	3,3	4,6	7,8		11		4,5
Mn-S-Al-N-Ti	42-26-16-6-5	137	2,1	4,1	23	0	0,4	4,1	55,5	2,8	7,1		3,4
N-Ti-V-Mn-S	36-29-12-9-5	54	2,3	7,9	2,6	3,3		3,4	19,3	1,9	6,5	63	
Mn-S	63-35	1342	1,7	2,7	0,4			5,4	90	1,0	1,2	1	
Сталь С, модифицированная кальцием перед разливкой													
Al-S-Mn-Ca-Mg	53-14-10-10-9	345	2,5	9,4	60,5	0,2	9	1,1	9,2	3,5			11
S-Ca-Mn-Al	39-27-25-7	850	1,8	2,9	11,1		1,8	1,9	33	8,7			43
Ti-N	74-19	128	2,0	4,0					2			98	
Mn-S	55-36	1069	2,5	6,6	2,4		0,8	3	79	4,3			7,7

N – число включений, шт.; d – средний диаметр по Фере, мкм; A – средняя площадь НВ, мкм.

В каждом образце проанализировано более 1000 включений. В таблице 8 также приведены результаты пересчета элементного состава в фазовый. Заметим, что в названии кластера вынесены только те элементы, содержание которых в кластере больше 5%.

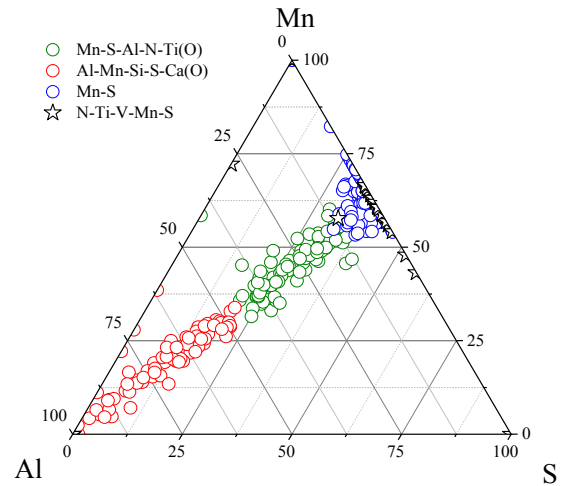
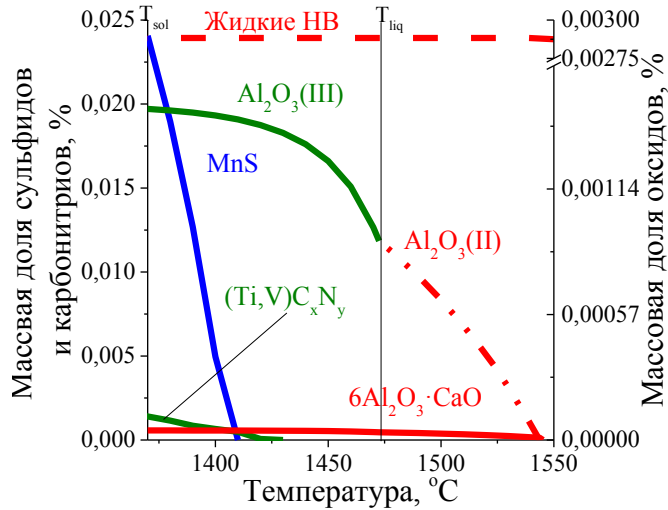
Кластерный анализ позволил выделить в каждом образце по четыре кластера неметаллических включений, отличающихся химическим составом. В стали плавки 1 большая часть НВ представлена практически чистыми сульфидами марганца. В стали плавки 2, модифицированной кальцием перед разливкой, присутствуют алюминаты кальция и сульфиды кальция. Отметим, что во всех кластерах присутствует кислород.

Кластерный анализ позволяет обобщенно оценить все многообразие неметаллических включений, формирующихся при выплавке, разливке и кристаллизации стали, но для осмысленного совершенствования технологии производства необходимо знать, при какой температуре и при каких концентрациях реагентов происходит формирование тех или иных неметаллических включений. Для решения этой задачи проводили термодинамическое моделирование.

Содержание кислорода в готовом металле, найденное экспериментальным методом восстановительного плавления в гелии, составляет 35 ppm в стали плавки 1 и 25 ppm в стали плавки 2. Эти значения суммарного кислорода, растворенного в стали и связанного в неметаллические включения, использовали в дальнейших расчетах.

В стали 1 при 1550°C образуются первичные жидкие оксисульфидные включения (рис. 3.9, а), а затем при охлаждении расплава вторичные Al_2O_3 , и небольшое количество бедных по кальцию гексаалюминатов кальция. Эти НВ образуют кластер Al-Mn-Si-S-Ca(O). При затвердевании из-за ликвации выделяются третичные Al_2O_3 и большое количество третичных сульфидов марганца (Mn,Fe)S и карбонитридов титана, входящих в кластер Mn-S-Al-N-Ti(O).

Модифицировано кальцием перед вакуумированием

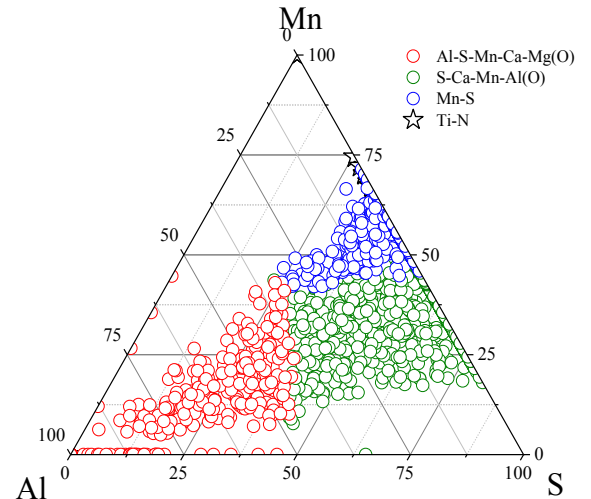
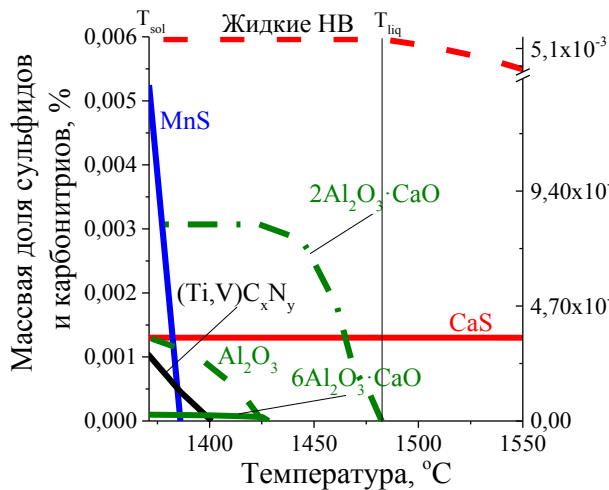


[C]= 0,68%, [Si]= 0,4%, [Mn]= 0,9%, [Al] = 0,004 %, [Ca] = 0,0005, [Ti] = 0,003, [S] = 0,019%,
[O] = 35 ppm, и [N] = 40 ppm

а

б

Модифицировано кальцием перед разливкой



[C] = 0,75%, [Si]= 0,4%, [Mn]= 1,0%, [Al] = 0,025 %, [Ca] = 0,0014, [Ti] = 0,006, [S] = 0,009%,
[O] = 25 ppm, и [N] = 35 ppm

в

г

Рис. 3.9. К интерпретации НВ в колесной стали 1 (а,б) и 2 (в,г):

термодинамическое моделирование образования НВ (а, в); эволюция состава кластеров НВ в стали (б,г)

В конце затвердевания в составе сульфидов увеличивается доля $(Fe,Mn)S$, а в карбонитридах доля VN , что соответствует обнаруженным кластерам $Mn-S$ и $N-Ti-V-Mn-S$. Эволюция состава при снижении температуры начала образования

НВ протекает от первичных и вторичных НВ кластера Al-Mn-Si-S-Ca(O) в жидкой стали до кластера Mn-S-Al-N-Ti(O) в первой половине затвердевания и, наконец, к включениям системы Mn-S + N-Ti-V-Mn-S в конце затвердевания стали.

В стали 2 (рис. 3.9, в) обнаружены первичные и вторичные жидкие оксисульфидные НВ и сульфиды кальция, образующие кластер Al-S-Mn-Ca-Mg(O). В этом кластере обнаружен магний, интенсивно восстанавливающийся из футеровки в отсутствие в расплаве серы, понижающей его активность [75, 173]. При затвердевании в условиях дефицита кальция, израсходованного ранее, образуются третичные би- и гекса-алюминаты кальция и Al_2O_3 , найденные в кластере S-Ca-Mn-Al(O), в который также вошли не удалившиеся первичные сульфиды кальция и третичные сульфиды марганца. В конце затвердевания образуются включения с повышенным содержанием сульфида железа и карбонитриды титана, которые вошли в самостоятельные кластеры Mn-S и Ti-N. Третичные сульфиды марганца формируются в основном на подложках CaS из-за хорошей сопряженности параметров кристаллических решеток, и в меньшей степени выделяются на существующих алюминатах кальция [131]. В этой стали эволюция НВ протекает от первичных и вторичных жидких оксисульфидов и твердых сульфидов кальция до третичных би- и гексаалюминатов кальция начала затвердевания, а затем и до третичных сульфидов марганца и карбонитридов титана и ванадия в конце затвердевания.

Для наглядности поместим фигуративные точки составов НВ, найденных в стали, на тройную диаграмму с координатами основных элементов, образующих эти НВ. Так, в стали плавки 1 найденные и изображенные на тройной диаграмме «Al-Mn-S» составы НВ (рис. 3.9, б) выстраиваются в линию, соединяющую угол «Al» с точкой, соответствующей сульфиду марганца на оси «Mn-S». Эта сталь выплавлена практически без обработки кальцием, поэтому закономерна и эволюция неметаллических включений от высокоглиноземистых НВ до сульфидов марганца и карбонитридов. Фигуративные точки составов включений, найденные в стали 2 (рис. 3.9, г), модифицированной непосредственно перед разливкой, расположены внутри треугольника, образованного углом «Al», точкой,

отвечающей сульфиду марганца и точкой, отвечающей составу НВ с равными содержаниями сульфидов марганца и кальция. Таким образом, в зависимости от технологии раскисления и модифицирования изменяется металлургическая природа обнаруженных и объединенных в кластеры НВ и их состав, обобщенный на тройной диаграмме «Al-Mn-S»

Учитывая металлургическую природу обнаруженных кластеров НВ можно ассоциировать содержание серы во включениях с температурой их образования, поэтому проведем совместный анализ состава и размера образующихся НВ разной металлургической природы (рис. 3.10).

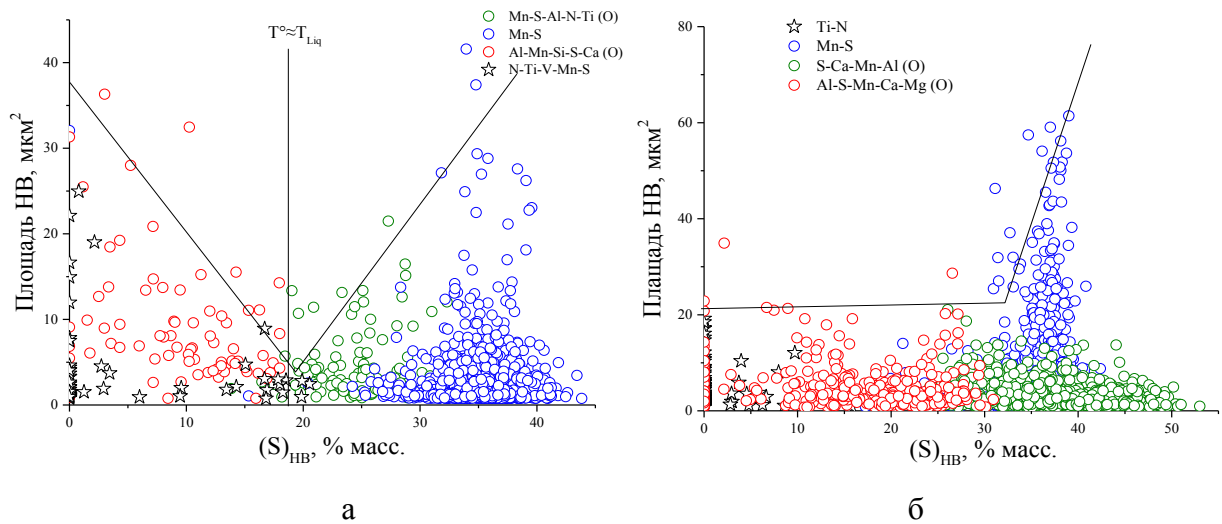


Рис. 3.10. Влияние содержания серы в неметаллических включениях на их среднюю площадь, в стали модифицированной кальцием перед вакуумированием (а) и перед разливкой (б)

В стали 1 (рис. 3.10, а) размер первичных и вторичных неметаллических включений снижается по мере снижения температуры начала их образования, при этом содержание серы в их составе растет. Действительно, более высокотемпературное образование этих включений предполагает их большой размер за счет их роста и коагуляции [53, 54]. В окрестности температуры ликвидус размер образующихся НВ минимальный, так как они были заморожены в первых кристаллах твердой стали сразу, как только были образованы, поэтому не успели вырасти [115]. При дальнейшем медленном затвердевании в жидкой

части дендритной ячейки есть все условия для роста НВ: примеси ликвидируют, и достаточно времени для роста в основном сульфидов, так как именно марганец и сера накапливаются здесь в большом количестве [104, 118, 119].

В стали 2, модифицированной кальцием (рис. 3.10,б), подобная зависимость выражена гораздо слабее для первичных и вторичных включений. Включения, содержащие серу, образуются и при температуре плавки, и при охлаждении стали, и при затвердевании [65, 66, 90-93].

Из анализа результатов кластеризации для двух сталей, выплавленных по разным технологиям, можно заключить, что использование схемы обработки расплава с модифицированием перед вакуумированием неэффективно, так как при последующей вакуумной обработке и разливке кальций практически полностью удаляется из стального расплава, и эффект модифицирования для конечного изделия не достигается.

Сопоставление найденных составов НВ с результатами термодинамического моделирования позволяет установить природу каждого кластера НВ, ассоциируя эту природу с той или иной стадией металлургического передела. Эта информация может быть полезной для разработки технологических рекомендаций, направленных на повышение чистоты стали по НВ. Дальнейшее накопление данных по кластеризации НВ в различных сталях при различных схемах ее раскисления может послужить основой для разработки универсальной классификации НВ

3.3. Методика оценки неметаллических включений методами статистики экстремальных значений на основе ASTM E 2283

Одиночные НВ размером более 60 мкм оказывают решающее влияние на эксплуатационные свойства готовых изделий. Из мирового опыта известно, что для оценки таких крупных НВ используют методы, основанные на статистике экстремальных значений. В 2005 году в США впервые был принят соответствующий стандарт. Поэтому следующий раздел посвящен адаптации

методики прогнозирования вероятности появления крупных экзогенных и экзо-эндогенных НВ, основанной на статистике экстремальных значений, применительно к сталям транспортного назначения.

3.3.1. Математическая основа статистики экстремальных значений

Рассмотрим основные понятия статистики экстремальных значений, чтобы в дальнейшем развить их в методику оценки НВ.

Обобщенное распределение экстремальных значений ($G(x)$) используют для приближенного моделирования максимумов конечных последовательностей случайных величин [152]

$$G(x) = \exp\left(-\left(1 + \xi \frac{x-\lambda}{\delta}\right)^{\frac{1}{\xi}}\right), \quad (4)$$

где: ξ , δ и λ - параметры формы, масштаба и смещения распределения, при этом $-\infty < \xi < \infty$, $\delta > 0$ и $\lambda > 0$.

В зависимости от параметра формы ξ различают три типа распределения. При $\xi = 0$ это распределение Гумбеля, при $\xi > 0$ – распределение Фреше, при $\xi < 0$ - обратное распределение Вейбулла.

В работах [153-156], а затем и в стандарте ASTM E 2283 [134] показано, что распределение наибольших НВ в стали сводится к частному распределению Гумбеля

$$f(x) = \frac{1}{\delta} \left[\exp\left(-\frac{x-\lambda}{\delta}\right) \right] \times \exp\left[-\exp\left(-\frac{x-\lambda}{\delta}\right)\right] \quad (5)$$

где x – максимальный диаметр по Фере наибольшего НВ.

Методика, описанная в стандарте ASTM E 2283 [134], основана на поиске наибольшего НВ на каждом из 4-х сечений площадью 150 мм² на шести контрольных образцах, отобранных из колеса одной плавки. Для того чтобы на

разных плоскостях не сосчитать дважды одно и тоже включение, каждую следующую шлифовку проводили на глубину не менее 300 мкм. В итоге, для каждой изученной плавки получали 24 значения наибольших включений, оцененных максимальным диаметром по Фере.

Далее, задача сводится к подбору параметров δ и λ для каждой экспериментальной выборки диаметров наибольших НВ.

Рассмотрим по шагам методику обработки полученных экспериментальных данных [174]. Распределение Гумбеля описывает только порядковые статистики [152], поэтому сначала ранжируем от минимального до максимального диаметры наибольших оксидов, найденных в образцах.

Найдем функцию плотности вероятности для ранжированных значений диаметров [134]:

$$P_i = \frac{i}{N + 1} \quad (7)$$

где: $1 \leq i \leq 24$, и $N=24$.

Для кумулятивного распределения вероятности искомого распределения диаметров наибольших НВ справедливо следующее выражение [152]:

$$F(x) = \exp\left(-\exp\left(-\frac{x - \lambda}{\delta}\right)\right) \quad (8)$$

Дробную часть подэкспоненциального выражения в уравнении (8) называют приведенной переменной $y = \frac{x - \lambda}{\delta}$ [134, 152], откуда

$$x = \delta y + \lambda \quad (9)$$

Перепишем выражение для функции кумулятивного распределения:

$$F(y) = \exp(-\exp(-y)) \quad (10)$$

Для распределения Гумбеля приведенная переменная является функцией плотности вероятности [152], поэтому ее значения вычислим из экспериментально найденных диаметров наибольших оксидов:

$$y = -\ln(\ln(F(y))) = -\ln(-\ln(P)) \quad (11)$$

Далее определим параметры распределения, чтобы рассчитать теоретическую зависимость приведенной переменной от размеров наибольших НВ. Для поиска начальных приближений параметров распределения воспользуемся известным методом моментов [134]:

$$\delta_{mom} = \frac{S_{dev}\sqrt{6}}{\pi} \quad (12)$$

$$\lambda_{mom} = \bar{L} - 0,5772 \cdot \delta_{mom} \quad (13)$$

где: \bar{L} – среднее арифметическое значение из N наибольших диаметров НВ; S_{dev} – стандартное отклонение от среднего арифметического значения для этой выборки.

Пусть функция распределения (5) ведет себя так же, как и ее логарифм. Значения параметров δ_{mom} и λ_{mom} , вычисленные с помощью метода моментов, являются основой для начала анализа методом наибольшего правдоподобия [175]:

$$LL = \sum_{i=1}^n \ln(f(x_i, \lambda, \delta)) = \sum_{i=1}^n \ln\left(\frac{1}{\delta}\right) - \left(\frac{x_i - \lambda}{\delta}\right) - \exp\left(-\frac{x_i - \lambda}{\delta}\right) \quad (14)$$

Параметры δ и λ определяли в табличном процессоре MS Excel, используя функцию Solver. В качестве целевой функции использовали выражение (10). Значения δ и λ подбирали таким образом, чтобы функция (10) была максимальной.

Полученные значения λ_{ML} и δ_{ML} подставим в выражение (9), тогда с учетом (10) выражение для x примет вид:

$$x_{\text{расч}} = \delta_{ML} \ln(-\ln(P)) + \lambda_{ML} \quad (15)$$

Для любого включения стандартная ошибка (SE) и доверительный интервал (95%CI) прогноза диаметра наибольшего НВ x по методу наибольшего правдоподобия рассчитывается по формулам:

$$SE(x) = \delta_{ML} \sqrt{(1,109 + 0,514 \cdot y + 0,608 \cdot y^2)/N} \quad (16)$$

$$95\%CI = \pm 2 \cdot SE(x) \quad (17)$$

Для предсказания появления крупного неметаллического включения используют экстраполяционную кривую, связывающую исследуемую площадь с вероятностью обнаружения наибольшего НВ [134, 152]:

$$L_{max} = -\delta \ln \left(-\ln \left(\frac{T-1}{T} \right) \right) + \lambda \quad (18)$$

где: L_{max} – прогнозируемый диаметр наибольшего неметаллического включения;
 T – теоретическое число повторов измерений, которое использовали для экстраполяции результатов.

В настоящей работе приняли $T=1000$, что соответствует площади $1,36 \text{ м}^2$, сопоставимой с площадью всего колеса, при которой с вероятностью 99,9% можно обнаружить наибольшее НВ.

3.3.2. Апробация методики, основанной на статистике экстремальных значений

Для апробации методики исследовали образцы тех же колесных сталей (плавки 1 и 2), которые ранее изучали методом АФА. Анализировали НВ, найденные при последовательных перешлифовках шести контрольных образцов, отобранных от одного готового колеса от каждой плавки.

Для оценки адекватности полученных результатов анализировали зависимость приведенной переменной y от размеров наибольших НВ, обнаруженных в образцах колесной стали (рис. 3.11).

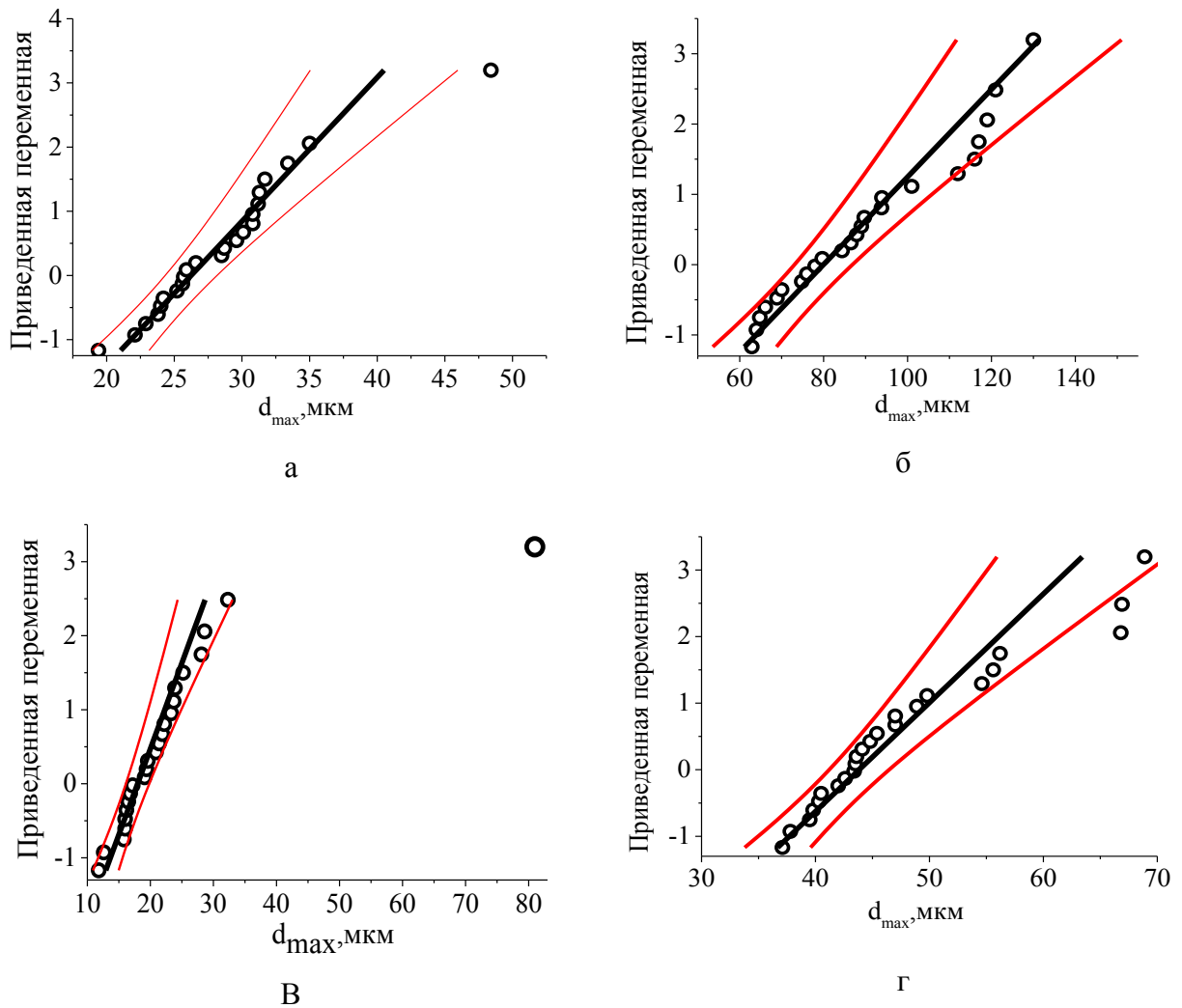


Рис. 3.11. Распределение приведенной переменной по максимальным диаметрам: а, в – оксиды, сталь 1 и 2, соответственно; б, г - сульфиды, сталь 1 и 2, соответственно

Если в этих координатах экспериментальные точки хорошо согласуются с расчетной прямой, то распределение подобрано правильно.

Наибольшие оксиды и сульфиды, обнаруженные в сталях плавов 1 и 2, являются эндогенными НВ, и их размеры хорошо описывают полученные распределения экстремальных значений. В стали 2 найдено экзо-эндогенное НВ с максимальным диаметром 81 мкм (рис. 3.11, в, рис. 3.12). Это включение образовано при взаимодействии экзогенной капли покровного шлака со стальным расплавом. Поэтому его максимальный размер нельзя описать расчетной прямой, полученной для эндогенных НВ. Отметим, что при оценке НВ в этих образцах в соответствии со стандартом ASTM E 1245 найти такое включение практически невозможно.

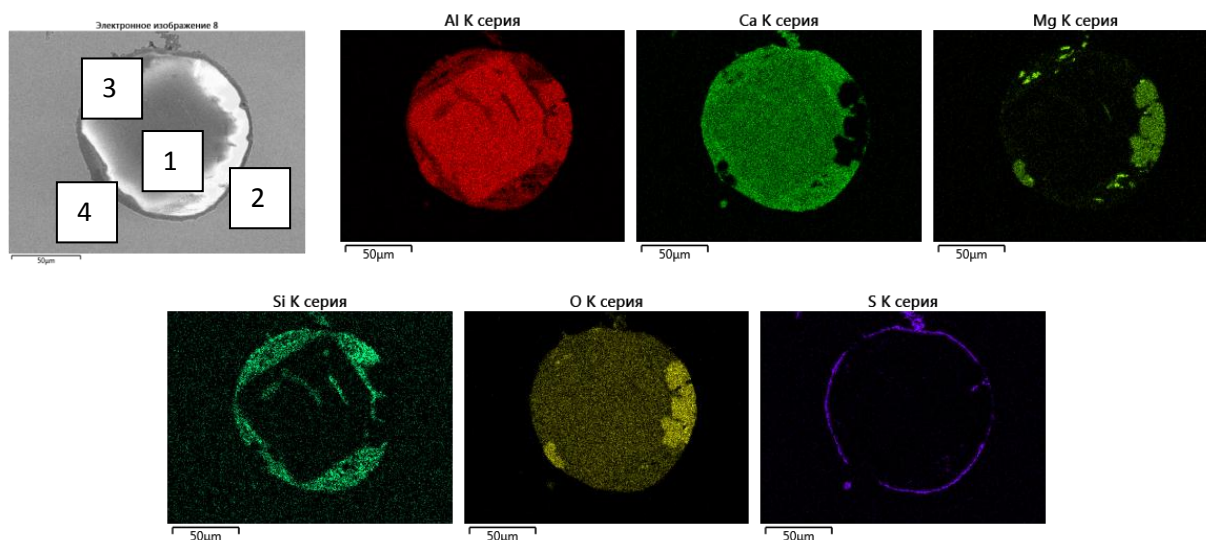


Рис. 3.12. Концентрационные карты и состав крупного НВ в стали плавки 2, содержащего по точкам:

- 1 – 35,3 % CaO, 63,51 % Al₂O₃, 0,39 % MgO, 0,79 % SiO₂;
- 2 – 39,65 % CaO, 41,97 % Al₂O₃, 1,66 % MgO, 16,33 % SiO₂, 0,38 % CaS;
- 3 – 0,25 % CaO, 70,65 % Al₂O₃, 28,11 % MgO;
- 4 – 55,9 % CaO, 16,00 % Al₂O₃, 2,9 % MgO, 25,20 % SiO₂

На рис. 3.13 приведены результаты экстраполяции размеров наибольших НВ. В стали 1 из-за низкой остаточной концентрации кальция формируется большое количество оксидов на основе Al₂O₃, и немодифицированных третичных

сульфидов марганца (рис. 3.9, а,б), которые вытягиваются вдоль линии прокатки. Поэтому прогнозируемый размер оксидов и сульфидов для этой стали существенно выше, чем для стали 2, в которой кальций вводили перед разливкой и в большем количестве, поэтому большая часть оксидов - это жидкие при температурах выплавки включения моноалюминатов кальция, а большая часть сульфидов - это высокотемпературные компактные включения CaS (рис.3.9, в,г).

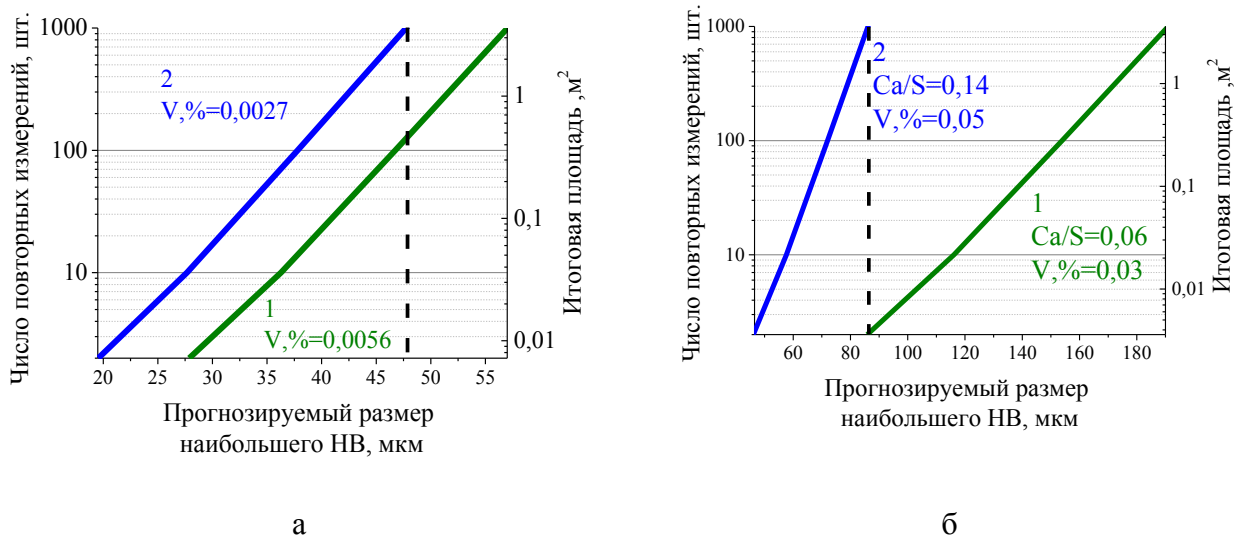


Рис. 3.13. Прогноз размера наибольшего оксидного (а) и сульфидного (б) включений при увеличении анализируемой площади

Для автоматизации измерений и исключения субъективности оценки описанная выше методика реализована в виде плагина анализатора изображений Thixomet Pro [174, 192]. В этом случае анализ НВ включает: 1) построение полноразмерного панорамного изображения, либо анализ от поля к полю исследуемых 24 плоскостей шлифов; 2) автоматический поиск наибольшего неметаллического включения для каждой плоскости по его максимальному диаметру по Фере; 3) расчет параметров распределения экстремальных значений; 4) построение прогнозной кривой (рис. 3.13); 5) формирование отчета. Такой подход позволяет не только повысить производительность и объективность оценки, но и дает возможность совместить определение средней объемной доли

НВ в соответствии со стандартом ASTM E 1245 и анализ одиночных крупных НВ в соответствии с ASTM E 2283.

Выводы по главе 3

1. Показана ограниченность применимости существующих методов оценки неметаллических включений для оценки качества железнодорожных рельсов и колес. Разработаны методики оценки НВ, позволяющие классифицировать и интерпретировать НВ в стали с учетом их природы для получения статистически достоверной оценки НВ и совершенствования технологии выпечной обработки стали.

2. Для получения статистически значимой оценки объемного содержания, размера и состава НВ разработана методика классификации и интерпретации НВ, основанная на кластерном анализе баз данных составов и размеров после автоматического РСМА большого количества НВ. Последующее термодинамическое моделирование позволяет раскрыть металлургическую природу всех обнаруженных в стали кластеров НВ, а также привести состав обнаруженных кластеров НВ в соответствие с конкретными стадиями сталеплавильного передела для целенаправленного снижения загрязненности стали.

3. Для оценки крупных включений, неравномерно распределенных в объеме готовых изделий и не поддающихся оценке применяемыми сегодня в промышленности методами, использована методика оценки, основанная на статистике экстремальных значений.

4. Показано, что результаты прогноза наибольших неметаллических включений хорошо согласуются с результатами кластерного анализа баз данных составов и размеров неметаллических включений и позволяют осмысленно управлять технологией выпечной обработки стали.

Глава 4. Исследование эволюции неметаллических включений по ходу сталеплавильного передела

Образование и эволюция неметаллических включений - это сложный и многостадийный процесс, протекающий по ходу всего сталеплавильного передела, включая раскисление на выпуске из печного агрегата, обработку на печи-ковше, рециркуляционное вакуумирование и разливку стали. От того, какие НВ будут сформированы при раскислении и модифицировании и на сколько эффективно будут организованы условия для их удаления из стального расплава, будет зависеть загрязненность непрерывнолитой заготовки, и, следовательно, готового изделия. Управление характером НВ при прочих равных условиях возможно только за счет изменения порядка ввода и количества присаживаемых раскислителей и модификаторов. Поэтому изучили влияние схемы раскисления и модифицирования колесной стали С на эволюцию неметаллических включений по ходу внепечной обработки для разработки технологических рекомендаций, направленных на минимизацию загрязненности.

Провели семь опытных плавов, обработанных по разным схемам. От каждой опытной плавки отбирали следующие образцы металла на различных этапах производства:

1. Из сталеразливочного ковша, после предварительного раскисления на выпуске из кислородного конвертера (КК).
2. После окончания обработки на агрегате комплексной обработки стали (АКОС), перед вакуумированием.
3. После окончания рециркуляционного вакуумирования (РН) после ввода силикокальция.
4. Из промковша (ПК) в середине разливки.

При проведении опытных плавов варьировали порядок ввода и количество кремния, марганца, кальция и алюминия (проволока, порошковая проволока, пирамидки).

На рис. 4.1 представлена принципиальная схема проведения опытных плавов.

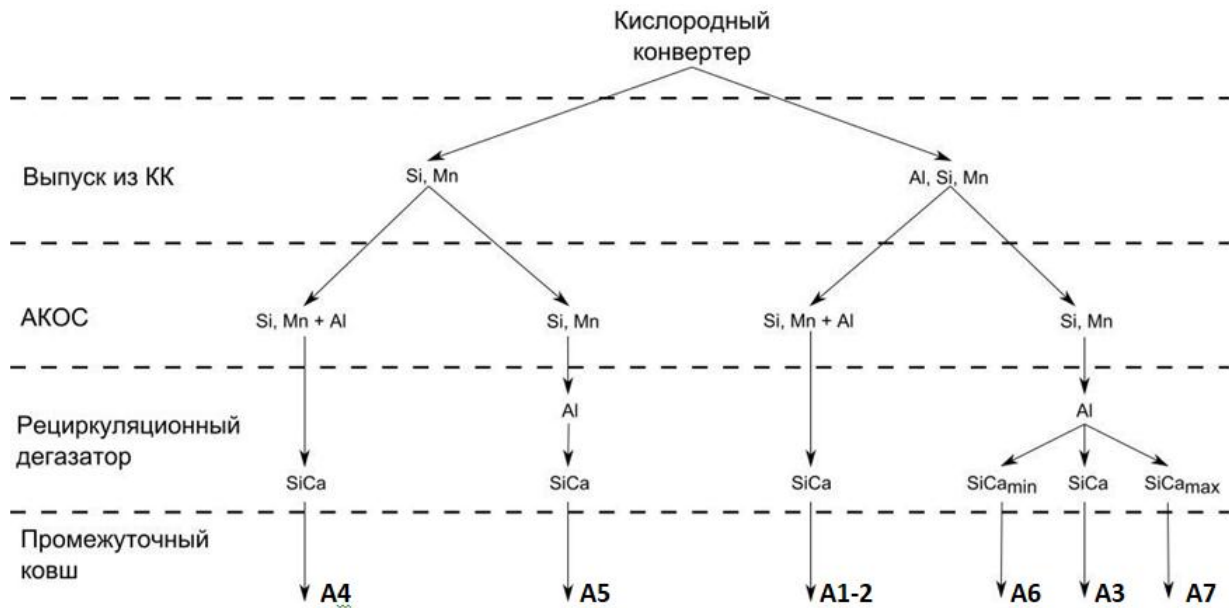


Рис. 4.1. Схемы раскисления и модифицирования колесной стали
в опытных плавках

Силикокальций вводили в виде порошковой проволоки марки СК30; алюминий в виде чушек и катаной проволоки. Кремний и марганец вводили в виде различных рядовых ферросплавов этих элементов. В приложении А приведены схемы внепечной обработки опытных сталей, формализованные в виде кривой изменений температуры по ходу ВПО, на фоне которой показано время и количество введенных шлакообразующих, раскислителей и модификаторов.

Считали, что добавки таких элементов, как хром, ванадий, углерод и других не оказывают значительного влияния на состав образующихся неметаллических включений (НВ).

4.1. Влияние схемы раскисления стали

Особое внимание исследователи всегда уделяли влиянию порядка ввода раскислителей по ходу внепечной обработки [40, 60-64, 68, 82, 83, 85]. От того, в какой момент и в каком количестве вводить в сталеплавильную ванну реагенты, будет зависеть состав и количество образующихся неметаллических включений. Существующие сведения носят противоречивый характер. Согласно устоявшимся

представлениям [39, 41] следует вводить весь алюминий в начале обработки, в более поздних работах рекомендуют присаживать сильные раскислители по ходу обработки [62, 64, 68, 83, 85], или в самом ее конце, непосредственно перед разливкой стали [60, 63]. Так как до настоящего времени отсутствует единое мнение о влиянии порядка ввода раскислителей на загрязненность стали НВ, изучали влияние порядка ввода раскислителей на характер НВ.

4.1.2. Без раскисления алюминием на выпуске из конвертера

Как правило, в раскисленной алюминием стали общее содержание кислорода O_{tot} гораздо больше растворенного. По ходу обработки общее количество кислорода в стали снижается из-за ее раскисления и удаления неметаллических включений (рис. 4.2).

