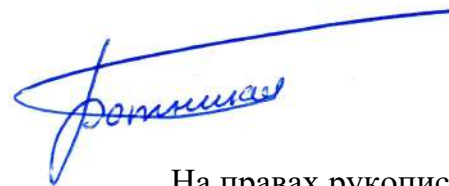


Акционерное общество «Русский научно-исследовательский институт
трубной промышленности»



На правах рукописи

Ботников Сергей Анатольевич

**РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛУЧЕНИЯ СТАЛИ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ В УСЛОВИЯХ
СОВРЕМЕННЫХ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ЦЕХОВ**

Специальность

2.6.2 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Диссертация

на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант

Заслуженный деятель науки РФ

д.т.н., профессор

Михайлов Геннадий Георгиевич

Челябинск – 2023 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СОВРЕМЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ СТАЛЕЙ С НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ВКЛЮЧЕНИЙ, ПРИМЕСЕЙ И ГАЗОВ	21
1.1 Требования к качеству стали по содержанию неметаллических включений, примесей и газов	23
1.2 Производство чистых сталей по содержанию оксидных и сульфидных неметаллических включений	39
1.3 Повышенные требования к современному производству стали и поиск баланса в производственной системе: себестоимость-производительность-качество	60
1.4 Проблемы производства чистых сталей в современных сталеплавильных цехах	63
Выводы по главе 1	82
ГЛАВА 2. ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ЦИФРОВИЗАЦИЯ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЧИСТЫХ САЛЕЙ.....	85
2.1 Обзор вычислительной термодинамики	85
2.2 Термодинамический модуль программного комплекса SyTherMa-равновесие (STM).....	96
2.3 Методы углубленной аналитики и машинного обучения с применением «больших данных»	101
2.4 Пример разработки модели прогнозирования температуры металла в сталеразливочном и промежуточном ковшах методами машинного обучения.....	107
Выводы по главе 2	123

ГЛАВА 3. АНАЛИЗ КОМПЛЕКСА МЕРОПРИЯТИЙ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОЙ СТАЛИ.....	125
3.1 Оценка поступления кислорода извне в металл по всей технологической цепочке (STM расчёт №1).....	125
3.2 Выпуск плавки из сталеплавильного агрегата (STM расчёт №2).....	141
3.3 Оптимизация химического состава шлака в сталеразливочном ковше (STM расчёт №3)	163
3.4 Критическое поступление кислорода извне во время разливки на УНРС, влияющее на оптимальное модифицирование включений кальцием (STM расчёт №4)	173
3.5 ПРKM системы Fe-Mg-Ca-Mn-Al-O-C	179
3.6 Изменения, происходящие в шлаке промежуточного ковша при серийной разливке на УНРС (STM расчёт №5)	189
3.7 Оценка вторичного окисления металла в промежуточном ковше через футеровку (STM расчёт №6)	199
3.8 Прорывы на УНРС из-за неметаллических включений	203
3.9 Пути повышения уровня технологии по обслуживанию и обороту сталеразливочных ковшей	213
3.10 Выбор параметров разделения природы образования металлургических дефектов	221
3.11 Поиск и подтверждение значимых технологических параметров в формировании сталеплавильных дефектов из-за неметаллических включений с применением методов углубленной аналитики и машинного обучения.....	231
3.11.1 Пример на производстве тонкого сляба.....	231
3.11.2 Пример на производстве сортовой и блюмовой заготовки.....	238
Выводы по главе 3	246

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ В МЕТАЛЛЕ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ, ВКЛЮЧЕНИЙ И ГАЗОВ НА СВОЙСТВА ШОС В КРИСТАЛЛИЗАТОРЕ	251
4.1 Технологические особенности свойства шлака в кристаллизаторе для разливки чистых сталей	251
4.2 Влияние содержания водорода и оксидов в металле на изменение параметров теплопередачи через шлак в кристаллизаторе	273
4.3 Сравнения параметров свойств шлака в кристаллизаторе для различного уровня чистоты стали по оксидам и газам.....	275
4.4 Разработка алгоритма подбора шлакообразующей смеси кристаллизатора для разливки чистых сталей на УНРС	285
Выводы по главе 4	288
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА КЛАССИФИКАЦИИ ЧИСТОТЫ СТАЛИ	290
5.1 Влияние содержания в металле общего кислорода, азота, водорода, серы, фосфора на чистоту стали и качество металлопродукции	290
5.2 Разработка дифференцированного подхода к требованиям технологии производства чистых сталей и необходимому набору оборудования сталеплавильного производства.....	298
5.3 Оценка чистоты металла прямыми методами исследований.....	310
5.4 Разработка классификации высококачественных сталей по содержанию вредных примесей и газов.....	319
Выводы по главе 5	324
ГЛАВА 6. РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА КОРРЕКТИРОВКИ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЧИСТЫХ СТАЛЕЙ	326
6.1 Производственные потери из-за неметаллических включений	326
6.2 Создание нового метода мониторинга и контроля производства чистых сталей в сталеплавильном производстве	327

6.3 Комплекс технологических мероприятий производства высококачественной стали с низким содержанием неметаллических включений.....	335
6.4 Разработка и внедрение алгоритма корректировки технологии производства чистых сталей на базе комплексного учёта повышенных требований к производству	340
Выводы по главе 6	352
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	354
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	359
ПРИЛОЖЕНИЯ	411
ПРИЛОЖЕНИЕ А – Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021668194	411
ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Фактические данные для расчётов равновесного состояния в системе «металл-шлак-газовая фаза»	412
ПРИЛОЖЕНИЕ В – Энергетические параметры системы FeO–MgO–CaO–MnO–Al ₂ O ₃ и температурные зависимости констант равновесия химических реакций, протекающих в системе Fe–Mg–Ca–Mn–Al–O–C.....	423
ПРИЛОЖЕНИЕ Г – Результаты количественной оценки фазового состава тугоплавких отложений от разливочных стаканов УНРС после серийной разливки плавок и фрагменты дифрактограмм с результатами расшифровки	425
ПРИЛОЖЕНИЕ Д – Письма и акты об использовании результатов диссертационной работы	430
ПРИЛОЖЕНИЕ Е – Патент на изобретение №2740949	434
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж – Перечень контролируемых параметров технологии производства чистых сталей.....	435
ПРИЛОЖЕНИЕ И – Составляющие экономического эффекта по результатам реализации проекта «Чистая сталь»	438

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Впервые термин «чистая сталь» был предложен Гуляевым А.П. в 1975 году. Данная сталь содержит сумму атомов серы, фосфора, кислорода, азота и водорода (S, P, [O]_{общий}, N и H) на 1 млн. атомов железа менее 1500. При современном уровне технологии производства стали этот термин охватывает почти все стали, производимые в электросталеплавильном и кислородно-конвертерном цехах. За прошедшие десятилетия требования, предъявляемые к «чистой стали» существенно возросли. «Чистая сталь» – это, в первую очередь, сталь с низким содержанием включений оксидов, сульфидов и газов, а в некоторых случаях учитывается содержание цветных примесей (Cu, As, Sn, Sb, Zn, Pb и др.). Чистота стали является важным фактором её качества и потребность в более чистых сталях растёт с каждым годом. С 1960 г. по настоящее время было отмечено следующее снижение вредных примесей в стали: кислорода от 6 до 15 раз; водорода от 3 до 6 раз; азота от 2 до 10 раз; серы от 10 до 30 раз; фосфора от 3 до 6 раз.

Один и тот же элемент может быть как полезным, так и вредным. Например, сера и фосфор обычно являются вредными примесями, но могут быть легирующими элементами в автоматных сталях. Аналогичная ситуация наблюдается с азотом. С одной стороны – это вредный элемент, охрупчивающий сталь. С другой стороны, он применяется как легирующий элемент для нитридного упрочнения стали, измельчения зерна и т.д. Одним из немногих элементов, влияние которых почти всегда остается отрицательным, является кислород и продукты его взаимодействия с компонентами стали – неметаллические включения. Поэтому на проблеме поступления и удаления кислорода и неметаллических включений в первую очередь должно быть сфокусировано внимание при решении задач получения «чистой стали». Здесь важны не только отдельные технологические операции, обеспечивающие низкий уровень содержания растворенного кислорода и удаление образую-

щихся неметаллических включений, но и комплексный контроль при последующем блокировании всех источников кислорода и экзогенных включений извне. Таковыми источниками могут быть: атмосферный воздух, присаживаемые материалы, шлак и футеровка.

К проблемам сталеплавильного производства и качества производимой продукции при освоении технологий получения «чистых сталей», которые связаны с уровнем содержания кислорода и неметаллических включений в виде оксидов, можно отнести следующие: поверхностные и внутренние дефекты металла заготовки, снижение механических свойств металлопродукции, вторичное окисление металла, нестабильная разливка на установке непрерывной разливки стали (УНРС), значительные затраты на подбор шлакообразующей смеси для кристаллизатора УНРС, возникновения прорывов металла на УНРС из-за высокой концентрации оксидов и газов в металле, попадание в слиток тугоплавких отложений с внутренней поверхности металлопроводки погружных стаканов, с поверхности других спецогнеупоров промежуточного ковша и др. В данной ситуации необходим новый подход к разработке эффективной технологии производства стали с низким содержанием включений с целью решения указанных проблем комплексно, а также решение задачи по внедрению такой технологии на металлургических заводах. Имеется много частных разработок в области технологии получения стали высокой чистоты, где в основном рассматривается отдельно выплавка и разливка стали. Однако, до сих пор отсутствует универсальный комплексный подход разработки, внедрения и обеспечения стабильного функционирования технологии получения стали высокой чистоты в условиях современного сталеплавильного производства. В совокупности эти и другие факторы делают получение высококачественной стали особой отдельной проблемой, требующей для своего решения новых подходов в теории и практике сталеплавильного производства.