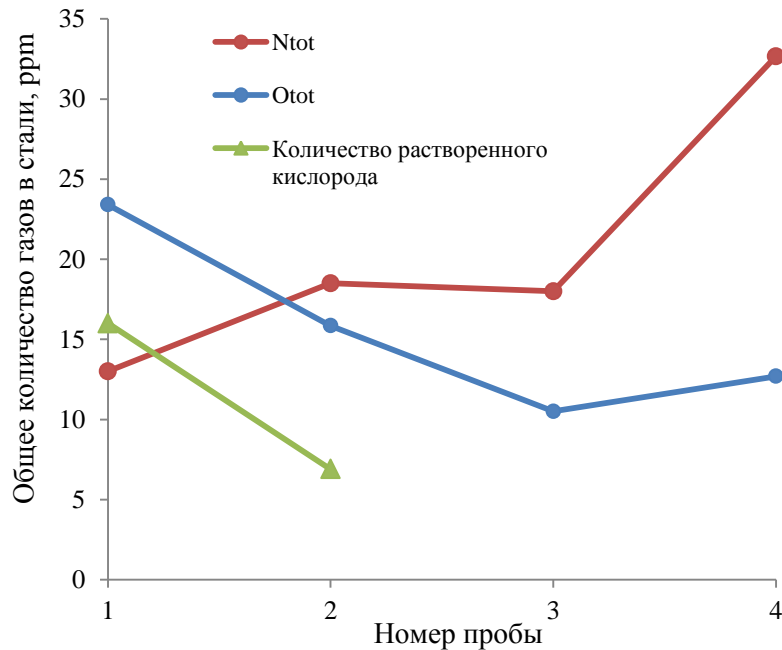


Рис. 4.2. Зависимости общего содержания кислорода и азота, растворенного кислорода от стадии рафинирования: 1 – до обработки на АКOC, 2 - в конце обработки на АКOC, 3 – после рециркуляционного вакуумирования, 4 – из промежуточного ковша

В конце обработки происходит увеличение количества кислорода и азота, что вызвано вторичным окислением стали, а также снижением скорости удаления НВ.

На поведение азота оказывает влияние также и концентрации в стали титана и ванадия, с повышением которых увеличивается растворимость азота в жидкой стали [61].

Рассмотрим плавки А4 и А5, которые не были раскислены алюминием на выпуске из кислородного конвертера, а раскисляли 50 кг СаС, присаживали 380-400 кг феррокремния FeSi65, 1100-1400 кг FeSiMn, добавляли 150 кг флюорита для разжижения шлака, а также феррохром до марочного содержания хрома. Далее, при обработке на АКOC, присаживали шлакообразующие и разжижители. Раскисление проводили 200-300 кг FeSiMn и 150-200 кг FeSi65. Окончательное раскисление плавки А4 проводили алюминием с расходом (0,2-0,4) кг/т_{ст} перед обработкой на АКOC. Плавку А5 окончательно раскисляли таким же количеством алюминия, но в самом конце обработки на печи-ковше перед отправкой ковша на рециркуляционный вакууматор. Обе плавки модифицировали силикокальцием с расходом 1 кг/т_{ст} перед разливкой, после чего не менее 6 минут проводили очистительную продувку аргоном через донные пробки. Характер изменения температуры по ходу ВПО этих трех плавков одинаков с точностью 20 градусов, что позволяет при анализе пренебречь влиянием температуры.

На рис. 4.3 представлено изменение средней объемной доли НВ по ходу ВПО и разливки этих плавков. Изменение объемной доли НВ (в %) максимально загрязненного поля зрения, фактически характеризующее размер наибольшего включения, приведено на рис. 4.4.

Загрязненность стали в ковше до обработки на АКOC находится на уровне 0,0018-0,01% (рис. 4.3). В обеих плавках концентрация углерода во время слива стали из конвертера была одинакова и составила 0,5%, поэтому содержание кислорода перед раскислением в ковше было одинаковым для обеих плавков и составляло 300-500 ppm [63]. Так как количество присаженных раскислителей и шлакообразующих в обеих плавках было одинаковым, можно заключить, что сильная разница в загрязненности НВ в ковше связана с условиями удаления НВ при выпуске.

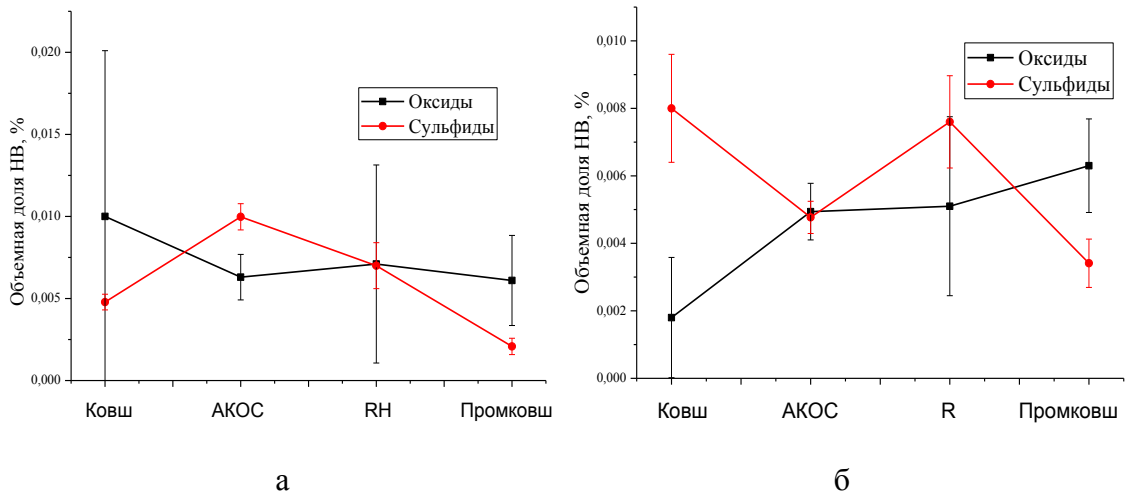


Рис. 4.3. Изменение объемной доли НВ в металле по ходу внепечной обработки и разливки, плавка А4 (а) и А5 (б)

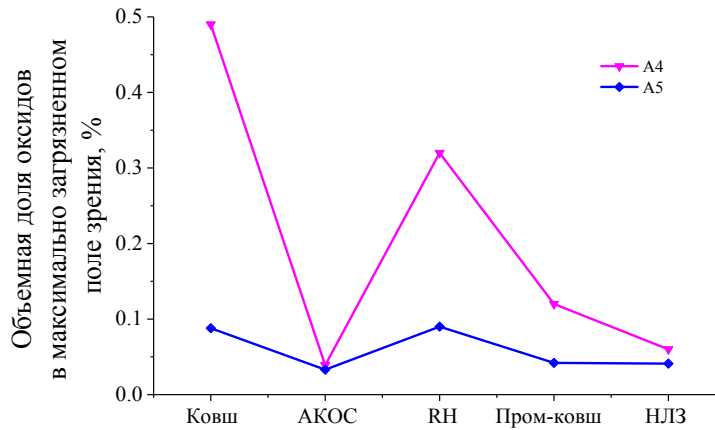


Рис. 4.4. Изменение максимальной объемной доли оксидов в металле опытных плавков по ходу внепечной обработки и разливки

Большая часть НВ удаляется именно в этот момент, так как за счет работы струи жидкой стали возникают сильные гидродинамические потоки, эффективно вымешивающие НВ из расплава [41]. Поэтому необходимо раскислять сталь при сливе из КК так, чтобы продуктами раскисления были жидкие НВ, активно укрупняющиеся из-за их коалесценции и удаляющиеся из стали в шлак [64]. Так же следует контролировать скорость слива. Авторы [69] рекомендуют проводить выпуск из конвертера с максимально возможной скоростью для турбулизации расплава и интенсификации перемешивания, а после выпуска начинать продувку аргоном как можно раньше.

НВ в стали плавки А4 и А5 сразу после выпуска из кислородного конвертера представлены жидкими включениями округлой формы системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaS}$ с различным соотношением компонентов, а так же отдельными сульфидами марганца (рис. 4.5). Оксиды кальция в составе НВ найдены из-за раскисления карбидом кальция.

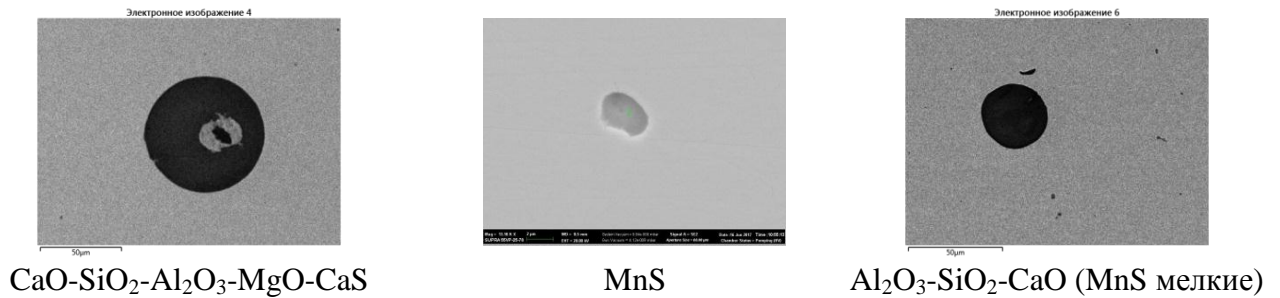


Рис. 4.5. Жидкие неметаллические включения округлой формы в колесной стали, не раскисленной алюминием во время выпуска из кислородного конвертера, плавка А4

Состав НВ, обнаруженных в стали, хорошо соотносится с термодинамическим моделированием НВ в ковше после выпуска (табл. 9). Расчет проведен для колесной стали плавки А4 до обработки на АКЭС при температуре 1540°C .

Таблица 9

Расчетное количество и тип неметаллических включений в стали плавки А4 при раскислении без алюминия на выпуске из кислородного конвертера

Содержание жидких НВ, масс. %	Состав жидких НВ, % масс				
	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	MnO
0,0025	22,6	36	34,9	2,9	3,6

Такие жидкие НВ легко коалесцируют, значительно укрупняясь. Объемная доля в наиболее загрязненном поле зрения в стали плавки А4 для этой стадии передела достигает 0,5% (рис. 4.4). Из-за этих одиночных крупных НВ значительно увеличивается доверительной интервал средней объемной доли (рис. 4.3, а).

Последующую внепечную обработку для плавков А4 и А5 проводили по-разному. После раскисления стали в плавке А4 алюминием на АКОС округлые жидкие НВ, сформировавшиеся на выпуске из кислородного конвертера, удаляются или перекристаллизуются в равновесные включения оксида алюминия и магнезиальной шпинели (рис. 4.6, а, табл. 10), имеющие огранку.

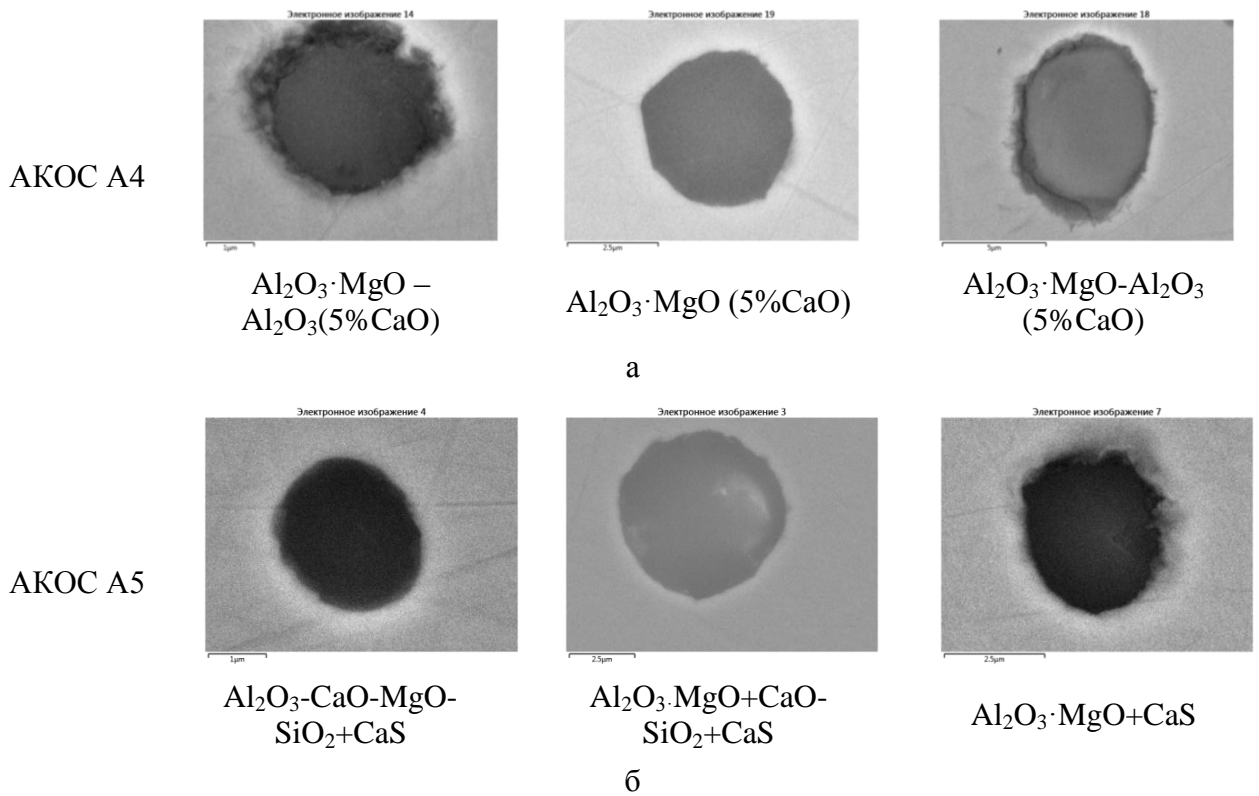


Рис. 4.6. Неметаллические включения в пробах, отобранных в конце обработки на АКОС:
 а - ограненные корунд и магнезиальная шпинель в стали плавки А4, раскисленной алюминием перед обработкой на АКОС; б – округлые и слабо ограненные НВ в стали плавка А5, не раскисленной алюминием перед обработкой на АКОС

Практически во всех НВ этой плавки на этой стадии передела обнаружено до 5% оксида кальция, так как процесс перекристаллизации не успевает завершиться полностью. Процессы перекристаллизации замедляются также из-за повышения в расплаве концентрации кальция, переходящего в сталь из рафинировочного шлака [148]. Количество включений в пробе снижается и происходит усреднение неметаллических включений по размеру. Значение средней объемной доли оксидов (рис. 4.3, а) практически совпадает с максимальной объемной долей, равной 0,005% (рис. 4.2). Количество сульфидов остается неизменным.

Расчетное количество и тип неметаллических включений в сталях,
раскисленных алюминием в начале обработки на АКОС и
в начале обработки на RH плавки А4

		Al ₂ O ₃ , % масс.	Al ₂ O ₃ ·MgO, % масс.	Содержание жидких НВ, % масс	Состав жидких НВ, % масс				
					Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	CaS
АКОС	Al	0,00011	0,00089	-	-	-	-	-	-
	Без Al		0,0012	0,0023	43,3	20,4	30	4,4	
RH	SiCa	-	-	0,0035	37,3	11,1	44,1	2,6	1

В плавке А5, не раскисленной алюминием перед обработкой на АКОС, в пробе в конце обработки на АКОС концентрация алюминия несколько увеличивается из-за взаимодействия стального расплава с рафинировочным шлаком [76]. Поэтому помимо округлых жидких НВ, содержащих до 43% Al₂O₃ по расчету (таблица 10), обнаружены и ограненные комплексные НВ, содержащие магнезиальную шпинель (рис. 4.6, б).

При модифицировании плавки А4 кальцием в проволоке СК30 количество неметаллических включений не меняется по сравнению с моментом окончания обработки на АКОС. Однако происходит образование крупных включений, объемная доля которых на отдельных полях может достигать 0,3% (рис. 4.4). Из-за этого происходит сильное увеличение доверительного интервала средней объемной доли оксидных НВ (рис. 4.3, а).

В начальный момент модифицирования после присадки проволоки концентрация кальция в стали может достичь его предела растворимости, оцениваемого интервалом 0,003-0,03% [40, 62, 65, 81]. Происходит образование большого количества высококальциевых алюминатов и сульфидов кальция – одиночных первичных, а также на подложках из ранее образованных включений магнезиальной шпинели (рис. 4.7, а).

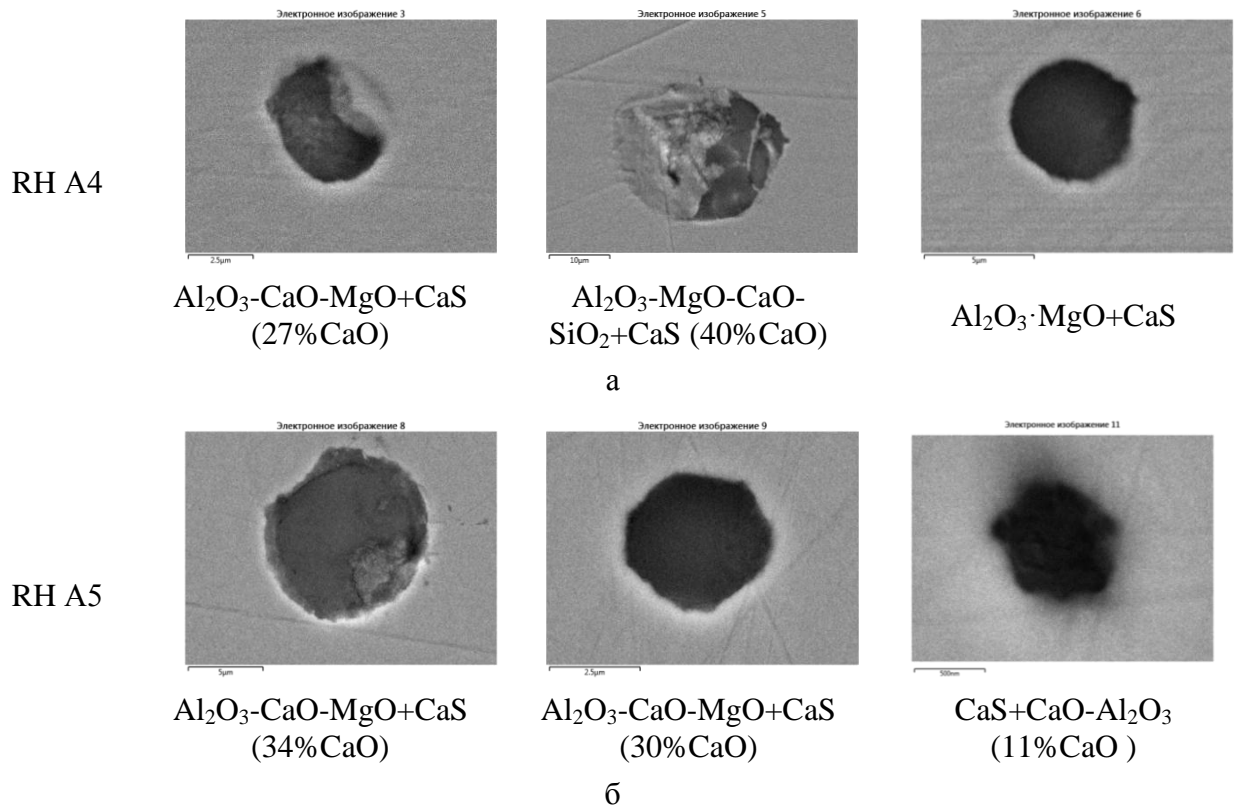


Рис. 4.7. Неметаллические включения в пробах после вакуумирования сталей А4 и А5:

а – комплексные НВ в стали плавки А4; б – комплексные НВ и гексаалюминаты кальция в стали плавки А5

Термодинамическое моделирование образования НВ в колесной стали плавки, модифицированных силикокальцием (табл. 10), показывает, что при температуре 1540°C в равновесии со стальным расплавом находятся жидкие окисульфидные НВ, содержащие до 44% CaO. В колесной стали с концентрацией серы выше 0,008% растворение первичных сульфидов кальция, образовавшихся в момент ввода проволоки и неравновесных к сталеплавильной ванне, происходит медленно.

Плавку А5, в отличие от плавки А4, раскисляли алюминием непосредственно перед вакуумированием, поэтому при введении силикокальция в жидкой стали сформировались, наряду с другими НВ, и твердые гексаалюминаты кальция (рис. 4.7, б). В существующих жидких НВ повышается количество CaO до 30%. Из-за первичных CaS, образующихся при вводе силикокальция, повышается объемная доля сульфидов (рис. 4.3, б). Средняя объемная доля (рис. 4.3, б) НВ практически не изменяется, а сохраняется на уровне 0,0048%. Максимальная

объемная доля оксидов достигает 0,1% (рис. 4.4).

По ходу разливки обеих плавков снижается объемная доля сульфидов CaS (рис. 4.3, а, б), следовательно, и концентрация серы в стальном расплаве (Приложение В). Это происходит по следующим причинам: 1) вымешивание при очистительной продувке аргоном, 2) всплывание по Стоксовскому механизму, 3) перекристаллизации из неравновесных сульфидов кальция в равновесные алюминаты кальция и в жидкие шлаковые НВ (рис. 4.8).

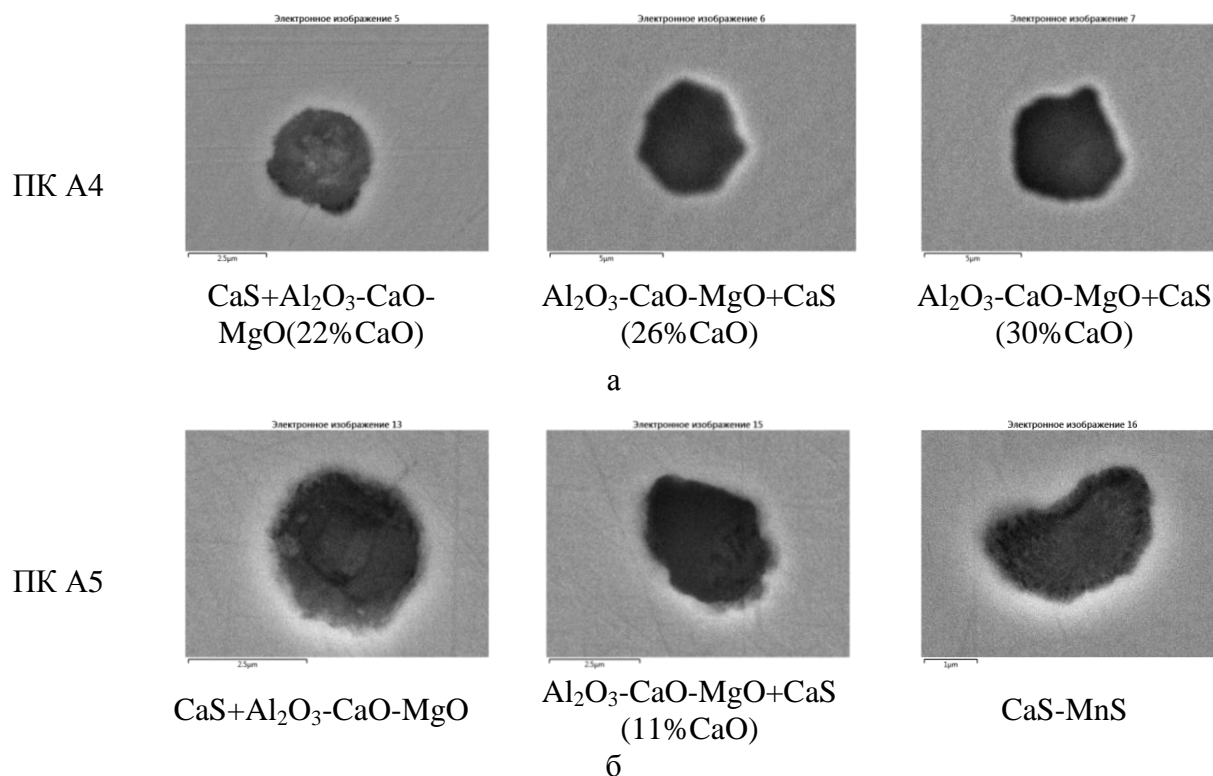


Рис. 4.8. Неметаллические включения в пробах из промежуточного ковша сталей А4 и А5:

а – комплексные НВ в стали плавки А4; б – комплексные НВ и гексаалюминаты кальция в стали плавки А5

Эти процессы стимулируются также вторичным окислением стали на участке «промковш – кристаллизатор». О наличии вторичного окисления, сопровождающего разливку стали, свидетельствует снижение концентрации алюминия (Приложения В). По мере удаления кальция из расплава его содержание в составе сульфидов снижается вплоть до образования включений MnS-CaS (рис. 4.8, б). Эти НВ более предпочтительны по сравнению с чистыми

сульфидами, так как они не такие тугоплавкие и образуются при достаточно высоких температурах расплава, что позволяет им округлиться.

4.2.2. С раскислением алюминием на выпуске из конвертера

Рассмотрим схему с предварительным раскислением стали алюминием, феррокремнием, ферромарганцем, ферросиликомарганцем и карбидом кальция в ковше на выпуске из кислородного конвертера. Далее на АКОС раскисление проводили кремний- и марганецсодержащими материалами, а окончательное раскисление алюминиевой проволокой. Модифицирование стали кальцием в проволоке СК30 проводили после рециркуляционного вакуумирования.

Эта схема раскисления наиболее часто используется в условиях «ЕВРАЗ НТМК» при внепечной обработке колесных марок стали. Исследовали плавку А1, обработанную с использованием типичных заводских значений расходов всех материалов, а также плавку А2, при обработке которой использовали пониженное количество материалов, но ту же последовательность их ввода (Приложение А).

На рис. 4.9 показано изменение объемной доли неметаллических включений по ходу внепечной обработки и разливки.

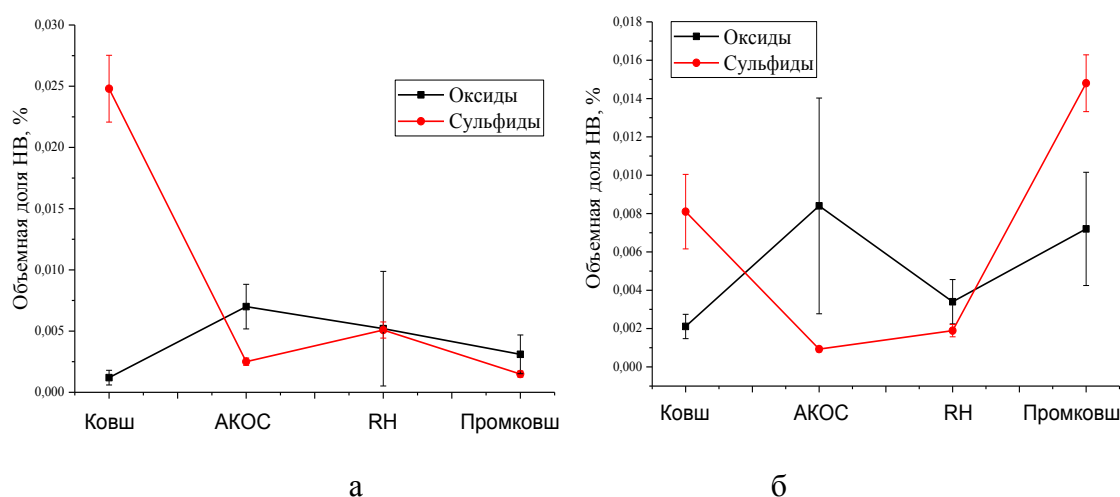


Рис. 4.9. Изменение объемной доли неметаллических включений в металле по ходу внепечной обработки и разливки, плавки А1 (а) и А2 (б)

Независимо от количества присаженного на выпуске из кислородного конвертера алюминия, загрязненность стали неметаллическими включениями низкая, и находится на уровне 0,0012-0,0021% (рис. 4.9). Объемная доля в максимально загрязненном поле зрения не превышает 0,026% (рис. 4.10).

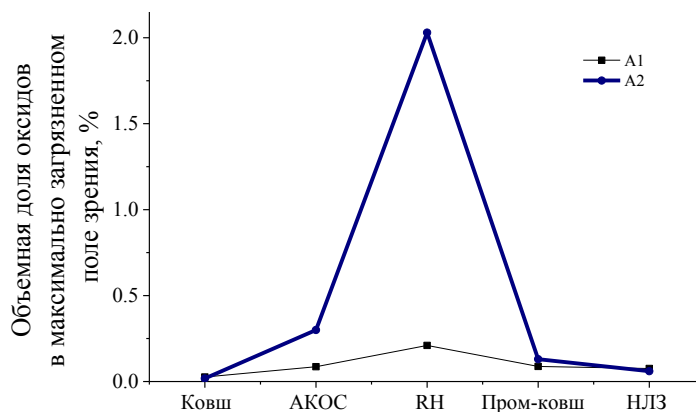


Рис. 4.10. Изменение максимальной объемной доли оксидов в металле опытных плавков (базового варианта и (2)) по ходу внепечной обработки и разливки

Неметаллические включения представлены в основном чистым корундом, магнезиальной шпинелью, а также комплексными включениями Al_2O_3 -MnO+MnS (рис.4.11). Это хорошо согласуется с результатами термодинамического моделирования для этих плавков (таблица 11), в соответствии с которым в равновесии с расплавом находятся корунд и магнезиальная шпинель.

В стали плавки А1 (проба отобрана сразу после выпуска из конвертера) обнаружены разнообразные алюминаты кальция – от бедных кальцием гексалуминатов до богатых кальцием трехкальциевых алюминатов.

Таблица 11

Расчетное количество и тип неметаллических включений в стали плавков А1 и А2, раскисленных разным количеством алюминия, на выпуске из кислородного конвертера

Алюминий после слива из КК, кг		$Al_2O_3 \cdot MgO$, % масс.	Al_2O_3 , % масс.
56	А1	0,00087	0,0038
16	А2	0,00088	0,0029

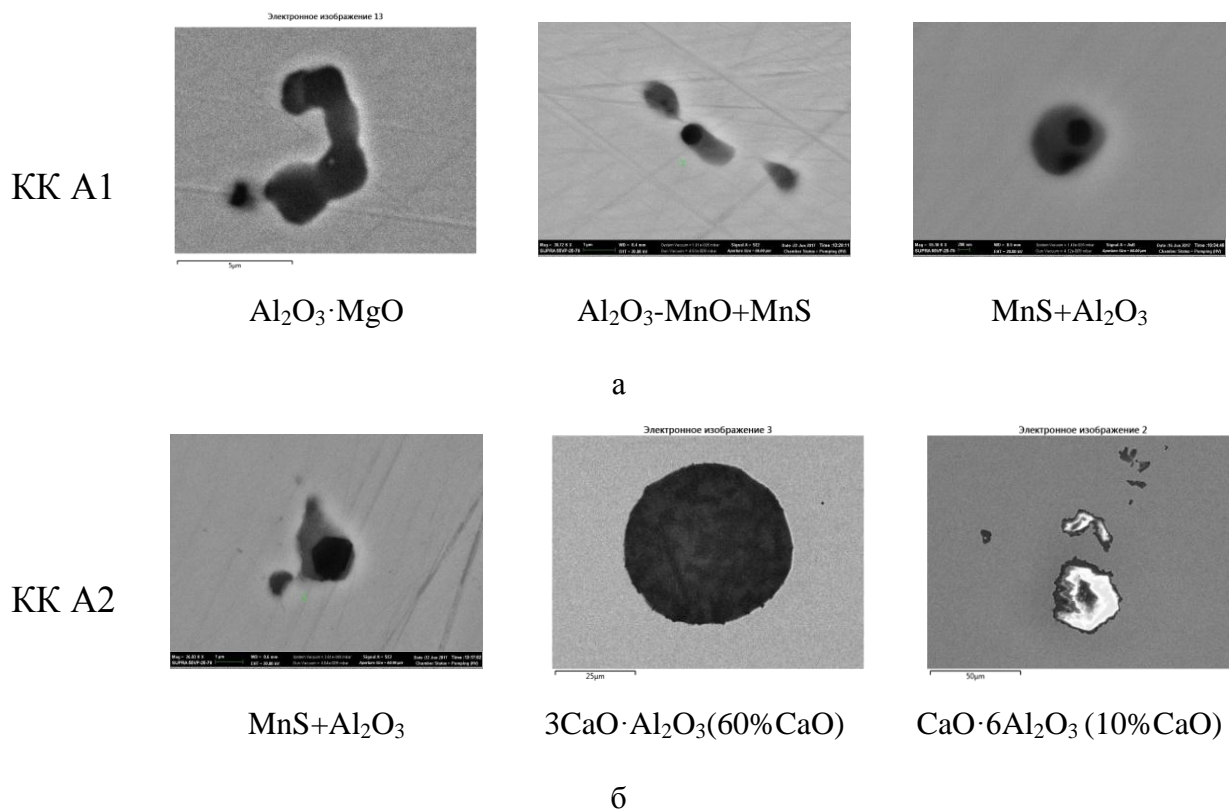


Рис. 4.11. Неметаллические включения в пробах из ковша до обработки на АКОС сталей А1 и А2: а – магнезиальная шпинель и корунд в стали А1 (56 кг Al на выпуске); б – корунд и разные алюминаты кальция в плавки А2 (16 кг Al на выпуске)

Это связано с большой неоднородностью распределения реагентов в окрестности их растворения при вводе в расплав (рис. 4.11, б), а также с попаданием в расплав печного шлака. Эти включения в последующих пробах отсутствуют, что свидетельствует о полном удалении этих первичных НВ, образовавшихся в изотермических условиях сразу после выпуска стали из кислородного конвертера, либо их перекристаллизации до равновесных продуктов раскисления.

Количество сульфидных НВ по ходу обработки обеих плавки на АКОС снижается из-за протекающей десульфурации. Для плавки А1 это снижение более заметно из-за более высокого начального содержания серы в стали (0,016% в плавке А1 против 0,012% в плавке А2). По мере присадки раскислителей и шлакообразующих, в том числе алюминия, происходит повышение объемной доли оксидных включений (рис. 4.9). Включения представлены в основном Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$, MnS (рис. 4.12, а).

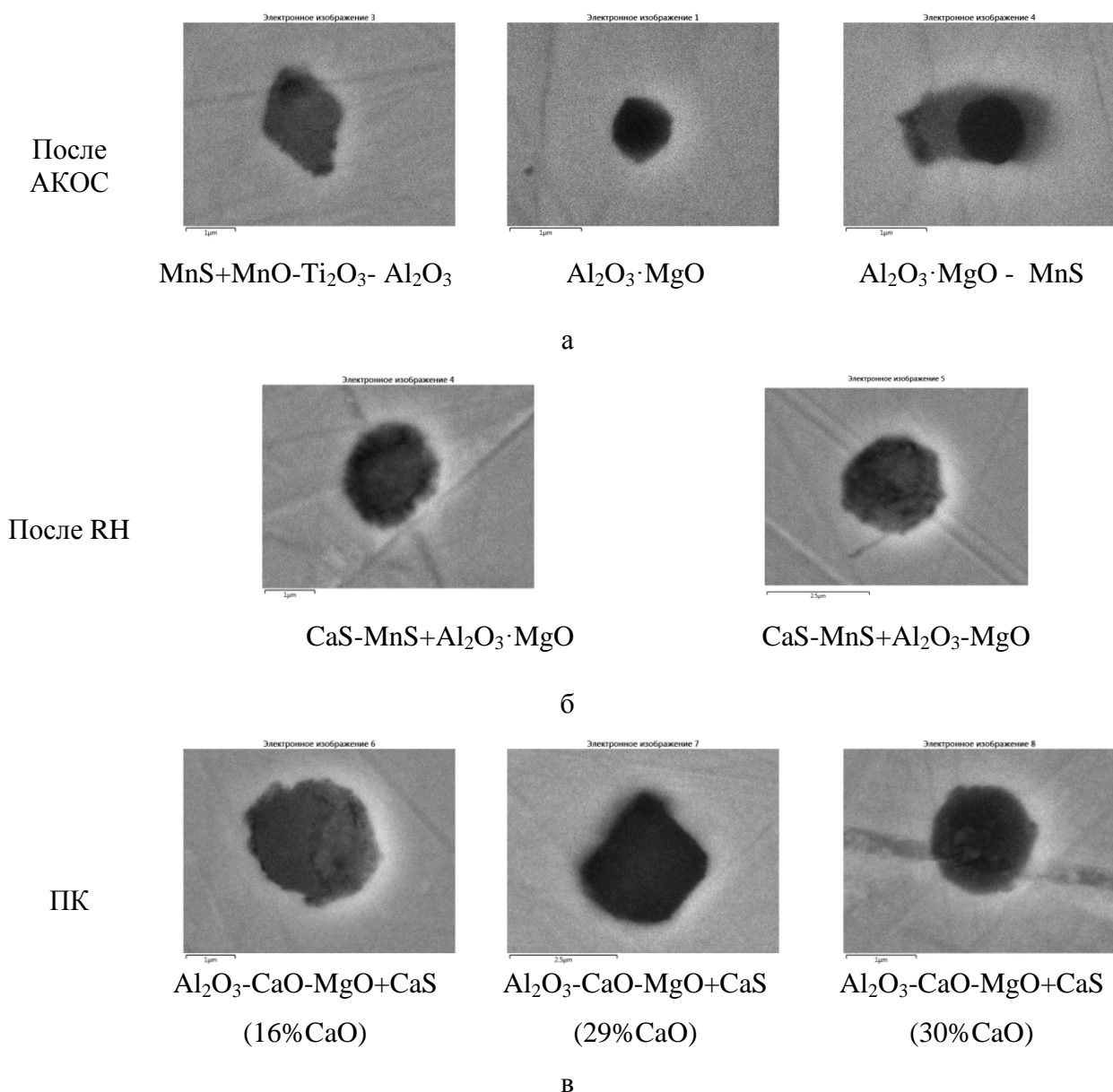


Рис. 4.12. Эволюция неметаллических включений в сталях, раскисленных алюминием на выпуске из кислородного конвертера и в конце обработки на АКOC

После вакуумирования этих плавков и введения порошковой проволоки силикокальция (1,5 кг/т_{ст} в плавку А1 и 1 кг/т_{ст} в плавке А2) количество включений незначительно увеличивается. Однако в пробе были обнаружены одиночные крупные НВ. В плавке А1 объемная доля в наихудшем поле зрения достигает 0,21%, для плавки А2 – 2% (рис. 4.10). Из-за этих одиночных крупных НВ сильно увеличиваются доверительные интервалы определения средней объемной доли оксидов (рис. 4.9).

Образование таких НВ, как и в ранее описанных случаях, происходит при введении порошковой проволоки силикокальция в стальной расплав в окрестности ее растворения. В результате взаимодействия растворенных в стали элементов и образовавшихся на предшествующих этапах ВПО твердых включений происходит образование жидких неметаллических включений системы Al_2O_3 - MgO - SiO_2 , склонных к укрупнению за счет коалесценции. Также происходит выделение сульфидов CaS - MnS на подложках из этих оксидных НВ (рис. 4.12, б).

По ходу разливки протекает перекристаллизация этих неравновесных НВ до состояния, близкого к равновесию. Количество включений не меняется, либо незначительно увеличивается из-за вторичного окисления (рис. 4.9). Состав НВ меняется от CaS - MnS + Al_2O_3 - MgO - SiO_2 до Al_2O_3 - CaO - MgO + CaS , содержащих до 30% CaO (рис. 4.12, в). Магнезиальная шпинель трансформируется в твердые включения системы CaO - Al_2O_3 - MgO .

4.3. Влияние расхода силикокальция

Модифицирование стали силикокальцием оказывает значимое влияние на конечную загрязненность стали неметаллическими включениями [2, 68, 71, 80, 83, 84]. Общие принципы выбора оптимальной технологии модифицирования, разработанные при анализе диаграммы состояния системы Al_2O_3 - CaO [71] или поверхности растворимости компонентов в металле [68, 71, 84], понятны – необходимо присаживать кальций-содержащие материалы в количестве, обеспечивающем соотношение концентраций кальция и алюминия, требуемое для формирования жидких продуктов модифицирования. Однако невозможно осуществить выбор расходных коэффициентов материалов, основываясь только лишь на равновесных термодинамических расчетах.

Для исследования влияния количества вводимого силикокальция СК30 проводили плавки с применением одинаковых схем раскисления, но с разными расходами проволоки в конце обработки. Плавки А3, А6 и А7 раскисляли

2,5 кг/т_{ст} феррокремния FeSi65, 7,3 кг/т_{ст} FeSiMn, добавляли 1 кг/т_{ст} флюорита, а также феррохром до марочного содержания хрома. Одновременно с этим присаживали 0,1-0,2 кг/т_{ст} кускового алюминия на выпуске из кислородного конвертера. Далее, при обработке на АКOC, присаживали шлакообразующие и разжижители (CaF₂). Раскисление проводили 4 кг/т_{ст} FeSiMn и 1,2 кг/т_{ст} FeSi. Окончательное раскисление (0,2-0,4) кг/т_{ст} алюминия проводили в конце обработки на АКOC перед отправкой ковша на рециркуляционный вакууматор. После рециркуляционного вакуумирования модифицировали сталь силикокальцием. Расход СК30 составил для плавки А6 0,4 кг/т_{ст} (пониженный расход), для плавки А3 – 1 кг/т_{ст} (средний расход), для плавки А7 – 1,3 кг/т_{ст} (повышенный расход). Характер изменения температуры по ходу обработок этих трех плавок одинаков с точностью 20 градусов, что позволяет при анализе пренебречь влиянием температуры.