Существует мнение, что перечисленные выше проблемы являются последствиями грубых нарушений, технологических регламентов и инструкций, вызваны

«человеческим фактором», низким уровнем исполнительской дисциплины или сбоями в работе оборудования. Но на самом деле причины могут быть значительно глубже, либо может возникать эффект взаимосвязи, казалось бы, незначительных причин, поэтому необходимо уделять время и ресурсы на поиск первопричин этих отклонений, их взаимосвязей для реализации эффективных мероприятий по недопущению их возникновения. Также следует обратить внимание на качество разработанных стандартов на металлургических предприятиях. Основными причинами могут быть действующая технология, несовершенные инструкции, неоптимальные требования к применяемым материалам, несовершенная система управления производством, не обеспечивающая повторяемость технологического процесса, неэффективное применение цифровых решений для автоматизации управления производственными процессами от внутренней логистики и ремонтов до управления качеством готовой продукции и др. Конкурентоспособная технология производства высококачественной стали включает в себя следующие два элемента: первый – мониторинг и контроль параметров технологии; второй – эффективный анализ производственных и технологических данных. Ответственное лицо или единый ответственный центр должен принимать решение по эффективному воздействию на технологию. Возможные оптимальные решения по всей сквозной технологии производства должны приниматься с использованием различных автоматических подсказчиков и современных сервисов, основанных на адекватных математических моделях, учитывающих физико-химические основы сталеплавильных процессов.

Отсутствие общего подхода получения «чистой стали» и учёта всех происходящих процессов в единой технологической цепочке «выплавка - выпуск плавки - внепечная обработка - разливка стали», приводят к ошибочным решениям по себестоимости стали или производительности цеха. Поэтому следует решить задачу по разработке комплекса технологических мероприятий производства стали с низким содержанием неметаллических включений на всей производственной цепочке: от выплавки до кристаллизации металла.

В этих условиях существенно повышается необходимость поиска новых подходов к решению указанных проблем и проведения дальнейших исследований физико-химических закономерностей поведения неметаллических включений от выплавки до кристаллизации металла. Такие исследования необходимо проводить для контроля процессов образования неметаллических включений в период активной работы с жидким и кристаллизующимся металлом. Несмотря на многочисленные работы отечественных и зарубежных учёных, которые проводили исследования в данной области на выплавке, внепечной обработке и разливке стали за последние 30 лет, требуется комплексный подход с учётом теории и практики процессов производства стали для дальнейшего решения рассматриваемых проблем. Сегодня вопрос производства чистых сталей по-прежнему является приоритетным у металлургов, производящих высококачественную сталь с низким содержанием общего кислорода, неметаллических включений, примесей и газов и является весьма актуальной научно-технической проблемой.

Степень разработанность темы исследования

Теоретической основой для данной работы послужили труды в области исследований сталеплавильных процессов и неметаллических включений в стали. В частности, публикации таких авторов, как Л.М. Аксельрод, Б.А. Баум, Г.В. Белов, Л.Н. Белянчиков, А.М. Бигеев, В.А. Бигеев, Н.А. Ватолин, А.Ф. Вишкарев, К.В. Григорович, В.А. Григорян, Ю.А. Гудим, А.П. Гуляев, А.В. Дуб, В.С. Дуб, А.И. Зайцев, Алексей Алексеевич Казаков, Александр Анатольевич Казаков, А.В. Карасев, В.А. Кожеуров, К.Л. Косырев, Г.И. Котельников, В.А. Кудрин, А.В. Куклев, А.В. Лейтес, Б.В. Линчевский, Н.П. Лякишев, Я.Н. Малиночка, Г.Г. Михайлов, А.Н. Морозов, В.А. Мчедлишвили, А.В. Павлов, С.Н. Падерин, Д.Я. Поволоцкий, А.Г. Пономаренко, Б.А. Прудковский, В.Е. Рощин, А.М. Самарин, А.А. Сафронов, А.Е. Семин, А.Н. Смирнов, А.Я. Стомахин, Б.Х. Хан, С.А. Храпко, А.Г. Шалимов, В.И. Явойский и др. Из зарубежных авторов: S. Abraham, N. Bannenber, J.K. Brimacombe, T. Cimarelli, L. Holappa, R. Kiessling, J.A. Kromhout, S. Kumar, K. Narita, J.C. Pires, B.G. Thomas,

E.T. Turkdogan, K. Wännenberg, L. Zhang и др.

В начале 80-х годов прошлого века такие учёные как Явойский В.И., Вишкарёв А.Ф. и др. на отечественных металлургических заводах проводили исследования по направлению совершенствования процессов раскисления стали и это являлось основным мероприятием по получению стали с низким содержанием кислорода и оксидов, но эти работы довольно часто основывались не на каких-либо твёрдых теоретических положениях, а носили характер экспериментального поиска, что не позволяло быстро совершенствовать методы получения стали с низким содержанием включений по ходу технологической цепочки и их удаления. Приходилось констатировать, что уровень текущих знаний о поведении кислорода в расплавленном и твёрдом металле, теоретические основы рациональных методов раскисления стали и сама технология борьбы с кислородом в стали не отвечала тем сложнейшим задачам, которые стоят и сейчас перед отечественной металлургией.

Вопросы процессов вторичного окисления металла на разливке подробно освещены в работах А.В. Куклева, А.В. Лейтеса и А.Г. Шалимова.

Вопросам одновременного контроля внешнего поступления кислорода в расплав на всей технологической цепочке уделяется недостаточно внимания. В настоящее время вопросы недостатков производства чистых сталей мало освещены в теоретических исследованиях и/или практических разработках, что определяет необходимость проведения исследований в области получения стали высокой чистоты в условиях современных сталеплавильных цехов.

Цель и задачи

Целью диссертационной работы является разработка комплексной технологии получения стали с повышенными требованиями к её чистоте по содержанию неметаллических включений, примесей и газов в условиях современных сталеплавильных цехов с учётом всей технологической цепочки.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели в работе сформулированы и решены следующие задачи.

1. Выполнен анализ современного состояния технологии производства высококачественных сталей с низким содержанием неметаллических включений, примесей и газов.

2. Развита и внедрена в работу усовершенствованная программная модель (термодинамический модуль SyTherMa-равновесие) для промышленных расчётов состава и массы металла, шлака и газа с использованием принципов термодинамики.

3. Разработаны основы технологии производства чистых сталей с применением программы SyTherMa (далее по тексту – STM) и математической модели прогнозирования температуры в промежуточном ковше при разливке каждой конкретной плавки на УНРС.

4. Разработаны и внедрены эффективные мероприятия, снижающие случаи попадания тугоплавких неметаллических включений (отложений) с внутренней поверхности разливочного стакана промежуточного ковша в слиток.

5. Определена степень влияния на чистоту стали физико-химических свойств огнеупорных материалов, применяемых в промежуточных ковшах УНРС.

6. Предложена новая интерпретация классификации чистоты стали в соответствии с современными представлениями и тенденциями по содержанию в ней общего кислорода, серы, фосфора, азота и водорода, а также введён новый термин – «суперчистая сталь».

7. Предложен новый метод мониторинга и контроля технологии производства чистых сталей в металлургической промышленности.

8. Разработан и внедрен комплекс технологических мероприятий производства чистых сталей на всей производственной цепочке: от выплавки до кристаллизации металла.

9. Разработан и внедрён алгоритм корректировки технологии производства чистых сталей на всей технологической цепочке.

10. Разработана сквозная технология на базе комплекса предложенных мероприятий производства чистых сталей.

Объектом исследования являются процессы и агрегаты производства раскисленной алюминием стали высокой чистоты с повышенными требованиями по неметаллическим включениям и примесям.

Предметом исследования являются физико-химические процессы, технологические режимы, организация производства, используемое сырье и материалы, влияющие на качество стали по содержанию в ней неметаллических включений, примесей и газов в условиях современных сталеплавильных цехов.

Научная новизна диссертационного исследования (соответствует пп 2, 4, 11, 13, 14, 15, 17, 18, 21, 22, 25 и 26 паспорта специальности 2.6.2).

1. Получило дальнейшее развитие возможности уникального аппаратно-программного комплекса, в том числе, созданные программные продукты на основе искусственного интеллекта, позволяющие разрабатывать инновационные технологии производства чистых и сверхчистых сталей, обеспечивать их стабильное и эффективное функционирование в условиях реального современного сталеплавильного производства. Показано, что эффективность его работы достигнута использованием в качестве основной научной идеи положения о ведущей роли окислительного потенциала в системе «металл-шлак-газ», при контроле внешнего поступления кислорода из атмосферы, материалов, шлака и футеровки. Достоинство этой идеи в том, что благодаря ей обеспечивается быстрое определение критических точек в разрабатываемых и действующих технологиях, определяются эффективные способы решения возникающих проблем качества чистых и сверхчистых сталей.

2. Впервые установлено и научно обосновано предельное содержание вредных элементов в стали, раскисленной алюминием и модифицированной кальцием для соотношения оксидов кальция к алюминию от 0,6 до 1,0: общего кислорода – не более 0,0020 масс. %, серы – не более 0,0030 масс. % и магния – не более 0,0008 масс. %, превышение которых приводит к снижению качества готовой металлопродукции за счёт формирования избыточного количества неметаллических включений.

3. Посредством применения комплексного подхода к учёту поступления кислорода извне от всех возможных источников, уточнён вклад огнеупорного материала промежуточного ковша и его физико-химических свойств в процессе общего вторичного окисления расплава при производстве высококачественной стали, раскисленной алюминием, что обеспечивает перспективу развития технологий получения сталей со сверхнизким содержанием включений.

4. В рамках разработки новой классификации чистоты раскисленной алюминием стали для промышленного применения введен новый термин «суперчистая сталь» (защищен патентом Российской Федерации), содержащей в сумме менее 500 атомов кислорода, серы, водорода, азота и фосфора на 1 млн. атомов железа (масс. %): $[O]_{\text{общий}} \leq 0,00150 \%$, $[S] \leq 0,00150 \%$, $[H] \leq 0,00015 \%$, $[N] \leq 0,00500 \%$, $[P] \leq 0,00800 \%$. «Суперчистая сталь» в 3 раза чище «чистой стали» по Гуляеву А.П.

5. Посредством расширенного и улучшенного мониторинга составов разливаемых средне- и низкоуглеродистых марок сталей, их газонасыщенности, чистоты по наличию Al_2O_3 , технологии и технологичности процесса разливки, применительно к диапазону исходных физико-химических свойств, а именно: основности ШОС 1,04-1,25 и вязкости 0,03-0,12 Па·с, величин теплового потока через стенки кристаллизатора и их изменений в процессе разливки, были установлены условия образования продольных дефектов непрерывнолитого металла, определен механизм их формирования и предложен алгоритм корректировки сквозной технологии для минимизации образования дефектов и аварийности на УНРС.

6. Разработан и внедрен новый алгоритм корректировки технологических режимов производства высококачественной стали, базирующийся на непрерывном мониторинге и контроле параметров ключевых элементов всей технологической цепочки от выплавки до разливки, учитывающий взаимосвязанность работы отдельных агрегатов по решению задач получения чистой стали с заданными низкими содержаниями кислорода, серы, магния и водорода, управления качеством поверхности непрерывнолитого металла через мониторинг и оптимизацию харак-

теристик ШОС по основности и вязкости и позволяющий разрабатывать новые технологии, а также совершенствовать имеющиеся.

7. Показаны возможности и преимущества решения задач разработки автоматизированных систем, предлагающих оптимизированные корректирующие действия по поддержанию технологии получения суперчистой стали в заданном тренде на всем её протяжении от выплавки полупродукта в сталеплавильном агрегате до непрерывной разливки, с распространением предлагаемых решений как на технологические задачи, так и на задачи обеспечения требуемой производительности работы оборудования, получения возможно низких расходов материалов и энергоносителей.

Тематика работы. Содержание диссертации соответствует следующим пунктам области исследования Паспорта научной специальности ВАК РФ 2.6.2 «Металлургия черных, цветных и редких металлов»:

- п. 2. Твёрдое и жидкое состояние металлических, оксидных, сульфидных, хлоридных и смешанных систем;
- п. 4. Термодинамика и кинетика металлургических процессов;
- п. 11. Металлургические системы и коллективное поведение в них различных элементов;
- п. 13. Тепло- и массоперенос в низко- и высокотемпературных процессах;
- п. 14. Кристаллизация расплавов и методы воздействия на затвердевание;
- п. 15. Подготовка сырьевых материалов к металлургическим процессам и металлургические свойства сырья;
- п. 17. Пирометаллургические процессы и агрегаты;
- п. 18. Электро- и спецэлектрометаллургические процессы;
- п. 21. Внепечная обработка металлов;
- п. 22. Разливка продуктов плавки и методы непрерывной разливки;
- п. 25. Производство особо чистых металлов и сплавов;
- п. 26. Математическое моделирование процессов производства черных, цветных и редких металлов, формирование техногенных месторождений и способов

их утилизации. Управление и оптимизация металлургическими процессами.

Теоретическая значимость работы состоит в развитии научных основ сквозной технологии получения высококачественной раскисленной алюминием стали с низким содержанием неметаллических включений, примесей и газов, в рамках развитого автором уникального комплекса аппаратных средств, модели расчёта взаимодействия компонентов металла, шлака и газовой фазы с целью контроля и управления окислением стали с учётом внешних потоков кислорода в металл. Предложена методика поиска и оценки критических зон в технологии поступления излишков кислорода, которая может видоизменяться и модернизироваться в будущем, что позволит расширить и развить как известные, так и дополненные данной работой подходы производства чистых сталей. Теоретические результаты работы могут быть использованы для разработки новых марок стали в приоритетных направлениях развития промышленности: машиностроении, энергетике, транспорте и др.

Практическая значимость диссертационного исследования заключается в том, что полученные в работе научные результаты являются основой создания современного подхода в разработке и внедрении технологии производства чистых сталей в промышленности. Предложены новые технологические решения при производстве сверхчистых сталей, позволяющие существенно снизить трудоёмкость и повысить технико-экономические показатели на металлургических предприятиях, производящих высококачественную сталь. Результаты диссертационного исследования могут быть использованы при проектировании новых и модернизируемых сталеплавильных цехов, а также учтены при разработке базовой автоматизации мониторинга и контроля технологических параметров производства высококачественной стали. Показан новый путь применения комбинации углубленного анализа данных и традиционных методов исследований в металлургическом производстве для выявления первопричин проблем и выбора значимых технологических параметров для контроля технологии и разработки эффективных мероприятий.

Удельный суммарный экономический эффект от проделанной работы на металлургическом предприятии может составить около 155,1 рублей (по курсу рубля РФ на 1 квартал 2023 г.) на 1 тонну непрерывнолитой стали за счёт снижения расхода ферросплавов и повышенного выхода годной стали. При этом не учитывается прибыль на металлургическом предприятии от ритмичной работы сталеплавильного цеха за счёт реализации комплексных мероприятий по данной работе, то есть суммарный экономический эффект будет выше.

Методы исследования

Прямые методы исследования неметаллических включений осуществлены: на оптическом микроскопе Axio Observer.D1m, рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV, сканирующих электронных микроскопах JEOL JSM-6460LV и Ultra-55. Косвенные методы исследования неметаллических включений выполнены: методом плавления в потоке инертного газа на газоанализаторе LECO TCH-600 и методом термо-ЭДС с применением высокотемпературной электрохимической гальванической ячейки с эталонным электродом (Cr и Cr₂O₃) и с твёрдым электролитом ZrO₂·(MgO). Для достижения поставленной цели и решения задач в рамках диссертации использовались следующие методы: химического, рентгенофазового и спектрального анализа для определения химического и фазового состава исходных и полученных материалов при промышленных исследованиях. Термодинамическое моделирование осуществлено в вычислительных программах для сталеплавильных процессов: STM и Thermo-Calc. Исследования влияния химического состава трубной стали на морфологию неметаллических включений выполнены путём построения ПРКМ (поверхность растворимость компонентов в металле) системы Fe–Mg–Ca–Al–Mn–C–O. Статистические методы анализа данных: построение гистограмм распределения, определение уравнения линии тренда методом наименьших квадратов и вероятностно-графические модели. Методы углубленного анализа данных: дерево принятия решений, ансамбли деревьев принятия решений, ядерный метод опорных векторов, градиентный бустинг.

Основным методом исследования являлось опытное опробование новых разработок в промышленных условиях, которое проводилось в АО «Выксунский металлургический завод» (ВМЗ) и АО «Первоуральский новотрубный завод» (ПНТЗ).

На защиту выносятся следующие положения.

1. Результаты анализа современного состояния технологии производства высококачественных сталей с низким содержанием неметаллических включений, примесей и газов.

2. Усовершенствованный и развитый термодинамический модуль программного комплекса STM для промышленных расчётов состава и массы металла, шлака и газа с использованием принципов термодинамики, обеспечивающий оценку окисленности системы «металл-шлак-газ» и уровня внешних потоков кислорода из атмосферы, материалов и футеровки.

3. Элементы сквозной технологии производства чистых сталей, разработанные с применением STM и прогнозной модели температуры металла в промежуточном ковше УНРС.

4. Разработанные мероприятия, снижающие случаи попадания тугоплавких неметаллических включений (отложений) с внутренней поверхности разливочного стакана промежуточного ковша в слиток.

5. Степень влияния физико-химических свойств огнеупорного материала промежуточного ковша УНРС, а именно, содержания кислых оксидов SiO_2 и Fe_2O_3 на вторичное окисление стали, установленная с применением расчётов в STM и промышленных экспериментов.

6. Результаты классификации высококачественной стали по содержанию вредных примесей – «суперчистая сталь».

7. Созданный метод мониторинга и контроля производства чистых сталей в сталеплавильном производстве.

8. Комплекс технологических мероприятий от выплавки жидкого полупродукта до разливки и кристаллизации металла на УНРС для обеспечения производства чистых сталей.

9. Созданный алгоритм корректировки технологических режимов производства чистых сталей, базирующийся на непрерывном мониторинге и контроле выбранных параметров на всей технологической цепочке.

10. Разработанная технология получения чистых сталей на базе комплекса предложенных мероприятий и подхода к организации промышленного производства, охватывающая все переделы получения высококачественной стали и обеспечивающая высокий выход годной металлопродукции.