На рис. 4.13 показано изменение средних (а-в) и максимальных (г) объемных долей НВ в литых пробах по ходу внепечной обработки стали этих плавок. Количество включений после выпуска металла этих плавок из кислородного конвертера и их предварительного раскисления небольшим количеством алюминия невелико и находится на уровне 0,0014-0,0030 %. Повышенное значение объемной доли для плавки А7 (0,013%) вызвано одиночным крупным НВ объемной долей 1,2 %, образовавшимся из-за коалесценции жидких НВ (рис. 4.13, г). Этим же объясняется повышенное значение доверительного интервала при определении средней объемной доли оксидных НВ для этой плавки (рис. 4.13, в).

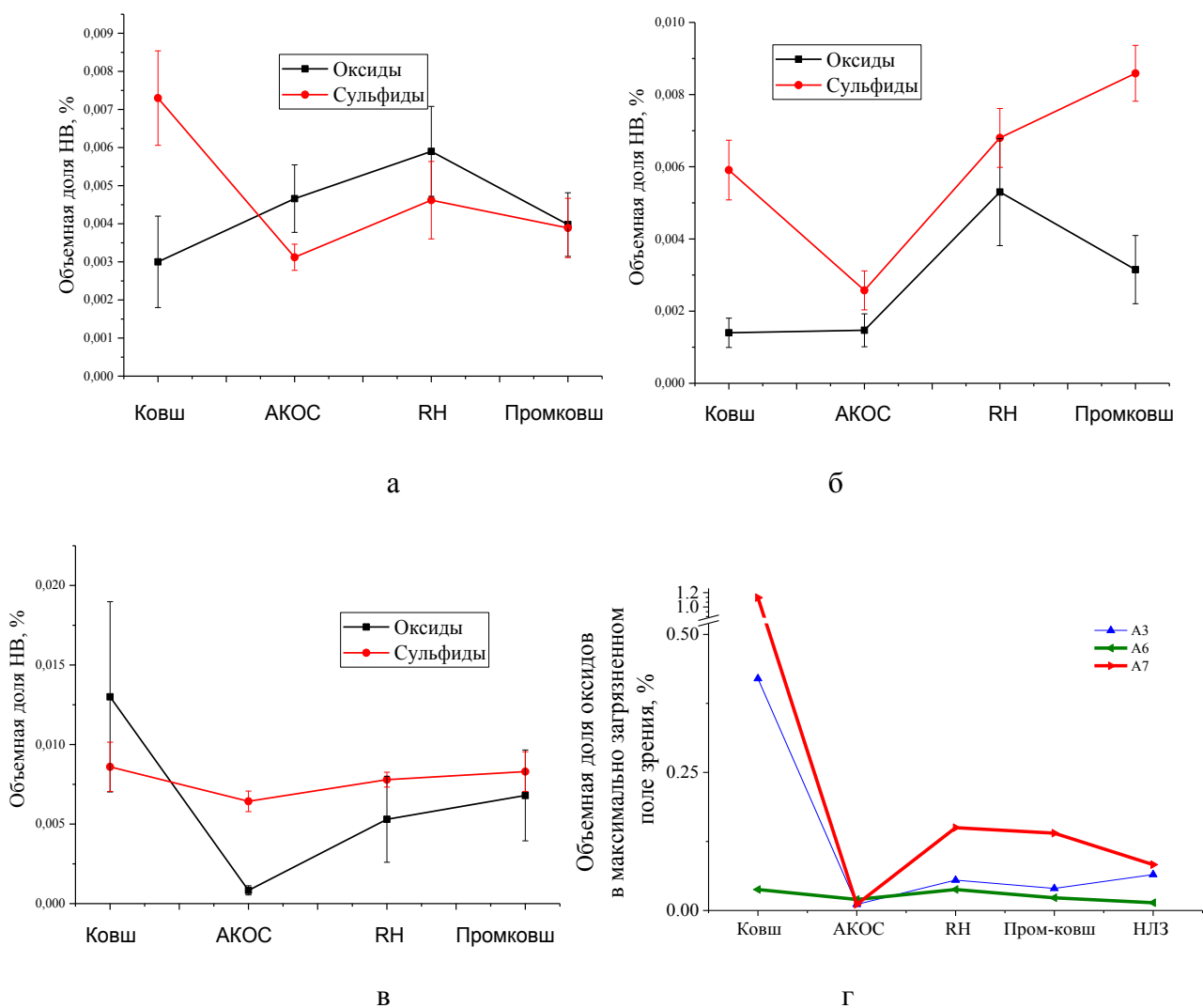


Рис. 4.13. – Изменение объемной средних долей сульфидов и оксидов в плавках Аб (а), а 4 (б, а7 (в) и максимальной объемной доли оксидов (г)

При дальнейшей обработке состав неметаллических включений сохраняется практически неизменным, а включения усредняются по размеру.

Далее, плавки обрабатывали на рециркуляционном вакууматоре. Раскисление алюминием проводили непосредственно перед вакуумированием. После обработки сталь модифицировали силикокальцием. На рис. 4.14-4.16 приведены результаты анализа состава неметаллических включений в пробах, отобранных с рециркуляционного вакууматора через 5 минут после присадки порошковой проволоки и с середины разливки из промежуточного ковша.

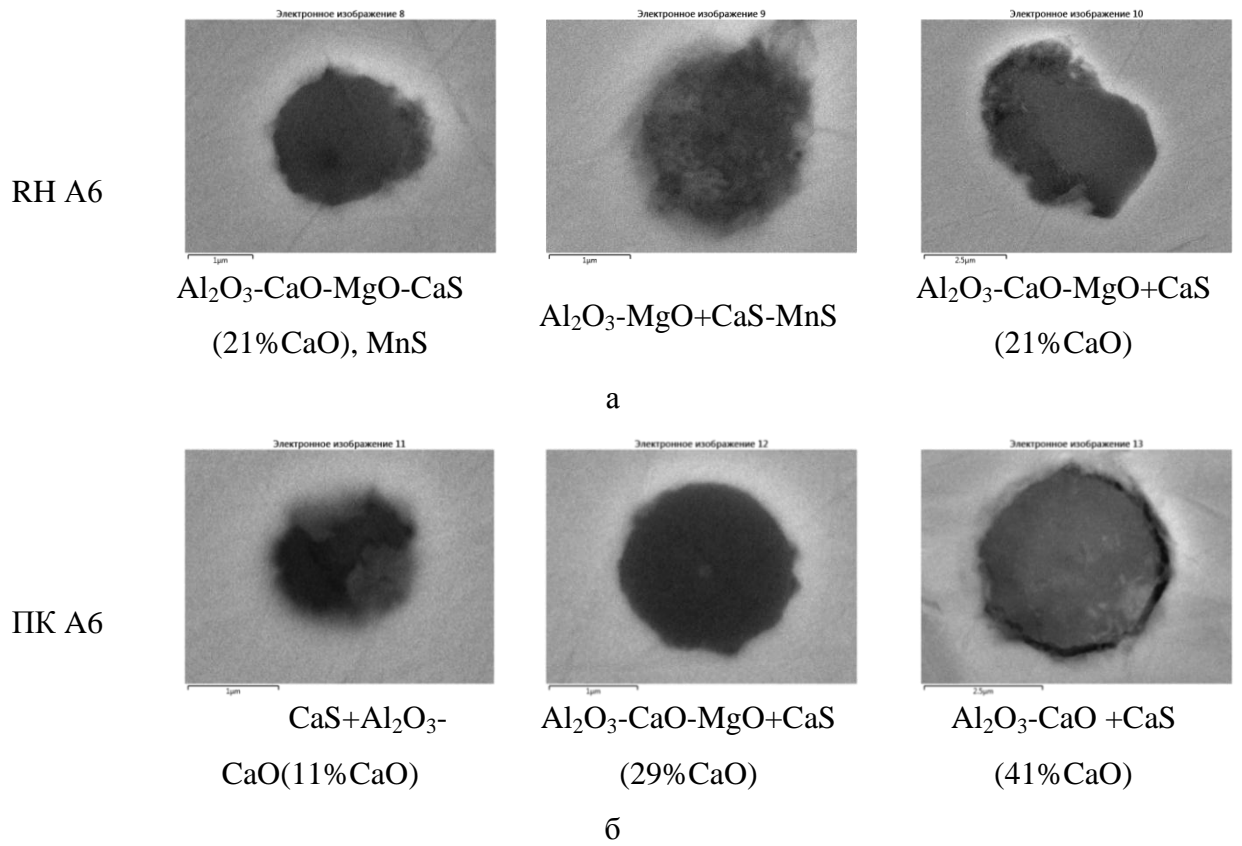


Рис. 4.14. Неметаллические включения в колесной стали после модифицирования 0,4 кг/т_{ст} СК30 (а) и в промежуточном ковше при разливке (б)

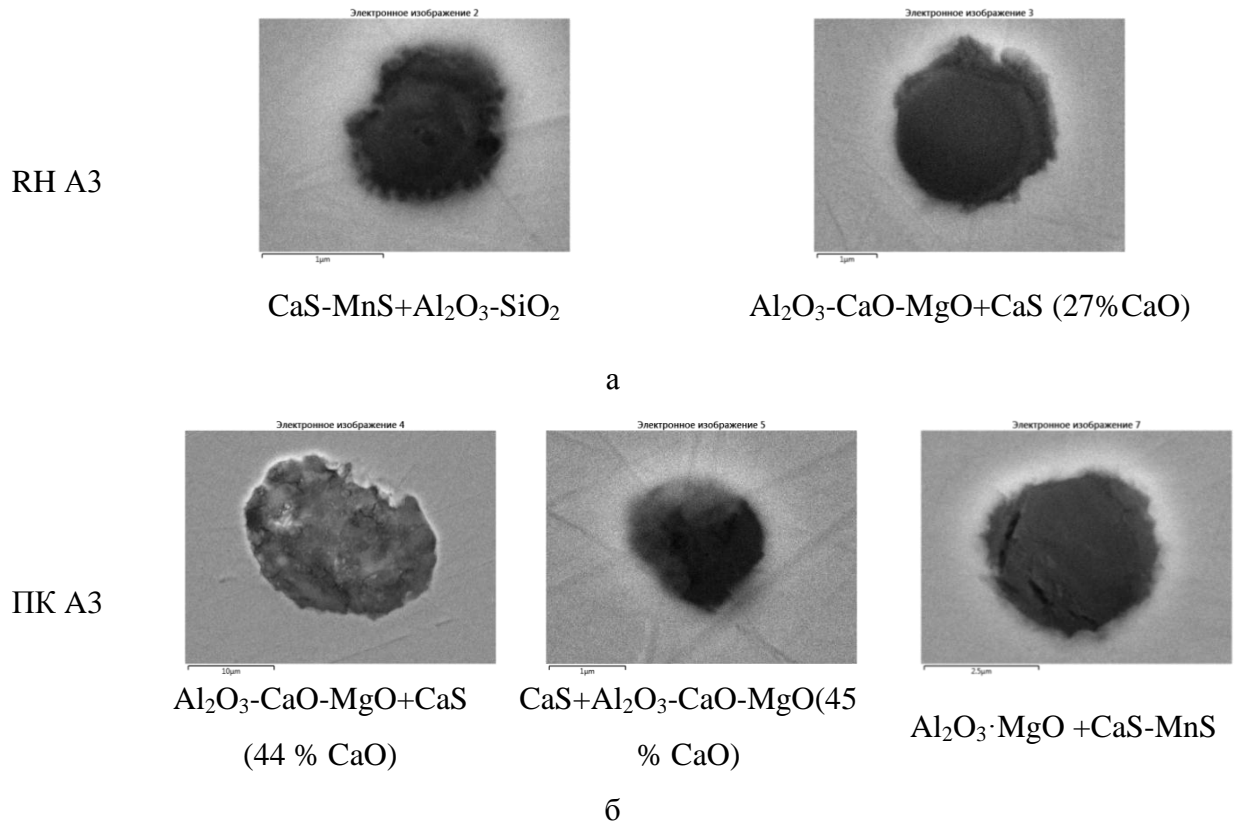


Рис. 4.15. Неметаллические включения в колесной стали после модифицирования 1 кг/т_{ст} СК30 (а) и в промежуточном ковше при разливке (б)

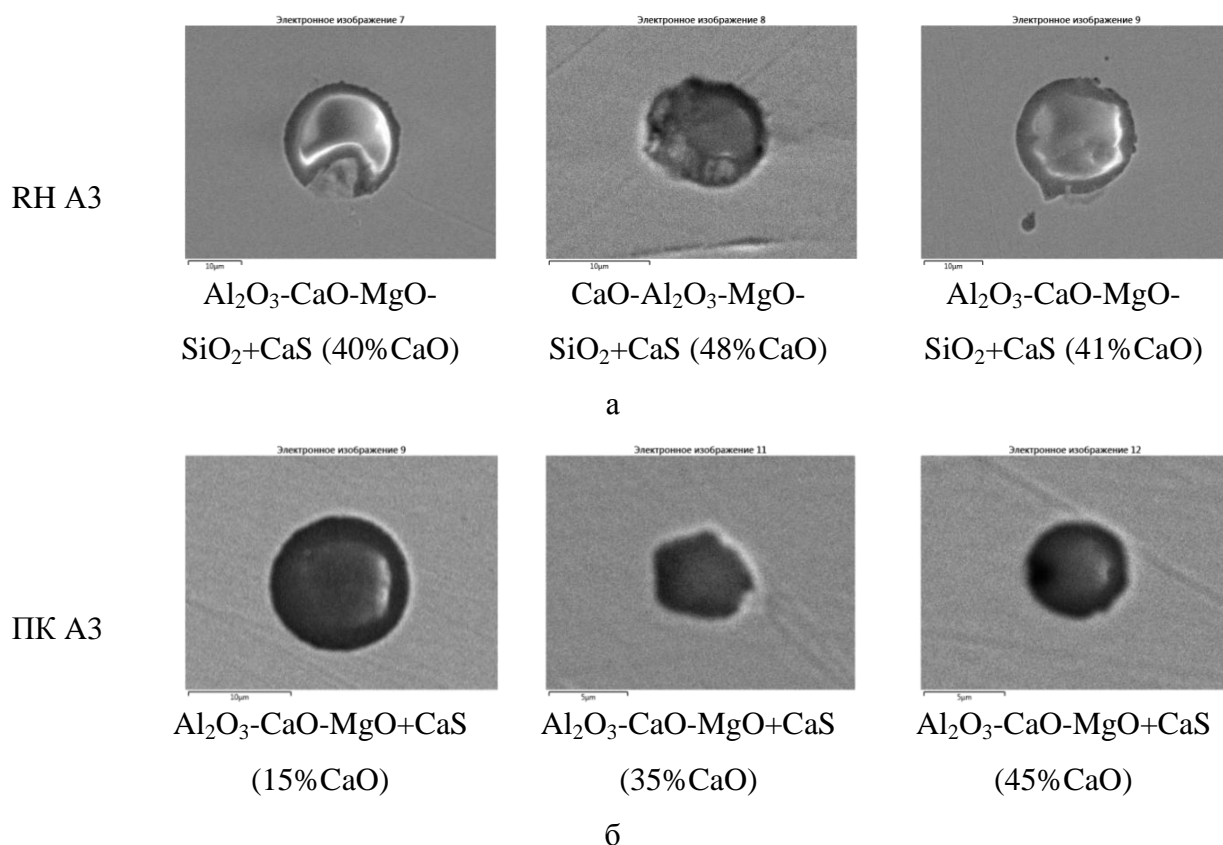


Рис. 4.16. Неметаллические включения в колесной стали после модифицирования 1,3 кг/т_{ст} СК30 (а) и в промежуточном ковше при разливке (б)

а) *Пониженный расход СК30.* В стали плавки А6, модифицированной 0,4 кг/т_{ст} СК30, обнаружены жидкие при температурах плавки включения системы

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-CaS}$, содержащие до 21 % CaO, включения немодифицированной магнезиальной шпинели, плакированные сульфидом Ca-Mn-S (рис. 4.14, а).

К концу разливки происходит более полная перекристаллизация неметаллических включений к равновесному состоянию (рис. 4.14, б). Количество включений снижается из-за их удаления в шлак (рис. 4.13, а).

б) *Средний расход СК30.* В стали плавки А3, модифицированной 1 кг/т_{ст} СК30 обнаружены неметаллические включения системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-CaS}$. Включения немодифицированной магнезиальной шпинели обнаружены в меньшем количестве по сравнению с плавкой А6 (рис. 4.15, а).

По ходу разливки плавки А3 состав НВ незначительно меняется (рис. 4.15, б). Количество включений возрастает из-за вторичного окисления

стали (рис. 4.13, б).

в) *Повышенный расход СК30.* В стали плавки А7, модифицированной 200 кг СК30, обнаружены неметаллические включения системы Al_2O_3 -CaO-MgO-SiO₂-CaS, содержащие до 48 % CaO (рис. 4.16, а). Включения немодифицированной магнезиальной шпинели отсутствуют.

По ходу разливки этой плавки состав (рис. 4.16, б) и количество (рис. 4.13, в) практически не изменяются.

Анализ результатов термодинамического моделирования образования НВ при модифицировании этих плавков разным количеством силикокальция (табл. 12) показывает хорошее соответствие найденных экспериментально НВ с расчетами.

Таблица 12

Расчетное количество и тип неметаллических включений в стали плавки А7 после модифицирования силикокальцием (200 кг)

	Ca(Al,Fe) ₄ O ₇ , масс.%	Содержание жидких НВ, %	Состав жидких НВ, масс.%				
			Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	CaS
А6	0,0037	0,00314	62	3	30	5	-
А3	-	0,0059	57	2	36	3	3
А7	-	0,0061	47,57	5,19	40,9	2	3

На рис. 4.17 представлена обобщающая схема эволюции состава НВ по ходу ВПО колесной стали. С помощью такой схемы можно проследить, как происходит эволюция составов неметаллических включений в зависимости от схемы раскисления и модифицирования. Экспериментально найденные составы неметаллических включений хорошо согласуются с термодинамическим моделированием. Время диффузии реагентов в жидкой стали значительно меньше времени внепечной обработки, поэтому в малых, но все еще макроскопических объемах, система успевает достичь равновесия. Так как концентрация кислорода изменяется по ходу передела менее чем на 10 ppm, можно заключить, что состав продуктов раскисления и модифицирования определяется в первую очередь концентрацией сильных реагентов, кальция и алюминия.

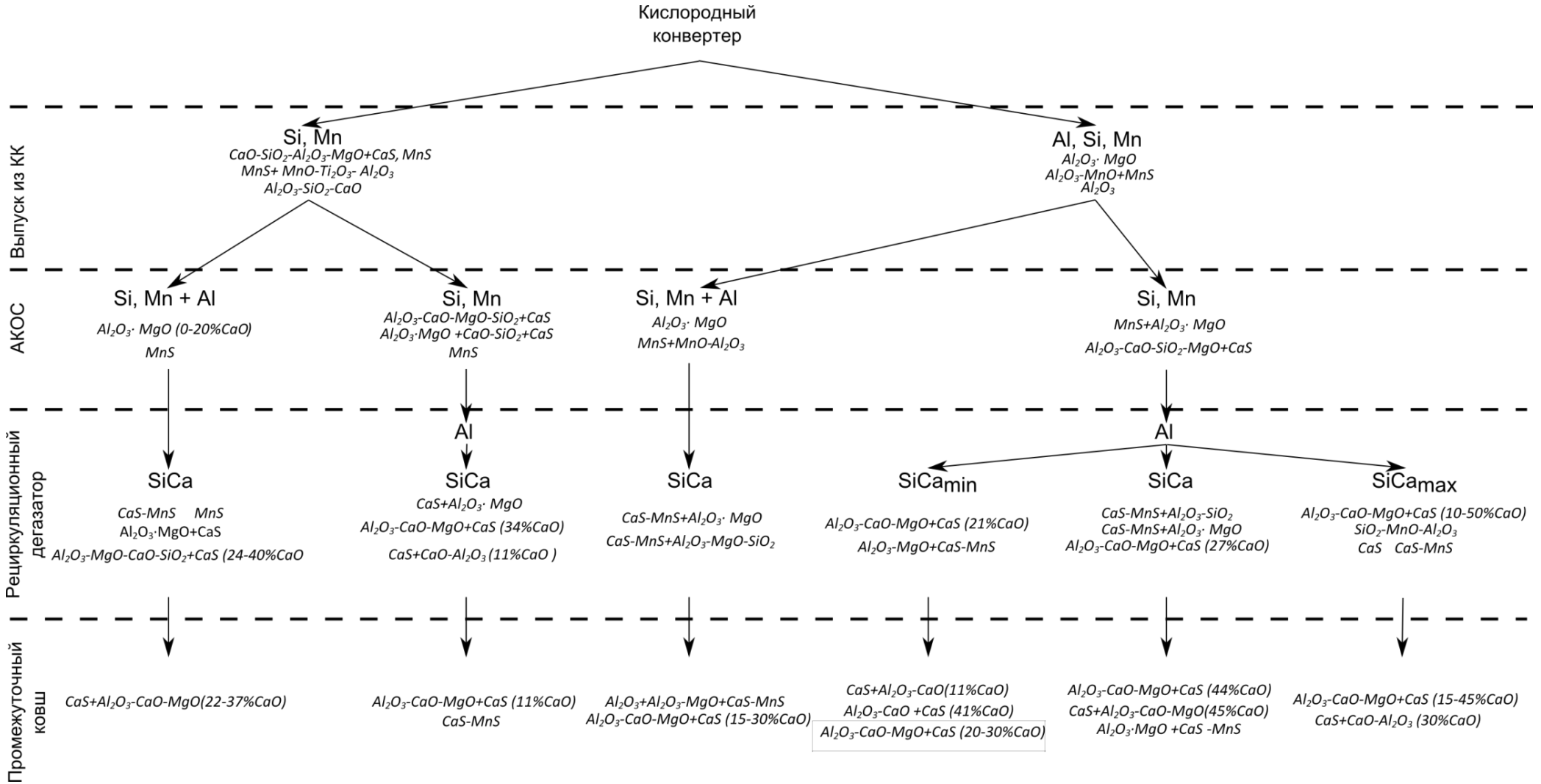


Рис. 4.17. Эволюции состава НВ по ходу ВПО колесной стали

4.4. Физико-химический анализ процессов раскисления и модифицирования колесной стали

Для обобщения и интерпретации результатов проведенных опытов проводили серию термодинамических расчетов образования НВ при температурах раскисления и модифицирования (рис. 4.18).

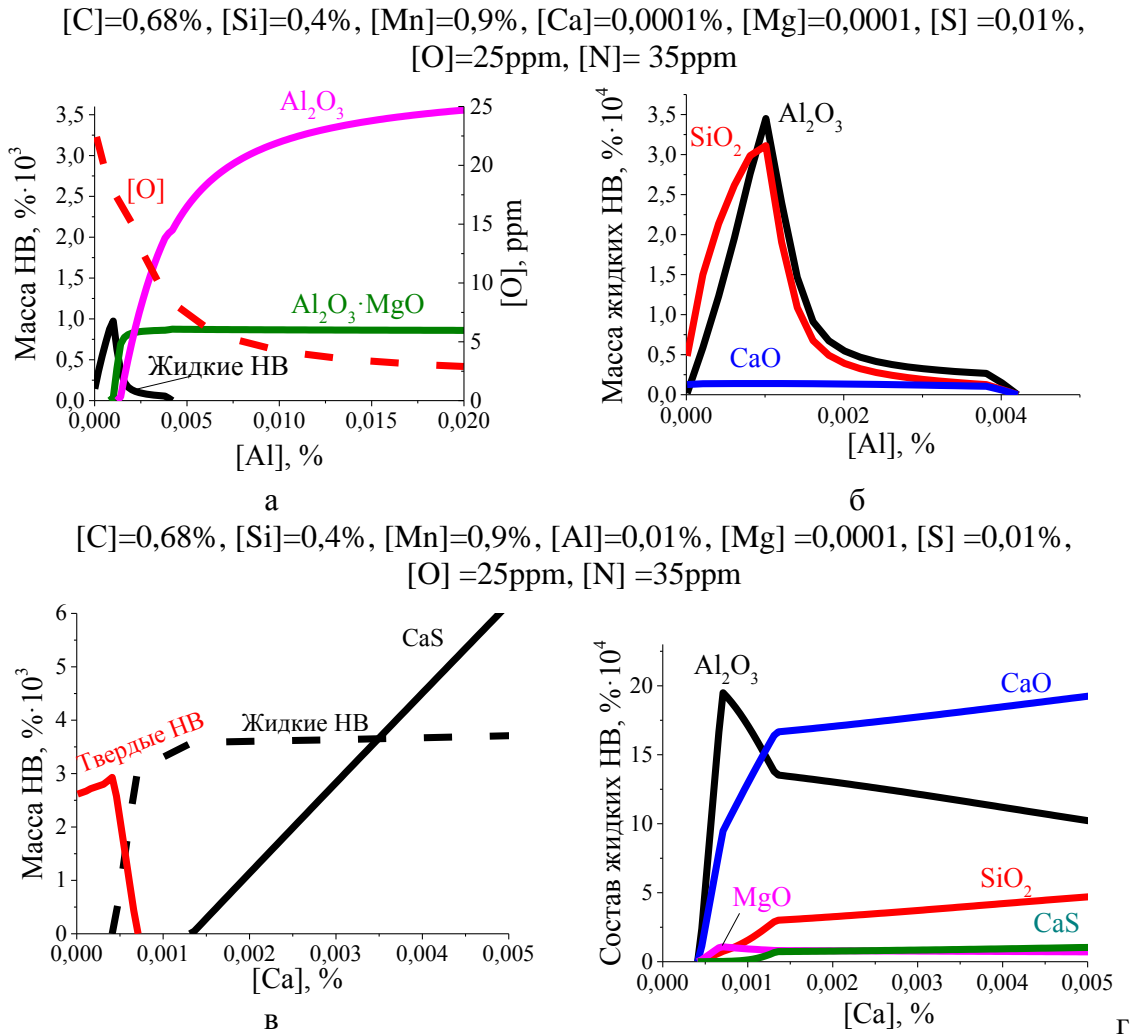


Рис. 4.18. Влияние алюминия и кальция на состав и количество неметаллических включений в колесной стали при ее раскислении алюминием (а, б) и модифицировании кальцием (в, г), включая изменение состава жидких НВ (б, г). Температура 1550°С

Расчет проводили в модуле Equilib программного комплекса Fact Sage для температуры 1550°С. Модельная сталь содержала [C]= 0,68%, [Si]= 0,4%, [Mn]= 0,9%, [Mg] = 0,0001, [S] = 0,01%, [O] = 25 ppm, и [N] = 35 ppm. При

исследовании влияния алюминия задавали содержание кальция 0,0001%, соответствующее остаточной концентрации после ввода карбида кальция и взаимодействия с рафинировочным шлаком. При исследовании влияния кальция в сталь добавляли 0,01%Al.

В немодифицированной кальцием стали, при температуре 1550°С при концентрации алюминия ниже 0,001 % образуются жидкие НВ (рис. 4.18, а) состава 45% Al₂O₃, 40% SiO₂ и 15% CaO (рис. 4.18, б). Именно такие НВ были обнаружены в пробах стали до раскисления алюминием на выпуске из кислородного конвертера (рис. 4.5). В случае незначительного повышения концентрации алюминия помимо жидких НВ образуется магнезиальная шпинель, например в стали А5, не раскисленной алюминием перед обработкой на АКОС (рис. 4.6, б). При дальнейшем увеличении содержания алюминия до 0,01 % снижается не только концентрация растворенного в стали кислорода, но и доля жидких НВ, при этом помимо шпинели становится возможным образование корунда. Эти НВ найдены в пробах после присадок алюминия как на выпуске из конвертера, так и после обработки на АКОС, независимо от схемы предварительного раскисления (рис. 4.6, а, рис. 4.11,а, рис. 4.12, а).

В изученных пределах количество и время ввода алюминия не оказывает значимого влияния на загрязненность НВ, оцененную величиной объемной доли НВ в максимально загрязненном поле (рис. 4.19). Например, плавки А6 и А7 одинаково глубоко раскислены на выпуске из кислородного конвертера, но их загрязненность разная: 1,2 и 0,05 % об., соответственно (этап «ковш», рис. 4.19). Видимо, это связано с разной начальной окисленностью стального расплава и нестационарными процессами вымешивания НВ при выпуске стали из конвертера в ковш [69]. Но для всех изученных сталей характерно резкое повышение загрязненности в образцах, отобранных на стадии рециркуляционного вакуумирования через 3-5 минут после ввода порошковой проволоки СК30 (этап «РН», рис. 4.19).

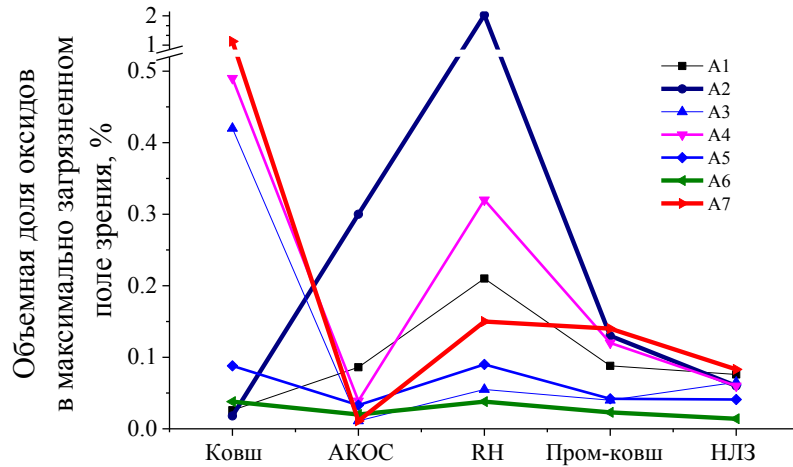


Рис. 4.19. Изменение объемной доли НВ в максимально загрязненном поле в металле опытных плавков по ходу внепечной обработки и разливки

Подобные результаты наблюдали и авторы [147, 176]. В этих работах было показано, что для удаления образующихся при модифицировании включений требуется довольно длительная (до 20 минут) продувка стали аргоном. Повышения загрязненности стали неметаллическими включениями после модифицирования связаны с тем, что в составе жидких включений снижается доля Al_2O_3 и увеличивается содержание CaO , SiO_2 и CaS (рис. 4.18, г). Такие включения гораздо лучше смачивают сталь [64] – краевой угол смачивания, характеризующий адгезию на границе раздела «неметаллическое включение – сталь» равен примерно 40° . Поэтому при интенсивном перемешивании жидкой стали [70] конвективные потоки увлекают вглубь металла даже те включения, которые смогли выйти на межфазную границу «сталь – шлак». С другой стороны, при введении в стальной расплав порошковой проволоки с силикокальцием образуется большое количество таких НВ, которые укрупняются, коалесцируя. Для эффективного удаления этих НВ из металла следует организовывать интенсивное перемешивание стального расплава и загрязненность стали НВ может быть снижена. Но если такие НВ не успеют удалиться из расплава, то они могут стать причиной отбраковки готового колеса. Для укрупнения этих включений следует в начальный период интенсивно продувать жидкую сталь аргоном для увеличения числа столкновения НВ и увеличения их размера. Затем

следует снижать расход аргона для более эффективной транспортировки этих включений к границе "шлак-жидкая сталь" и последующей ассимиляции шлаком [70,73].

Используя созданную методику кластерного анализа баз данных после автоматического РСМА большого количества частиц, детально исследовали неметаллические включения в литых пробах, отобранных на этапе рециркуляционного вакуумирования сразу после ввода порошковой проволоки силикокальция. Пробы отбирали от плавки А6 (0,6 кг/т_{ст}) и А7 (1,3 кг/т_{ст}) (раздел 4.2.3).

В стали А6 после модифицирования обнаружены НВ системы $Al_2O_3-CaO-MgO$ (до 20%CaO) и $Al_2O_3-MgO+CaS-MnS$ при различном соотношении компонентов, входящих в кластеры Al-Mn-Mg-S-Ca и S-Ca-Mn-Al, соответственно (рис. 20, а). Результаты кластерного анализа согласуются с результатами анализа одиночных неметаллических включений, приведенных в разделе 4.2.3. Но в отличие от этого метода, анализ распределения фигуративных точек составов НВ, нанесенных на тройные диаграммы «Al-Ca-S» позволяет оценить влияние расхода порошковой проволоки силикокальция на состав НВ. Для плавки А6, модифицированной с расходом порошковой проволоки силикокальция 0,6 кг/т_{ст}, характерно рассеивание ФТС НВ по диаграмме (рис. 4.20, а), так как в процессе ввода порошковой проволоки в окрестности ее растворения реализуются самые разнообразные соотношения между реагентами, и формируются различные по составу НВ [169].

В стали плавки А7, модифицированной силикокальцием с расходом 1,2 кг/т_{ст}, доля CaO в составе включений кластера Al-S-Ca-Mn-Mg достигает 40% (рис. 4.20, б), как и было предсказано расчетами (рис. 4.18, в, г). Большое количество первичных сульфидов кальция, образующих кластер Ca-S-Mn-Al, свидетельствует о перемодифицированности стали и высокой вероятности образования крупных НВ. В этом образце практически отсутствуют корунд и магнезиальная шпинель, образованные ранее при раскислении алюминием.

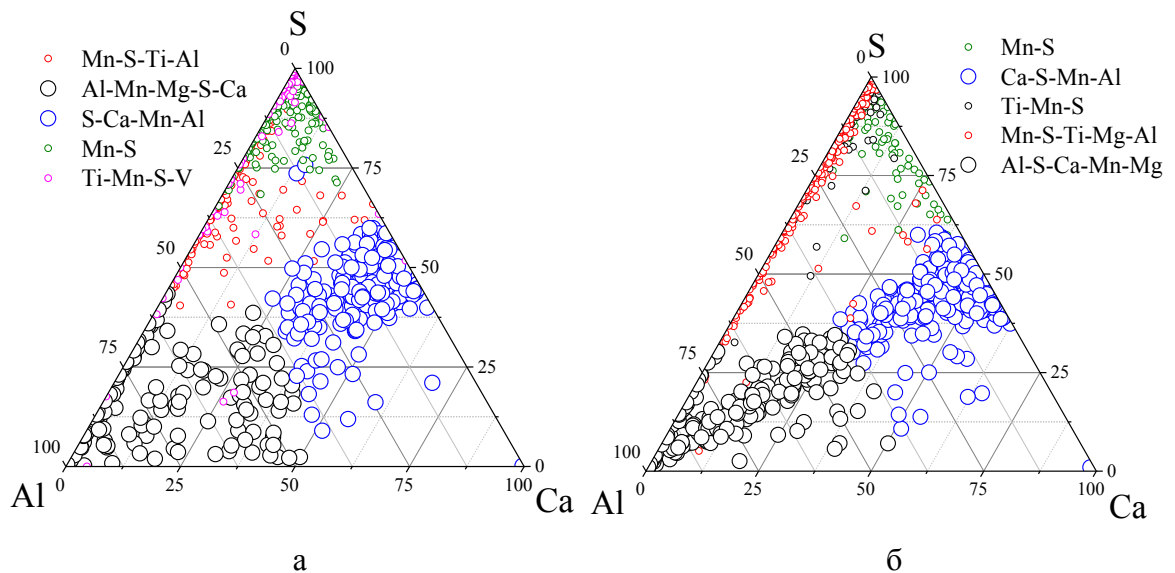


Рис. 4.20. Химические составы неметаллических включений в колесной стали плавки А6 и А7 после модифицирования порошковой проволокой с силикокальцием с расходом 0,6 кг/т_{ст} и 1,2 кг/т_{ст}

Фигуративные точки составов НВ плавки А7, нанесенные на тройную диаграмму «Al-Ca-S», выстраиваются вдоль линии, соединяющей угол «Al» с точкой, отвечающей сульфиду кальция. Помимо этого, из-за высокой остаточной концентрации кальция активнее происходит разрушение сталеразливочных стаканов, продукты эрозии которых также обнаружены в готовых колесах (рис. 3.3, б).

Заметим, что остальные кластеры НВ, обнаруженные в этих образцах, это третичные сульфиды марганца и оксикарбонитриды титана и ванадия.

Анализ результатов оценки загрязненности неметаллическими включениями образцов, отобранных по ходу разливки из промежуточного ковша и от НЛЗ (рис. 4.19) показал, что наименьшее количество НВ обнаружено в плавке А6, модифицированной минимальным количеством силикокальция с расходом 0,6 кг/т_{ст}. В плавке А7, модифицированной силикокальцием с расходом 1,2 кг/т_{ст}, загрязненность наибольшая.

Таким образом, установлено, что в изученных пределах схема раскисления на выпуске из кислородного конвертера не оказывает значительного влияния на загрязненность НВ конечной продукции, а крупные НВ, являющиеся причиной

брака в колесных стаях, образуются во время модифицирования порошковой проволокой силикокальция. С увеличением количество введенного кальция количество и размер неметаллических включений увеличивается.

Выводы по главе 4

1. Исследована эволюция неметаллических включений по ходу внепечной обработки колесных стале в зависимости от схемы раскисления и модифицирования. Показано хорошее соответствие экспериментально найденных составов неметаллических включений и составов, спрогнозированных термодинамическими расчетами.

2. Установлено, что в изученных пределах время ввода и количество алюминия не оказывает значимого влияния на загрязненность неметаллическими включениями готовых изделий. Показано, что крупные НВ, являющиеся причиной брака готовых железнодорожных колес, образуются во время модифицирования стали порошковой проволокой силикокальция.

3. Установлено, что при прочих равных условиях загрязненность неметаллическими включениями увеличивается с повышением расхода порошковой проволоки силикокальция.

4. С помощью разработанной методики кластерного анализа баз данных, полученных в ходе автоматического РСМА представительного количества неметаллических включений, исследованы НВ, образующиеся при модифицировании жидкой стали кальцием.

5. Показано, что процесс модифицирования НВ протекает в течении длительного времени. В пробах, отобранных через 10 минут после отдачи порошковой проволоки силикокальция, можно обнаружить включения немодифицированных или не полностью модифицированных корунда и магниальной шпинели. В пробах, отобранных из промежуточного ковша в середине разливки, состав неметаллических включений приближен к равновесным для этих условий алюминатам кальция.

Глава 5. Исследование неметаллических включений в непрерывнолитых заготовках для рельсов и колес

В предыдущей главе было показано влияние технологии ВПО стали транспортного назначения, включая схему раскисления и модифицирования, на тип и количество образующихся НВ. Рассмотрим, как технология раскисления и модифицирования стали влияет на распределение НВ по сечению НЛЗ.

5.1. Колесные НЛЗ

5.1.1. Распределение НВ по сечению НЛЗ

Проанализируем распределения неметаллических включений по сечению непрерывнолитых сортовых заготовках для железнодорожных колес сталей 2-У, Т и С.

На рис. 5.1 представлено изменение объемной доли НВ, определенной в соответствии со стандартом ASTM E 1245, по сечению заготовки для непрерывнолитой заготовки стали 2-У плавки К10.

Максимальное количество неметаллических включений обнаружено на расстоянии примерно 60 мм от края непрерывнолитой заготовки. На этом же рисунке также приведен фрагмент дендритной структуры, соответствующий линии, вдоль которой проводили определение объемной доли неметаллических включений. Легко заметить, что максимальное количество оксидов и сульфидов в заготовке этой стали находится в переходной области, в которой сопрягаются зоны столбчатых кристаллов, растущих по направлению от края заготовки к ее центру, с зоной разориентированных кристаллов, расположенной в центральной части непрерывнолитой заготовки.

Подобный характер распределения включений в непрерывнолитых заготовках уже наблюдали различные исследователи.