Достоверность и обоснованность результатов и научных выводов работы обеспечены большим объёмом выполненных экспериментов, воспроизводимостью и непротиворечивостью результатов; большим количеством экспериментальных и промышленных плавок; достаточным объёмом теоретических, производственных и опытных данных; металлографическими исследованиями природы дефектов, связанных с неметаллическими включениями; количественной оценки фазового состава неметаллических включений в пробах металла и в виде отложений от разливочных стаканов УНРС; адекватностью термодинамических и математических моделей, проверенных путём сопоставления расчётных данных с результатами промышленных испытаний, а также с данными литературных источников. Полученные результаты коррелируют с ранее опубликованными теоретическими и экспериментальными результатами и не противоречат современным теоретическим представлениям.

Апробация результатов работы. Основные положения и результаты работы докладывались на XIV Международной научной конференции (г. Сатка, 2010) «Современные проблемы электрометаллургии стали»; XV Международной научной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали» (г. Чебаркуль, 2013); Международной конференции огнеупорщиков и металлургов «Инновационные технологии. Формованные изделия и неформованные огнеупорные материалы: сырьё, производство, служба в металлургических агрегатах» (г. Москва, 2014); 6-ом Международном промышленном Форуме «Реконструкция промышленных

предприятий – прорывные технологии в металлургии и машиностроении» (г. Челябинск, 2014); 14-й Международной научно-технической конференции «Металл-2014» (г. Жлобин, Республика Беларусь, 2014); XIII Международном конгрессе сталеплавильщиков (г. Полевской, 2014); Конференции ЦНИИчермет им. И.П. Бардина «Металловедение, технологии и применение высокопрочных сталей и сплавов» (г. Москва, 2015); XIV Международном конгрессе сталеплавильщиков (г. Электросталь, 2016); Международной промышленной конференции «Электросталь: технология, оборудование, материалы» (г. Москва, 2017); Международной научной конференции «Физико-химические основы металлургических процессов», имени академика А.М. Самарина (г. Москва, 2017); 2-ой Международной промышленной конференции «Электросталь: технология, оборудование, материалы» (г. Москва, 2018); XV Международном конгрессе сталеплавильщиков (г. Тула, 2018); XVIII Международной научной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали» (г. Первоуральск, 2019); Международной научной конференции «Физико-химические основы металлургических процессов», имени академика А.М. Самарина (г. Москва, 2019); 4-ой Международной промышленной конференции «Электросталь: технология, оборудование, материалы» (г. Москва, 2020); I Международной конференции «Чистая сталь: от руды до проката - 2020» (г. Москва, 2020); XVI Международном конгрессе сталеплавильщиков (г. Екатеринбург, 2021); Международной научной конференции «Физико-химические основы металлургических процессов», имени академика А.М. Самарина (г. Выкса, 2022); XVII Международном конгрессе сталеплавильщиков (г. Магнитогорск, 2023).

Реализация результатов работы

Разработана техническая документация сквозной технологии производства чистых сталей с низким содержанием неметаллических включений, в соответствии с которой осуществляется производство трубной стали на металлургических заводах: АО «ВМЗ» и АО «ПНТЗ». Научные и прикладные результаты работы исполь-

зовались в монографии «Технология и оборудование УНРС. Производство сортовых и блюмовых непрерывнолитых заготовок» и в учебном процессе «Производство чистой стали в условиях Литейно-прокатного комплекса Выксунского металлургического завода» (далее по тексту – ЛПК).

По результатам всего организационного проекта «чистая сталь» в АО «Выксунский металлургический завод» был получен экономический эффект 269,1 млн. рублей и в том числе достигнуто снижение отбраковки труб по дефектам сталеплавильного происхождения более чем на 45 %; снижено более чем на 1000 тонн потери металла на УНРС; снижено удельное число прорывов на УНРС в 3,5 раза; снижено содержание общего кислорода в металле в 2 раза. По результатам работы создания и внедрения математической модели прогноза температуры стали на принципах алгоритма машинного обучения было достигнуто снижение в 4,6 раза случаев разливки слябов с отклонениями от целевого диапазона по перегреву (15-30 °С). Соответствующие акты и письма предприятий приведены в диссертации.

Публикации

Всего по материалам диссертации опубликовано 51 печатная работа, в числе которых 16 в изданиях из Перечня ВАК Минобрнауки России, 10 статей в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science, Scopus, один патент на изобретение и одно свидетельство о регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объём работы

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, содержащего основные выводы и результаты исследований, списка литературы из 442 наименований и 8 приложений. Общий объём работы составляет 438 страниц, в том числе основного текста – 358 страниц. Работа содержит 80 рисунков, 45 таблиц.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СОВРЕМЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ СТАЛЕЙ С НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ВКЛЮЧЕНИЙ, ПРИМЕСЕЙ И ГАЗОВ

В аналитическом обзоре литературы рассмотрены требования, предъявляемые к сталям различного назначения по чистоте металла по примесям и неметаллическим включениям; методы снижения содержания этих включений в стали на сталеплавильном производстве, применяемые технологии на отечественных и зарубежных предприятиях.

До сих пор считается, что изучение неметаллических включений различными методами исследований актуально и востребовано для продолжения современных разработок в металлургии и совершенствования технологии производства высококачественной стали. Первая большая работа Бенедикса и Лефквиста была для металлургов наиболее полным руководством по изучению неметаллических включений [1]. По мере совершенствования технологии и внедрения новых методов производства стали эта тема продолжает развиваться в настоящее время.

Чистота стали определяется низким уровнем вредных неметаллических включений, так как эти включения могут существенно влиять на эксплуатационные характеристики сталей и изделий из неё. Неметаллические включения образуются на стадии раскисления, когда в ванну расплавленной стали добавляют раскислитель, такой как алюминий, для уменьшения содержания кислорода перед затвердеванием (разливкой стали). Неметаллические включения также могут возникать в результате непреднамеренных реакций между раскисленной сталью и окружающей средой (атмосфера, шлак, огнеупоры, материалы и т. д.), приводящих к загрязнению жидкой стали.

Остаточные неметаллические включения могут привести к снижению качества металлопродукции, вызывая дефекты поверхности и ухудшая свойства конечного изделия. В целом включения, такие как Al_2O_3 , ухудшают механические свойства стали, снижая пластичность, усталостную прочность и увеличивая риск

коррозионного разрушения конечного продукта во время его применения. Кроме того, включения могут быть причиной значительных нарушений в процессе непрерывного литья из-за образования тугоплавких отложений на поверхности огнеупорной металлопроводки, тем самым приводить к снижению качества продукции и производительности цеха. Для решения таких проблем требуются дорогостоящие мероприятия.

Однако некоторые из этих включений также могут оказывать благотворное влияние на свойства стали, способствуя измельчению зерна в процессе затвердевания. Неметаллические включения могут служить средством управления микроструктурой стали, что позволяет разрабатывать материалы с более высокими эксплуатационными характеристиками и специальными свойствами.

Термин «чистая сталь» применяется для описания сталей с низким содержанием растворенных элементов серы, фосфора, азота, кислорода и водорода; контролируемые уровни остаточных элементов меди, свинца, цинка, никеля, хрома, висмута, олова, сурьмы и магния; низкая частота брака продукции, что может быть связано с наличием оксидов, образующихся в процессе выплавки стали, ковшевой металлургии, разливки и прокатки. Эта последняя часть определения создает серьезные проблемы для производителя стали, поскольку определение «чистая сталь» не является абсолютным, а основано на продукте, полученном из литой стали с учётом её применения и срока эксплуатации металлопродукции.

В последние годы были достигнуты большие успехи в стремлении снизить содержание кислорода в стали. Благодаря совершенствованию металлургических процессов на внепечной обработке стали была получена более низкая концентрации кислорода менее 5 ppm, которая достигается производителями чистой стали во всем мире. Проблемы, связанные с неметаллическими включениями в стали, постепенно решаются, так как металлургические предприятия и институты вложили большие средства в это направление исследований. Тем самым помогло улучшить механические и поверхностные свойства высококачественных сталей и конечных изделий, которые требуют более высокого уровня чистоты для эксплуатационных свойств металлопродукции.

Благодаря нынешнему развитию экспериментальных методов, таких как оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, экстракционные методы и другие методы, характеристики неметаллических включений больше не являются неизвестными. Эти методы предоставили металлургам много информации о морфологии, химическом составе, распределении включений в жидкой стали и глубокие знания о механизмах образования неметаллических включений. Эта информация используется для совершенствования технологического процесса производства стали высокой чистоты в условиях современных сталеплавильных цехов с целью минимизации потерь.

Тем не менее, в сталеплавильных цехах продолжают работы по минимизации последствий обнаружения средних (размером > 40 мкм) и крупных включений (> 100 мкм) в стали. Крупные включения встречаются редко, но они более нежелательны для усталостных свойств металлопродукции. Необходимо выполнять дополнительные исследования, чтобы полностью учесть механизмы их образования. Основные источники этих включений связаны с процессом разливки стали на УНРС, хотя нельзя исключать продукты раскисления стали. Это означает, что сталь, которая была хорошо подготовлена в сталеразливочном ковше, может на этапе разливки ухудшиться из-за нежелательных процессов вторичного окисления, износа футеровки и захвата включений в готовую сталь.

1.1 Требования к качеству стали по содержанию неметаллических включений, примесей и газов

В представленной работе рассматривается металл, раскисленный алюминием и в технологии применяется основной процесс. В случае осуществления раскисления металла алюминием, кислые процессы нежелательны для обеспечения чистоты стали по оксидным включениям, в частности низкой концентрации оксида алюминия (Al_2O_3) и его комплексных соединений в расплаве.