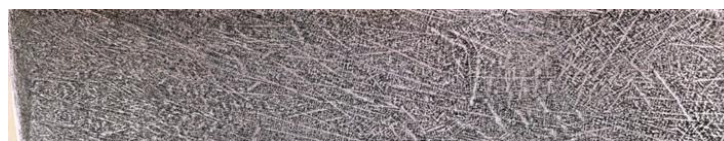
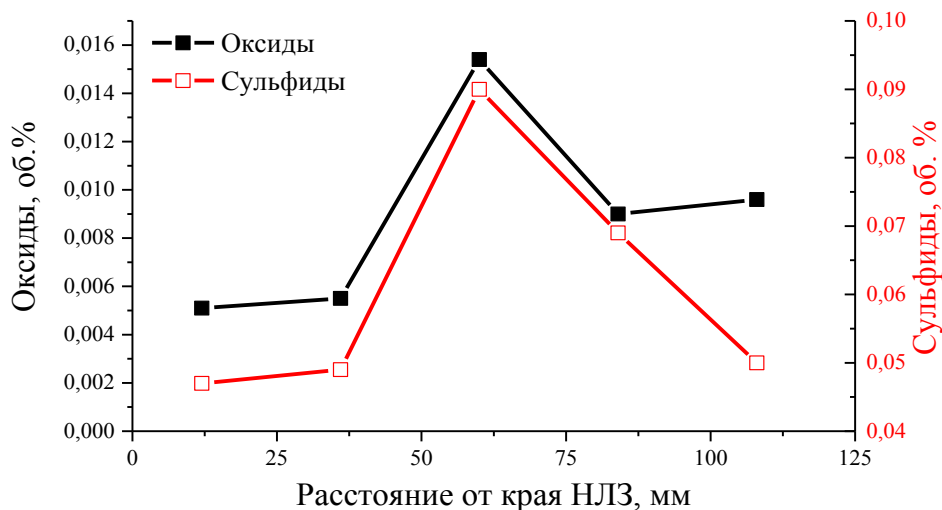


Рис. 5.1. Распределение НВ по сечению колесно-бандажной НЛЗ, темплет К10

Так, в работе [177] наблюдали локальный максимум количества сульфидных неметаллических включений на стыке столбчатых и разориентированных кристаллов, при этом максимальное количество включений авторами было обнаружено в центральной части сляба, и было связано с явлениями зональной макроликвации. В другой работе [178] было установлено, что наихудшими механическими свойствами обладают образцы, вырезанные из переходной области, где сопрягаются столбчатые и разориентированные кристаллы, что связано с повышенными концентрациями сильно ликвирующих примесей, таких как сера, кислород, что в свою очередь провоцирует формирование большого количества НВ.

Известно [107, 108], что зона столбчатой кристаллизации заготовок образуется в условиях высокого градиента температуры при отсутствии концентрационного переохлаждения перед движущимся фронтом кристаллизации (ФК). Примеси накапливаются перед ФК, образуя концентрационное уплотнение. Зона разориентированных кристаллов образуется в условиях концентрационного переохлаждения, возникающего в центре заготовки при небольшом температурном градиенте. Включения и примеси обогащают центральную часть

НЛЗ, что способствует интенсивному зародышеобразованию, как по гомогенному, так и по гетерогенному механизму при кристаллизации в условиях незначительного теплоотвода. При этом формирование кристаллической структуры заготовки лимитируется уже не линейной скоростью роста кристаллов, а скоростью зарождения новых центров кристаллизации. Рост столбчатых кристаллов прекращается тогда, когда перед движущимся фронтом двухфазной зоны концентрационное переохлаждение превосходит критическое значение, которое может выдержать сплав заданного состава. В результате последовательное затвердевание (зона столбчатых кристаллов) сменяется объемным затвердеванием (зоной разориентированных кристаллов). Поскольку скорость диффузии примесей в жидкой стали примерно на два порядка меньше скорости роста кристаллов как раз для этой переходной области [64], на стыке двух структурных зон концентрируется основная масса ликватов, провоцирующих образование НВ. С учетом этого, нами предложена схема формирования химической неоднородности, возникающей в зоне стыка структурных зон заготовки (рис. 5.2).

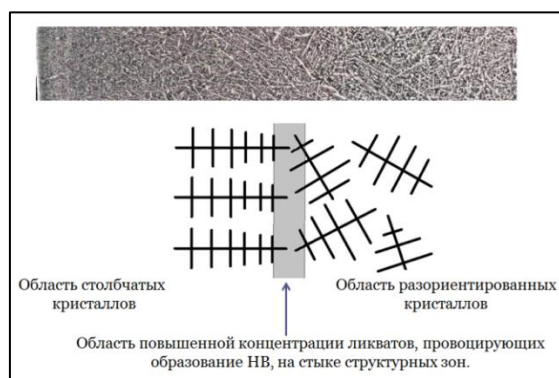


Рис. 5.2. Схема формирования сегрегации на стыке структурных зон НЛЗ

На рис. 5.3-5.5. представлены результаты измерения объемной доли неметаллических включений по сечению НЛЗ для различных плавок сталей 2-У и Т. Можно заметить, что для всех исследованных темплетов максимальное количество неметаллических включений хорошо соотносится с зоной сопряжения столбчатых кристаллов и разориентированных кристаллов.

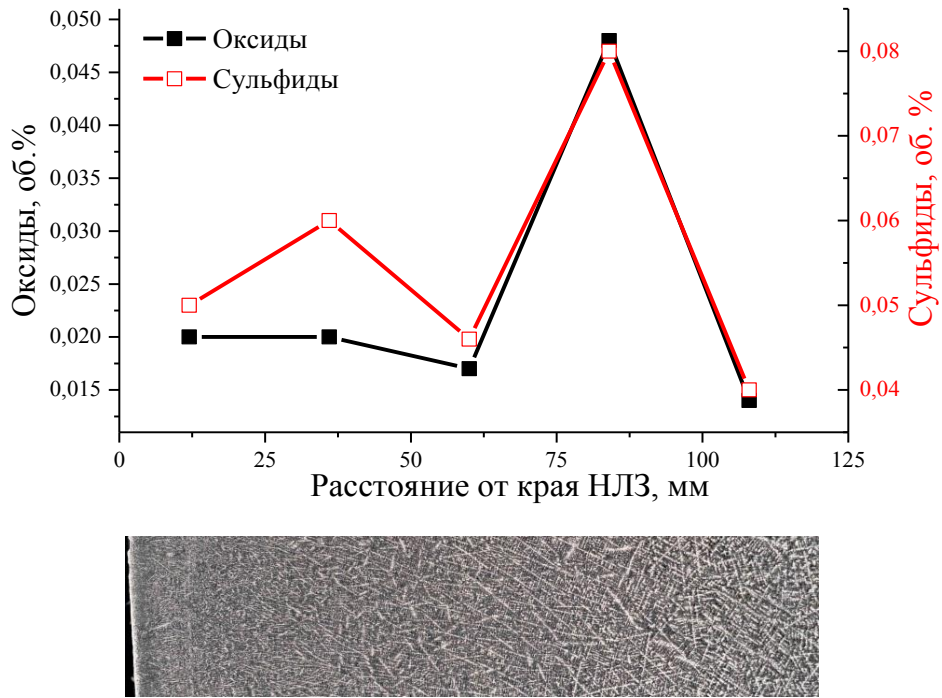


Рис. 5.3. Распределение НВ по сечению колесно-бандажной НЛЗ, темплет К11

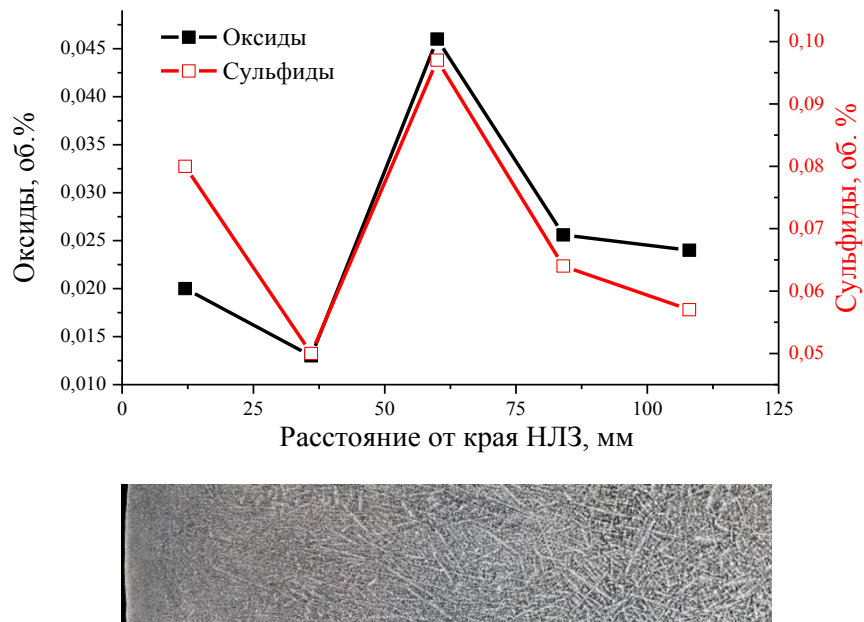


Рис. 5.4. Распределение НВ по сечению колесно-бандажной НЛЗ, темплет К12

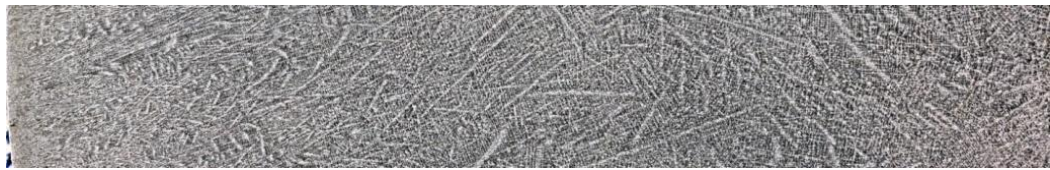
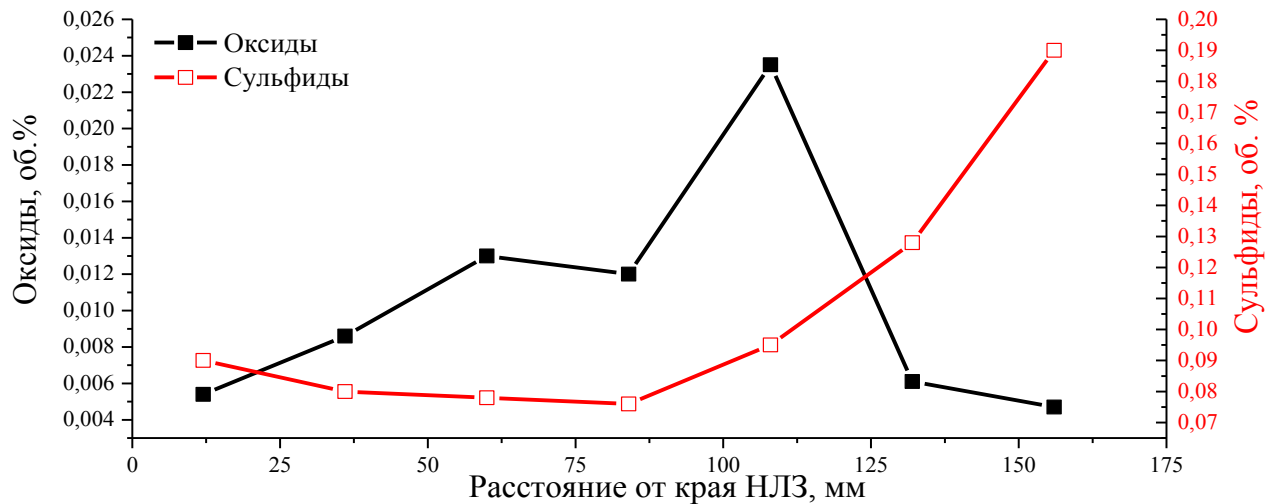


Рис. 5.5. Распределение НВ по сечению колесно-бандажной НЛЗ, темплет К13

Расстояние, на котором фиксировали максимальное содержание неметаллических включений не постоянно для разных заготовок, а варьируется в диапазоне от 50-70 мм рис.(5.1) до 100-120 мм (рис.5.5). При этом для разных НЛЗ соответственно смещается и положение переходной области между структурными зонами, что позволяет сделать суждение о верности гипотезы о формировании сегрегаций на стыке структурных зон.

Исследования дендритной структуры темплетов, отобранных от заготовок различных плавок, выполненные в ходе работы, показали значительную несимметричность в расположении структурных зон в непрерывнолитых заготовках. На рис. 5.6,а показан «идеальный» случай структурной неоднородности в заготовке круглого сечения – для любой линии измерения, проведенной от края заготовки к ее геометрическому центру соотношение между протяженностью зоны столбчатых кристаллов и протяженностью зоны разориентированных кристаллов сохраняется неизменным. Это возможно при совпадении трех «центров» в непрерывнолитой заготовке: 1) центра области разориентированных кристаллов; 2) глобального теплового центра;

3) геометрического центра сечения. Это возможно только при равномерном и постоянном охлаждении заготовки со всех сторон, обуславливающим симметричность теплофизических процессов при затвердевании стали, при отсутствии конвективных потоков в жидкости, как естественных, возникающих из-за неоднородности полей температур, так и вынужденных, например МГД-перемешивание, а также при условии стационарно протекающих диффузионных процессов. На практике выполнение этих условий невозможно. В отличие от схемы, представленной на рис. 5.6, а, в реальных условиях производства наблюдается отклонения от симметрии, связанные с особенностями технологического процесса.

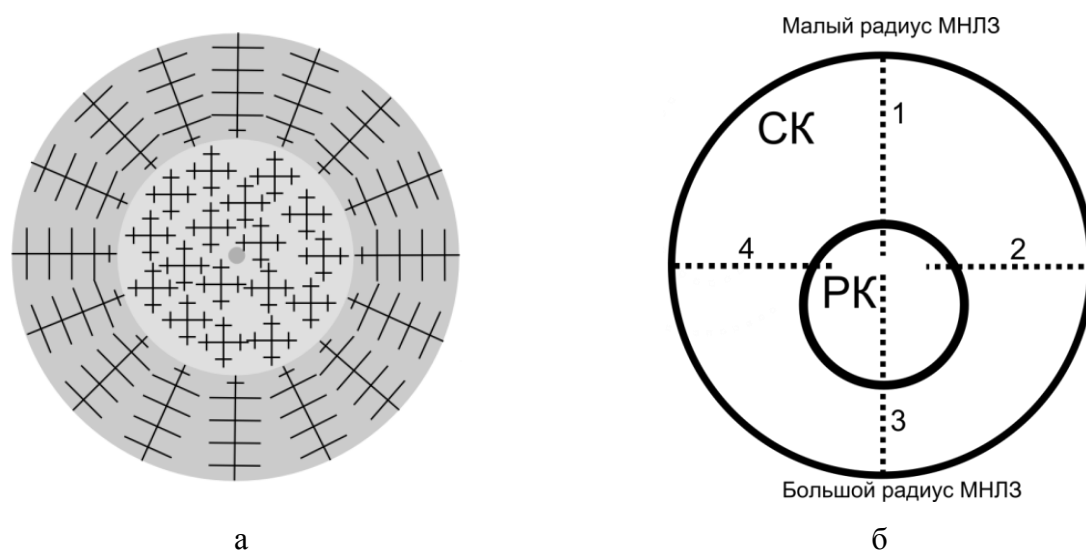


Рис. 5.6. Схема расположения структурных зон дендритной структуры в непрерывнолитых заготовках

а – «идеальный» случай; б – реальный случай

На рис. 5.7-5.8 представлена дендритная структура НЛЗ двух различных плавок, а также линии, вдоль которых проводили все измерения. Можно заметить, что в области столбчатых кристаллов практически отсутствуют пары параллельно растущих дендритов, а наблюдаемые дендриты выстраиваются в «ломанную» линию. Каждый кристалл этой области повернут по отношению к соседнему на некоторый угол, и лишь рассматривая всю область столбчатых кристаллов можно увидеть глобальное направление роста для всех дендритов.

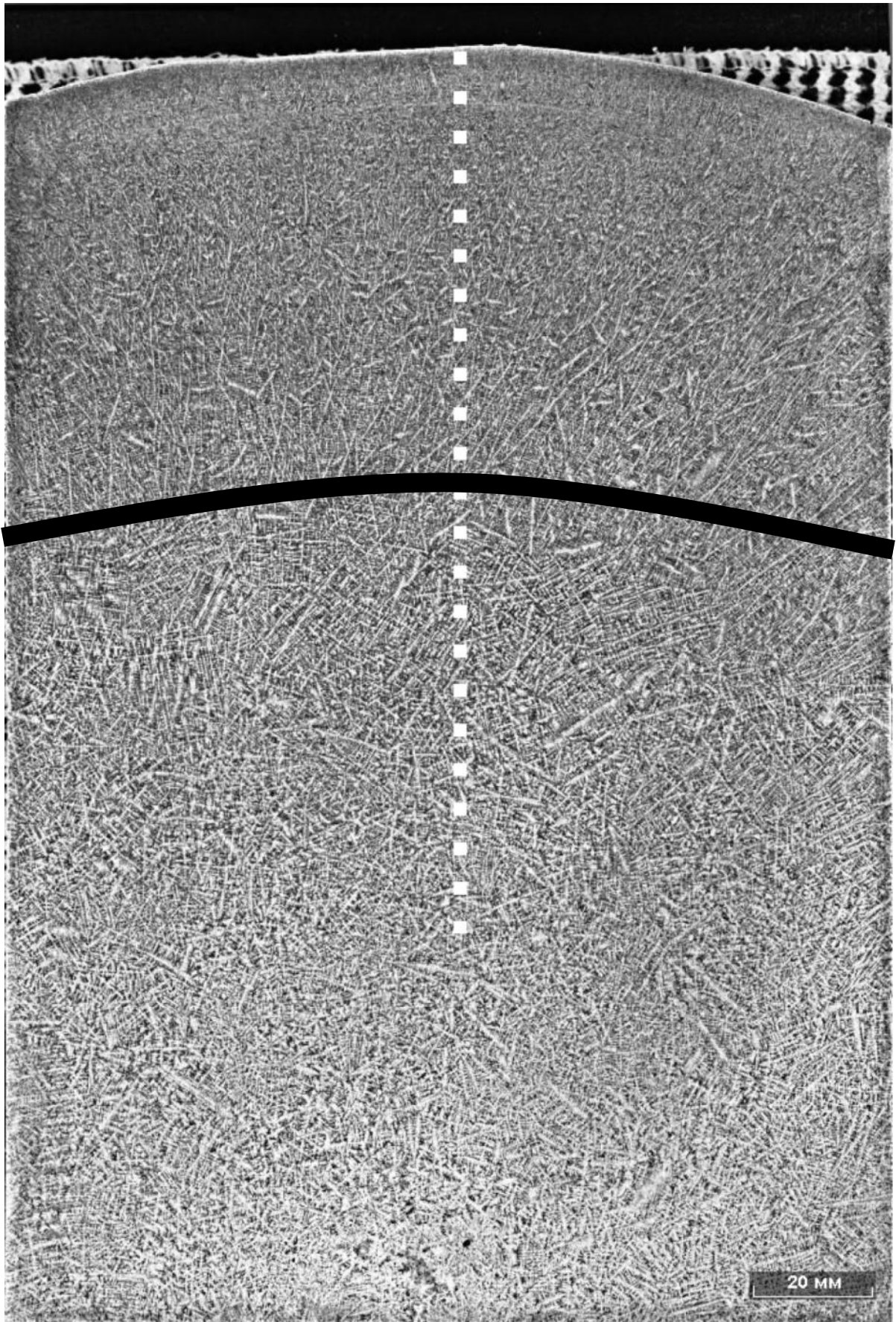


Рис. 5.7. Дендритная структура и линия измерений в НЛЗ пл. К10

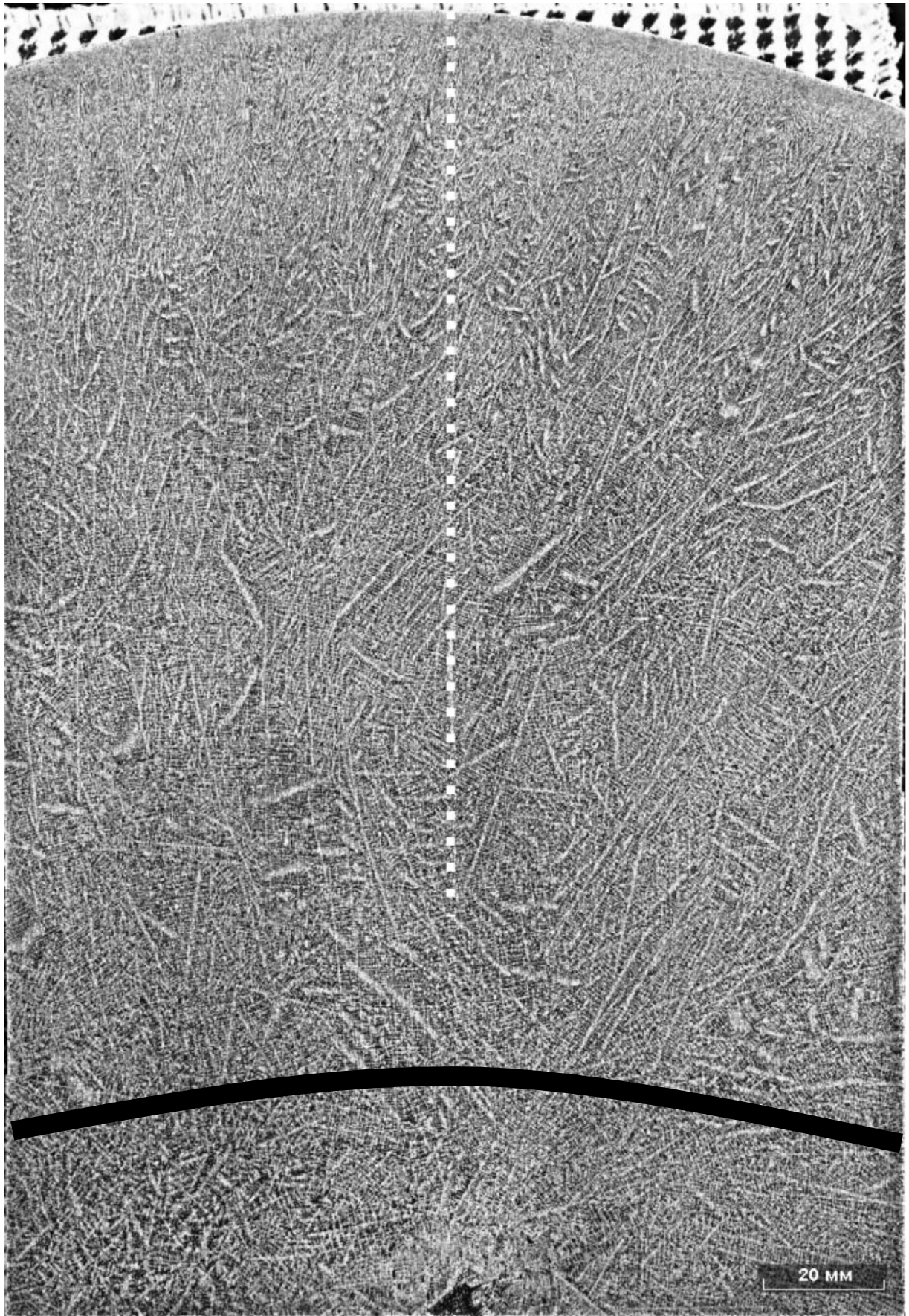


Рис. 5.8. Дендритная структура и линия измерений в НЛЗ пл. К13

Это связано с особенностями кристаллизации заготовки круглого сечения. Каждый дендрит развернут таким образом, чтобы во время роста располагаться преимущественно нормально к поверхности теплоотвода. Когда траектории роста двух соседних кристаллов пересекаются, в связи с тем, что во время роста кристаллов выделяется скрытая теплота кристаллизации, возможно снятие переохлаждения перед вершиной одного из дендритов, замедление его роста и, в конечном счете, выклинивание. Иными словами, для заготовки круглого сечения существует бесконечное количество направлений теплоотвода, а поэтому значимую роль в формировании структуры играет геометрический отбор кристаллов [160].

Для плавки K10 (рис. 5.7) характерна меньшая протяженность области столбчатых кристаллов с той стороны, с которой проводили измерения, чем для плавки K13 (рис. 5.8). Это означает, что при затвердевании исследованной заготовки плавки K13 большее время сохранялся высокий температурный градиент в жидком металле, способствовавший снижению степени концентрационного переохлаждения и сокращению длины двухфазной зоны, и приведший к развитию протяженной области столбчатой кристаллизации. В то же время в заготовке от плавки K10 сильнее развита область разориентированных кристаллов, так как на более раннем этапе затвердевания большие объемы металла достигли критического переохлаждения, в результате чего произошел переход от последовательного затвердевания к объемному, и рост столбчатых кристаллов прекратился.

В работе [179] авторы наблюдали подобные отклонения от симметричности в расположении структурных зон дендритной структуры на слитках, залитых горизонтально, при этом, область столбчатых кристаллов, растущих с верхней части слитка простиралась практически до геометрического центра отливки. В более поздних работах, посвященных непосредственно исследованию структуры непрерывнолитых заготовок, разные авторы фиксировали несимметричность в расположении структурных областей. В [180] была показана асимметрия в расположении структурных зон в заготовках, полученных разливкой на МНЛЗ

горизонтального типа. Отклонения в расположении структурных зон было связано авторами со смещением теплового центра, вызванным тепловой работой падающей струи, а также с более интенсивным охлаждением со стороны верхней грани. Другим объяснением раннего прекращения роста дендритов со стороны нижней грани было предположение об опускании свободных кристаллитов в нижние части расплава, при котором происходит затормаживание роста дендритов со стороны нижней грани, а также интенсификация гетерогенного зародышеобразования и быстрое формирование области разориентированных кристаллов. Подобного же мнения придерживались Манохин и Рутес [99-101]. В [180], исследуя темплеты от сляба сечением 180×900 стали ст.3, полученного на радиальной машине литья заготовок со стороны малого радиуса установки, наблюдали более протяженную область столбчатых кристаллов, чем со стороны большого радиуса. Авторы [181-182] отмечали подобное отклонение для заготовок с соотношением сторон, близким к единице, и связывали это с различной скоростью охлаждения со стороны малого и большого радиусов криволинейной машины непрерывного литья заготовок.

Таким образом, для исследованных заготовок, полученных на одной и той же машине непрерывного литья заготовок разливкой «плавка на плавку», с одинаковыми условиями охлаждения для всей серии, темплеты с более протяженной областью столбчатых кристаллов вырезаны со стороны малого радиуса МНЛЗ. Этим также объясняется большее количество оксидных неметаллических включений в НЛЗ плавки К13 по сравнению с остальными. Неметаллические включения, образующиеся в центральной области заготовки, где долгое время может сохраняться полностью жидкофазная зона, могут всплывать в соответствии с законом Стокса [41] к малому радиусу.

Несимметричность в расположении структурных зон дендритной структуры относительно друг друга связана с теплофизическими условиями, при которых происходила кристаллизация металла. При затвердевании стали в кристаллизаторе машины непрерывного литья заготовок следующие факторы оказывают влияние на формирование дендритной структуры:

1. Несимметричный подвод струи жидкого металла.
2. Несимметричность тепловой работы кристаллизатора и локальное прилипание корочки к кристаллизатору.
3. Несимметричность тепловой работы вторичного охлаждения МНЛЗ.
4. Неравномерно протекающие процессы усадки металла и связанное с ней неравномерное образование газового зазора между НЛЗ и стенками кристаллизатора.

Все перечисленные выше факторы приводят к смещению глобальных тепловых центров и появлению несимметричных тепловых полей в объемах металла при кристаллизации и затвердевании, и к формированию разнотолщинной корочки металла в кристаллизаторе. Этому же процессу способствует неравномерное образование воздушного зазора между стенками кристаллизатора и корочкой металла.

Контактный теплообмен между металлом и стенками кристаллизатора оказывает значительное влияние на формирования корочки [183]. Из-за возникновения воздушного зазора контактный теплообмен нарушается, поскольку тепловое сопротивление в воздушном зазоре гораздо выше, чем в затвердевшем металле, при этом ухудшается отвод физической теплоты жидкого металла, а также отвод скрытой теплоты кристаллизации. Все это вызывает снижение скорости кристаллизации вплоть до остановки роста кристаллов, а в самом крайнем случае приводит к оплавлению некоторых дендритов, или рекалесценции [107].

На рис. 5.6, б схематично показаны разные варианты расположения линий измерения объемной доли неметаллических включений относительно смещенных структурных зон НЛЗ. Из схемы видно, что проводя измерения одинаковым образом, вероятность зафиксировать максимальное содержание неметаллических включений в переходной области от столбчатых к разориентированным кристаллам больше для варианта 3, так как стык структурных зон расположен ближе всего к краю заготовки. При измерении вдоль линии 1 существует вероятность не обнаружить пиковое содержание НВ. Варианты 2 и 4 показывают

промежуточные между крайними положения линии измерения. С учетом изложенного можно заключить, что для определения объема металла, наиболее загрязненного неметаллическими включениями, необходимо иметь четкое представление о расположении области стыка столбчатых и разориентированных кристаллов, то есть предварительно выявлять дендритную структуру каким-либо методом, например по методике, используемой в данной работе.

Рассмотренные выше стали 2-У и Т были модифицированы кальцием с низкими расходами не более 0,3 кг/т_{ст} перед вакуумированием. Далее проанализируем распределение НВ по сечению НЛЗ в сталях марки С, модифицированных силикококальцием с расходами 0,6-1,5 кг/т_{ст} непосредственно перед разливкой стали. Установленные для сталей марки 2-У и Т закономерности выполняются только для оксидов, в то время как сульфиды распределены стохастически (рис. 5.9-5.11).

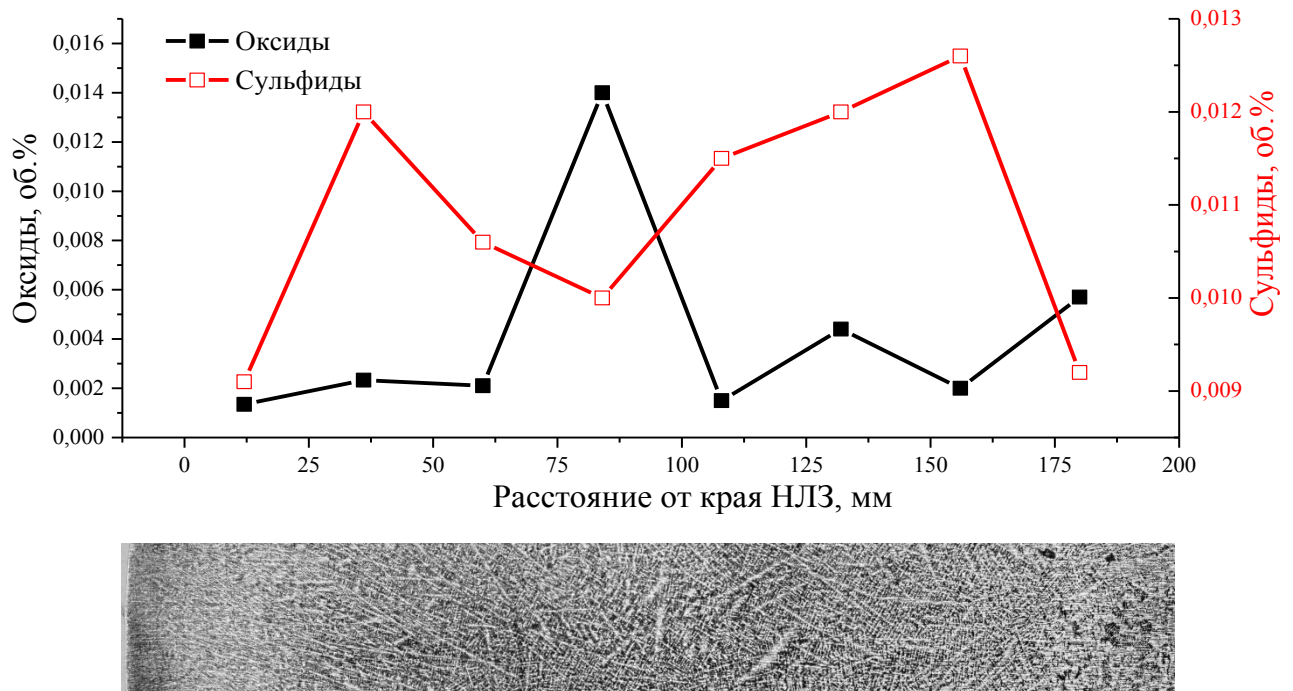


Рис. 5.9. Распределение НВ по сечению колесно-бандажной НЛЗ, темплет А6

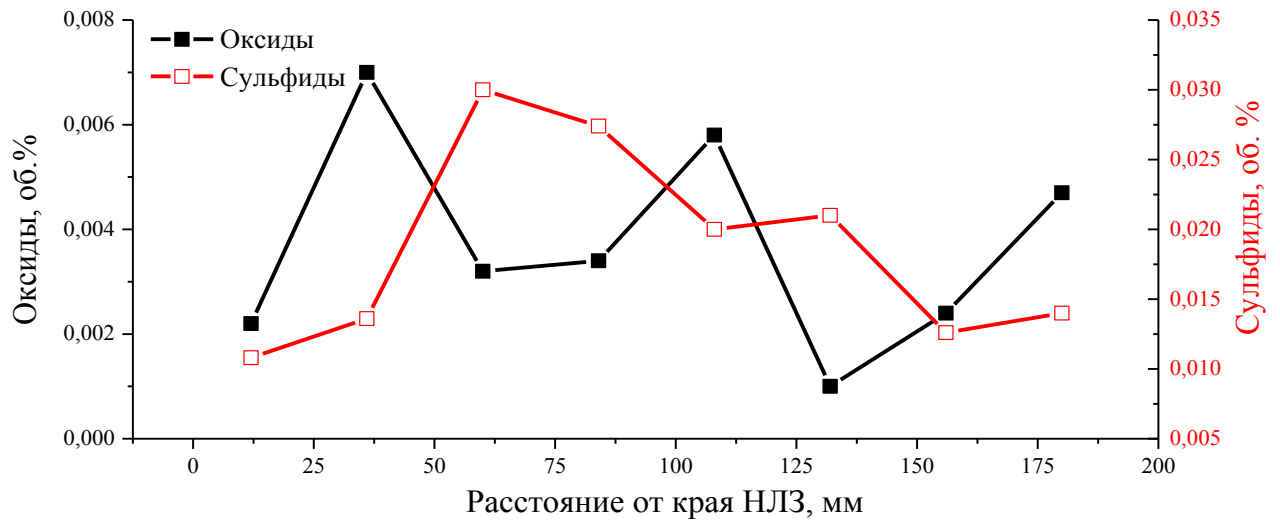


Рис. 5.10. Распределение НВ по сечению колесно-бандажной НЛЗ, темплет А3

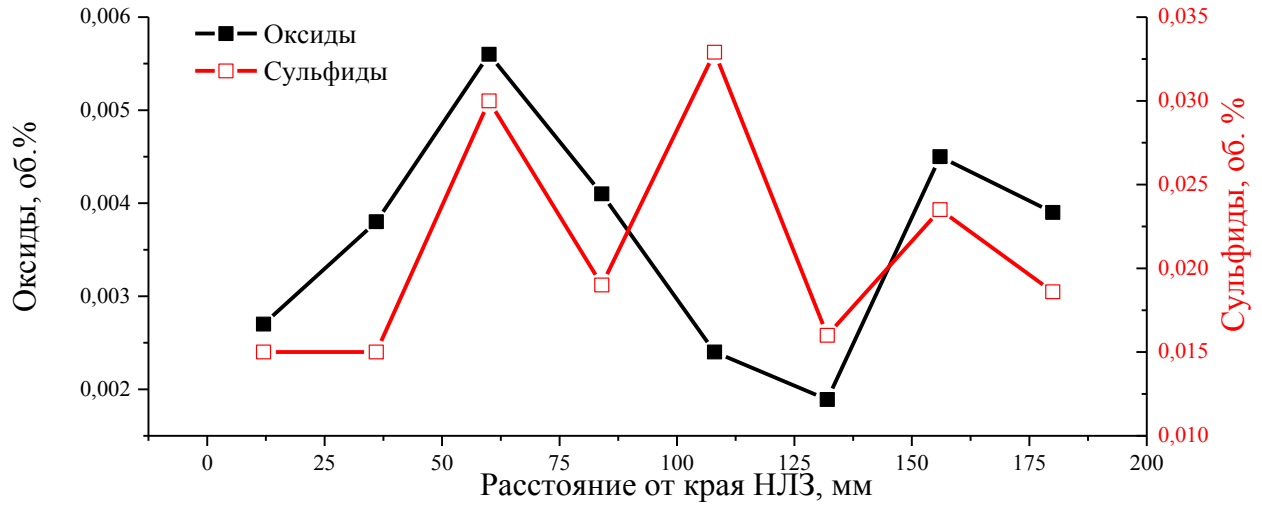


Рис. 5.11. Распределение НВ по сечению колесно-бандажной НЛЗ, темплет А7

При этом с увеличением расхода порошковой проволоки силикокальция при модифицировании влияние дендритной структуры на распределение НВ снижается. При повышенном расходе увеличивается количество высокотемпературных сульфидов кальция, размер которых определяется только условиями зарождения НВ в жидкой стали. При низких расходах порошковой проволоки кальция недостаточно для образования сульфидов кальция, а образующиеся сульфиды марганца третичны по своей природе, и характер их распределения тесно связан с дендритной структурой.

5.1.2. Влияние дисперсности дендритной структуры на размер НВ

Параметром, характеризующим дисперсность дендритной структуры, является расстояние между дендритными осями второго порядка (λ_2). Этот параметр характеризует размер дендритной ячейки в данном конкретном объеме металла. Расстояние между дендритными осями второго порядка зависит от локального времени затвердевания и косвенно показывает, насколько полно при кристаллизации протекают процессы перераспределения примесей между твердой и жидкой фазой. Изменение межосных промежутков можно расценивать как результат влияния на металл при кристаллизации всех неравновесных теплофизических, физико-химических и гидродинамических процессов, протекающих при переходе металла из жидкого состояния в твердое.

На рис. 5.12 представлена зависимость расстояния между дендритными осями второго порядка λ_2 от расстояния от края заготовки, полученная в результате измерений межосных расстояний, проведенных на всех исследованных темплатах колесно-бандажных непрерывнолитых сортовых заготовок сталей 2-У, Т и стали марки С.

В изученных заготовках среднее расстояние между дендритными ветвями второго порядка λ_2 непрерывно растет от края к центру вдоль столбчатых кристаллов из-за снижения градиента температуры и уменьшения скорости продвижения фронта кристаллизации (рис. 5.12). В области разориентированных кристаллов рост межосных расстояний замедляется, так как тут процесс их увеличения в большей мере контролируется «оствальдовским созреванием». По этим причинам, достигнув максимума на расстоянии 0,6-0,8 радиуса НЛЗ расстояния между дендритными ветвями второго порядка снижаются.

Для области столбчатых кристаллов затвердевание описывается законом квадратного корня [178]. В центральной области разориентированных кристаллов, где в связи с пониженным теплоотводом затвердевание протекает одинаково медленно, наблюдается перегиб на кривой изменения межосных промежутков. С определенного расстояния от края заготовки межосные расстояния сохраняются практически постоянными, то есть затвердевание сердцевины заготовки не подчиняется закону квадратного корня. Это означает, что в центральной части заготовки определяющими факторами, влияющими на дисперсность дендритной структуры становятся не условия теплоотвода, определяющие скорость роста кристаллов, а диффузионные процессы, отвечающие за зародышеобразование и за огрубление структуры. К таким же выводам пришли авторы [100], исследуя изменение расстояния между дендритными осями второго порядка по сечению непрерывнолитых сортовых заготовок углеродистых и легированных сталей.

Размер дендритной ячейки однозначно характеризует степень химической микронеоднородности в стали: к увеличению размера дендритной ячейки

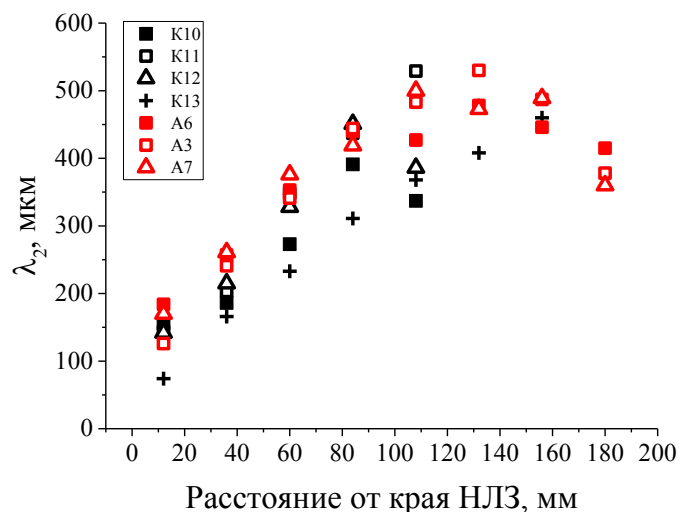


Рис. 5.12. Изменение межосного расстояния λ_2 по сечению колесной заготовки

приводит увеличение локального времени затвердевания стали. С помощью известных статистических моделей [120-122] его можно определить для изученных заготовок колесных сталей. Оценочно оно изменяется от 80-150 с на поверхности колесной заготовки до 1500-2500 с в ее центре. Чем выше локальное время затвердевания, тем больше времени, отведенного на разделительную диффузию, и тем сильнее жидкая фаза обогащается ликвирующими примесями. Прямым откликом всей системы на повышение концентраций реагентов в растворе является формирование неметаллических включений.

Известно, что для образования из раствора новой фазы необходимо, чтобы маточная фаза была пересыщена по отношению к новой. При постоянной температуре в растворе устанавливается равновесие между конденсированными фазами и растворенными элементами. При снижении температуры раствор переохлаждается и возникает пересыщение, являющееся движущей силой для образования новой фазы. При кристаллизации стали свой вклад в повышение концентрации реагентов в растворе вносит ликвация. С увеличением пересыщения снижается критический радиус зародыша новой фазы [184], то есть при концентрациях, значительно превышающих равновесные, образуется большее число частиц новой фазы, но меньшего размера.

Размер сульфидных неметаллических включений не сохраняется постоянным по всему сечению колесно-бандажной НЛЗ (рис. 5.13), а непрерывно увеличивается от края к центру заготовки. Основными факторами, влияющими на размер сульфидов являются скорость охлаждения [60] и время роста включений, определяемое

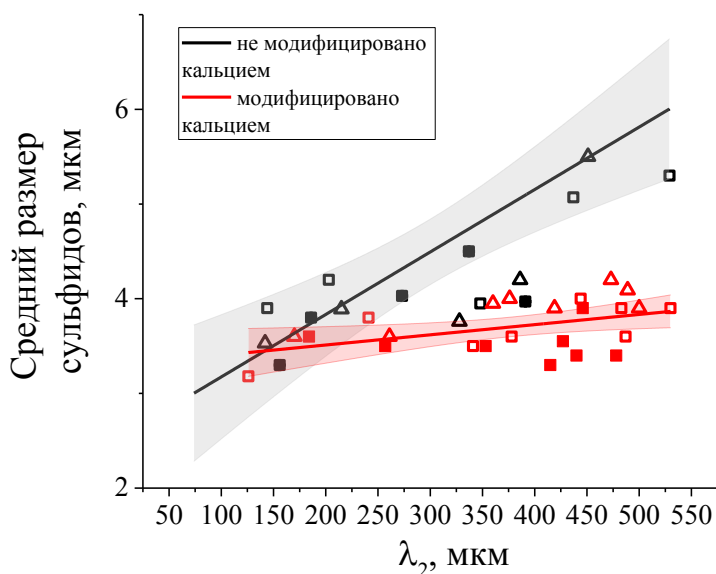


Рис. 5.13. Изменение размера сульфидов по сечению колесной заготовки

размером дендритной ячейки. С увеличением размера ДЯ увеличивается время сосуществования дендритного кристалла, оставшейся жидкой фазы и сульфидов, поэтому в сталях, слабо модифицированных кальцием, с увеличением размера дендритной ячейки размер сульфидов увеличивается.

Первичные и вторичные неметаллические включения образуются во всем объеме расплава. Они представляют собой различные оксиды - продукты раскисления стали (см. главу 3). Они могут свободно перемещаться в объеме жидкого металла, увлекаемые конвективными потоками. При кристаллизации, в зависимости от состава оксидов, от их размеров и от их адгезии к жидкой и твердой стали они могут захватываться или отталкиваться надвигающимся фронтом кристаллизации. Сульфиды марганца, образуясь в жидкой части дендритной ячейки, повторяют сложный рельеф дендритного кристалла. Типичный вид сульфидов марганца в колесной НЛЗ приведен на рис. 5.14, а,б.

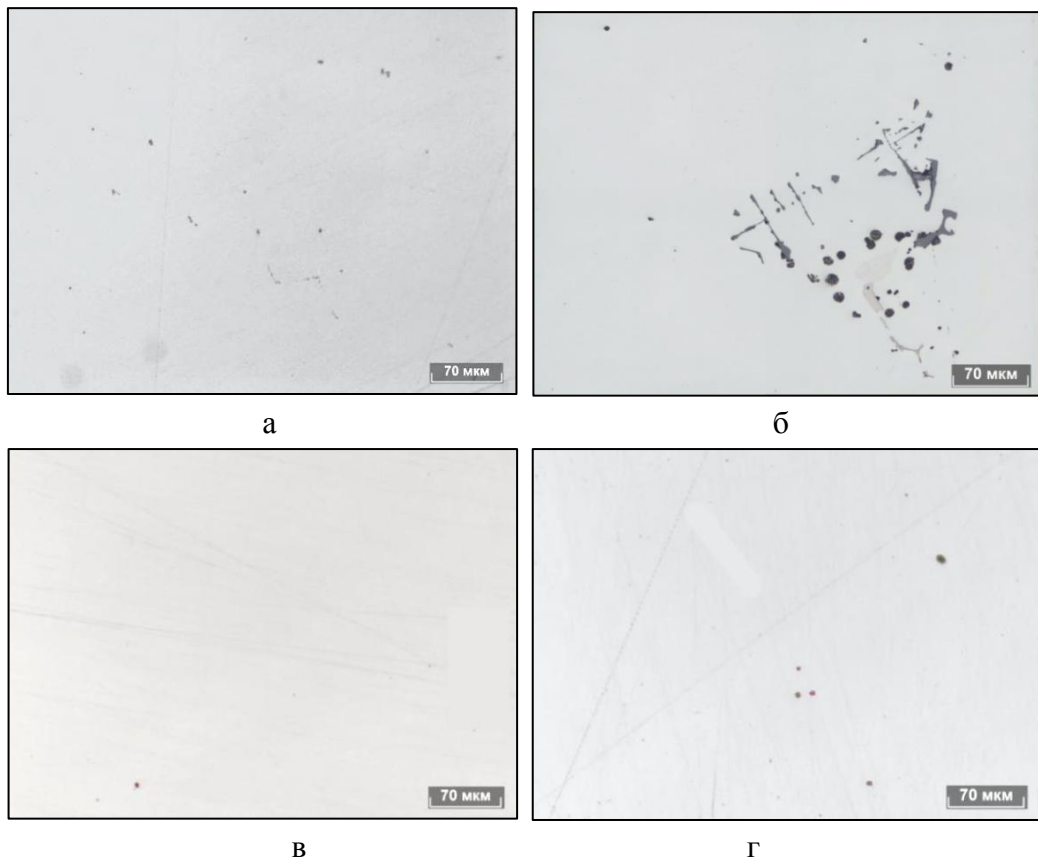


Рис. 5.14. Вид сульфидных неметаллических включений в колесно-бандажных НЛЗ, выплавленных по разным технологиям.

а, б – слабо модифицировано кальцием; в, г – модифицировано кальцием (12 и 180 мм от края)

На расстоянии 12 мм от края сульфидные НВ дисперсны, малого размера (рис. 5.14, а), и связано это с высокими скоростями охлаждения. Эти включения образуются в области прикорковых мелких кристаллов. В центральной части заготовки формируются крупные сульфиды дендритной морфологии, свободно росшие внутри крупной (500 мкм) дендритной ячейки (рис. 5.14,б). Следовательно, в жидкой части дендритной ячейки, в которой происходил его рост, содержание серы было значительным. Также на степень пересыщения по сере могли повлиять процессы формирования центральной осевой химической неоднородности.

В сталях, модифицированных кальцием, оксиды также сконцентрированы на стыках структурных зон НЛЗ. Неравновесные сульфиды кальция, образовавшиеся при вводе порошковой проволоки, медленно перекристаллизуются через расплав с образованием равновесных продуктов. Это объясняет их высокую адгезию к жидкой стали и захват фронтом кристаллизации, поэтому они распределены по сечению НЛЗ достаточно равномерно, а их размер по сечению НЛЗ практически постоянен (рис. 5.13). Общее количество сульфидов ниже, и они представлены в основном одиночными НВ, близкими по форме к глобулярным (рис. 5.14, в,г).

5.2. Рельсовые НЛЗ

5.2.1. Распределение НВ по сечению рельсовых НЛЗ

При исследовании рельсовой заготовки изучали два полнопрофильных темплета от двух различных плавов – плавка Р1, плавка Р2.

На рис. 5.15-5.16 представлены дендритные структуры НЛЗ исследованных темплетов от пл. Р1 и пл. Р2 соответственно. С помощью травления выявлены основные структурные зоны, сформировавшиеся при кристаллизации заготовки: прикорковая зона мелких равноосных кристаллов; зона столбчатых кристаллов; зона разориентированных кристаллов. Рельсовые НЛЗ отлиты на той же МНЛЗ комбинированного типа, что и обсуждаемые ранее колесные НЛЗ. Для этого проводили перевалку кристаллизатора.

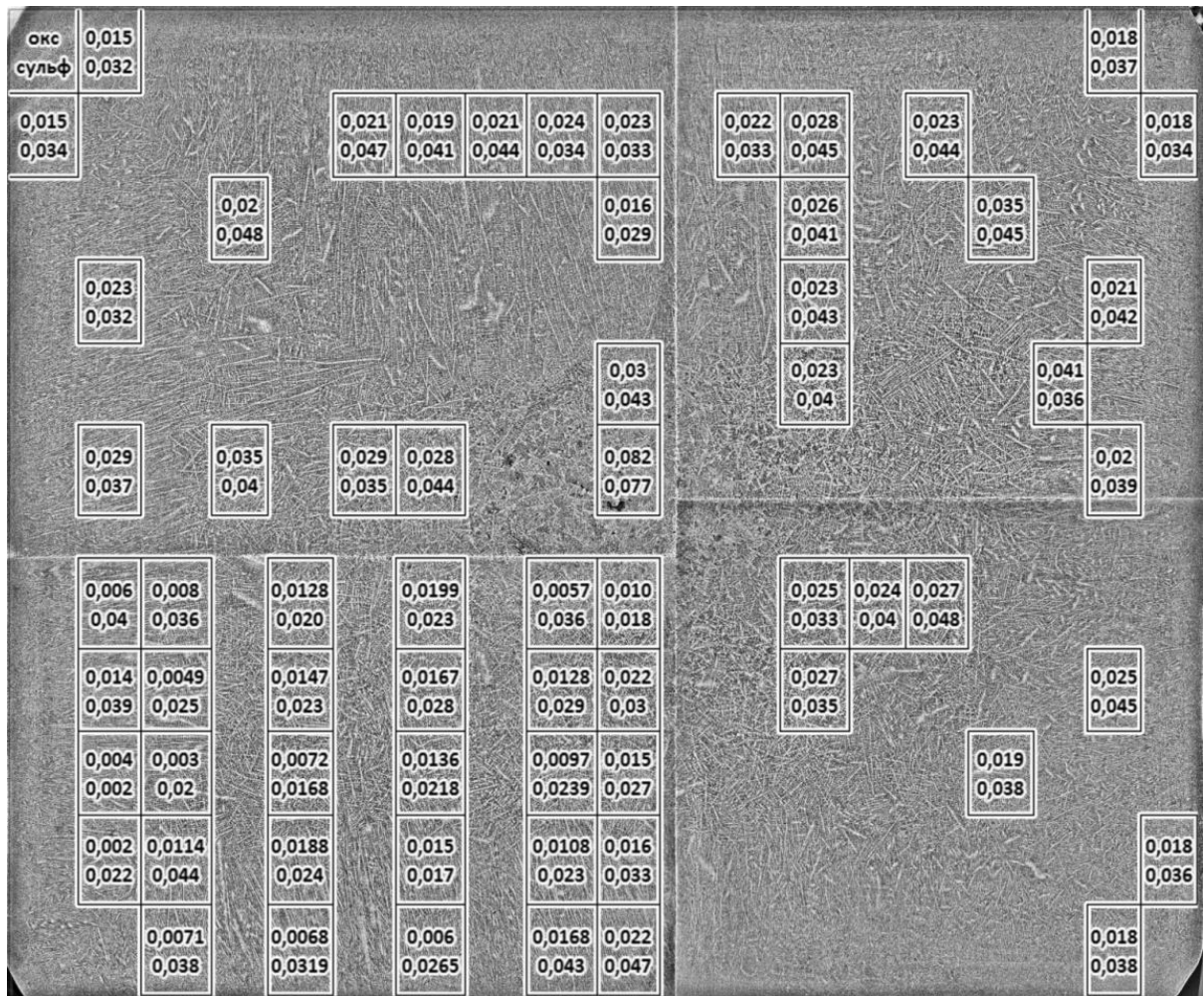


Рис. 5.15. Макроструктура темплета рельсовой НЛЗ плавки Р1 и распределение НВ по сечению.

Верхняя строчка – оксиды, нижняя – сульфиды

Для рельсовых НЛЗ, так же как и для колесно-бандажных, характерно несимметричное расположение структурных зон. Столбчатые кристаллы, растущие со стороны большого радиуса машины непрерывного литья заготовок, имеют меньшую протяженность, чем столбчатые кристаллы, растущие со стороны малого радиуса МНЛЗ. Причины этой асимметрии были детально рассмотрены в предыдущем разделе работы. По тем же причинам со стороны малого радиуса МНЛЗ в рельсовых НЛЗ более развиты так называемые «конверты» в углу заготовки, где сопрягаются зоны столбчатых кристаллов, растущих от взаимоперпендикулярных граней заготовки.

На рис. 5.16 со стороны левой грани видны следы коробления корочки, возникшего из-за неравномерного охлаждения заготовки и прилипанием корочки к стенкам кристаллизатора.

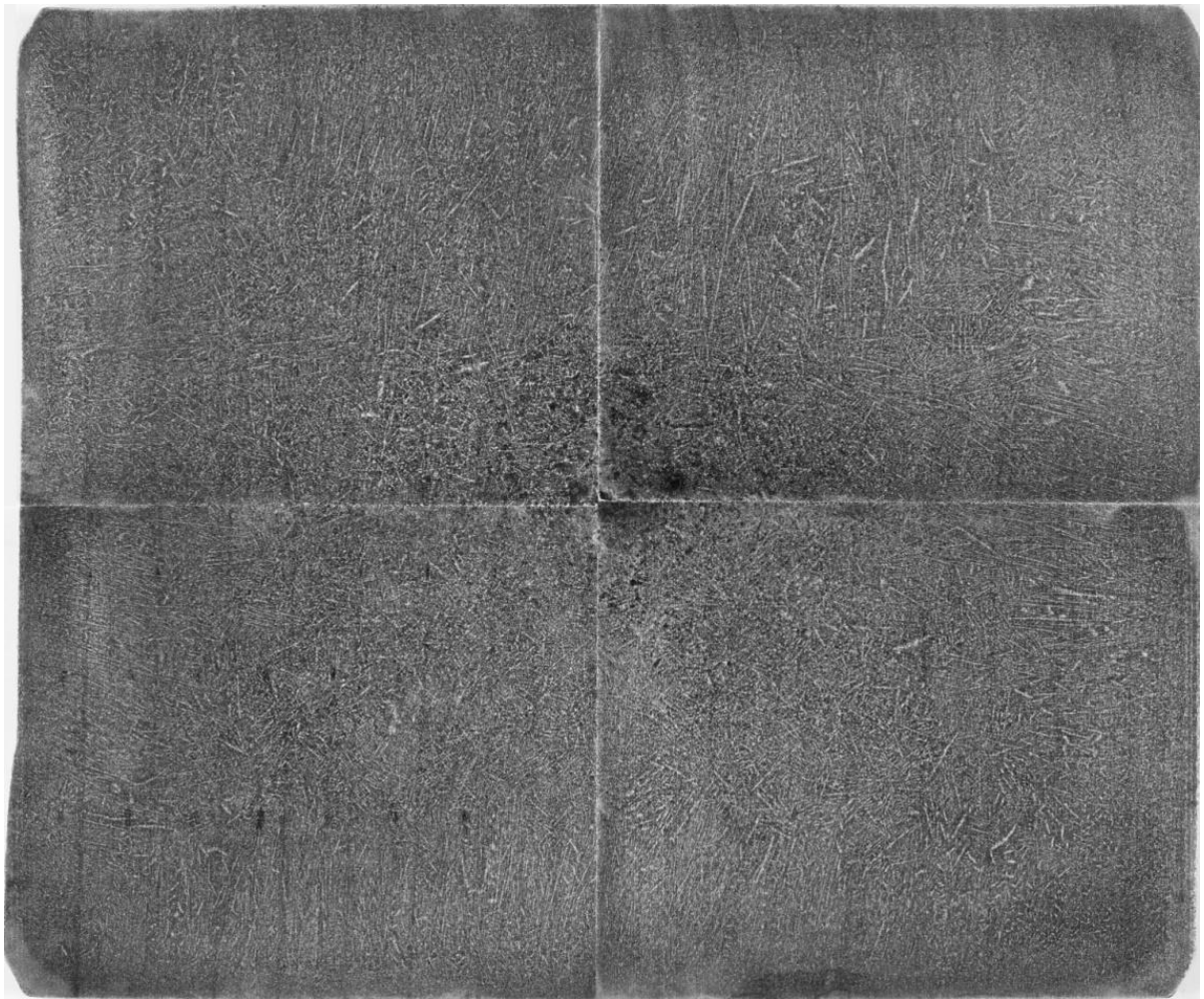
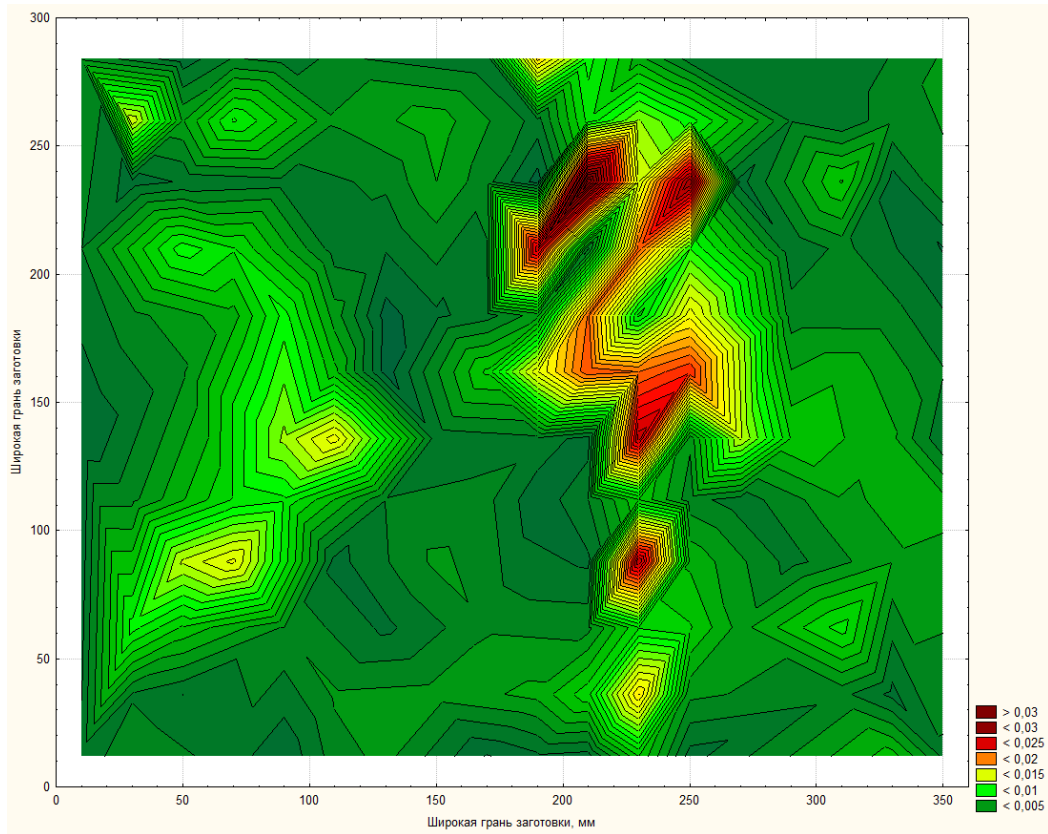


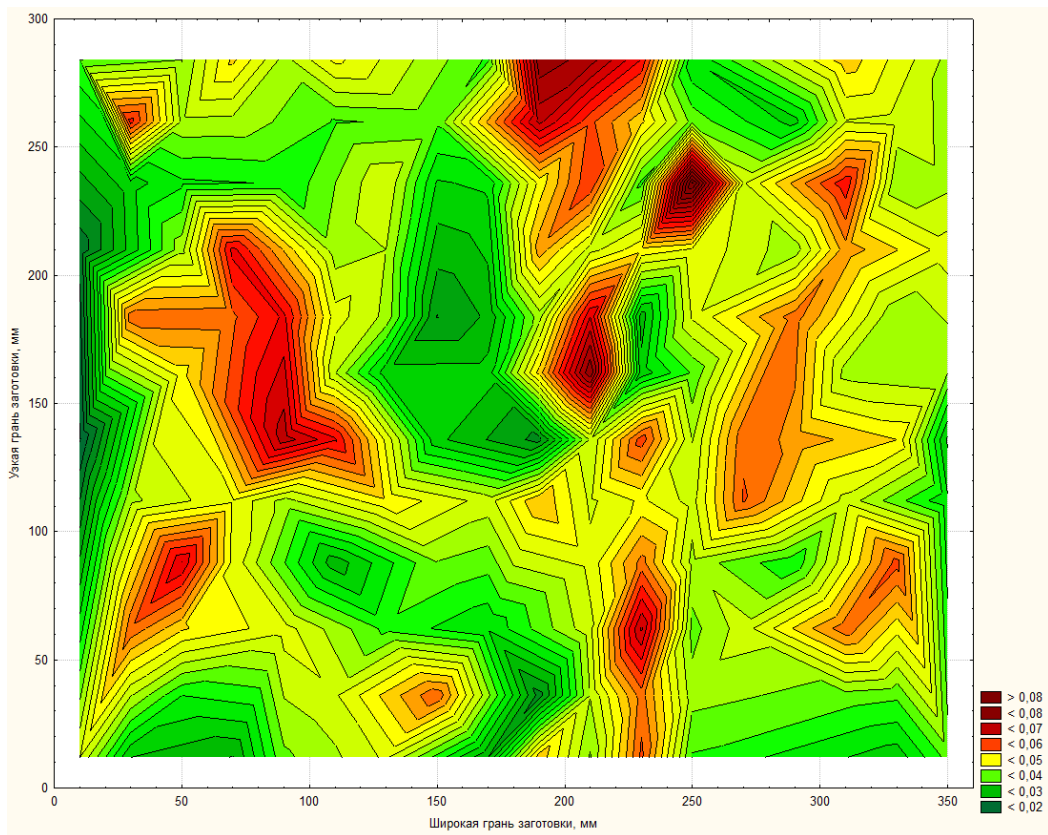
Рис. 5.16. Макроструктура темплета рельсовой НЛЗ плавки Р2

По сравнению с колесно-бандажными заготовками, в которых из-за развитой области столбчатых кристаллов осевая рыхлость была сосредоточена в районе геометрического центра, в рельсовых заготовках по всей области разориентированных кристаллов наблюдали рассредоточенную осевую рыхлость усадочного происхождения (рис. 5.15-5.16).

На рис. 5.15, 5.17 показано распределение оксидов (а) и сульфидов (б) по сечению рельсовых НЛЗ [184]. Ярко выраженного максимума НВ на стыке зон столбчатых и крупных разориентированных дендритов обнаружено не было. В отличие от колесно-бандажной НЛЗ, имеющей круглое сечение, рельсовая НЛЗ имеет форму прямоугольника, что предопределяет более сложный характер теплофизических и гидродинамических процессов, протекающих в жидком и затвердевающем металле такой заготовки [116].



а



б

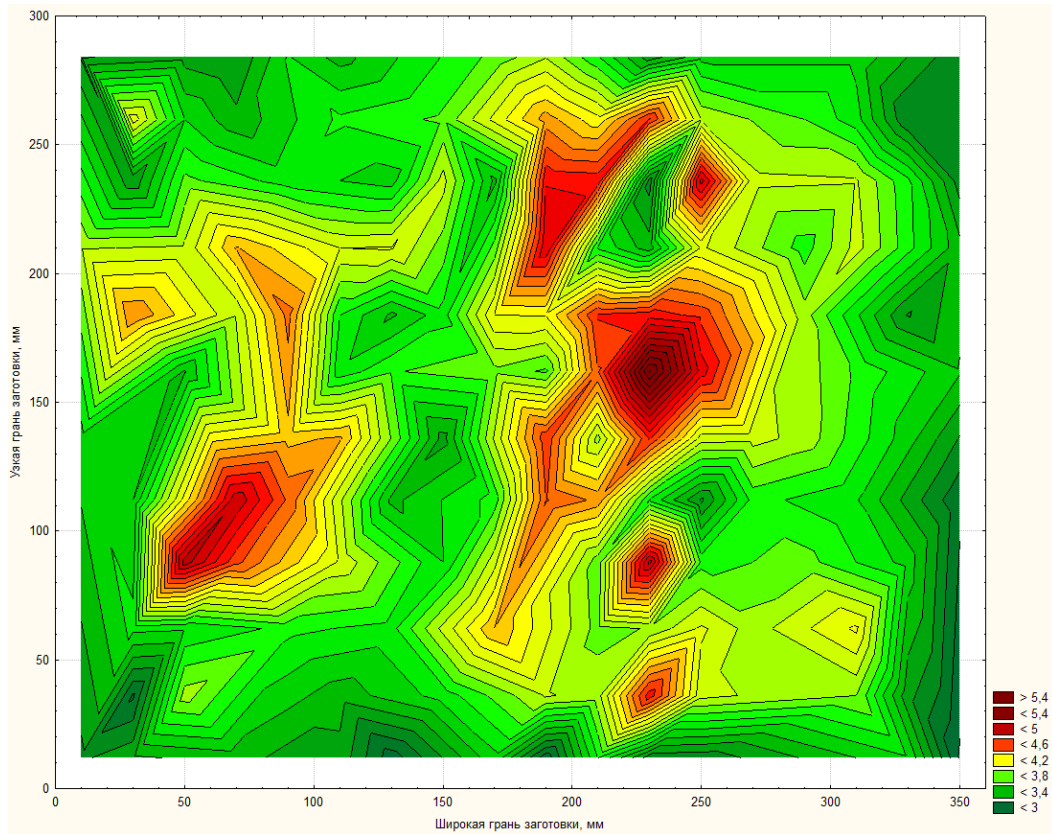
Рис. 5.17. Распределение объемной доли (об. %) оксидов (а) и сульфидов (б) по сечению рельсовой НЛЗ пл. Р2

Максимум загрязненности неметаллическими включениями здесь был обнаружен на расстоянии 10-25 мм и повторяет контур ликвационного квадрата

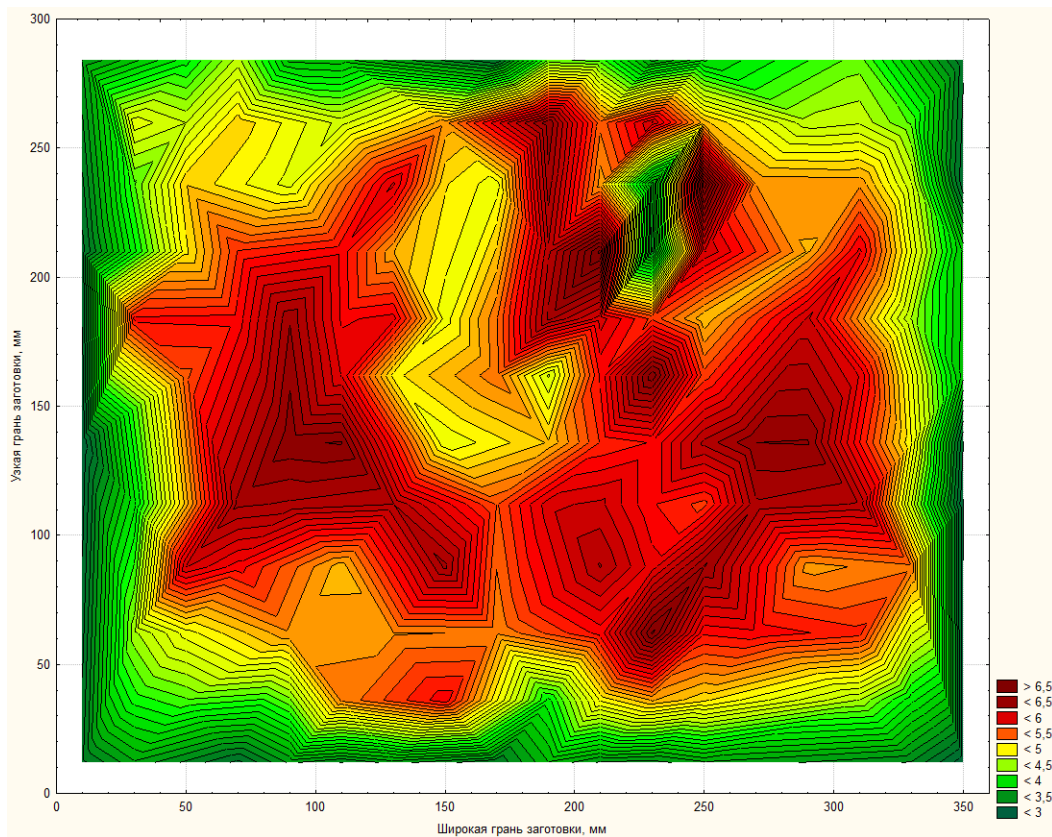
Формирование этой сегрегационной области происходит в начальный момент времени после попадания жидкого металла в кристаллизатор машины непрерывного литья заготовок. В результате сильного термического переохлаждения образуется твердая корочка мелких равноосных кристаллов, а из-за усадки возникает воздушный зазор между кристаллизатором и заготовкой. Из-за выделяющейся при этом скрытой теплоты кристаллизации и сниженному теплоотводу снимается термическое переохлаждение, и возникает пауза в кристаллизации. Отторгнутые в жидкий металл примеси скапливаются перед «застывшим» фронтом кристаллизации, провоцируя формирование неметаллических включений. Преимущественно, скопления включений найдены на стыках, параллельных узким граням НЛЗ, что связано с большей абсолютной усадкой по широким граням, и соответствующим более ранним образованием воздушного зазора.

Значительное количество сульфидных неметаллических включений в рельсовой НЛЗ было обнаружено в области так называемого «конверта». Перед двумя взаимоперпендикулярными фронтами кристаллизации скапливаются примеси, а при сопряжении фронтов объемы жидкого металла, обогащенные ликватами, «захлопываются», создавая предпочтительные условия для образования неметаллических включений (рис. 5.15, 5.17, б).

Закономерности в характере распределения оксидных НВ по сечению рельсовой заготовки выражены гораздо слабее, что связано с высокотемпературной природой первичных и вторичных высокоглиноземистых НВ, образующихся при раскисления этой стали. Эти НВ, образуясь задолго до кристаллизации в жидком металле, распределены по его объему неравномерно, а при затвердевании эта неравномерность только усиливается из-за захвата или отторжения включений движущимся фронтом, а также из-за конвективного перемешивания расплава и из-за гидродинамического воздействия падающей струи металла. Рассмотрим теперь распределение размеров НВ (рис. 5.18).



а



б

Рис. 5.18. Распределение среднего диаметра по Фере (мкм) оксидов (а) и сульфидов (б) по сечению рельсовой НЛЗ, пл. Р2

Области с наибольшей объемной долей оксидов (рис. 5.17, а) практически полностью совпадают с местами расположения наибольших НВ (рис. 5.18, а). Эти области расположены со стороны малого радиуса МНЛЗ. На изображении структуры этой НЛЗ (рис. 5.16) видно, что именно в этом месте столбчатые кристаллы глубоко «проросли» в сторону оси заготовки, и поэтому крупные НВ были захвачены фронтом кристаллизации.

Размер сульфидов (рис. 5.18) значительно изменяется по сечению, увеличиваясь от края непрерывнолитой заготовки к ее центру. Со стороны малого радиуса машины непрерывного литья размер сульфидов меньше. Именно в этом месте обнаружены протяженные столбчатые кристаллы, захватившие крупные оксиды, следовательно тут были высокие скорости охлаждения, и именно тут обнаружены мелкие сульфиды, несмотря на значительное расстояние от края.

5.2.2. Влияние дисперсности дендритной структуры на размер НВ

На рис. 5.19 представлено распределение расстояний между дендритными ветвями второго порядка (λ_2) в рельсовой непрерывнолитой заготовке Р2. В области столбчатых кристаллов λ_2 возрастает от края к центру, в то время как в области разориентированных кристаллов межосные расстояния возрастают незначительно, что связано с одновременным медленным затвердеванием сердцевин заготовки. Абсолютные значения межосных расстояний, и, следовательно, скорости охлаждения, такие же, как и в рассмотренных ранее колесных заготовках.

Максимальные межосные расстояния обнаружены в центральной области НЛЗ, но ближе к большому радиусу машины непрерывного литья. Это связано со смещением области разориентированных кристаллов, вызванным неравномерностью охлаждения заготовки с разных сторон, к большому радиусу МНЛЗ. Так как усадочные поры расположены в области геометрического центра сечения, глобальный тепловой центр не был смещен относительно геометрического.

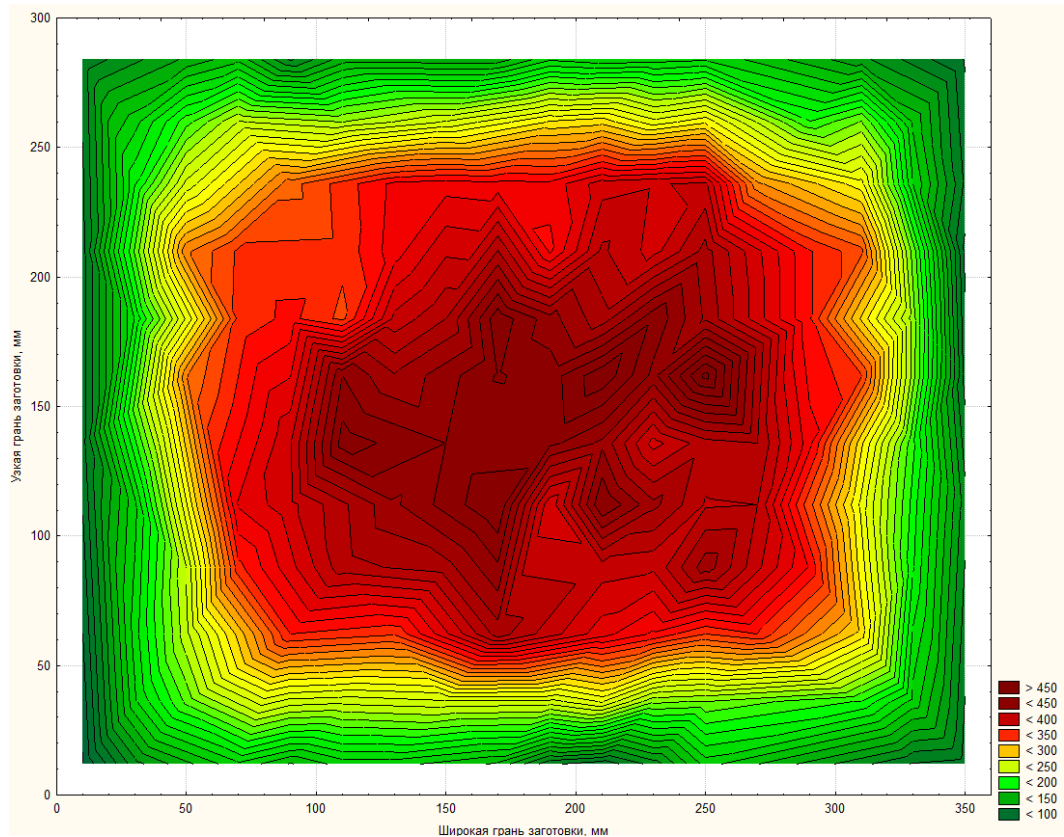


Рис. 5.19. Изменение межосного расстояния λ_2 по сечению колесной заготовки Р2

Переход от столбчатых кристаллов к разориентированным зависит в большой степени от условий зародышеобразования в области концентрационного переохлаждения перед движущимся фронтом кристаллизации, чем от скорости роста кристаллов.

Размер сульфидов в рельсовой НЛЗ линейно возрастает при увеличении размера дендритной ячейки (рис. 5.20), который увеличивается вдоль столбчатых кристаллов от поверхности к центру. Но в отличие от колесной заготовки в области разориентированных кристаллов зависимость размера включений от размера дендритной ячейки выражена слабее.

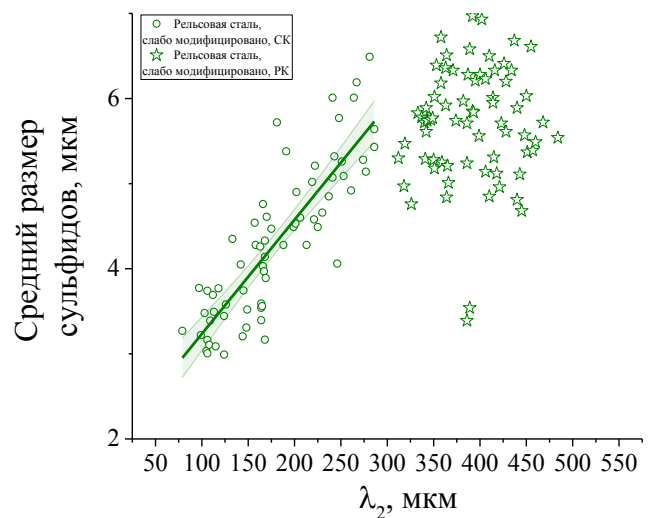


Рис. 5.20. Влияние межосного расстояния λ_2 на размер сульфидов

При одинаково крупных межосных расстояниях обнаружены сульфиды различных размеров. Видимо, в этой зоне сульфиды образуются в соответствии с зональными сегрегациями, характер распределения которых стохастический. Обогащенная ликватами жидкость в центральной области рельсовой заготовки может свободно перемещаться внутри области разориентированных кристаллов [99], в связи с чем предугадать характер поведения сульфидных неметаллических включений невозможно. В отличие от колесно-бандажной заготовки, где область разориентированных кристаллов развита слабее и вывяляется с большим трудом, в рельсовой НЛЗ можно наблюдать четкую границу между структурными областями, что означает совершенно разный характер протекания процессов фазообразования в различных структурных зонах.

Выводы по главе 5

1. Найдены места сечения непрерывнолитых заготовок, наиболее загрязненные неметаллическими включениями.

2. При неоптимальном модифицировании кальцием литая сортовая заготовка наиболее загрязнена неметаллическими включениями на стыках смежных структурных зон:

- зоны столбчатых кристаллов с зоной разориентированных кристаллов НЛЗ для колес;

- зоны мелких равноосных прикорковых кристаллов с зоной столбчатых кристаллов, а также области сопряжения зон столбчатых кристаллов в углах «конверта» НЛЗ для рельсов.

3. В модифицированных сталях максимальная загрязненность на стыках структурных зон обнаружена только для оксидов. Распределение высокотемпературных сульфидов кальция, в отличие от третичных сульфидов марганца, стохастическое.