Упругость и прочность стали значительно снижаются при наличии крупных неметаллических включений в стали. По мнению многих исследователей [144, 260, 261, 275, 276, 312, 318], сталь с крупными включениями и их скоплениями считают «грязной». Именно «чистая сталь» с более мелкими и равномерно распределенными включениями небольших размеров соответствует требованиям, предъявляемым к качеству металлопродукции [277, 294, 319].

Чистота стали зависит от количества, морфологии и распределения неметаллических включений по размерам. У разных исследователей определение «чистая сталь» имеет различное значение в зависимости от её назначения [26]. Поэтому чистота стали в основном зависит от распределения включений по размерам, поскольку крупные включения (более 100 мкм) наиболее отрицательно влияют на механические свойства готовой металлопродукции.

Неметаллические включения размером 200-300 мкм встречаются в стали редко и обнаружить такие крупные включения металлографическими способами исследованиями затруднительно [185]. Иногда неисправимый дефект в металлопродукции может быть вызван только одним единственным крупным включением, приходящимся на целую плавку. Таким образом, понятие «чистая сталь» включает управление не только содержанием включений, но и удалением включений, имеющих размер, превышающий критический, что отражается на качестве металлопродукции [146, 262].

Для металла, раскисленного алюминием, основным видом оксидных включений является глинозем (корунд), содержание которого составляет около 50 % относительно общего количества включений [206].

Оксидные включения бывают эндогенного и экзогенного происхождения. Наибольший практический интерес представляют оксидные включения, которые образуются в процессе переливов металла из сталеразливочного в промежуточный ковш и далее в кристаллизатор УНРС [10, 34, 153].

Неметаллические включения также классифицируют по размерам [42], исходя из их влияния на свойства металла. Включения подразделяют на три группы: субмикроскопические, микроскопические и крупные, диаметр которых составляет

соответственно менее 1 мкм, от 1 до 100 мкм и более 100 мкм. Данное разделение на группы не является окончательными и может быть видоизменено в зависимости от назначения металлопродукции [153, 199, 367]. Недопустимые размеры включений в зависимости от назначения металлопродукции будут представлены ниже в данной главе.

На потребительские свойства готовых изделий решающее воздействие оказывают не столько эндогенные, сколько единичные крупные экзогенные неметаллические включения, которые согласно любому из действующих стандартов не подлежат оценке и описываются лишь формально.

Обычно неметаллические включения размером 40-50 мкм и более в готовом прокате имеют экзогенную природу происхождения, либо представляют собой скопления эндогенных включений, попавших в металл при непрерывной разливке. В зависимости от технологии выплавки и способов непрерывной разливки эндогенные включения достаточно полно удаляются из жидкой стали, а основная масса включений, встречающихся в твёрдой стали, принадлежит к классу экзогенных или «экзо-эндогенных» (смешанная природа образования), образующихся в результате различных физико-химических процессов в жидком, затвердевающем и твёрдом металлах.

Основная часть образовавшихся включений успевает всплыть и удалиться в шлак, однако какая-то часть остается. В непрерывнолитой стали включения присутствуют в виде кристаллов и глобулей. После деформации металла включения меняют форму и расположение, которые видны под микроскопом в виде нитей, строчек, цепочек, ориентированных преимущественно в направлении деформации.

Включения, в зависимости от химического состава, принято в основном делить на сульфиды (FeS , MnS , CaS и т.п.) и оксиды (FeO , MnO , CaO , Al_2O_3 , SiO_2 и т.п.). Кроме того, существуют фосфиды (Fe_3P , Fe_2P , Mn_2P_2 и т.п.), карбиды (Fe_3C , Cr_3C_2 , Cr_4C , Cr_7C_3 , Mn_3C , VC , WC , Mo_6C и т.п.), нитриды (AlN , VN , Fe_3N , TiN , Nb_2N , CrN , Cr_2N , Mo_2N и т.п.), карбонитриды ($\text{Ti}(\text{NC})$, $\text{V}(\text{CN})$, $\text{Nb}(\text{CN})$ и т.п.), количество которых обычно в металле не так велико, как оксидов и сульфидов.

Также широко встречаются сложные и комбинированные соединения включения различных систем ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaS}$ и т.п.). Неметаллические включения находятся в стали в виде отдельных фаз. Они принимают участие во всех процессах и явлениях, которым подвержена сталь на производстве. В структуре стали могут быть различные включения, которые образуются в результате реакций компонентов стали с кислородом и серой.

Также важная составляющая в вопросе включений – это их фазовое состояние в расплаве: твёрдое или жидкое [197]. К твёрдым неметаллическим включениям относят: Al_2O_3 , $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, шпинели, CaS и др. Это самые вредные неметаллические включения, которые влияют на свойства стали и её технологичность разлива на УНРС, приводят к неудовлетворительной разливаемости стали (затягивания огнеупорной металлопроводки тугоплавкими включениями и последующим их попаданием в слиток) и к образованию дефектов в отлитой стали (трещины, плены, разрушения и пр.). К менее вредным жидким неметаллическим включениям относят: $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, FeS , $\text{MnO}\cdot \text{SiO}_2$ и др.

Эндогенные включения являются продуктами раскисления, а также могут выделяться в процессе охлаждения и кристаллизации. После вакуумирования расплава при нормальных условиях обработки размер эндогенных включений лежит в пределах 100-200 мкм.

Эндогенные неметаллические включения имеют следующие общие характеристики [208, 247, 264, 265]:

- большой запас свободной энергии на поверхности, что приводит к агломерации однородных и разнородных частиц с образованием кластеров;
- размер индивидуального включения в кластере составляет 1-5 мкм;
- многочисленность;
- равномерное распределение в расплаве стали;
- при раскислении стали алюминием образуется глинозём с частицами неправильной геометрической формы в виде дендритов;

- большое значение межфазного натяжения на границе раздела фаз металл – включение глинозёма (Al_2O_3) обуславливает быструю коалесценцию частиц и большую скорость их всплытия (по сравнению с продуктами раскисления кремнием или марганцем).

Эндогенные включения, которые образовались при вводе элементов раскислителей в расплав, называются *первичными* [178]. Они могут достигать таких же размеров, как и экзогенные включения, вплоть до 100-300 мкм. При охлаждении расплава растворимость эндогенных включений уменьшается и образовавшиеся в этот период включения называются *вторичными* [132]. Обычно их размер в момент формирования или укрупнения друг с другом находится в пределах от 1 до 20 мкм. В течение кристаллизации происходит положительная сегрегация растворенного кислорода и раскисляющих элементов в оставшемся расплаве. В этом случае концентрация растворенных элементов в затвердевающей стали меньше, чем в расплаве. Положительная сегрегация приводит к образованию пересыщенного расплава и увеличению выделяющейся фазы включений в оставшемся расплаве, то есть к образованию взвешенных включений [281]. В течение кристаллизации температура расплава уменьшается, что приводит к обогащению жидкой фазы продуктами растворившейся фазы, которая может выделяться и расти в расплаве.

Включения, происхождения которых отличаются от перечисленных выше механизмов, принято называть *третичными* [266]. Образование третичных включений при раскислении алюминием незначительно, поскольку большее количество растворенного кислорода расходуется в двухфазной зоне. Одновременное раскисление марганцем и кремнием способствует формированию как вторичных, так и третичных включений [205].

Вторичные и третичные включения могут также формироваться на первичных. Поэтому для их образования не требуется формирование ярко выраженного ядра [189]. Из-за этого возникают трудности в различии вторичных и третичных включений. Между тем вторичные включения образуются на взвешенных мелких первичных включениях, что часто обуславливает трудности в их идентификации.

При этом они удерживаются в расплаве в двухфазной зоне, что затрудняет идентификацию третичных включений.

Также существуют и *четвертичные* включения, которые образуются в твёрдом металле ниже температуры солидус [367]. Данные включения не будут подробно рассматриваться в диссертационной работе.

Экзогенные включения являются результатом, прежде всего, химического (вторичное окисление) и механического взаимодействия жидкой стали с атмосферой (захват шлака и эрозия огнеупоров футеровки) [112, 198, 228, 229].

Общие особенности экзогенных неметаллических включений:

- тугоплавкие и в расплаве стали находятся в твёрдом состоянии, а процесс их укрупнения протекает медленно [83];
- включения, образовавшиеся при эрозии огнеупорного материала, имеют больший линейный размер, чем при захвате частиц шлака [119];
- сложная кристаллическая структура, многокомпонентный химический состав и неправильная геометрическая форма, что объясняется их составом, в который входят продукты вторичного окисления расплава, частицы многокомпонентного шлака сталеразливочного ковша, покровного теплоизолирующего шлака промежуточного ковша, шлакообразующей смеси кристаллизатора и огнеупоров рабочего слоя промежуточного ковша [95];
- малочисленность и неравномерное распределение в стали;
- сравнительно легко всплывают при нахождении возле поверхности раздела фаз шлак-металл, а не в глубине расплава и застойных зонах;
- оказывают более вредоносное воздействие на качество готовой металлопродукции, чем мелкие эндогенные включения [176].

Многокомпонентный состав экзогенных включений обусловлен следующими факторами.

1. Они образуются в результате взаимодействия расплава стали с оксидами SiO_2 , FeO , MnO , содержащимися в шлаке и в огнеупорах футеровки, с возникновением при этом оксидных пленок Al_2O_3 , которые покрывают поверхность [46].

2. Крупный размер включений позволяет им перемещаться в жидкой ванне расплава стали, что приводит к осаждению на их поверхности продуктов раскисления (например, Al_2O_3) [204].

3. При перемещении в жидкой стали экзогенные включения становятся гетерогенными центрами образования новой фазы неметаллических включений.

4. Шлак и/или продукты вторичного окисления взаимодействуют с огнеупорами футеровки.

Экзогенные включения плохо всплывают из глубины жидкой ванны по следующим причинам:

- в процессе производства стали эти включения образуются на этапах технологических переливов и разливки [113];

- развитие циркуляционных потоков в жидкой ванне кристаллизатора приводит к захвату шлаковых включений, которые сосредотачиваются на границе раздела фаз металл-шлак [103].

На основании работ [9, 12, 21, 22, 390] можно заключить, что экзогенные включения достаточно полно удаляются из жидкой стали, а основная масса включений, встречающихся в твёрдой стали, принадлежит к классу эндогенных, образующихся в результате сложных физико-химических процессов в жидком, затвердевающем и твёрдом металлах. Также имеют место быть обнаружения крупных неметаллических включений или экзо-эндогенных включений [397], так называемых кластерных на основе магния и кальция.

С другой стороны, в современной металлургии проблемы с эндогенными включениями решены, а с экзогенными и смешанными включениями (экзо-эндогенные) задача снижения их актуальна и в настоящее время [338, 419, 432].

Вторичное окисление на УНРС

Одним из основных источников прироста оксидов в стали является вторичное окисление стали на этапе технологических переливов. Большинство крупных включений образуются за счёт вторичного окисления кислородом воздуха, который поступает в расплав на разливке стали.

Перелив расплава из сталеразливочного ковша в промежуточный ковш на начальном этапе разливки; при этом из-за сильной турбулентности и всплесков расплава стали в промежуточном ковше взаимодействуют с кислородом воздуха, а продуктами этой реакции становятся оксидные пленки, которые, покрываясь слоями жидкого расплава, являются центрами гетерогенного образования зародышей оксидных частиц [151].

Подсос воздуха встык между стакан-коллектором и защитной трубой, а также встык между стаканом-дозатором промежуточного ковша и погружным стаканом; при этом элементы-раскислители (Al, Ti, Ca, Si, и др.), растворенные в расплаве, образуют неметаллические включения, размеры которых в несколько раз превышают продукты раскисления [373].

Не менее важным источником образования экзогенных макровключений является захват частиц рафинирующего шлака сталеразливочного ковша и покровного шлака промежуточного ковша [115]. При этом шлаковые включения имеют размер 10-300 мкм, сферическую форму и содержат большое количество CaO или MgO.

Например, японские исследователи [275] разделяют оксидные включения по источникам их образования: 1) раскисление стали; 2) вторичное окисление стали; 3) оксидные включения извне (экзогенные). При этом вторичное окисление разделяют на окисление через: шлак; воздух; огнеупоры. Оксидные неметаллические включения извне делят на: шлак (стальковша, промковша и кристаллизатора) и огнеупоры стальковша и промковша. Из данного многообразия источников включений не хватает смешанных включений (экзо-эндогенные), например, попадания тугоплавких включений в слиток с поверхности огнеупорной металлопроводки УНРС и др.

Окисление поверхности металлического расплава оксидами железа, марганца или кремния, которые содержатся в шлаке сталеразливочного ковша и покровном шлаке промежуточного ковша, происходит за счёт [207]:

- эмульгирования и захвата рафинирующего шлака промежуточного ковша турбулентными потоками разливаемой стали при технологических переливах ме-

талла и неустановившихся режимах разливки [115, 131, 143, 177, 159]. Этот источник экзогенных включений самый опасный, поскольку окончательные размеры включений могут быть значительными, а возможности их всплытия и удаления ограничены, так как они образуются на завершающей стадии транспортировки расплава, что позволяет включениям попадать непосредственно в слиток (в кристаллизатор);

- захвата покровного шлака промежуточного ковша в кристаллизатор турбулентными потоками расплава и вихрями на границе раздела фаз сталь–шлак, направленными к стакан-дозатору (погружному стакану) в промежуточном ковше, в случае, когда глубина жидкой ванны в ковше достаточно мала. Этот процесс протекает в момент замены сталеразливочного ковша или когда скорость потока, выходящего из кристаллизатора, превышает скорость разливки [188].

Механизм образования шлаковых включений заключается в том, что большое количество оксидов FeO и MnO, содержащихся в шлаке, реагирует с растворенным алюминием, образуя глинозём.

Шлаковые экзогенные макровключения образуются в период технологических переливов расплава, содержащего различные соотношения составных частей шлаковой фазы [199]:

- шлак, попадающий из сталеплавильного агрегата (электродуговая печь или конвертер) системы CaO-MgO-SiO₂-FeO с отношением (CaO+MgO)/SiO₂=3-6 и перенесенный из сталеразливочного ковша в промежуточный ковш;

- шлак сталеразливочного ковша (вторично окисленный), который обычно представлен системой CaO-Al₂O₃-SiO₂ (с малым содержанием SiO₂ для сталей, раскисленных алюминием, и малым содержанием Al₂O₃ для сталей, раскисленных кремнием) [263];

- покровный шлак промежуточного ковша, представленный системой CaO-Al₂O₃-SiO₂ с достаточно высоким отношением CaO/(Al₂O₃+SiO₂) [199];

- шлакообразующая смесь кристаллизатора, содержащая компоненты CaO-SiO₂-Al₂O₃ с добавками углерода, различных флюсов (Na₂CO₃, Na₂O, K₂O, Li₂O, CaF₂ и др.) с отношением CaO/SiO₂ около 1 [295].

Еще одним важным источником образования крупных экзогенных включений являются частицы, попавшие в сталь в результате разрушения рабочего слоя футеровки сталеразливочного и промежуточного ковшей. Эти включения имеют достаточно большие размеры и неправильную геометрическую форму. Такие включения служат центрами гетерогенного зародышеобразования глинозёма. Как показывает практика, продукты эрозии или механического разрушения огнеупорных материалов могут радикально снизить качество чистой стали. Эрозия футеровки происходит в областях образования турбулентных потоков и особенно быстрыми темпами развивается в комбинации с вторичным окислением высокой температурой и химическими процессами [289].

На процесс эрозии огнеупоров влияют такие факторы:

- химический состав сталей, имеющих, например, повышенное содержание марганца или растворенного кислорода [327];
- реакции вторичного окисления расплава на поверхности металл-огнеупор путём связывания в стабильные оксиды, содержащиеся в рабочем слое футеровки промежуточного ковша, стопора и стакана-дозатора [160];
- разрушение и захват частиц рабочего слоя огнеупоров ковшей, коллектора, защитной трубы, стакан-дозатора и погружного стакана вследствие соударения с турбулентными потоками расплава [271].

Растворенный в жидкой стали алюминий реагирует с кислородом, содержащимся в огнеупорной футеровке и связующим материале. Происхождение кислорода связано с образованием CO, когда углерод огнеупоров реагирует со связкой или силикатными примесями, а также при разложении кремнезёма [320]. По этой причине на практике для производства чистых сталей используют периклазовые или корундовые огнеупоры вместо кремнеземистых.

К самым распространенным неметаллическим включениям, которые присутствуют в стали, относятся корунд, шпинель, силикатные и алюмосиликатные стекла [161, 179, 239, 241, 296, 297].

Отмечается, что не все ресурсы и возможности используются на современном сталеплавильном и разливочном оборудовании для снижения содержания

в металле неметаллических включений. В частности, это организационные вопросы и задачи по корректировке и исполнению технологии именно с точки зрения её организации. Многие авторы работ [127, 180, 334, 397] ссылаются на низкий уровень исполнительной дисциплины (низкая культура производства стали) или грубые нарушения технологии раскисления, разливки и др. Зачастую данная трактовка может быть не всегда корректной, так как не в полной мере раскрыты глубинные причины данных нарушений, их первопричины. Причинами может быть, как сама разработанная и принятая на производстве технология, так и используемые материалы в производстве и допускаемые ошибки в организации производства и другие причины, которые могут быть и решающими.

Допускаемая загрязненность неметаллическими включениями непрерывнолитых заготовок определяется их назначением и особенностями передела. Например, в зависимости от назначения металлопродукции требования по содержанию неметаллических включений могут отличаться значительно [164, 185]. Критический размер включений и содержание примесей в высококачественных сталях представлено в таблице 1.1 [164].

Предельные уровни этих примесей, газов и включений достигаются в промышленном производстве за счёт комбинации различных технологических процессов внепечной обработки стали. Требование к содержанию примесей в высококачественных сталях становится все более строгим. Меры для удовлетворения требований были промышленно развиты, но необходимы дополнительные усилия, чтобы сделать их более эффективными и экономичными.

Имеет место быть другой подход по производству рельсов и железнодорожных колес. При производстве некоторых марок стали данного транспортного металла присутствие глинозёмистых включений недопустимо. С целью минимизации включений в данной стали осуществлен уклон технологии полного отказа от алюминия и в том числе как основного способа раскисления жидкого полупродукта. Несмотря на то, что значительное улучшение чистоты рельсовой стали и повышение её металлургического качества в России достигнуто в результате перехода от ковшового раскисления стали алюминием к раскислению её ком-

плексными раскислителями без алюминия [180]. Комплексное раскисление рельсовой стали лигатурами без применения алюминия позволило исключить образование в головке рельсов строчек включений глинозёма, являвшихся очагами зарождения контактно-усталостных повреждений рельсов. Отсутствие строчечных неметаллических включений в головке рельсов привело к повышению их эксплуатационной стойкости. По мнению автора данной диссертации, не было попыток минимизировать неметаллические включения на основе алюминия по мероприятиям, направленных на получение «чистой стали» по кислороду без исключения алюминия.