4. Показано, что в колесной НЛЗ расстояния между дендритными ветвями второго порядка (λ_2) увеличиваются от поверхности к центру заготовки,

что хорошо согласуется с известными данными. Для рельсовой непрерывнолитой заготовки такой характер изменения λ_2 обнаружен только в области столбчатых кристаллов. В центральной зоне разориентированных кристаллов НЛЗ для рельсов λ_2 возрастает незначительно.

5. В немодифицированных сталях размер третичных сульфидов марганца увеличивается вместе с расстояниями между дендритными осями второго порядка (λ_2). В сталях, модифицированных кальцием, размер сульфидов по сечению заготовки сохраняется практически постоянным.

6. Показано, как используя усовершенствованную методику выявления дендритной структуры НЛЗ и панорамные исследования, можно измерить расстояния между дендритными ветвями второго порядка и восстановить условия затвердевания непрерывнолитых заготовок для детальной интерпретации характера распределения неметаллических включений по сечению.

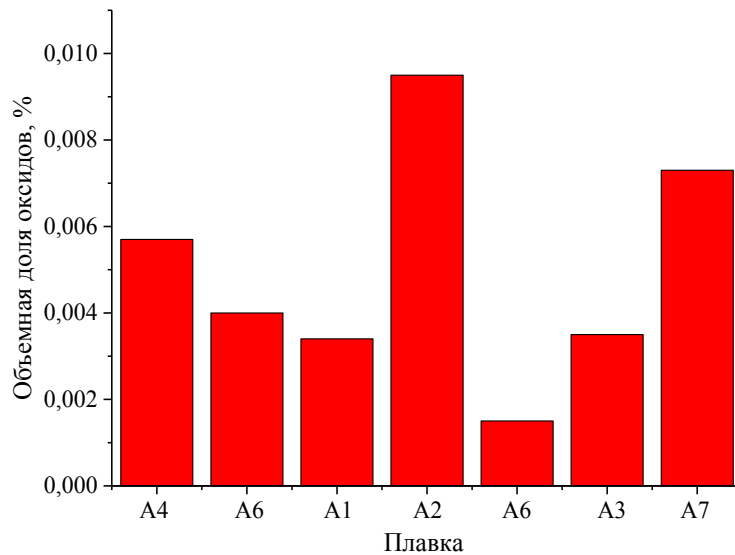
Глава 6. Совершенствование технологии внепечной обработки сталей для железнодорожных колес

Знание особенностей и закономерностей поведения неметаллических включений на разных стадиях передела можно применить для разработки осмысленных технологических рекомендаций для совершенствования технологии внепечной обработки. Выявив «слабые места» технологии, можно минимизировать загрязненность НВ в готовых колесах, а установив закономерности распределения НВ по сечению заготовок, создать методику обоснованного пробоотбора для входного контроля непрерывнолитых заготовок перед изготовлением рельсов и колес.

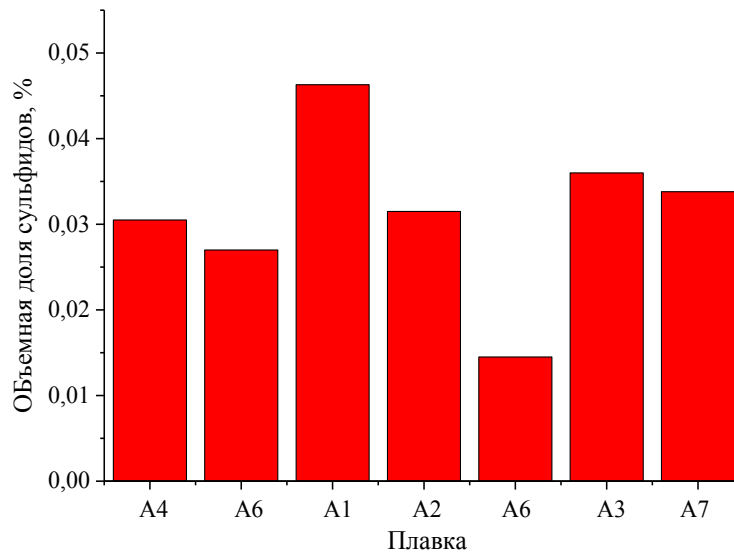
6.1. Сравнительная оценка загрязненности НВ колес опытных плавки

На рис. 6.1 представлены результаты оценки объемной доли неметаллических включений (отдельно оксидов и сульфидов) в непрерывнолитых заготовках опытных плавки, внепечная обработка которых проанализирована в Главе 4. Наибольшая средняя объемная доля оксидов обнаружена в плавке А5 и в плавке А7. Эти плавки модифицировали, соответственно, 1 и 1,3 кг/т_{ст} порошковой проволоки СК30.

Наиболее чистая по неметаллическим включениям непрерывнолитая заготовка плавки А6, при модифицировании которой использовали расход СК30 составил 0,4 кг/т_{ст}. В металле данной плавки минимально количество оксидов и сульфидов как в НЛЗ, так и в готовом прокате (колесах) (рис. 6.2). В остальных опытных плавках загрязненность неметаллическими включениями непрерывнолитых заготовок примерно одинаковая.



а



б

Рис. 6.1. – Результаты определения средней объемной доли НВ в опытных непрерывнолитых заготовках:

а – средняя объемная доля оксидов; б – средняя объемная доля сульфидов

На рис. 6.2-6.3 представлены результаты оценки неметаллических включений в прокате опытных плавки. Плавка А7, при модифицировании которой было использовано наибольшее количество силикокальция, была забракована по результатам оценки НВ, в связи с чем проводили контроль НВ на расширенном количестве образцов (два комплекта образцов от двух других колес от этой же плавки).

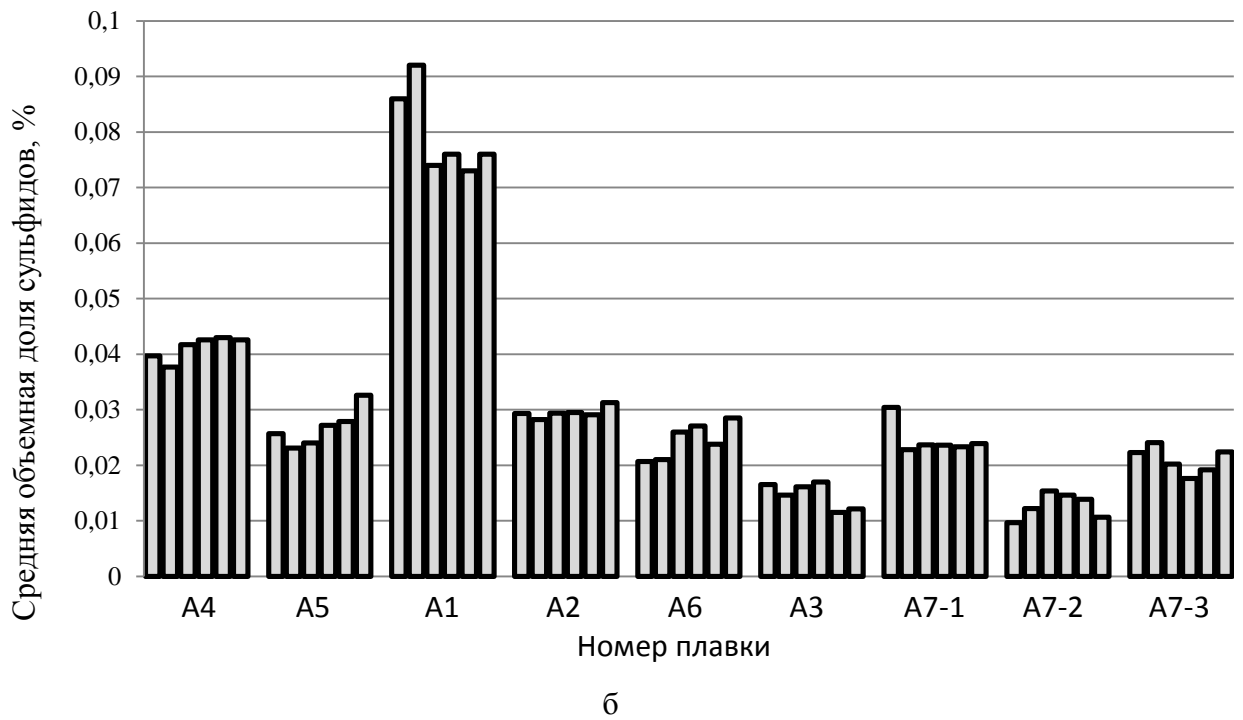
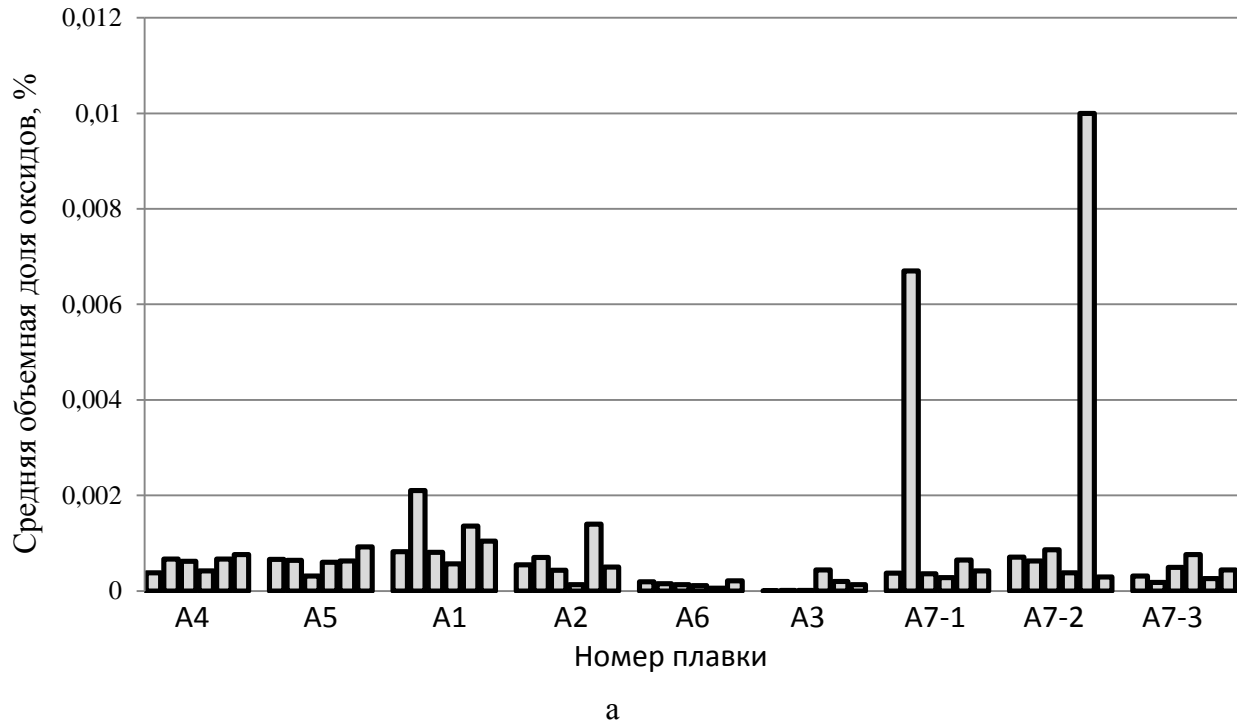
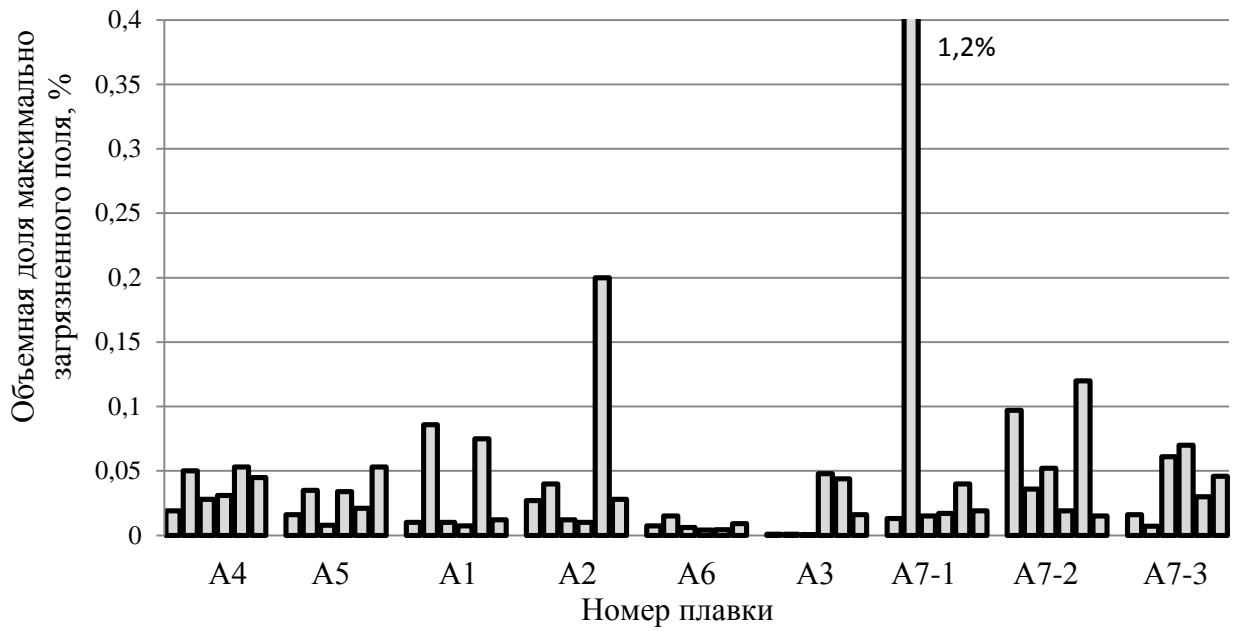


Рис. 6.2. – Результаты оценки средней объемной доли НВ опытного проката (колёс): а – оксиды, б – сульфиды



а

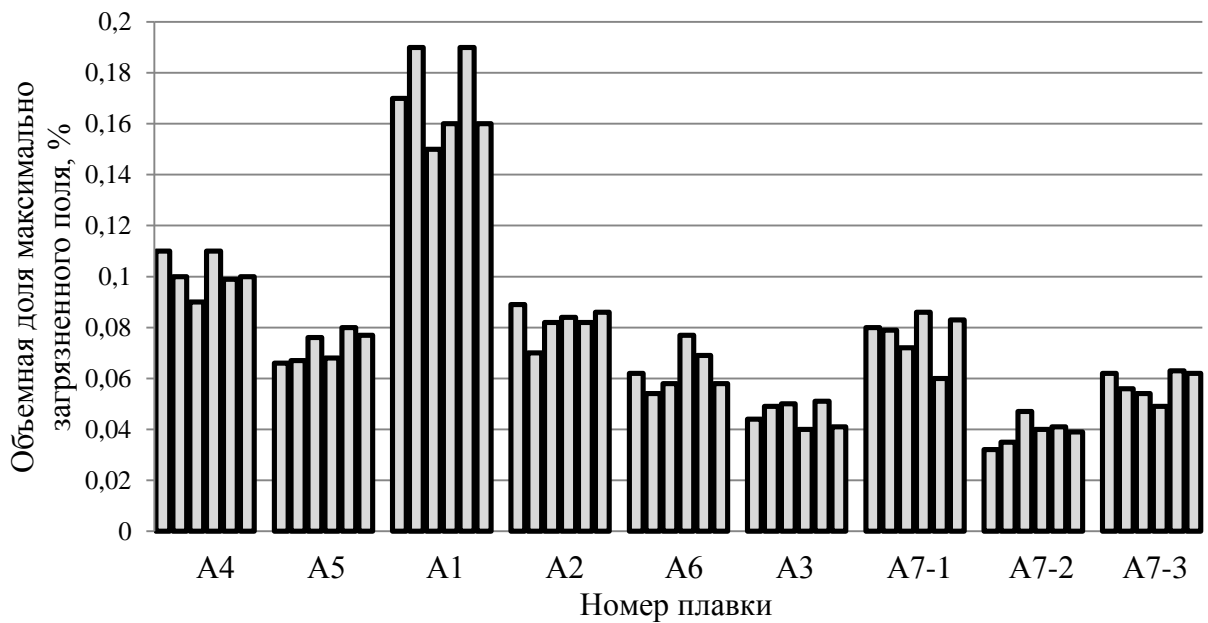


Рис. 6.3. – Результаты оценки максимальной объемной доли НВ опытного проката (колёс):

а – оксиды, б – сульфиды

Результаты оценки хорошо согласуются с оценкой загрязненности в непрерывнолитой заготовке. Самый чистый прокат - от плавки А6, а наиболее загрязненный неметаллическими включениями прокат плавки А7.

6.2. Разработка технологического критерия для выбора оптимального расхода порошковой проволоки силикокальция

Учитывая результаты, полученные ранее, были внесены изменения в технологию внепечной обработки колесной стали, обобщенные в таблице 13. Эти изменения направлены как на минимизацию эндогенных НВ (порядок ввода и количество раскислителей, расход силикокальция, режим очистительной продувки), так и экзогенных НВ (режим продувки аргоном стопоров-моноблоков в промежуточном ковше).

Таблица 13

Сопоставление существующей и разработанной технологии
внепечной обработки и разлива

	Существующая технология	Разработанная технология
Выпуск из КК	Раскисление Al, Si, Mn	Раскисление Si, Mn, Al
Печь-ковш	<ul style="list-style-type: none"> • Раскисление Si, Mn, Al Al=0,02-0,03%, алюминий в чушках • Модифицирование SiCa в конце обработки 	<ul style="list-style-type: none"> • Раскисление Si, Mn, Al Al=0,01-0,015%, алюминиевая катанка
Рециркуляционный вакууматор	После вакуумирования очистительная продувка 3-6 минут	После вакуумирования модифицирование SiCa с учетом [S] и [Al] и очистительная продувка 10 минут
Разливка	Интенсивная продувка стопоров-моноблоков в промежуточном ковше аргоном. Следствие – эмульгирование ШОС в НЛЗ.	Минимизирована продувка стопоров-моноблоков для снижения эмульгирования шлака кристаллизатора

Однако, при прочих равных условиях, основной вклад в формирование НВ, включая их количество, размер и характер распределения по сечению НЛЗ, оказывает модифицирование порошковой проволокой силикокальция. Поэтому с учетом исследованной эволюции НВ, результатов оценки загрязненности готовых изделий и термодинамических расчетов процессов раскисления и модифицирования колесных сталей, разработан комплексный критерий для определения оптимального расхода порошковой проволоки силикокальция. Критерий учитывает реальные концентрации алюминия и серы в расплаве непосредственно перед его модифицированием. При оптимальном расходе образуются благоприятные моноалюминаты кальция, и эффективно модифицируются сульфидные НВ. Расход выше оптимального приводит к образованию жидких включений $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, вызывающих эрозию поверхности сталеразливочных стаканов и загрязнение стали ее продуктами. При расходе ниже оптимального, кальция недостаточно для модифицирования сульфидов. Этот критерий получен путём анализа паспортов 200 плавок колесных сталей с учетом результатов термодинамических расчетов в главе 4, и определен выражением:

$$K = \frac{[\text{Al}]_{\text{ВД}} \times [\text{S}]_{\text{ВД}}}{Z_{\text{SiCa}}} \quad (19)$$

где: $[\text{Al}]_{\text{ВД}}$ и $[\text{S}]_{\text{ВД}}$ – концентрация алюминия и серы в стали перед обработкой на рециркуляционном вакууматоре, %; Z_{SiCa} – расход порошковой проволоки с силикокальцием СК30 для модифицирования, кг/т_{ст.}

В приложении Г представлены рассчитанные для рассмотренных плавок расходы СК30, а также значения параметра К.

Как следует из анализа зависимости объемной доли максимально загрязненного поля зрения от разработанного критерия К (рис. 6.4, а), при значениях критерия меньше 0,1 резко увеличивается вероятность обнаружения крупных неметаллических включений в готовом колесе.

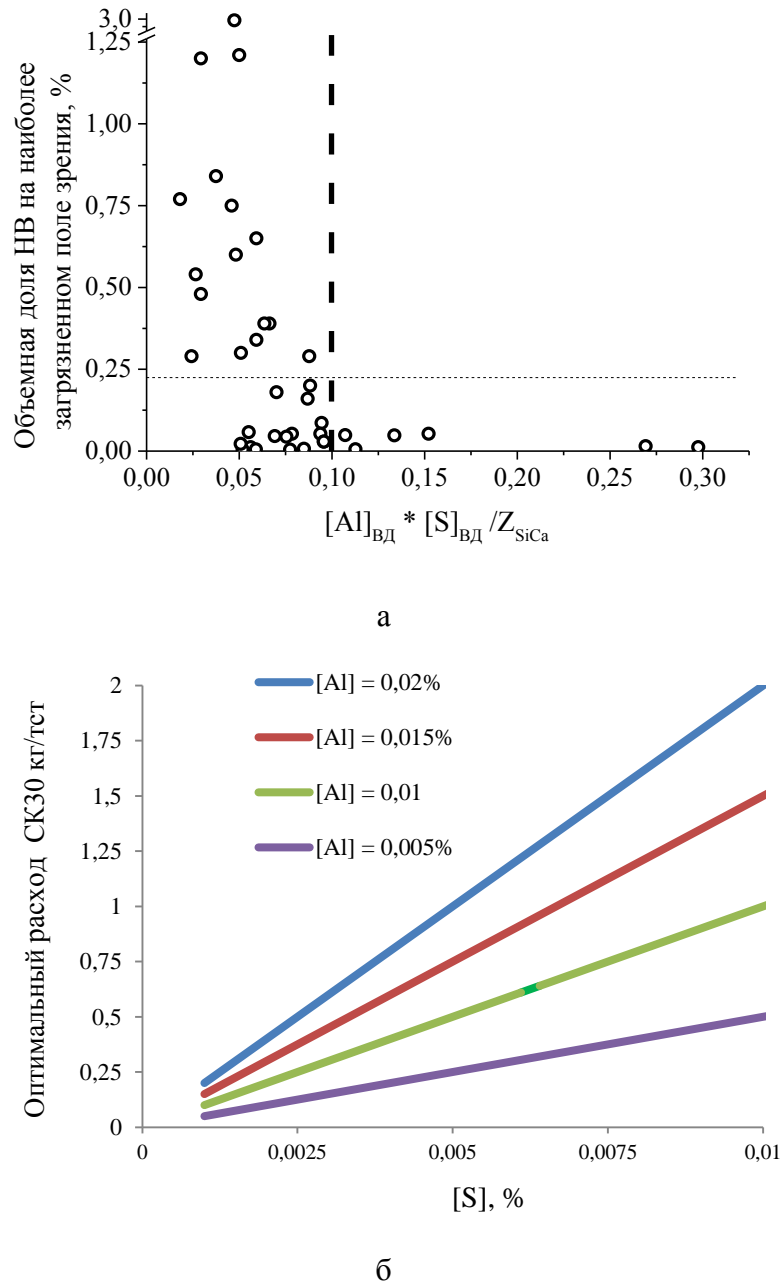


Рис. 6.4. Зависимость объемной доли на максимально загрязненном поле зрения от разработанного критерия К (а) и оптимальные расходы порошковой проволоки с силикокальцием для модифицирования колесной стали в зависимости от концентрации алюминия и серы в стальном расплаве (б)

Решая уравнение (19) относительно расхода порошковой проволоки и подставляя значение параметра $K=0,1$, получаем уравнение (20), с помощью которого можно определить оптимальный расход порошковой проволоки SK30 в зависимости от концентрации алюминия и серы в жидкой стали, обеспечивающий минимальное содержание НВ в стали:

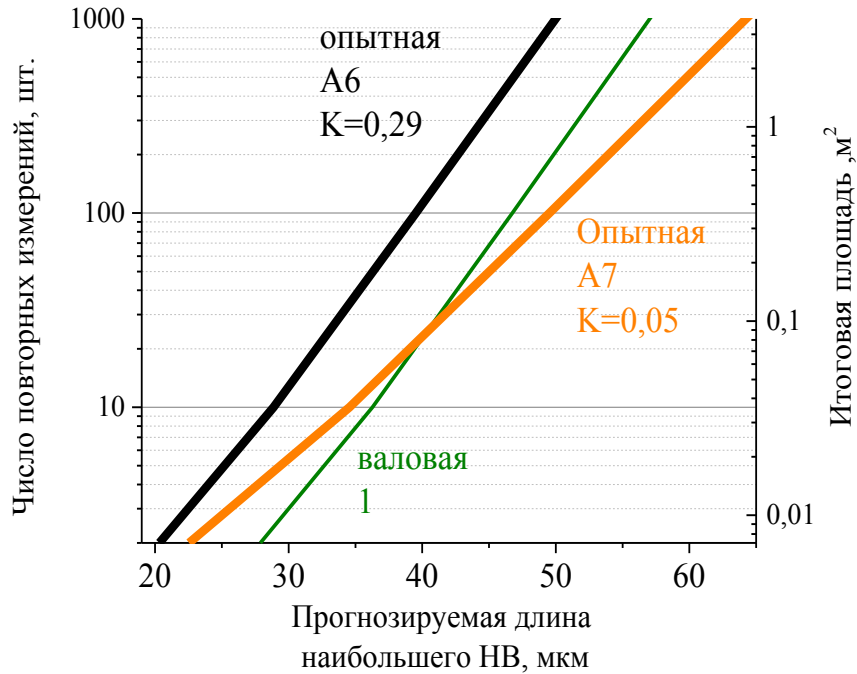
$$Z_{SiCa} = [Al]_{ВД} \times [S]_{ВД} \times 10^4 \quad (20)$$

На рис. 6.4, б представлены номограммы для определения оптимального расхода порошковой проволоки СК30, полученные с помощью уравнения (20) и принятые для использования в условиях АО «ЕВРАЗ НТМК».

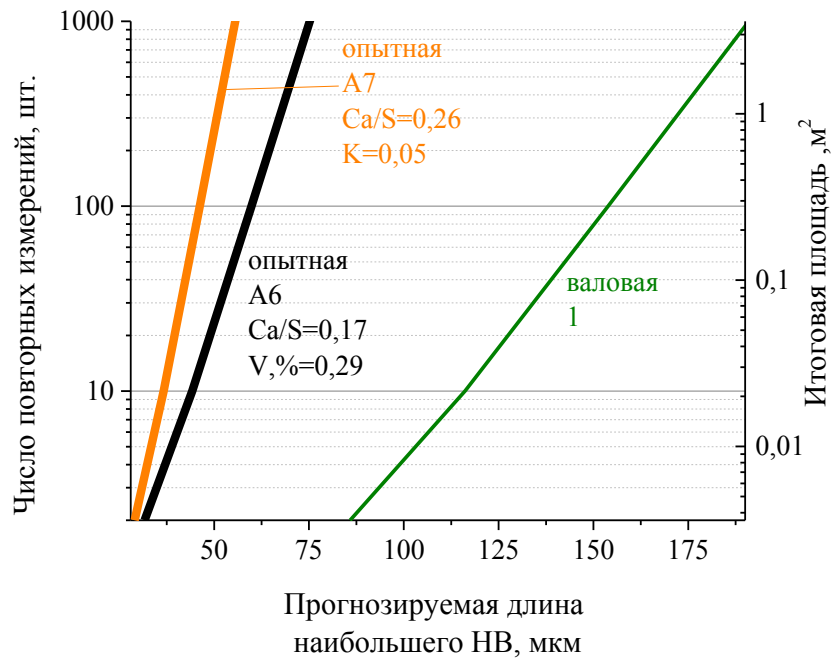
В условиях действующего производства АО «ЕВРАЗ НТМК» было проведено 25 тестовых плавов, успешно прошедший сдаточный контроль. Но как было показано ранее, существующие методики не позволяют достоверно оценить НВ в колесных сталях. Поэтому обратимся к результатам оценки загрязненности опытных и валовых плавов с помощью статистики экстремальных значений в соответствии со стандартом ASTM E 2283 (рис. 6.5). Анализ показал, что в плавке А6 ($K=0,29$) возможно обнаружить оксид размером 48 *мкм*, не выходящий за рамки требований нормативно-технической документации, и 69 *мкм* в плавке А7 ($K=0,05$) (рис. 6.5, а), превышающий допустимое значение. Несмотря на низкое значение средней объемной доли в плавке А7 (0,0035%) и на то, что в наших исследованиях ни одно из реально найденных 24 крупных НВ не превышало допустимого размера, такой прогноз подтверждается результатами приемосдаточных испытаний в условиях АО «ЕВРАЗ НТМК», в ходе которых плавка А7 была забракована по НВ.

Для сравнения, на рис. 6.5 нанесен прогноз для плавки 1, рассмотренной в главе 3. Анализ расположения этих прогнозных кривых соответствует экстремальному влиянию расхода порошковой проволоки на загрязненность колесной стали НВ. Так, при введении силикокальция на АКЭС перед вакуумированием в стали 1 можно найти сульфиды размером до 180 *мкм* и оксиды размером до 55 *мкм*. Это связано с тем, что при такой схеме кальций успевает практически полностью удалиться из расплава, и эффект модифицирования снимается. Если вводить большое количество кальция перед разливкой, как в плавке А7, то образуется много жидких НВ, которые интенсивно укрупняются, поэтому прогноз показывает, что можно обнаружить превышение допустимых размеров оксидов. Но из-за высокой степени модифицированности

размер сульфидов в этом случае минимален. При оптимальном расходе силикокальция (плавка А6) возможен компромисс: размер и оксидов, и сульфидов, не превышает допустимых значений.



а



в

Рис. 6.5. Прогноз обнаружения оксидов (а) и сульфидов (б) максимального диаметра при увеличении числа повторных измерений

6.3. Разработка методики отбора образцов для контроля неметаллических включений в непрерывнолитых заготовках для рельсов и колес

Ранее выявлено, что литая сортовая заготовка для рельсов и колес наиболее загрязнена неметаллическими включениями на стыках смежных структурных зон:

- зоны столбчатых кристаллов с зоной разориентированных кристаллов НЛЗ для колес;
- зоны мелких равноосных прикорковых кристаллов с зоной столбчатых кристаллов, а также области сопряжения зон столбчатых кристаллов в углах «конверта» НЛЗ для рельсов.

Контроль чистоты стали транспортного назначения по неметаллическим включениям проводят на готовых изделиях в соответствии со стандартами [20-23]. Образцы для контроля неметаллических включений вырезаются в колесах и бандажах из обода, в рельсах – из головки рельса. Это связано с тем, что эти конструктивные элементы колес, бандажей и рельсов наиболее близко расположены к поверхности качения и испытывают наибольшие статические и динамические нагрузки. Чистота металла данных конструктивных элементов по неметаллическим включениям является обязательным условием работоспособности изделий, и самое главное, безопасности движения поездов.

Формирование неметаллических включений протекает в жидкой и затвердевающей стали. Состав неметаллических включений, сформировавшихся в «жидкой» части передела, не претерпевает изменений при дальнейшей прокатке и термообработке. Это означает, что в случае отбраковки колес или рельсов по неметаллическим включениям ресурсы, потраченные на изготовление изделия из литой заготовки, оказываются потерянными.

Исходя из этого, нами предложена и обоснована методика отбора образцов для контроля неметаллических включений в колесно-бандажных и рельсовых заготовках, с тем, чтобы на более раннем этапе производства отбраковывать металл, чистота которого по НВ неудовлетворительна.

Так как контроль чистоты колес и рельсов по неметаллическим включениям проводят на готовых изделиях, рассмотрим, как соотносятся обнаруженные выше места максимальных загрязнений неметаллическими включениями в непрерывнолитой заготовке с местами пробоотбора в рельсах и колесах (рис. 6.6)[186-187].

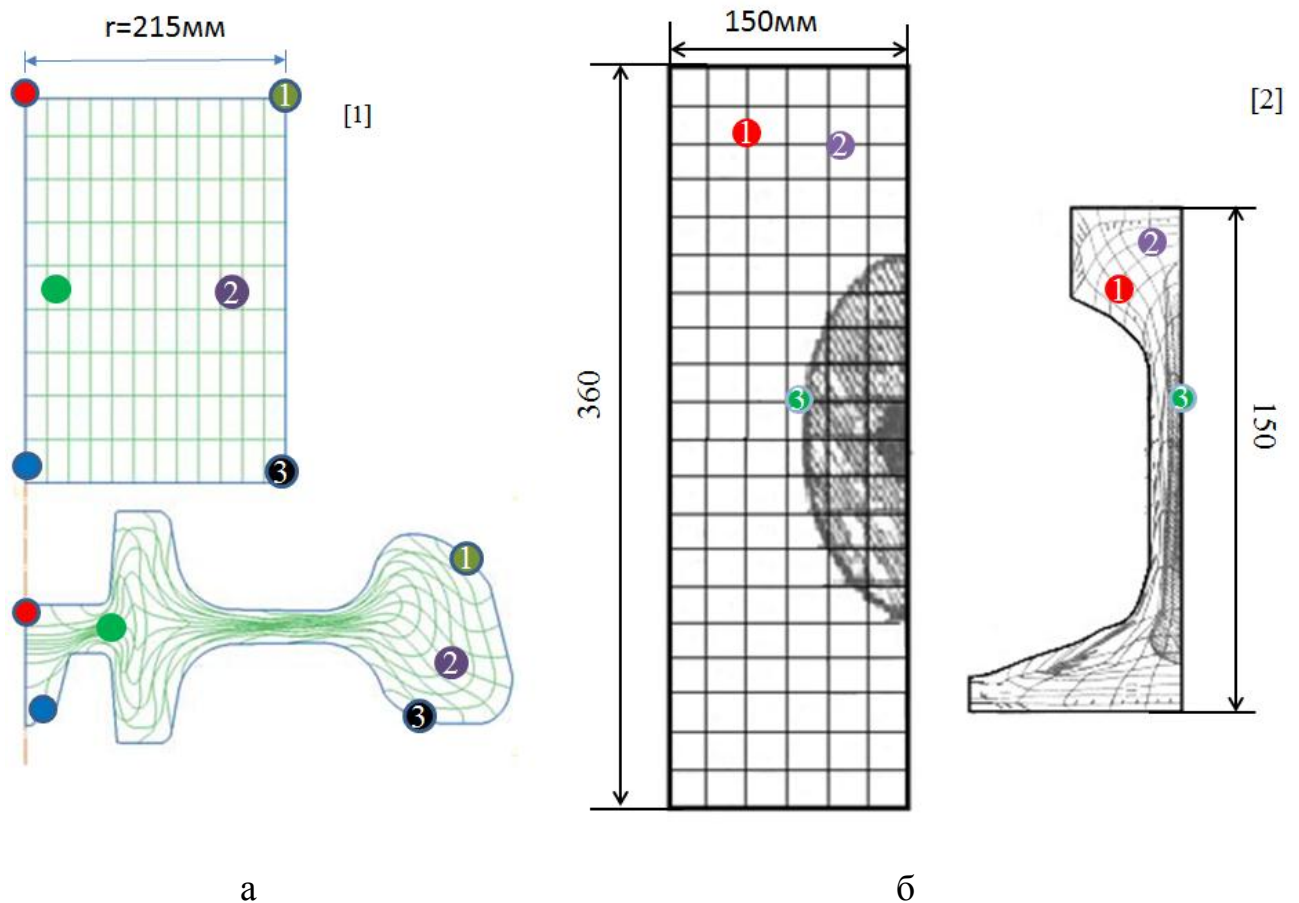


Рис. 6.6. Линии деформационного течения металла при производстве колес (а) [186] и рельсов (б) [187]

Точка 2 в НЛЗ на рис. 6.6, а отвечает стыку зоны столбчатых кристаллов с областью разориентированных кристаллов. Результаты моделирования показывают, что этот объем металла при деформации переходит в обод колеса, то есть в то место, которое контролируется на НВ в соответствии со стандартом.

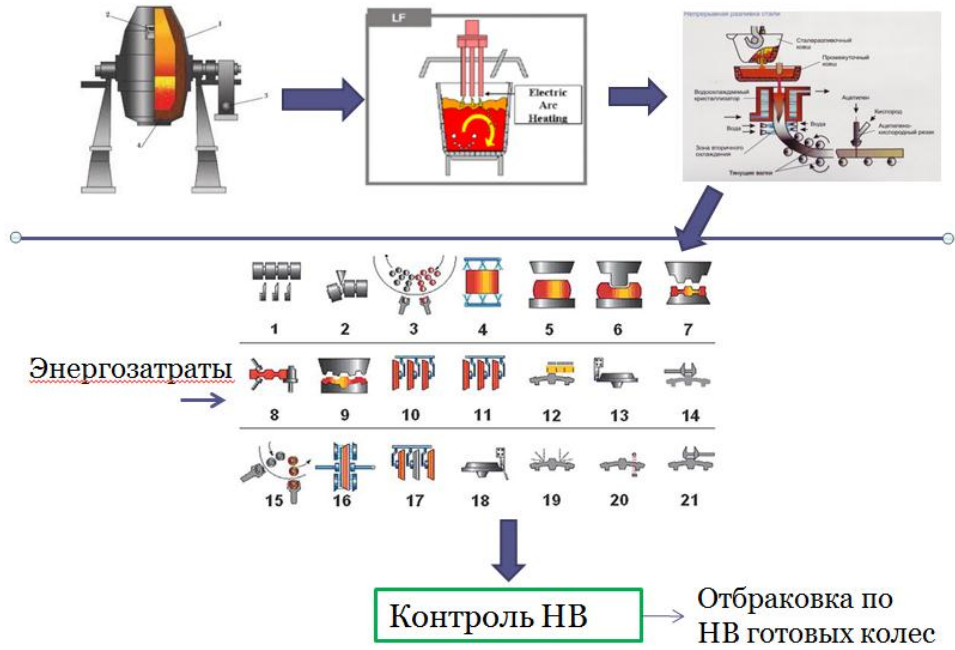
Точка 1, отвечающая «конверту» заготовки для рельсов (рис. 6.6, б), и наиболее загрязненная неметаллическими включениями переходит при

деформации в головку рельса. Из этого следует, что оценив точку 2 в колесно-бандажной заготовке, отвечающую стыку зоны столбчатых кристаллов с разориентированными кристаллами, можно дать суждение об удовлетворительном или неудовлетворительном металлургическом качестве готового колеса. Аналогично для рельсовой заготовки, оценивая область «конверта», то есть точку 1 (рис. 6.6, б), можно судить о качестве готовых рельсов.

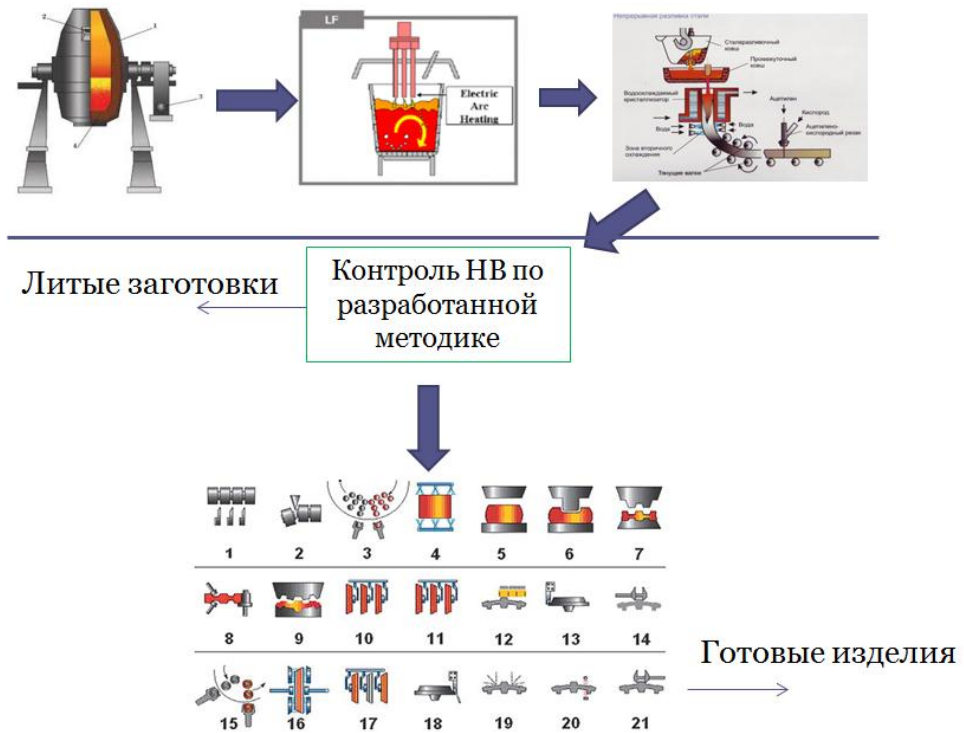
Такой подход позволяет проводить отбраковку металла на этапе литой заготовки, не затрачивая ресурсы на производство готового изделия, которое в дальнейшем может быть отбраковано по неметаллическим включениям.