Таблица 1.1 – Типичные требования к чистоте стали, оговариваемые в зависимости от применения металлопродукции [164]

Группы марок сталей и их применение	Допустимое содержание примесей, ppm	Качество поверхности и максимальный (критический) размер включений, мкм	Эксплуатационное свойство
Автолист и лист для глубокой вытяжки. IF-сталь. Сверх глубокая вытяжка	$[C] \leq 20$, $[N] \leq 30$, содержание P, S, H, O и оксидов должно быть минимизировано	–	Среднее значение коэффициента Ланкфорда (степень вытяжки) $r > 2,0$
Цельнотянутые консервные банки. Сталь глубокой вытяжки	$[C] \leq 30$, $[N] \leq 40$, $[O]_{\text{общий}} \leq 20$	< 40	Отсутствие трещин при формовке изделия
Трубные стали	$[S] < 5$ или < 30 $[N] \leq 50$ $[O]_{\text{общий}} \leq 30$	Высокое качество поверхности металлопроката обеспечено малым размером и низкой концентрацией включений	Стойкость к водородному растрескиванию
Шарикоподшипниковая сталь и изделия для производства подшипников качения	$[Ti] \leq 15$, $[O]_{\text{общий}} \leq 10$	< 10	Устойчивость к контактной усталости при качении
Корд для автошин и каната	$[H] \leq 2$, $[N] \leq 40$, $[O]_{\text{общ}} \leq 15$, $[Al] < 10$	Контроль поверхности, < 10	Устойчивость к разрыву
Толстый лист	$[H] \leq 2$, $[N] \leq 40$, $[O]_{\text{общий}} \leq 20$	< 20	Механические свойства
Теневая решетка для производства кинескопов	Низкое содержание S	< 5	Четкость изображения
Пружинная проволока	$[Al] < 10$	Контроль поверхности, < 20	Высокое сопротивление упругим деформациям и низкий коэффициент остаточного растяжения
Выводные рамки для микроэлектроники	–	< 5	–
Листовая сталь для транспортировки сжиженного природного газа	$[P] < 30$, $[S] < 10$	–	Устойчивость к межзёрненной хрупкости
Закаленная сталь для машиностроения и энергетики	$[O] < 15$, $[Ti] < 50$	< 15	Устойчивость к износу и усталости

Степень вредности включений в подшипниках оценивают по их влиянию на контактную усталостную долговечность. Последняя, наряду с составом включений, зависит от их размеров. Образцы с оксидными включениями менее 10 мкм имеют усталостную долговечность, на порядок большую, чем образцы с оксидами крупнее 20 мкм [240].

Нормы на допустимое содержание разных включений (оксидов и сульфидов) в прокате обычно установлены в соответствии с ГОСТ, техническими условиями и соглашениями. Например, для контроля загрязненности проката неметаллическими включениями используют металлографический метод по ГОСТ 1778. Металлографический метод оценки загрязненности металла включениями предусматривает изготовление шлифов шириной 20 мм и длиной, равной половине толщины заготовок, включая все структурные дендритные зоны. Шлифы просматриваются при увеличении в 100 раз. К крупным включениям относят те, которые имеют размер более 40 мкм, что соответствует баллу 2-3 шкалы ГОСТ 1778.

Кроме ГОСТ 1778 металлографические исследования неметаллических включений в качественных сталях проводят согласно другим зарубежным стандартам: ASTM E 1245, ASTM E 2142, ASTM E 45, DIN EN 10247, ASTM E 2283 и др. В современной металлургии учитывают следующие показатели чистоты стали по включениям [390]:

- количество включений (шт./мм²);
- размер неметаллического включения (мкм);
- химический состав и морфология включений;
- равномерность распределения включений в объёме металла;
- содержание общего кислорода в металле (ppm или масс. %);
- источники образования неметаллических включений (эндогенные, экзогенные и экзо-эндогенные).

Исследования неметаллических включений по типу и источников их происхождения осуществляются с использованием методов оптической металлографии и электронной микроскопии, а также других методов исследований включений

[144, 392] и интерпретации этих данных методами термодинамического моделирования [200, 210, 336].

Кроме этого, существует положительный пример комбинации двух известных методов исследования неметаллических включений: фракционный газовый анализ (ФГА) и электрохимическое растворение с последующим анализом включений на электронном микроскопе (исследование включений в формате 3D) [90, 130, 382]. Такой подход позволяет точно определить состав, размер и морфологию неметаллических включений в отобранных пробах металла и установить источник их поступления для конкретного производства. В данных работах было отмечено, что рекомендуется выдерживать содержание общего кислорода не более 0,0020 масс. %.

В работе [397] было установлено, что крупные экзогенные включения неравномерно распределены в объёме готовой продукции, которые нельзя описать методами, применяемыми сегодня в промышленности. Поэтому была предложена оригинальная методика интерпретации результатов измерений, полученных по стандарту ASTM E 2283, позволяющая расширить границы его применимости на экзогенные включения. Была представлена методика ASTM E 2283 для выявления случайных одиночных экзогенных включений среди обнаруженных неметаллических включений, а также для прогнозирования размеров максимально возможных экзогенных включений, если последние имеют системный источник попадания в расплав и описывается соответствующим распределением Гумбеля.

В этой же работе [257] было представлено, что на данный момент производимая оценка неметаллических включений в промышленности необъективна и требует разработки и корректировки подходов для проведения сдаточного контроля, в том числе между переделами, а также для совершенствования получения этих сталей.

В готовой стали кислород присутствует в виде твёрдых включений, представляющих собой простые и сложные окислы элементов, присаженных в металл для раскисления или легирования. По своему происхождению кислородные включения разделяются на следующие типы [11].

1. Продукты реакций раскисления и легирования. Включения этого типа составляют основную массу всех включений. Они зарождаются внутри самого металла в результате процессов, происходящих при выплавке, раскислении, разливке и кристаллизации, и поэтому их называют эндогенными.

2. Продукты разрушения огнеупорных материалов, попадающих в жидкую сталь вследствие их размывания и ошлакования.

3. Окислы элементов и их соединения, образующиеся в результате вторичного окисления – взаимодействия жидкой стали с атмосферой во время выпуска и разливки.

4. Окислы, вносимые ферросплавами.

5. Частицы сталеплавильного шлака, запутавшиеся в жидком металле.

Включения этих типов называют экзогенными (т.е. внешними, посторонними), так как они попадают в металл извне.

В жидкой стали различные типы включений могут реагировать между собой, образуя сложные включения как по происхождению, так и по своему составу. Следует отметить, что, кроме указанных групп включений, в стали, раскисленной элементами с большим сродством к азоту, образуются азотистые включения – нитриды, которые являются эндогенными. В стали могут быть также включения карбидов, фосфидов и др. Содержание оксидных включений в металле колеблется в широких пределах и зависит главным образом от технологии раскисления. В углеродистых спокойных сталях весовое содержание включений составляет 0,005-0,015 %. Для успешной борьбы с неметаллическими включениями необходимо знать их природу, свойства и характер взаимодействия с жидкой сталью.

Авторы [282] предложили улучшенный метод классификации неметаллических включений по трём уровням с применением стандарта ASTM E 2142. Один из уровней классификации включает установление источников экзогенных включений. В зависимости от состава, включения подразделяются на четыре категории: результат вторичного окисления металла; огнеупоры сталеразливочного или промежуточного ковшей; шлак сталеразливочного или промежуточного ковша и эрозия огнеупоров металлопроводки УНРС. Данный уровень классификации

актуален для сталеплавильного производства, так как определяет необходимость реализации комплекс эффективных технологических решений и мероприятий по снижению в металле неметаллических включений.

Анализ результатов производства преобладающей части сортамента сталей на отечественных и зарубежных металлургических предприятиях отчетливо свидетельствует о взаимном влиянии процессов, происходящих в ковше, что делает проблему обеспечения определенного вида включений и их заданной концентрации в стали крайне сложной [200].

Во многих случаях неметаллические включения являются причиной отсортровки металла по результатам ультразвукового контроля вследствие обнаружения расслоений как в осевой зоне проката, так и вблизи поверхности, поверхностных дефектов типа плена или «пузырь-вздутие», трещин и других. На ОАО «Северсталь» были выполнены детальные исследования сталеплавильных дефектов на стали 08Ю и IF [200]. В областях, прилегающих к дефектам, всегда присутствуют крупные неметаллические включения или скопления включений. В основу неметаллических включений входят составляющие соединения оксидов Al, Si, Ca, Ti и Mn. В основу дефекта «пузырь-вздутие» входят оксиды Al и Ca с добавками оксидов Si, Ti и Mn. Также могут быть оксиды на основе Al-Mn, Al-Si с незначительными добавками V и Ti, а также оксидные частицы сложного состава на основе Al-Ca с добавками Mg, Si, Ti и Mn. Идентификация в составе включений оксидов Ti, V свидетельствует о существенном влиянии на формирование дефектов процессов вторичного окисления металла.