На рис. 6.7 приведена принципиальная схема производства железнодорожных колес и рельсов, на которой показано место предлагаемого входного контроля непрерывнолитых заготовок для рельсов и колес. Такой входной контроль может быть использован не только внутри одного предприятия, но и на заводах, приобретающих НЛЗ у других производителей.

Контроль неметаллических включений в колесной НЛЗ следует проводить на трех образцах, вырезанных от верхней части НЛЗ в зоне контакта с поддерживающими роликами. В случае невозможности определения верхней части НЛЗ, образцы должны отбираться от двух противоположных сторон НЛЗ в зоне контакта с поддерживающими роликами. Контроль неметаллических включений в таком случае осуществляется по шести образцам. Для рельсовой НЛЗ контроль неметаллических включений осуществляется на шести образцах, вырезанных из зон, соответствующих головке и шейке готового рельса, в соответствии со схемой на рис. 6.9, б.

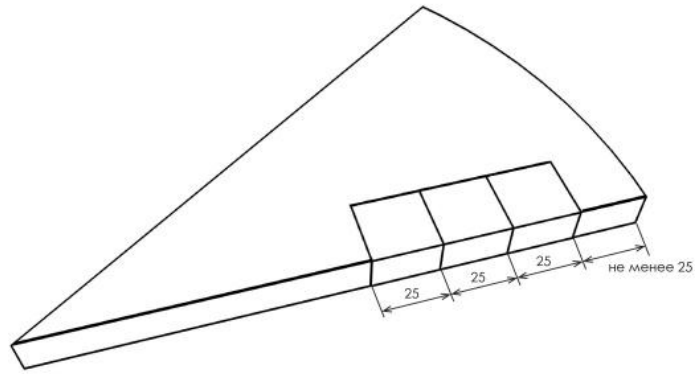


а

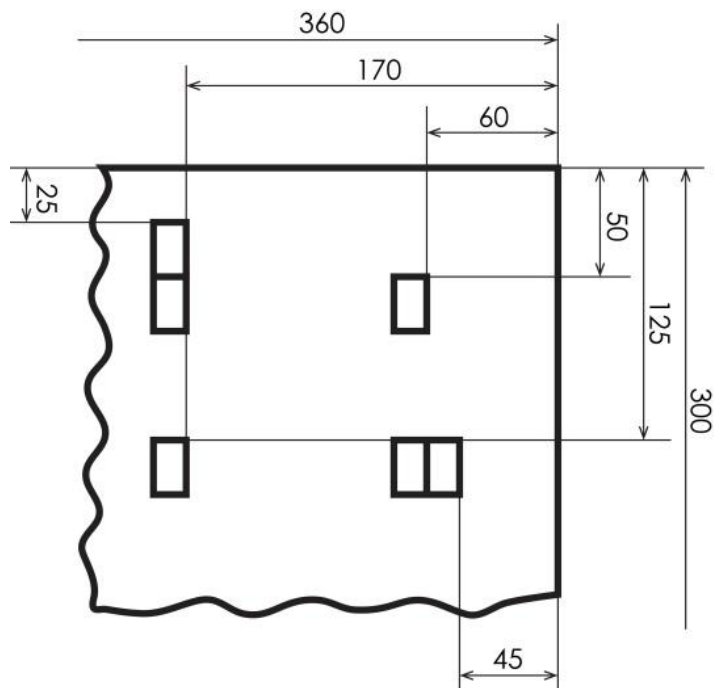


б

Рис. 6.8. Контроль неметаллических включений в структуре производства колесно-бандажных и рельсовых заготовок. Показаны существующая (а) и предлагаемая (б) схема проведения контроля



а



б

Рис. 6.9. Схема вырезки образцов из колесной и бандажной (а) и рельсовой (б) НЛЗ.

Образцы вырезаются на расстоянии не менее 25 мм от края заготовки в направлении центра заготовки, согласно схеме на рис. 6.9, а. Плоскость шлифа должна совпадать с поперечной плоскостью сечения заготовки.

Выводы по главе 6

1. Проведена сравнительная оценка загрязненности непрерывнолитых заготовок и готового проката, произведенных по разным технологиям внепечной обработки. Выявлена схема, обеспечивающая наименьшую загрязненность НВ. На основе этого разработаны технологические рекомендации, направленные на минимизацию эндогенных и экзогенных НВ.

2. Разработан комплексный критерий, учитывающий реальные концентрации алюминия и серы в расплаве непосредственно перед его модифицированием. На основе этого критерия создана номограмма для определения оптимального расхода порошковой проволоки силикокальция во время внепечной обработки.

3. Методами статистики экстремальных значений показано, что в зависимости от значений предлагаемого критерия изменяется прогнозируемый размер НВ. Так, при низком расходе силикокальция или при несвоевременной отдаче проволоки силикокальция на АКОС перед вакуумированием, в стали можно найти крупные сульфиды и оксиды. Если вводить большое количество кальция перед разливкой, то образуется много жидких НВ, которые интенсивно укрупняются, поэтому прогноз показывает, что можно обнаружить превышение допустимых размеров оксидов. Но из-за высокой степени модифицированности размер сульфидов в этом случае минимален. При оптимальном расходе силикокальция возможен компромисс: размер и оксидов, и сульфидов, не превышает допустимых значений

4. Установлено, что места, наиболее загрязненные неметаллическими включениями в НЛЗ после деформации, переходят в места, контролируемые в готовых изделиях. Обоснована методика пробоотбора для входного контроля НЛЗ перед производством рельсов и колес и предложена схема проведения контроля для отсортировки загрязненных неметаллическими включениями НЛЗ.

Общие выводы

1. На основе современных экспериментальных методов разработаны методики статистически достоверной оценки количества и состава неметаллических включений в сталях транспортного назначения, включая прогнозирование эндогенных НВ максимального размера или выявление крупных экзогенных НВ. С использованием этих методов изучены особенности образования НВ в этих сталях, включая влияние технологии раскисления и модифицирования на эволюцию НВ по ходу внепечной обработки, их распределение по сечению НЛЗ с учетом условий затвердевания, а также загрязненность готовых изделий неметаллическими включениями.
2. Для получения статистически значимой оценки объемного содержания, размера и состава НВ разработана методика классификации и интерпретации НВ, основанная на кластерном анализе баз данных составов, полученных автоматическим РСМА представительного количества НВ. Последующее термодинамическое моделирование позволяет раскрыть металлургическую природу всех обнаруженных в стали кластеров НВ и привести их состав в соответствие с конкретными стадиями сталеплавильного передела для целенаправленного поиска путей снижения загрязненности стали. Дальнейшее накопление и обобщение данных по кластерному анализу баз данных составов НВ после автоматического РСМА в различных сталях при различных схемах ее раскисления может служить основой для разработки современной классификации НВ в этих сталях.
3. Для оценки крупных включений, неравномерно распределенных в объеме готовых изделий и не поддающихся оценке применяемыми сегодня в промышленности методами, использована методика оценки, основанная на статистике экстремальных значений. Объективность оценки по этой методике подтверждена результатами приемо-сдаточных испытаний, проведенных в заводских условиях.

4. С помощью усовершенствованной методики выявления дендритной структуры изучены локальные условия затвердевания непрерывнолитых заготовок для рельсов и колес, включая характер взаимного расположения структурных зон и особенности изменения расстояния между дендритными ветвями второго порядка.
5. Установлены особенности распределения оксидных и сульфидных НВ по сечению НЛЗ в зависимости от технологии раскисления и модифицирования стали. Показано, что области НЛЗ сталей транспортного назначения, наиболее загрязненные неметаллическими включениями, находятся в окрестностях стыков структурных зон НЛЗ и хорошо согласуются с местами пробоотбора для оценки НВ в готовых рельсах и колесах из этих сталей. С учетом этих закономерностей разработана методика пробоотбора для входного контроля НЛЗ перед изготовлением из нее рельсов и колес.
6. Установлено, что момент ввода и количество введенного алюминия в изученных пределах не оказывает заметного влияния на загрязненность готовых изделий крупными неметаллическими включениями. Такие НВ образуются во время модифицирования стали порошковой проволокой силикокальция, поэтому для оптимизации модифицирования разработан технологический критерий, учитывающий реальные концентраций алюминия и серы в расплаве непосредственно перед модифицированием. Показано, что при прочих равных условиях для эффективного модифицирования неметаллических включений присадку порошковой проволоки силикокальция следует проводить перед разливкой стали в количестве, определяемом с помощью разработанной номограммы.
7. Разработанные технологические рекомендации, направленные на совершенствование внепечной обработки колесных сталей марок В и С с целью минимизации загрязненности готовых изделий неметаллическими включениями, успешно внедрены в действующее производство АО «ЕВРАЗ НТМК».

Список используемой литературы

1. Сталинский Д.В., Рудюк А.С. Современное состояние производства и качества железнодорожных рельсов // Сталь. №5. 2011.
2. Хоменко А.П., Черняк С. С., Бройдо В. Л. Разработка технологии электропечной выплавки легированной ванадием рельсовой стали и качество рельсов // Известия Транссиба. 2016. №3.
3. Григорович К.В., Трушников А.С., Арсенкин А.М., Шибяев С.С., Гарбер А.К. Исследование структуры и металлургического качества рельсовых сталей разных производителей. // Металлы. №5. 2006.
4. Sladojević B., Jelić M., Puzić M. New requirements for the quality of steel rails // 4th International Conference Processing and Structure of Materials held on Palic, Serbia, 2010.
5. Иванов Б.С., Филиппов Г.В., Гетманов М.Е. Разработка технологического регулирования микрочистоты колесной стали по неметаллическим включениям // Сталь. №9. 2007
6. Маркин В.С., Шишов А.А., Сухов А.В., Филиппов Г.А. Освоение производства новых видов цельнокатанных колес для железнодорожного транспорта // Сталь. №9. 2007
7. Yokoyama H., Mitao S., Takemasa M. Development of High Strength Pearlitic Steel Rail (SP Rail) with Excellent Wear and Damage Resistance // NKK TECHNICAL REVIEW. №86. 2002.
8. Опарина А.А., Фетисов А.А. и др. Опыт производства железнодорожных колес по стандарту UIC 812-3 // Сталь, №4, 2002.
9. Фомичев М.С., Кулик В.М. и др. Освоение технологии разлива рельсовой заготовки на МНЛЗ №3 после модернизации // Сталь, №9, 2013.
10. Шишов А.А., Никулин А.Н. и др. Технологические аспекты повышения надежности железнодорожных колес // Сталь, №9, 2007
11. Харрис У.Дж., Захаров С.М., Ландгрэн Дж. и др. Обобщение передового опыта тяжеловесного движения: вопросы взаимодействия колеса и рельса. Пер. с англ. 1-е изд. - М.: Интекст, 2002. - 408 с.
12. Панасюк В.В. Предельное равновесие хрупких тел с трещинами. Киев: Наук. думка, 1968. - 246 с.
13. Грицык В.И. Дефекты рельсов железнодорожного пути // М.; Маршрут, 2005. – 80с.
14. Губенко С.И., Парусов В.В., Деревянченко И.В. Неметаллические включения в стали – д.: Арт-Пресс, 2005.
15. Георгиев М.. Трещиноподобность рельсовой стали
16. Узлов И. Г. Пути дальнейшего повышения служебных свойств изделий из транспортного металла // Вопросы производства и эксплуатации железнодорожных колес и осей : сб. статей – Днепропетровск, 1971
17. Узлов И.Г., Данченко, Н.И., Сердюк А.Г., Борисова Ж.А. Исследования влияния структурных факторов на свойства среднеуглеродистой конструкционной стали // Вопросы производства железнодорожных колес и осей: сб. статей – Днепропетровск, 1971
18. Гетманова М.Е., Гриншпон А.С., Сухов А.В., Филиппов Г.А., Яндимиров А.А. Влияние неоднородности структуры и неметаллических включений на вязкость разрушения колесной стали //Сталь, №9, 2007
19. Lipiński T., Wach A., Detyna E. Influence of large non-metallic inclusions on bending fatigue strength hardened and tempered steels, Advances in material science, Vol. 15, No. 3 (45), September 2015

20. ГОСТ 10791-2004. Колеса цельнокатанные. Технические условия
21. ГОСТ 398-96. Бандажи из углеродистой стали для подвижного состава железных дорог широкой колеи и метрополитена. Технические условия
22. ГОСТ Р 51685-2000Т. Рельсы железнодорожные. Общие технические условия
23. AAR Specification M – 107/M – 208. Standard for Wheels, Wrought Carbon Steel. 2017.
24. Krawczyk J., Pawlowski B. The effect of non-metallic inclusions on the crack propagation impact energy of toughened 35B2+Cr steel. //Metallurgy and foundry engineering, vol.34, 2008,№2
25. Ishikawa N., Parks D.M. and Kurihara M., Micromechanism of Ductile Crack Initiation in Structural Steels Based on Void Nucleation and Growth, ISIJ International, Vol. 40 (2000), No. 5, pp. 519–527
26. Губенко С. И., Иванов И. А., Кононов Д.П. Влияние неметаллических включений в стали на коррозионную стойкость и усталостную прочность железнодорожных колес // Создание, эксплуатация и ремонт подвижного состава железных дорог. № 4, 2016
27. Григорьев А. В., Лепов В. В. Механизмы накопления повреждений и разрушения материала обода железнодорожного колеса при эксплуатации в условиях севера // Вестник СВФУ, 2012, том 9, № 1
28. Sakai T., Sato Y., Oguma N. Characteristic S–N properties of high-carbon–chromium–bearing steel under axial loading in long-life fatigue // Fatigue Fract Eng Mater Struct 2002;25:765–73.
29. Shiozawa K, Hasegawa T, Kashiwagi Y, Lu L. Very high cycle fatigue properties of bearing steel under axial loading condition // Int J Fatigue 2009;31:880–8.
30. Shiozawa K, Lu L, Ishihara S. S–N curve characteristics and subsurface crack initiation behavior in ultra-long life fatigue of a high carbon–chromium bearing steel // Fatigue Fract Eng Mater Struct 2001;24:781–90.
31. Shiozawa K, Lu L. Effect of non-metallic inclusion size and residual stresses on gigacycle fatigue properties in high strength steel // Adv Mater Res 2008;44– 46:33–42.
32. Spriestersbach D., Grad P., Kerscher E. Influence of different non-metallic inclusion types on the crack initiation in high-strength steels in the VHCF regime // International Journal of Fatigue 64 (2014) 114–1201
33. Ekberg A., Marais J, Effects of imperfections on fatigue initiation in railway wheels// IMechE, Journal of Rail and Rapid Transit, vol 214, pp 45–54, 2000
34. Ekberg A., Sotkovszki P., Anisotropy and rolling contact fatigue of railway wheels // accepted for publication in International Journal of Fatigue, 2000
35. Stone D. H., Dahlman G. E. The Effect of Discontinuity Size on the Initiation of Shattered Rim Defects // Rail Transportation 2000, RTD-Volume 19, ASME (New York, 2000) pp. 7-14
36. Murakami Y. London: Elsevier, 2002 – 370p.
37. Brooksbank, D., Andrews, K.W. Stress fields around inclusions and their relation to mechanical properties // Journal of the Iron and Steel Institute, 210 (4), pp. 246-255.
38. Спектор А.Г., Зельбет Б.М., Киселев С.А. Структура и свойства подшипниковых сталей. М.: Металлургия, 1980, 264с.
39. Ицкович Г. М. Раскисление стали и модифицирование неметаллических включений // М. : Металлургия, 1981 . – 296 с. : ил. + Библиогр.: с. 278-294.
40. Виноград М.И. Включения в стали и ее свойства // Издательство: М.: Металлургиздат, 252 страниц; 1963 г.
41. Явойский В. И. Неметаллические включения и свойства стали / В. И. Явойский, Ю. И. Рубенчик, А. П. Окенко . – М. : Металлургия, 1980 . – 175 с. : ил. + Библиогр.: с.169-172..

42. Виноград М. И., Громова Г. П. Включения в легированных сталях и сплавах // М.: Металлургия, 1972. — 215 с
43. Kovačič M., Senčič S. Critical inclusion size in spring steel and genetic programming RMZ // – Materials and Geoenvironment, Vol. 57, No. 1, pp. 17–23, 2010
44. Volchok I.P. Critical size of nonmetallic inclusions in fracture in steel // Strength Mater (1978) 10: 1081. doi:10.1007/BF01523447
45. Murakami Y., Endo M. Effects of defects, inclusions and inhomogeneities on fatigue strength. International Journal of Fatigue, 16 (3), pp. 163-182. 1994.
46. Duckworth, W.E., Ineson, E.. The effects of externally introduced alumina particles on the fatigue life of En24 steel. Clean Steel, Iron Steel Inst. Sp. Rep., 77, pp. 87-103, 1963
47. Nishijima, S., Tanaka, K., Sumiyoshi, H. The defect size determining the fatigue limits of steels // Advances in Fracture Research (Fracture 84), vol. 3, New Delhi, India, 4-10 Dec. 1984, Pergamon Press Ltd., Oxford, pp. 1719-1726
48. Agboola O.F. Non Metallic Inclusions In Hot Rolled Calcium Treated Steels // *Adv. in Nat. Appl.Sci.*, 3(1): 68-72, 2009
49. Шпис Х.И. Поведение неметаллических включений в стали при кристаллизации и деформации/ Пер. с нем. — М.: Металлургия, 1971. — 125 с.: ил.
50. Mardinly J., Van Vlack L., Hosfoed W.F. Preference d'orientation of MnS inclusions in rolled steel A // Textures and Microstructures, 1993, Vol. 22, pp. 127-138
51. Gonzales J.C. et All. Behavior of calcium aluminates during hot rolling of continuous casting steels // Metallurgical science and technology, Vol.11(3) 1993
52. Keskinilic E. Sulfide-type inclusion morphologies of a Ca-treated hot-rolled wheel steel // The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Volume 111, June 2011.
53. Zhang L. Nucleation and Growth of Alumina Inclusions During Steel deoxidation // 85th Steelmaking Conference, Mar.10-13, 2002, Nashville, TN, Vol.85, ISS, Warrendale, PA, 2002, pp463-476
54. Zhang L. Nucleation, Growth, Transport, and Entrapment of Inclusions During Steel Casting //JOM, Vol. 65, No. 9, 2013, DOI: 10.1007/s11837-013-0688-y_ 2013 TMS
55. Pfeiler B. G. Thomas M. Wu A. Ludwig A. Solidification and Particle Entrapment during Continuous Casting of Steel // Steel Research Int, vol. 77 (2006) No.7
56. Matsumiya T., Yamada W., Koseki T., Ueshama Y. Mathematical analysis of segregation and compositional changes of nonmetallic inclusions in steel during solidification // Nippon steel technical report, №57 (1993)
57. Kalisz D. Interaction of Non-Metallic Inclusion Particles With Advancing Solidification Front // Archives of Metallurgy And Materials, Volume 59 (2014), Issue 2
58. Beckermann C. Prediction of Columnar to Equiaxed Transition during Diffusion-Controlled Dendritic Alloy Solidification // Metallurgical and materials transactions A, Volume 25A (1994), 1081
59. Banaszek J., Mcfadden S., Browne D.J., Sturz L., and Zimmermann G. Natural Convection and Columnar-to-Equiaxed Transition Prediction in a Front-Tracking Model of Alloy Solidification // Metallurgical and materials transactions A, Volume 38A (2007) 1476
60. Volkova O. Microstructure and Cleanliness of Rapidly Solidified Steels // ISIJ International, Volume 43 (2003), No. 11, pp. 1724–1732
61. Кнюппель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. Пер. с нем. М.: Металлургия, 1984. 414 с. с ил.
62. Бондарь В.И., Костыря И.Н., Малов М.М. Исследование окисленности расплава в кислородных конвертерах с целью контроля его состава и момента окончания продувки // Вісник приазовського державного технічного університету, 2012, 25

63. Поволоцкий Д.Я. Раскисление стали. Учебник. - М.: Metallurgy, 1972. - 208 с.
64. Мчедлишвили В.А. Термодинамика и кинетика раскисления стали. М.: Metallurgy, 1978. - 287 с.
65. Куликов И. С. Раскисление металлов. М.: Metallurgy, 1975. 504 с.
66. Михайлов Г. Г., Поволоцкий Д. А., Термодинамика раскисления стали. Москва, издательство «Metallurgy», 1993г. 144с.
67. Steinmetz E., Lindenberg H. U. Oxide morphology at manganese and manganese-silicon deoxidation // Archiv Fur Das Eisenhüttenwesen 47 (2) (1976) 71-76.
68. Казаков А. А., Ковалев П. В., Мясников А. Л., Дробинин А. А., Зинченко С. Д. Неметаллические включения и природа дефектов холоднокатаного листа, Часть 1. Дефект “Плена”. // Черные металлы 2006 №2
69. Казаков А.А., Ковалев П.В., Рябошук С.В., Жиронкин М.В., Краснов А.В. Управление процессами образования неметаллических включений при производстве конвертерной стали. // Черные металлы 2014 №14
70. Zhang L., Thomas B.G. Inclusion nucleation, growth, and mixing during steel deoxidation // UIUC, Continuous Casting Report No. 200206, March, 2002, Rev. Sept. 2003., pp 1-19.
71. Martín A., Brandaleze E. Study about downgrading variables by inclusionary cleanliness in the ladle furnace at ternium sidear // Clean Steel, 2007.
72. Hisser H., Tieknik W.K. Solid inclusions in calcium treated aluminium-killed steel // Clean Steel, 2007.
73. Zhang L., Thomas B.G. State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness // Evaluation and Control of Steel Cleanliness ISIJ International, Vol. 43 (2003), No. 3, pp. 271–291
74. Brabie V. Mechanism of Reaction between Refractory Aluminum Deoxidised Molten Steel // ISIJ International, Vol. 36 (1996), Supplement, pp. SI09-SI 12
75. Михайлов Г. Г. Фазовые превращения в жидкой магнийсодержащей стали // Вестник ЮУрГУ. Сер. Metallurgy. 2005. Т. 43, № 3. С. 96–101.
76. Leiy H., He J. Nucleation and Growth Kinetics of MgO in Molten Steel // J. Mater. Sci. Technol., 2012, 28(7), 642{646.
77. Shin J. H., Hyun J. Effect of CaO/Al₂O₃ Ratio of Ladle Slag on Formation Behavior of Inclusions in Mn and V Alloyed Steel // No. 1 2018 ISIJ 88 ISIJ International, Vol. 58 (2018), No. 1, pp. 88–97
78. Todoroki H., Inada S. // Bull. Iron Steel Inst. Jpn, 2003, Vol. 8, No. 2, p. 575.
79. Wang Y., Zuo X., Zhang L. Proceedings of the Seventh International Conference of Clean Steel, the European Coal and Steel Community, Balatonfüred, 2007, pp. 161-172.
80. Jo S. K., Song B, Kim S.H. Metall. And Materials Transactions B, 2002, Vol. 33B, No. 4, p.709
81. Григорович К.В., Демин К.Ю., Шибяев С.С., Демин Ю.С., Московской К.А. Анализ технологии раскисления колесной стали. Сталь, №9, 2007.
82. Fujiwaram H. et al. Solubility with Lime and Activity of Calcium in Molten Iron in and Thermodynamics of Calcium Containing Equilibrium Iron Melts // ISIJ International. Vol. 35 (1995), No. 9, pp. 1063-1 071
83. Шибяев С.С., Гарбер А.К., Григорович К.В., Арсенкин А.М., Шишов А.А., Демин Ю.С., Московской К.А. Улучшение технологии внепечной обработки колесной стали. Электрометаллургия, 12, 2007.
84. Демин К.Ю., Семин А.Е., Косырев К.Л. и др. Влияние технологических параметров внепечной обработки колесной стали на качество железнодорожных колес // Электрометаллургия, №4, 2007.
85. Григорович К.В., Гарбер А.К. и др. Анализ и оптимизация внепечной обработки рельсовой стали в условиях ОАО НТМК // Сталь, №10, 2008.

86. Кушнарев А.В. Новая технология производства железнодорожных колес / А.В. Кушнарев // Железнодорожный транспорт. – 2008. - № 2. – С. 37 – 38
87. Singh V. Using Automated Inclusion Analysis for Casting Process Improvements. – 62nd SFSA T&O Automated Inclusion Analysis 2008.
88. Singh V. Inclusion modification in steel casting using automated inclusion analysis. Scholars' Mine. Student Research and Creative Works. Master Theses. – 2009.
89. Lamut J., Falkus J., Jurjevec B., Knap M. Influence of inclusions modification on nozzle clogging // Archives of metallurgy and materials, Volume 57, 2012, Issue 1
90. Story S., Thomas J., Piccone T., Richard J. Fruehan R, Potter M. Inclusion Analysis Casting Behavior, - 2004.
91. Lu D.-Z., Irons G.A. and Lu W.-K. Kinetics and mechanisms of calcium dissolution and modification of oxide and sulphide inclusions in steel, Ironmaking and Steelmaking, Vol. 21, No. 5, 1994, pp. 362-371.
92. Guozhu Y.E., Jonnsson P., Lund T. Thermodynamics and Kinetics of the Modification of Al_2O_3 // ISIJ International, Vol. 36 (1 996), Supplement, pp. S105-SI 08
93. Ito Y., Suda M., Kato Y., Nakato H., Sorinachi K. Kinetics of Shape Treatment in Line Control of Alumina Inclusions Pipe Steel for Sour Service // ISIJ International, Vol. 36 (1 996). Supplement. pp. S148-S150
94. Pretorius E.B., Oltmann H.G., Cash T. The effective modification of spinel inclusions by Ca treatment in LCAK steel // Iron & Steel Technology. July 2010
95. Yang S., Li J., Zhang L., Peaslee K., Wang Z. Evolution of $MgO \cdot Al_2O_3$ Based Inclusions in Alloy Steel During the Refining Process // Metallurgical and Mining Industry, 2010, Vol. 2, No. 2
96. Zhu S. Low Cost Production of High Quality Clean Steel by the Implementation of Automated Inclusion Analysis Technology // FEI Company.
97. Higuchi Y., Fukagaw M., Shinme K. Inclusion Modification by Calcium Treatment // ISIJ International, Vol 36 (1996). Supplement, pp. S151-SI54
98. Генкин В.Я. и др. Непрерывнолитые круглые заготовки. М.: Metallurgiya, 1984. – 143 с.
99. Манохин А.И. Получение однородной стали. М.: Metallurgiya, 1978 – 224 с.
100. Рутес В.С., Аскольдов В.И. и др. Теория непрерывной разливки . М.: Metallurgiya, 1971.
101. Рутес В.С. и др. Непрерывная разливка стали в сортовые заготовки. М.: Metallurgiya, 1967.,
102. Сладкошteeв В.Т., Потанин Р.В., Суладзе О.Н., В.С.Рутес. Непрерывная разливка стали на радиальных установках. М., «Metallurgiya», 1974, 288с.
103. Мартынов О.В. Физико-химические и теплофизические условия при формировании слитков, отливаемых на УНРС. Непрерывная разливка стали: сборник научных трудов под ред. О.В. Мартынова. М.: Metallurgiya, 1970.
104. Гуляев Б.Б. Затвердевание и неоднородность стали. М.: Metallurgizdat, 1950. – 228 с.
105. Баландин Г.Ф. Основы формирования отливки, часть 2. М.: Машиностроение. 1979. – 334 с.
106. Вайнгард У. Введение в физику кристаллизации металлов. Перевод с англ. О.В. Абрамова. М.: Мир. 1967 – 172 с.
107. Флемингс М. Процессы затвердевания, пер. с английского. - М.: Мир, 1977. С. 229-240.
108. Курц У., Фишер Д. Фундаментальные основы затвердевания. Пер. с англ. Голов В.М, Голод Е.В. Институт компьютерных исследований, 2013 – 300 с.

109. Лейтес А.В. Защита стали в процессе непрерывной разливки. М., Metallurgia, 1984, 200 стр.
110. Straffelini G., Lutterotti L., Tonolli M., Lestani M. Modeling Solidification Microstructures of Steel Round Billets Obtained by Continuous Casting. 2011 Volume 51 Issue 9 Pages 1448-1453
111. Hunt J.D. Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic. *Mater. Sci. Eng.*, 1984, vol. 65, pp. 75-83. A Solutal Interaction Mechanism for the Columnar to-Equiaxed Transition in Alloy Solidification.
112. Martorano M.A., Beckermann C., Gandin Ch.-A., Metallurgical and materials transactions A, , Volume 34A, August 2003—1657
113. Chaube S., Tennyson G., Singh A. Modelling of Columnar-to-Equiaxed Transition and Inclusion Distribution in Continuously Cast Steel Billets., *Trans Indian Inst Met* (2015) 68(6):1207–1213
114. Badillo A., Beckermann C. Phase-fields simulation of the columnar-to-equiaxed transition in alloy solidification. *Acta Materialia*, 54 (2006)
115. Yuan Q. Transport and Entrapment of Particles in Continuous Casting of Steel.. 3rd International Congress on Science & Technology of Steelmaking, Charlotte, NC, May 9-12, 2005.
116. Zhang L., Wang Y. Modeling the Entrapment of Nonmetallic Inclusions in Steel Continuous-Casting Billets., *JOM*, Vol. 64, No. 9, 2012
117. Wilde G., Perepezko J.H. "Experimental Study of Particle Incorporation During Dendritic Solidification," *Materials Science & Engineering A*, Vol. 283, 2000, 25-37.п
118. Zhang L. et al. Detection of Non-metallic Inclusions in Steel Continuous Casting Billets., *Metallurgical And Material Transactions B*, Volume 45B, August 2014—1291
119. Imagumbai M. Relationship between Primary- and Secondary-dendrite Arm Spacing, *ISIJ International*. Vol. 34 (1 994). No. 12, pp. 986-991 of C-MnSteel Uni-directionally Solidified in Steady State
120. Голод В. М., Емельянов К. И., Орлова И. Г. Дендритная микронеоднородность литой стали: обзор проблем и их компьютерный анализ (Часть 1) // *Черные металлы*, 2013, № 8. – С. 9-16.
121. Голод В. М., Емельянов К. И., Орлова И. Г. Дендритная микроне- однородность литой стали: обзор проблем и их компьютерный анализ (Часть 2) // *Черные металлы*, 2013, № 9. – С. 25-32.
122. Голод В. М., Емельянов К. И., Орлова И. Г. Дендритная микронеоднородность литой стали: обзор проблем и их компьютерный анализ (Часть 3) // *Черные металлы*, 2013, № 11. – С. 18-25.
123. Голод В. М., Емельянов К. И. Системный анализ морфологической эволюции дендритной структуры стали // *Черные металлы*, 2014, № 4 (988). – С. 49-54.
124. Glicksman M.E., Voorhees P.W.. Ostwald ripening and relaxion in dendritic structure. *Metallurgical Transactions A*, Volume 15A, june 1984.
125. Suvankar G., Choudhary S.K. Quantification of the Solidification Microstructurein Continuously-Cast High-Carbon Steel Billets. *Metallurgical and materiaks transactions B*, 303-volume E 30B, june 2009
126. Imagumbai M. Behaviors of Manganese-Sulfide in Aluminum-killed Steel Solidified Uni-directionally in Steady State Dendrite Structure and Inclusions.. *ISIJ International*, Vol. 34 (1 994), No. 11, pp. 896-905
127. Imagumbai M. Consideration on inclusion in Steet Distribution and Size Dendrite Structure of Dendritic Type II MnS.. *ISIJ Internationa*l, Vol. 34 (1 994), No. 12, pp. 992-996
128. Choudhary S. K., Ghosh A. Mathematical Model for Prediction of Composition of Inclusions Formed during Solidification of Liquid Steel . *ISIJ International*, Vol. 49 (2009), No. 12, pp. 1819–1827

129. You, D., Michelic, S. K., Wieser, G. & Bernhard, C Modeling of manganese sulfide formation during the solidification of steel.. 2016 in: Journal of materials science. S. 1-16 16 S.
130. Imagumbai M., Takedaji T. Influence of Calcium-treatment on Sulfidein Continuous-cast Slab of Olean Steel Dendrite Structure and Inclusions.. ISIJ International, Vol. 34 (1 994), No. 7, pp. 574-583
131. Lemann, J., Meiland, R. Inclusion cleanliness in vacuum-treated steel grades // Met. Mater. Trans. – 2006. – Vol. 24. – P. 351-358.
132. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. М.: Metallurgiya, 1970. — 376 с. 2.
133. Underwood E. E. Quantitative Stereology, p. 274, Reading, MA: Adison-Wesley Publishing Company (1970).
134. ASTM E 1245-03. Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis, 2003. 8 p.
135. ASTM E 2283-08. Standard Practice for Extreme Value Analysis of Nonmetallic Inclusions in Steel and Other Microstructural Features. 2008. 11 p.
136. EN 10247,
137. DIN 50602. Microscopic examination of special steel using standart diagrams to access the content of non-metallic inclusions. 1985. 15 p.
138. ГОСТ 1778-70. Сталь. Металлографические методы определения неметаллических включений. 1970. 42 с.
139. ASTM E 45-13. Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel. 2013. 19 p.
140. Виноград В. Включения в стали и ее свойства. М.: Metallurgizdat, 1963. — 252 с.
141. Kazakov A., Kiselev D. Industrial Application of Thixomet Image Analyzer for Quantitative Description of Steel and Alloys Microstructure. Microscopy and Microanalysis, 21 (Suppl. 3) , pp 457-458. (2015)
142. Казаков А.А., Киселев Д.В., Андреева С.В., Чигинцев Л.С., Головин С.В., Егоров В.А., Марков С.И. Разработка методики количественной оценки загрязненности низколегированных трубных сталей неметаллическими включениями с помощью автоматического анализа изображений. // Черные металлы 2007 №7-8
143. Шмелев Б.А // Заводская лаборатория XVII, 1951, 6, 671-678.
144. Orths K.V., Weis W. // Giesserei-Forschung, 1973, Bd. 25, N 2, S.61-72 3.
145. Prumbaum R., Orths K. //Giesserei-Forschung, 1979, Bd. 31, N 2/3, S.71-82. 4.
146. Grigorovitch K.V., Katsnelson A.M., Krylov A.S. and Vvedenskii A.V. Proceeding of the 6 SETAS Conference Luxembourg, 1995, p. 527-532. 5.
147. Григорович К.В., Шибеева Т.В., Арсенкин А.М. Влияние технологии раскисления трубных сталей на состав и количество неметаллических включений // Металлы. 2011, № 5, с. 164-170.
148. Григорович К.В., Кашин В.И., Бородин Д.И. // тр. Третьего конгресса сталеплавильщиков, Москва, 1996, с. 277 - 279. 6.
149. Григорович К.В. Тез. конференции Химический анализ веществ и материалов, Москва, 2000, с. 240. 7.
150. Grigorovitch K.V., Krasovskii P.V., Krylov A.S.// Proceedings of the 50th Chemists Conference, British Steel, U.K. Steel Association 1999, Ashorn Hill, p. 160.
151. Табаков Я.И., Григорович К.В., Румянцев Б.А. «Применение метода высокотемпературной экстракции в несущем газе для количественного определения TiN в рельсовой стали», Металлы, 2016 №6 стр. 28.

152. Табаков Я.И., Григорович К.В., Мансурова Е.Р. Определение свободного азота в углеродистых сталях методом высокотемпературной экстракции в токе несущего газа, *Металлы*, 2016 №4 стр. 27.
153. Gumbel E. J. *Statistics of extremes*// Columbia University Press, New York, 1958. pp. 349-358.
154. Murakami Y. Inclusion Rating by Statistics of Extreme Values and Its Application to Fatigue Strength Prediction and Quality Control of Materials. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 99, 345 (1994)
155. Beretta S., Murakami Y. Largest-Extreme-Value Distribution Analysis of Multiple Inclusion Types in Determining Steel Cleanliness Volume 32B, June 2001 *Metallurgical And Materials Transactions B*.
156. Kanbe Y., Karasev A., Todoroki H, Jonsson P.G. Application of extreme value analysis for two- and three- dimensional determinations of the largest inclusion in metal samples. *ISIJ International*, Vol. 51 (2011), #4, pp. 593-602
157. Kanbe Y., Karasev A., Todoroki H, Jonsson P.G. Analysis of Largest Sulfide Inclusions in Low Carbon Steel by Using Statistics of Extreme Values.. *steel research int.* 82 (2011) No. 4
158. Трушников А.С. Использование методов математической статистики для прогноза содержания крупных неметаллических включений в стали // Сб. тр. V Российской конф. молодых науч. сотрудников. Перспективные материалы, Спец. вып., 2008, с. 244-246.
159. Беккерт М., Клемм Х.. Способы металлографического травления. Перевод с нем. Н.И. Туркина, Е.Я. Капуткина. М.: Металлургия. 1988. – 400с.
160. Хворинов Н.И. Кристаллизация и неоднородность стали. – М.: Государственное научно-техническое издательство машиностроительной литературы, 1958. – 392 с.
161. ГОСТ 10243-75 Методы испытаний и оценки макроструктуры
162. Люпис К. Химическая термодинамика материалов. Пер. с англ. / Под редакцией Ватолина Н.А., Стомахина А.Я. - Москва: Металлургия, 1989. - 503 с.
163. Final Technical Report for “Development of the Automated Steel Cleanliness Analysis Tool. – 2005.
164. Thermo Scientific Inclusion Analysis to Next Level. Brochure Explorer 4 by Thermo Fisher Scientific Inc. – 2017.
165. Schamber F. H. and Van Beek C.G., “Understanding Particulate Contaminants via Automated Electron Beam Analysis”, Aspex Corporation. – 2003.
166. Казаков А.А., Ковалев П.В., Рябошук С.В., Милейковский А.Б., Малахов Н.В. Исследование термовременной природы неметаллических включений с целью повышения металлургического качества высокопрочных трубных сталей. // *Черные металлы* 2009 №12
167. Казаков А.А., Любочко Д.А., Рябошук С.В., Чигинцев Л.С. Исследование природы неметаллических включений в стали с помощью автоматического анализатора частиц. // *Черные металлы* 2014 №4
168. Kazakov A. A., Zhitenev A., Ryaboshuk S.. Interpretation and Classification of Nonmetallic Inclusions// *Materials Performance and Characterization*. – 2016.
169. Kazakov A. A., Zhitenev A. I. Assessment and interpretation of nonmetallic inclusions in steel. *CIS Iron and steel review*. Vol. 16, 2018.
170. Загоруйко Н. Г. Прикладные методы анализа данных и знаний. — Новосибирск: ИМ СО РАН, 1999
171. Jain A.K., Murty M.N., Flynn P.J., “Data Clustering: A Review”, *ACM Computing Surveys*, Volume 31 (1999), issue 3.
172. Coates A., Y-Ng A. Learning Feature Representations with K-means, Stanford University. – 2012.

173. Buzek, Z. Zakladni termodynamicke udaje o metalurgických reakciach / Z. Buzek // Hutnicke listy. – 1979. – Т. 20, № 1–2. – С. 3–111.
174. Казаков А.А., Житенев А.И., Салынова М.А. Оценка крупных одиночных неметаллических включений в стали с помощью статистики экстремальных значений. Черные металлы. №11 (1043), 2018.
175. Боровков А.А. Математическая статистика. – М: Наука, 1984. — 79с.
176. Мотренко С.А., Сапунов С.Ю. Стонога А.В., Котельников Г.И., Косырев К.Л. Оценка эффективности использования алюмокальциевой и силикокальциевой порошковых проволок при производстве трубной стали // Электротехнология. № 4, 2010, с. 2-5. Руаруа
177. Сливчанская В.В., Камышева Л.П., Правдина Т.Э., Сауткин Н.И., Ларин А.В.. Неметаллические включения в непрерывном слитке кипящей стали Непрерывная разливка стали: сборник научных трудов под ред. О.В. Мартынова. М.: Металлургия, 1970
178. Мартынов О.В.. Физико-химические и теплофизические условия при формировании слитков, отливаемых на УНРС. Непрерывная разливка стали: сборник научных трудов под ред. О.В. Мартынова. М.: Металлургия, 1970.
179. Сладкошteeв В.Т., Сачко В.В. Затвердевание и неоднородность стальных плоских слитков горизонтальной непрерывной разливки. Непрерывная разливка стали: сборник научных трудов под ред. О.В. Мартынова. М.: Металлургия, 1970
180. Сладкошteeв В.Т. и др. Влияние макроструктуры слябов, отлитых на радиальной установке, на качество продукта. Непрерывная разливка стали: сборник научных трудов под ред. О.В. Мартынова. М.: Металлургия, 1970.
181. Slavomir P., Misicko R. Between the dendrite structure quality, the casting technology and the defects in continuously cast slabs // Materials engineering, Vol.16, №4, 2009
182. Misicko R. Struktura a defekty ocel'ovych kontiodliatkov // TU HF, 2007
183. Ефимов В.А., Эльдарханов А.С. Современные технологии разливки и кристаллизации сплавов. М.: Машиностроение, 1980. – 360 с.
184. Ландау Л.Н., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика, том 10. М.: Наука 1979.– 528 с.
185. Казаков А.А., Житенев А.И., Кушнарев А.В., Петренко Ю.П., Лаврова Е.А. Характер распределения неметаллических включений в непрерывнолитых сортовых заготовках для рельсов и колес. // Черные металлы 2014 №4
186. Голышков Р., Латаев А., Харламов А.. Оптимизация технологических процессов колесопрокатного производства с помощью программного комплекса DEFORM. . САПР и графика, 2006, №7
187. Нестеров Д.К., Глав А.Я. Производство железнодорожных рельсов из непрерывнолитых заготовок. Сталь. №8, 1995.
188. Перспективные материалы. Учебное Пособие. Том VI. В.А. Гольцов, Л.Р. Ботвина, А.В. Иоффе, А. А. Казаков, А. В. Кудря, Под ред. Д.Л. Мерсона. Тольятти: Изд-во ТГУ, 2017
189. Карья Я., Не Вапи Х., Хицун В. и др. Характеристика износа огнеупоров при разливке сталей, раскисленных кальцием // Металлургический завод и технология. 1994. – С. 24–28.
190. ГОСТ 295-79. Алюминий для раскисления, производства ферросплавов и алюминотермии. Технические условия
191. Thomas В.G. Mathematical Modeling of the Continuous Slab Casting Mold: A State of the Art Review. 74th Steelmaking Conference Proceedings, 74, p.105–118.
192. Казаков А. А., Житенев А. И., Салынова М. А. Расширение возможностей статистики экстремальных значений для оценки природы крупных неметаллических включений в сталях ответственного назначения. // Черные металлы. № 8, 2019. С.5.

Приложение А. Схемы внепечной обработки опытных плавков

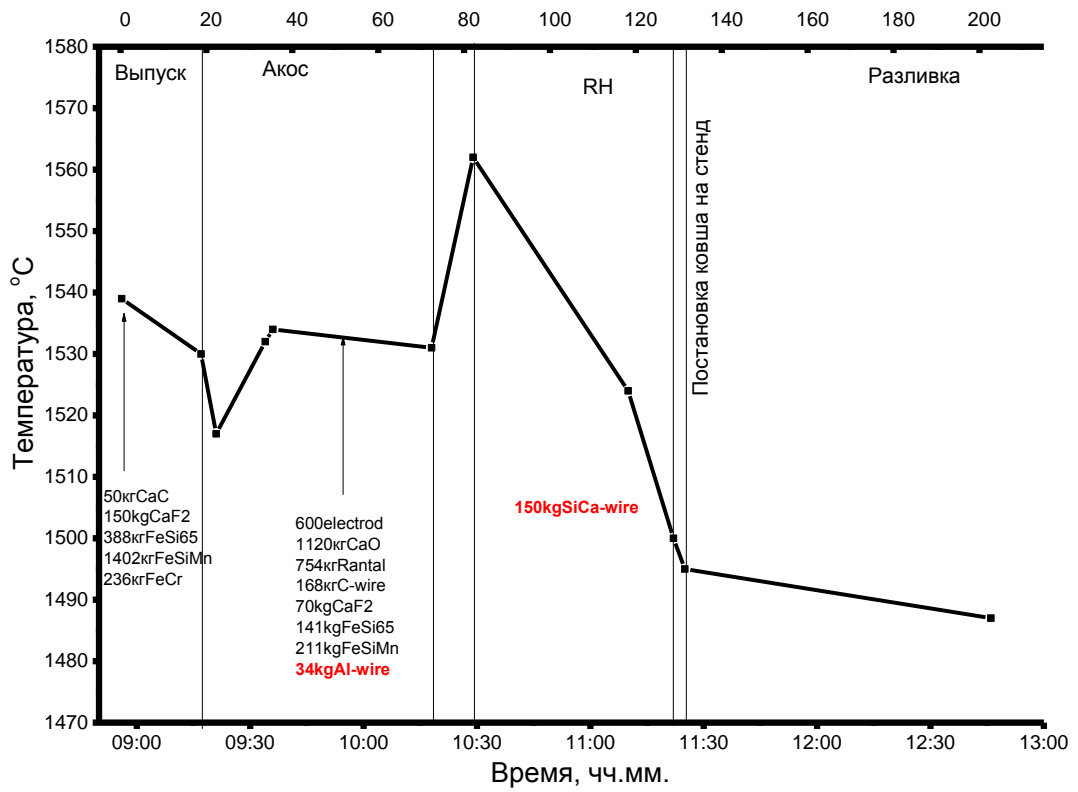


Рис. А2. Технологическая схема внепечной обработки плавки А4

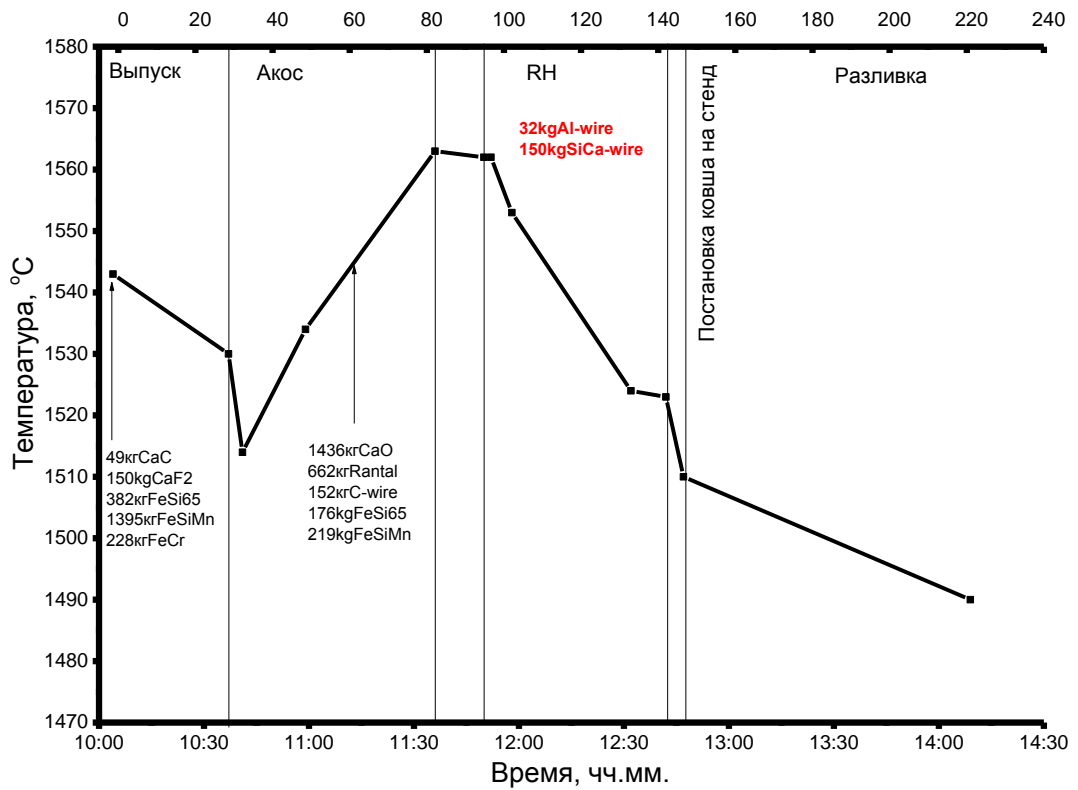


Рис. А2. Технологическая схема внепечной обработки плавки А5

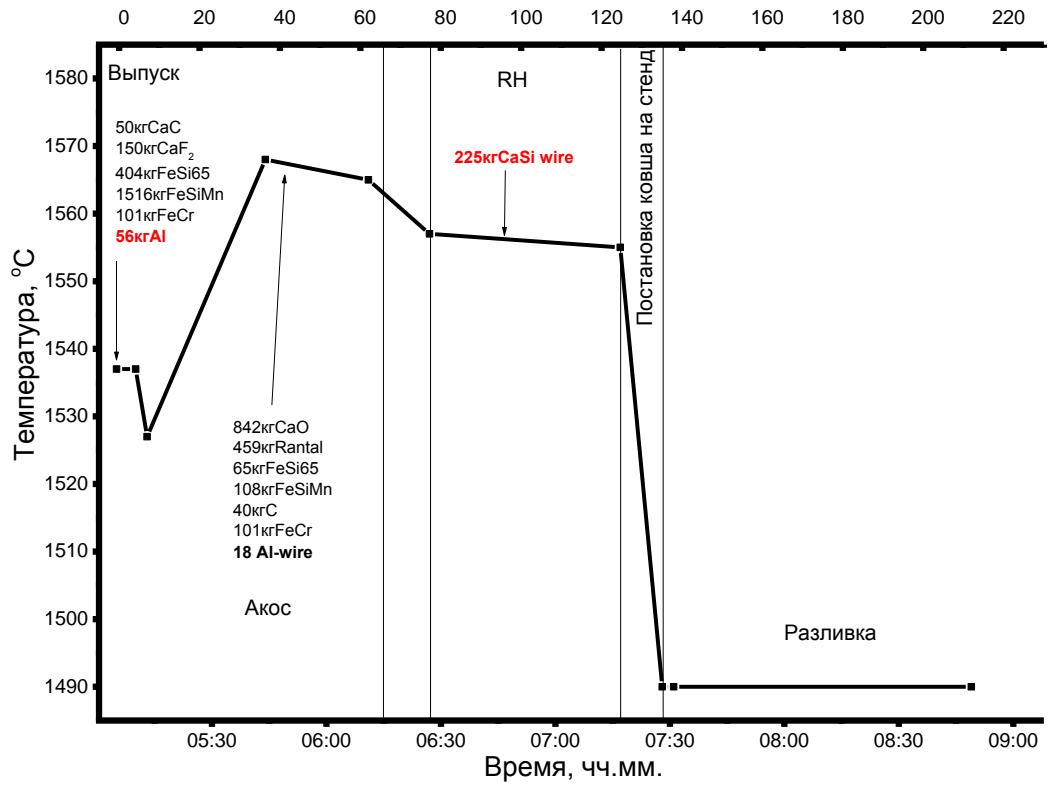


Рис. А3. Технологическая схема выпечной обработки плавки А1

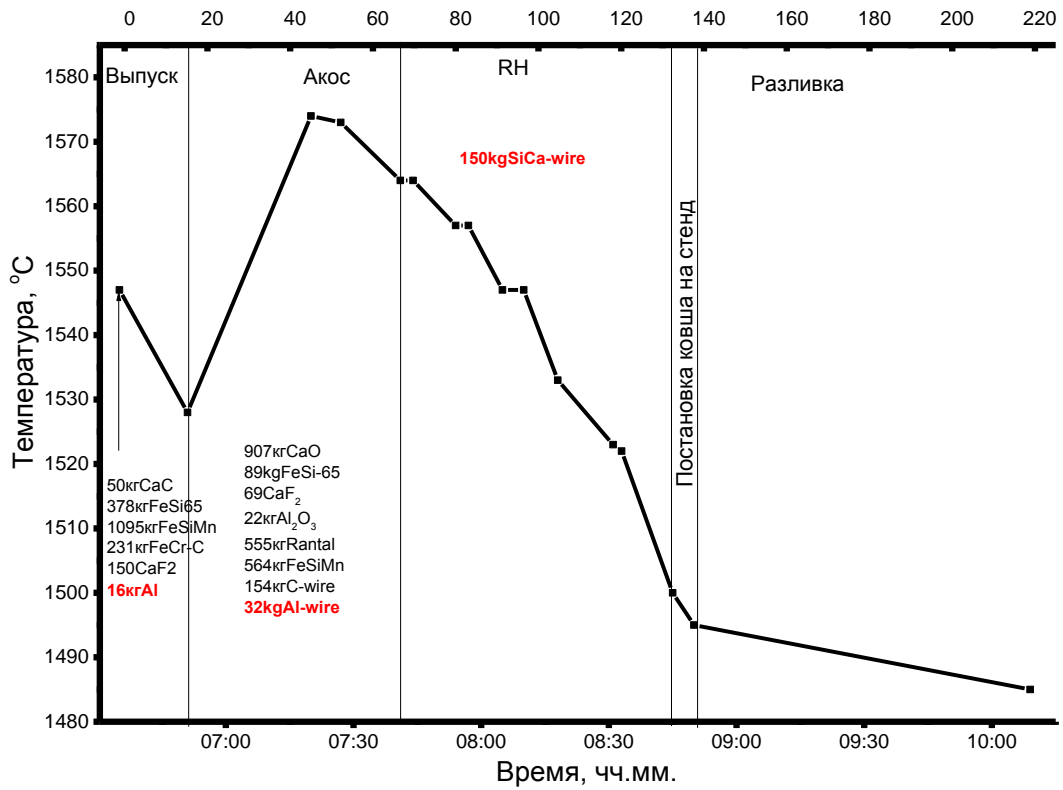


Рис. А4. Технологическая схема выпечной обработки плавки А2

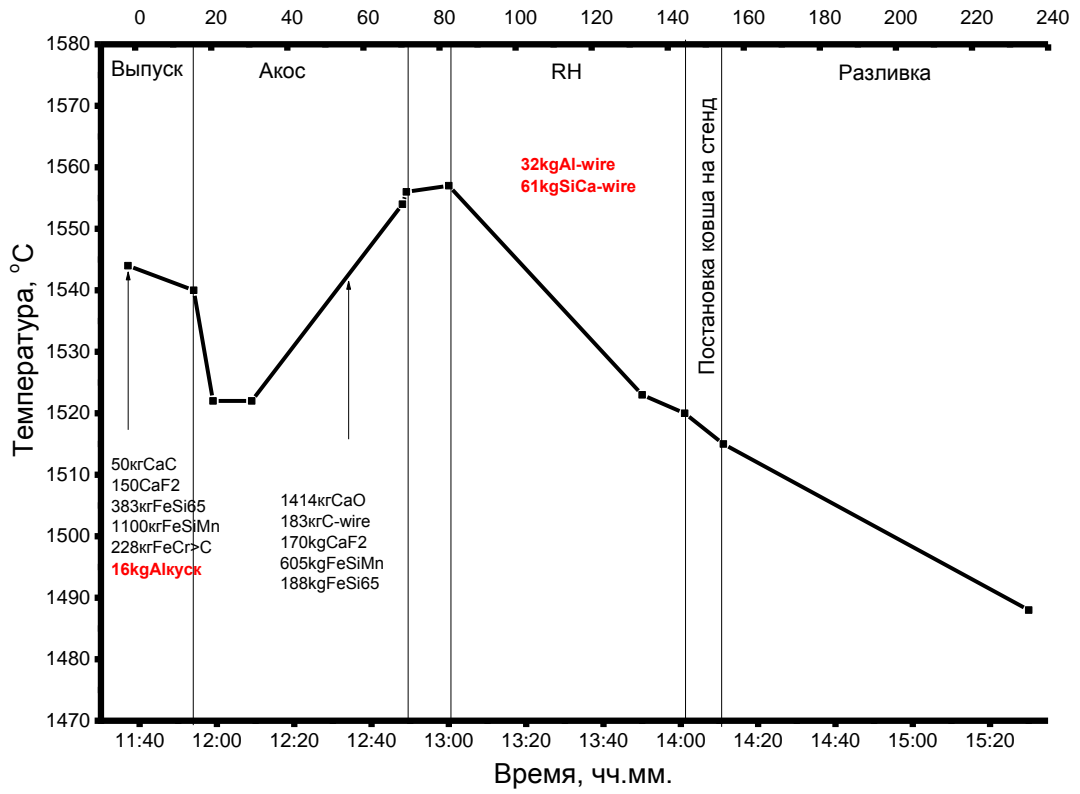


Рис. А5. Технологическая схема внепечной обработки плавки А6

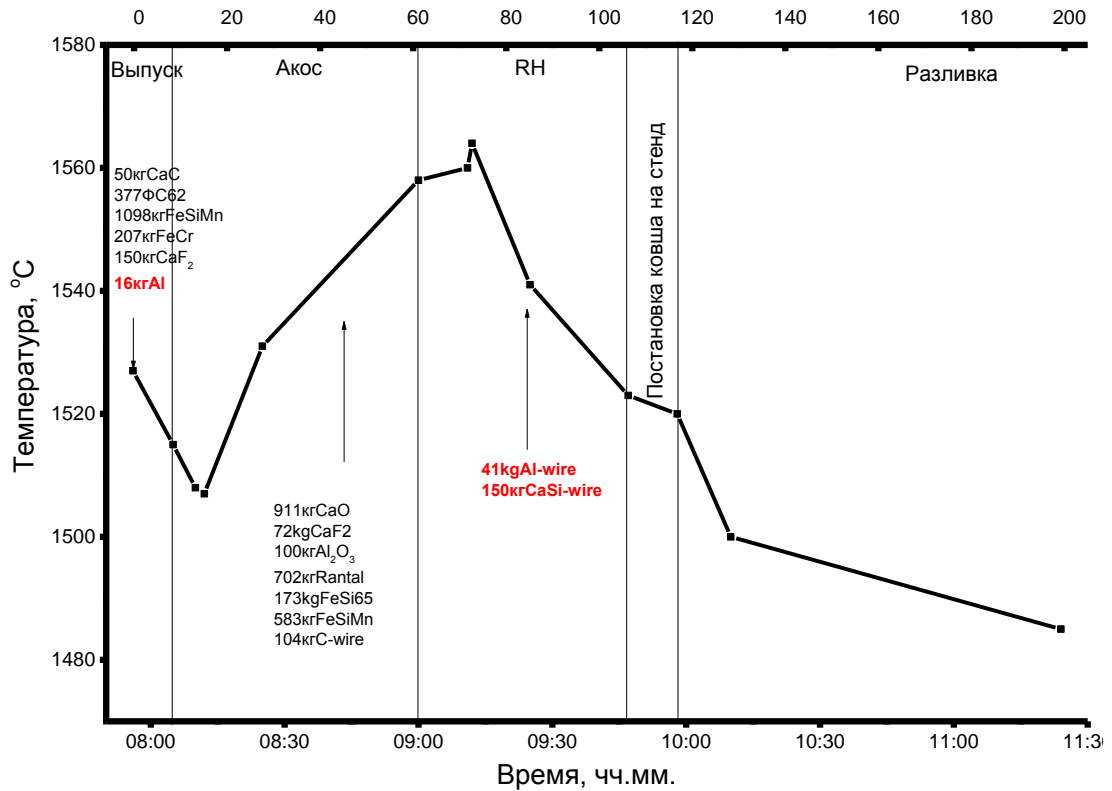


Рис. А6. Технологическая схема внепечной обработки плавки А3

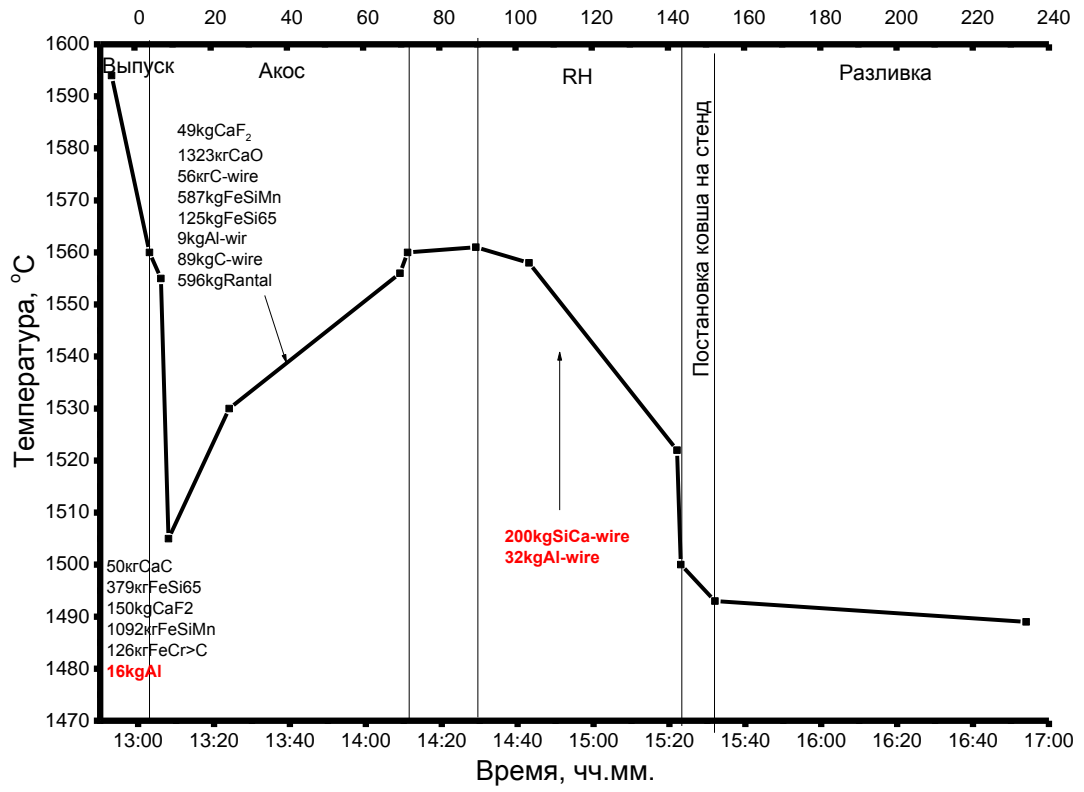


Рис. А7. Технологическая схема внепечной обработки плавки А7

Приложение Б.

**Перечень стехиометрических соединений и соединений переменного
состава, учтенных в расчетах**

№	Фаза	№	Фаза	№	Фаза
1	CaO(s)	19	MnO(s)	37	2CaO·FeO·2SiO ₂ (s)
2	Al ₂ O ₃ (s)	20	MnO ₂ (s)	38	3CaO·2FeO·3SiO ₂ (s)
3	SiO ₂ (s)	21	Mn ₂ O ₃ (s)	39	TiO ₂ (s)
4	MgO(s)	22	Mn ₂ O ₃ (s2)	40	TiO ₂ (s2)
5	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (s)	23	MnO·Al ₂ O ₃ (s)	41	Ti ₂ O ₃ (s)
6	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (s)	24	MnO·SiO ₂ (s)	42	Ti ₂ O ₃ (s2)
7	CaO·Al ₂ O ₃ (s)	25	2MnO·SiO ₂ (s)	43	Ti ₂ O ₃ ·TiO ₂ (s)
8	CaO·3Al ₂ O ₃ (s)	26	2MnO·2Al ₂ O ₃ · 5SiO ₂ (s)	44	Ti ₂ O ₃ ·TiO ₂ (s2)
9	CaO·6Al ₂ O ₃ (s)	27	3MnO·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂ (s)	45	Ti ₂ O ₃ ·2TiO ₂ (s)
10	3CaO·Al ₂ O ₃ (s)	28	Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃ (s)	46	Ti ₂ O ₃ ·3TiO ₂ (s)
11	CaO·SiO ₂ (s)	29	FeO·SiO ₂ (s)	47	Ti ₂ O ₃ ·4TiO ₂ (s)
12	CaO·SiO ₂ (s2)	30	FeO·SiO ₂ (s2)	48	Ti ₂ O ₃ ·5TiO ₂ (s)
13	2CaO·SiO ₂ (s)	31	FeO·SiO ₂ (s3)	49	Ti ₂ O ₃ ·6TiO ₂ (s)
14	2CaO·SiO ₂ (s2)	32	2FeO·SiO ₂ (s)	50	Ti ₂ O ₃ ·7TiO ₂ (s)
15	2CaO·SiO ₂ (s3)	33	2FeO·SiO ₂ (s2)	51	Ti ₂ O ₃ ·8TiO ₂ (s)
16	3CaO·SiO ₂ (s)	34	2FeO·SiO ₂ (s3)	52	Ti ₂ O ₃ ·18TiO ₂ (s)
17	3CaO·SiO ₂ (s2)	35	2FeO·2Al ₂ O ₃ · 5SiO ₂ (s)	53	MgO·TiO ₂ (s)
18	CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ (s)	36	3FeO·Al ₂ O ₃ · 3SiO ₂ (s)	54	2MgO·TiO ₂ (s)

№	Фаза	№	Фаза	№	Фаза
55	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2(\text{s})$	66	$\text{CaO} \cdot \text{FeO}(\text{s})$	77	$2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2(\text{s}2)$
56	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 (\text{s}2)$	67	$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	78	$2\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2(\text{s})$
57	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 (\text{s})$	68	$\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	79	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2(\text{s})$
58	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 (\text{s})$	69	$\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2(\text{s})$	80	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2(\text{s})$
59	$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 (\text{s})$	70	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2(\text{s})$	81	$\text{MnO} \cdot 2\text{TiO}_2(\text{s})$
60	$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 (\text{s}2)$	71	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2(\text{s})$	82	$2\text{MnO} \cdot 2\text{TiO}_2(\text{s})$
61	$3\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 (\text{s})$	72	Шпинель	83	$2\text{MnO} \cdot 2\text{TiO}_2(\text{s}2)$
62	$3\text{CaO} \cdot 2\text{TiO}_2 (\text{s})$	73	Me_2O_3	84	Раствор ассоциатов для жидкой стали
63	$2\text{CaO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s})$	74	$3\text{CaO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3 (\text{s})$	85	Жидкий оксисульфидный расплав
64	$2\text{CaO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s}2)$	75	$5\text{CaO} \cdot 4\text{TiO}_2 (\text{s})$	86	Полином Ридлиха- Кистера для шпинелей и оксидов
65	$\text{MnO} \cdot \text{TiO}_2(\text{s})$	76	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2(\text{s})$	87	Подрешеточная модель для аустенита и карбонитридов

Приложение В. Изменение состава опытных сталей по ходу внепечной обработки и разливки

№	Стадия	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	Ti	V	Nb	Ca
А4	К	0,63	0,30	0,70	0,013	0,016	0,12	0,017	0,004	0,014	<0,004	0,0005
	АКОС	0,65	0,31	0,73	0,014	0,011	0,13	0,023	0,009	0,016	0,005	0,0007
	ВД	0,67	0,31	0,72	0,013	0,008	0,12	0,017	0,010	0,016	0,005	0,0009
	ПК	0,66	0,33	0,73	0,013	0,008	0,12	0,016	0,010	0,016	0,005	0,0014
	НЛЗ	0,59	0,33	0,74	0,011	0,007	0,13	0,016	0,005	0,014	<0,004	0,0014
А5	К	0,56	0,26	0,50	0,009	0,012	0,11	0,004	0,004	0,010	<0,004	0,0006
	АКОС	0,66	0,32	0,73	0,011	0,006	0,12	0,022	0,010	0,013	0,005	0,0008
	ВД	0,65	0,36	0,72	0,011	0,005	0,12	0,018	0,010	0,013	0,004	0,0022
	ПК	0,63	0,36	0,73	0,011	0,005	0,12	0,013	0,010	0,013	0,004	0,0017
	НЛЗ	0,63	0,36	0,74	0,008	0,004	0,13	0,013	0,005	0,011	<0,004	0,0017
А3	К	0,56	0,25	0,49	0,012	0,014	0,10	0,001	0,003	0,011	<0,004	0,0004
	АКОС	0,68	0,32	0,73	0,009	0,007	0,12	0,004	0,010	0,014	0,005	0,0011
	ВД	0,65	0,35	0,71	0,011	0,005	0,12	0,027	0,015	0,014	0,004	0,0014
	ПК	0,66	0,35	0,72	0,012	0,005	0,12	0,022	0,005	0,012	<0,004	0,0015
	НЛЗ	0,54	0,36	0,73	0,01	0,004	0,12	0,026	0,005	0,012	<0,004	0,0014
А1	К	0,50	0,27	0,63	0,010	0,011	0,11	0,001	0,002	0,013	<0,004	0,0006
	АКОС	0,65	0,32	0,73	0,015	0,009	0,14	0,022	0,010	0,018	0,004	0,0010
	ВД	0,64	0,35	0,73	0,015	0,006	0,15	0,015	0,010	0,018	0,004	0,0018
	ПК	0,65	0,35	0,73	0,014	0,004	0,15	0,011	0,010	0,018	0,005	0,0017
	НЛЗ	0,60	0,36	0,75	0,014	0,004	0,15	0,012	0,006	0,017	<0,004	0,0018
А2	К	0,59	0,27	0,64	0,012	0,015	0,12	0,001	0,003	0,013	<0,004	0,0007
	АКОС	0,67	0,32	0,71	0,011	0,009	0,13	0,005	0,009	0,016	0,004	0,0012
	ВД	0,66	0,36	0,71	0,009	0,004	0,13	0,020	0,010	0,016	0,004	0,0023
	ПК	0,65	0,35	0,71	0,011	0,004	0,14	0,017	0,009	0,015	0,005	0,0016
	НЛЗ	0,54	0,35	0,71	0,008	0,003	0,13	0,018	0,004	0,013	<0,004	0,0019
А6	К	0,58	0,27	0,51	0,012	0,016	0,11	0,003	0,003	0,012	<0,004	0,0005
	АКОС	0,66	0,36	0,74	0,012	0,008	0,13	0,004	0,010	0,015	0,004	0,0011
	ВД	0,66	0,37	0,74	0,011	0,007	0,13	0,018	0,010	0,015	0,005	0,0016
	ПК	0,69	0,37	0,75	0,013	0,006	0,13	0,015	0,011	0,015	0,005	0,0012
	НЛЗ	0,53	0,35	0,73	0,01	0,003	0,13	0,019	0,006	0,012	<0,004	0,0016
А7	К	0,58	0,25	0,49	0,009	0,011	0,10	0,001	0,003	0,011	<0,004	0,0006
	АКОС	0,67	0,31	0,69	0,011	0,007	0,12	0,003	0,009	0,013	0,005	0,0011
	ВД	0,63	0,33	0,70	0,010	0,003	0,12	0,020	0,009	0,012	0,005	0,0023
	ПК	0,67	0,36	0,72	0,012	0,003	0,12	0,015	0,010	0,014	0,004	0,0015
	НЛЗ	0,56	0,38	0,76	0,011	0,005	0,13	0,018	0,006	0,013	<0,004	0,0013

**Приложение Г. Изменение загрязненности опытных сталей неметаллическими включениями по ходу
внепечной обработки и разливки**

№	Стадия	V, %	Доверительный интервал	V, %	Доверительный интервал	Поле максимальной загрязненности		Средний диаметр по Фере, мкм		Максимальный диаметр, мкм	
		оксиды		сульфиды		оксиды	сульфиды.	оксиды	сульфиды	оксиды	сульфиды
А4	ковш	0,0012	50	0,0248	11	0,026	0,071	3,17	3,42	8	17,5
	АКОС	0,007	26	0,0025	12	0,086	0,0062	2,87	1,596	15,4	5,56
	ВД	0,0052	90	0,00509	13	0,21	0,016	3,88	1,78	31,6	8,82
	ПК	0,0031	51	0,00149	17	0,088	0,0067	2,24	1,592	18,2	5,62
	НЛЗ	0,0034	50	0,0463	18	0,076	0,32	3,34	2,8	15	39
А5	ковш	0,00211	30	0,0081	24	0,018	0,067	2,75	2,18	12,4	24,5
	АКОС	0,0084	67	0,00093	15	0,3	0,003	2,72	1,359	33,4	3,35
	ВД	0,0034/0,024	34/178	0,00189	17	2,03	0,007	2,39	1,494	88	5,73
	2кЗ	0,0072	41	0,0148	10	0,13	0,0048	2,32	2,1	22,9	15,6
	НЛЗ	0,0095	21	0,0315	8	0,06	0,08	2,62	2,56	18,5	19,2
А3	ковш	0,0014/0,0053	29/147	0,00591	14	0,42	0,024	3,02	2,03	40,1	17,5
	АКОС	0,00147	31	0,002575	21	0,011	0,015	2,16	1,5	7,05	10,1
	ВД	0,0053	28	0,0068	12	0,055	0,022	2,77	1,9	15,8	12,5
	ПК	0,00315	30	0,00859	9	0,04	0,022	2,35	1,961	13,8	12,7
	НЛЗ	0,0035	42	0,036	12	0,065	0,17	3,21	2,6	23	33
А1	ковш	0,01	101	0,00478	10	0,49	0,012	2,73	1,768	45,7	5,33
	АКОС	0,0063	22	0,00998	8	0,039	0,02	2,97	1,966	14,2	10
	ВД	0,0071	85	0,007	20	0,32	0,083	2,86	1,99	34,2	18,5
	ПК	0,0061	45	0,00208	24	0,12	0,024	2,8	1,711	23,6	8,8
	НЛЗ	0,0057	27	0,0305	10	0,06	0,11	2,7	3	15	17
А2	ковш	0,0018	99	0,008	20	0,088	0,05	4,37	3,33	20	16,3
	АКОС	0,00494	17	0,00477	10	0,033	0,015	2,29	1,6	10,7	9,41
	ВД	0,0051	52	0,0076	18	0,09	0,059	4,17	2,23	27,2	25,5
	ПК	0,0063	22	0,00341	21	0,042	0,026	1,87	1,97	13,1	14
	НЛЗ	0,004	39	0,027	11	0,041	0,096	4,48	2,52	17	19
А6	ковш	0,003	40	0,0073	17	0,038	0,034	2,4	1,9	11,3	8,6
	АКОС	0,00466	19	0,00312	11	1,38	0,011	2,64	1,56	15	9,77
	ВД	0,0059	20	0,00462	22	0,038	0,032	2,83	0,94	11,6	11,2
	ПК	0,00398	21	0,00389	20	0,023	0,086	2,62	2,01	10	φ
	НЛЗ	0,0015	40	0,0145	14	0,014	0,043	3,75	2,64	11,2	19
А7	ковш	0,013	46	0,0086	18	1,13	0,079	6,96	3,13	70,3	30,5
	АКОС	0,00083	35	0,00643	10	0,011	0,022	2,3	1,6	7	9
	ВД	0,0053	51	0,00779	6	0,15	0,017	2,24	1,751	23,8	11,3
	ПК	0,0068	42	0,0083	15	0,14	0,044	2,66	1,94	25,2	15,7
	НЛЗ	0,0073	35	0,0338	14	0,083	0,13	4,42	3,5	21,6	24,1

**Приложение Д. Исходные данные и результаты расчета
технологического критерия для выбора оптимального расхода
порошковой проволоки силикокальция**

Плавка	Концентрация [S] серы перед модифицированием	Концентрация [Al] алюминия перед модифицированием	Масса введенного силикокальция, кг	Масса стали, кг	Расход Z силикокальция, кг/тст	$K=[Al]*[S]/z*1000$
522685	0,0033	0,01	221	162416	1,36	0,024
510869	0,005	0,021	223	148875	1,48	0,070
530235	0,013	0,007	223	162429	1,37	0,066
426045	0,007	0,014	230	162408	1,42	0,069
530231	0,009	0,007	223	162414	1,37	0,046
712505	0,0035	0,014	246	147214	1,67	0,029
712500	0,0046	0,016	231	151127	1,53	0,048
722558	0,0054	0,023	218	154022	1,42	0,088
713500	0,0066	0,013	248	147209	1,69	0,051
721665	0,008	0,017	220	156723	1,44	0,094
711576	0,005	0,018	150	147563	1,02	0,088
711577	0,005	0,027	150	148286	1,01	0,134
731631	0,006	0,015	150	156981	0,96	0,094
731632	0,004	0,02	150	147511	1,02	0,078
731634	0,007	0,015	60	164400	0,39	0,269
731636	0,003	0,02	200	161119	1,2	0,050
438579	0,011	0,005	221	150573	1,47	0,037
438578	0,015	0,005	221	162415	1,36	0,055
513057	0,0033	0,009	245	148896	1,65	0,018
513059	0,009	0,01	253	152040	1,66	0,054
539106	0,0063	0,009	270	139488	1,94	0,029
539108	0,011	0,013	240	145832	1,65	0,087
536424	0,0067	0,011	225	144696	1,56	0,047
517265	0,007	0,012	225	150220	1,50	0,056
529374	0,0082	0,011	240	157621	1,52	0,0597
523611	0,007	0,011	221	148897	1,48	0,052
533319	0,008	0,014	235	162432	1,45	0,077
515790	0,0066	0,015	225	133974	1,68	0,059
510944	0,013	0,019	137	165068	0,83	0,298
513067	0,012	0,012	225	149431	1,51	0,0956
511572	0,009	0,023	221	162416	1,36	0,152
531065	0,012	0,014	225	150934	1,49	0,113
513067	0,012	0,012	225	149431	1,51	0,096
510898	0,007	0,022	224	155885	1,44	0,107
517259	0,0056	0,015	225	158736	1,42	0,059
510850	0,002	0,019	223	155655	1,43	0,027
523606	0,008	0,012	225	149020	1,51	0,064
515711	0,0053	0,014	225	154069	1,46	0,051
523609	0,009	0,014	221	148902	1,48	0,085

Приложение Е. Акты внедрения результатов диссертации

ЕВРАЗ

Утверждаю
Технический директор ЕВРАЗ НТМК

П.А.Зажигаев



Акт

внедрения результатов диссертационной работы Андрея Игоревича Житенева (руководитель профессор Александр Анатольевич Казаков) на тему «Разработка методик оценки неметаллических включений в стали транспортного назначения для совершенствования технологии ее производства», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов».

Настоящим удостоверяем, что:

1. Методики оценки неметаллических включений, разработанные А.И.Житеневым в диссертации, внедрены в действующее производство колесных и рельсовых сталей в условиях АО «ЕВРАЗ НТМК». Использование этих методик позволило оптимизировать и упростить приемосдаточные испытания готовых рельсов и колес, а также проводить своевременную отсортировку непрерывно-литых заготовок для минимизации брака.
2. Технологические рекомендации, разработанные в диссертации А.И.Житенева, и направленные на совершенствование внепечной обработки колесных сталей марок В и С с целью минимизации загрязненности готовых изделий неметаллическими включениями, проходят в настоящее время промышленное опробование в условиях АО «ЕВРАЗ НТМК».

Советник Управляющего директора
ЕВРАЗ НТМК по научно-
техническому развитию,
кандидат технических наук

 А.А.Киричков

Начальник технического управления

 М.В.Савельев



УТВЕРЖДАЮ
Технический директор ЕВРАЗ НТМК



П. А. Зажигаев

АКТ

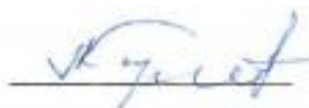
внедрения результатов диссертационной работы Андрея Игоревича Житенева (руководитель профессор Александр Анатольевич Казаков) на тему **«Разработка методов оценки неметаллических включений в стали транспортного назначения для совершенствования технологии ее производства»**, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов».

Настоящим удостоверяем, что:

1. Разработанные Житеневым А.И. технологические рекомендации по совершенствованию процесса шлакообразования, а также схем раскисления и модифицирования колесных сталей марки С, направленные на снижение их загрязненности неметаллическими включениями, прошли успешное промышленное опробование в условиях действующего производства ОА «ЕВРАЗ НТМК».

2. Эффективность разработанной технологии подтверждена проведением трех серий опытных плавок в период с мая по декабрь 2018 г. В настоящее время подготовлены соответствующие изменения в действующие технологические документы.

Советник управляющего директора
ЕВРАЗ НТМК по научно-
техническому развитию,
кандидат технических наук



А.А. Киричков

Начальник технического управления



М.В. Савельев