Авторы работы [200] считают, что существует два подхода снижения неметаллических включений. В первом, для предупреждения возможности образования включений определенного типа предполагается исключение или существенное ограничение использования материалов, которые могут приводить к их формированию. Эти ограничения, в частности, касаются использования алюминия в производстве рельсовых, кордовых, ряда трубных марок сталей из-за отрицательного влияния корундовых и алюминатных включений на механические и другие служебные характеристики металла или применение силикокальция и других

кальцийсодержащих материалов в производстве трубных сталей с высокой коррозионной стойкостью в водных хлорсодержащих средах. Второй подход по мнению этих же авторов [200] учитывает, что как общее количество неметаллических включений в готовой стали, так и их природа определяются не только образованием включений по ходу обработки металла, но и характером их трансформации и степенью ассимиляции шлаком в процессах ковшевой обработки и непрерывной разливки. Как свидетельствуют результаты большого числа промышленных исследований с использованием стабильных маркеров металла и шлака, путь, основанный на удалении включений, является намного более эффективным. Для реализации второго, более прогрессивного подхода, к управлению неметаллическими включениями в стали необходимы представления о процессах, которые протекают при рафинировании (раскислении и десульфурации); доведении химического состава (введение ферросплавов, лигатур и других присадок) стали; модифицировании неметаллических включений; продувке расплава инертным газом; взаимодействии металла со шлаком при ковшевой обработке и непрерывной разливке; при кристаллизации слитка. В данной диссертации второй подход будет рассматриваться более подробно, так как следует проводить исследования для контроля процессов образования неметаллических включений в период активной работы с жидким и кристаллизующимся металлом.

1.2 Производство чистых сталей по содержанию оксидных и сульфидных неметаллических включений

Чистота стали является важным фактором её качества. Поэтому потребность в более чистых сталях растёт с каждым годом. Так называемые «чистые стали» – это обычно стали, в которых содержание примесей, таких как, фосфор, сера, кислород, азот, водород, иногда и углерод, а также неметаллических включений очень низкое, а в некоторых случаях нежелательные цветные примеси. По-

вышение чистоты стали становится все более и более важной целью для учёных-металлургов, а также важной задачей для производителей стали. Потребность в сталях с повышенными механическими свойствами вынуждает её производителей повышать чистоту их конечной продукции. Чтобы достичь высокой чистоты стали необходимо контролировать и совершенствовать весь комплекс технологических операций в ходе всего процесса производства стали, таких как раскисление, легирование, внепечная обработка стали и разливка.

Контроль качества стали, производимой в сталеплавильном производстве, требует точных методов оценки её чистоты по неметаллическим включениям. В некоторых случаях необходимо анализировать плотность микровключений на единицу площади шлифа, состав включений, их распределение по размерам, наличие в стали макровключений. Для этой цели существуют прямые методы анализа (являются контрольными, очень дороги и продолжительны по времени анализа) и непрямые – менее затратные, но служащие лишь относительными индикаторами качества и чистоты стали.

Прямой контроль включений: металлографическое исследование (визуальный контроль), компьютерный анализ изображения на оптическом микроскопе, сканирующая электронная микроскопия, ультразвуковое тестирование и др. На практике время, затрачиваемое на прямой контроль неметаллических включений от разливки металла до выдачи результатов, составляет значительное время как минимум несколько суток.

Косвенный контроль включений – это анализ содержания общего кислорода и прирост концентрации азота в период перелива металла из сталеразливочного ковша. В настоящее время на некоторых металлургических предприятиях не в полном объёме реализован косвенный контроль качества металла из-за отсутствия достаточных ресурсов: персонал и испытательное оборудование.

Известно, что общий кислород определяет чистоту стали по оксидам. Содержание связанного кислорода в виде оксидов зависит от технологии раскисления и удаления включений в ковше, а также применяемой практики разливки металла. Кислород, находящийся в жидкой стали, вследствие резкого уменьшения

возможной его концентрации в твёрдой стали, выпадает из раствора в момент кристаллизации и тут же формируются нежелательные оксидные включения. Так как эти процессы происходят на поздней стадии перехода жидкости в твёрдое состояние, то уже нельзя рассчитывать на всплывание образовавшихся оксидов. Поэтому сталь получается более чистой и будет отличаться лучшим качеством, в которой в момент затвердевания осталось мало общего содержания кислорода (растворенного и взвешенного в окислах) [59, 180].

На рисунке 1.1 представлена схема «круговорота» содержания общего кислорода в руде, чугуна и стали на различных переделах чёрной металлургии. В сталеплавильном переделе конечная концентрация общего кислорода в жидкой стали находится в диапазоне от 1 до 50 ppm (от 0,0001 до 0,0050 масс. %), а в твёрдой стали от 5 до 35 ppm (от 0,0005 до 0,0035 масс. %). Эти концентрации кислорода обусловлены физико-химическими процессами, которые протекают в процессе производства и разливки стали при взаимодействии с кислородом из атмосферы воздуха, шлаком и огнеупорной футеровки [6, 410, 412]. Как ранее было отмечено, что в данной диссертационной работе рассматривается сталь, раскисленная алюминием, и не рассматриваются металлические цветные примеси (Cu, As, Sn, Sb и др.), которые также характеризуют чистоту стали и влияют на её качество. В общем понятии «чистоты стали» следует опираться на содержание в стали следующих примесей и газов: $[O]_{\text{общий}}$, [H], [N], [S] и [P] (таблица 1.2). Гуляев А.П. называл «чистой сталью» такую сталь, в которой сумма всех атомов примесей и газов на 1 млн. атомов железа составляет менее 1500 [26]. Кроме этого, одновременно предлагается к «чистой стали» относить сталь с объемной долей включений не более 0,020 об. %.

Чистоту стали по оксидным неметаллическим включениям принято рассматривать концентрацию общего кислорода в стали. Содержание серы характеризует металл по чистоте сульфидных включений. В настоящее время в современной металлургии решена задача получения стали с содержанием серы менее 0,0010 масс. %. Способы получения такой стали известны и описаны в открытых источниках и публикациях [38, 62, 117, 340, 351, 359, 360, 375, 389, 398]. Еще

30 лет назад было выполнено достаточное количество исследований по сульфидным и оксисульфидным неметаллическим включениям в сталях при содержании серы в металле более 0,0150 масс. % [57]. Сегодня вопрос получения стали с низким (менее 0,0150 масс. %) и ультранизким (менее 0,0010-0,0050 масс. %) содержанием серы в современной металлургии решен.



Рисунок 1.1 – Схема содержания общего кислорода на различных переделах в чёрной металлургии [410]

В 80-х годах прошлого века началось массовое внедрение новой технологии – ковшевая обработка стали синтетическим шлаком, названной по именам своих создателей методом Перрена (Франция) – Точинского (Россия, тогда СССР). Этот метод внепечной обработки стали позволил добиться заметного обессеривания стали, снижения содержания в ней кислорода и неметаллических включений [62]. Но при всей своей простоте он оказался слишком дорогим и энергозатратным. В этот же период времени один за другим стали появляться агрегаты (установки) вакуумной дегазации жидкой стали, продувки её нейтральными и активными газами [18, 37, 62].

Чтобы снизить концентрацию кислорода в металле на завершающих стадиях плавки или при рафинировании на внепечных установках обработки стали проводят его раскисление – искусственное снижение концентрации кислорода в жидком металле до необходимого уровня [29, 210]. Обычно раскисление проводят введением в жидкий металл (во время выпуска плавки в ковш или ковш после выпуска плавки) веществ, снижающих растворенный кислород. К таким веществам относятся в металлургии прежде всего марганец, кремний, алюминий и кальций [36]. При раскислении образуются неметаллические включения – оксидные соединения, которые в значительной степени удаляются (всплывают из-за существенно меньшей плотности) из жидкого металла еще до его кристаллизации.

Таблица 1.2 – Содержание вредных примесей, газов и объемной доли неметаллических включений для «чистой стали» по данным А.П. Гуляева

Содержание примесей и газов		Электросталь	Кислородно-конверторная сталь
[O] _{общий}	масс. %	0,0020–0,0040	0,0050–0,0080
	атомов на 1 млн. атомов железа	~ 150	~ 350
[H]	масс. %	0,0004–0,0006	0,0001–0,0005
	атомов на 1 млн. атомов железа	~ 250	~ 150
[N]	масс. %	0,0070–0,0100	0,0020–0,0500
	атомов на 1 млн. атомов железа	~ 300	~ 100
[S]	масс. %	0,0100 – 0,0200	0,0200 – 0,0300
	атомов на 1 млн. атомов железа	~ 300	~ 500
[P]	масс. %	0,0100 – 0,0200	0,0200 – 0,0300
	атомов на 1 млн. атомов железа	~ 300	~ 500
Сумма всех загрязнений, атомов на 1 млн. атомов железа		~ 1300	~ 1600
Объемная доля неметаллических включений, об. %		около 0,020	нет данных

Технология раскисления стали во многом определяет её качество, эксплуатационные характеристики, зависящие не только от остаточной концентрации кислорода, но и от природы, количества, размеров и характера распределения в металлической матрице неметаллических включений [210]. Проблема оксидных неметаллических включений и рациональной организации процесса раскисления стали остается по-прежнему одной из важных в металлургии.

По классификации, предложенной В.И. Явойским [15], в металле выделяют: первичные неметаллические включения (формируются в жидком металле при высоких температурах); вторичные неметаллические включения (образуются при охлаждении металла до температуры ликвидус); третичные неметаллические включения (формируются при кристаллизации в интервале температур ликвидус и солидус); четвертичные неметаллические включения (образуются при охлаждении твёрдого металла). Помимо этого, возможна трансформация любых включений, связанная во взаимодействии их с компонентами металла при нагреве слитков под прокатку и при термообработке металла.

Термодинамический анализ раскисления сталей состоит в расчёте равновесий процессов взаимодействия растворенного в металле кислорода с раскислителем с целью определения следующих параметров [210, 267]:

- природы и состава продуктов раскисления (неметаллических жидких и твёрдых включений или газовых смесей);
- остаточных концентраций кислорода и раскислителя в стали;
- равновесного давления кислорода;
- рационального состава раскисляющих сплавов.

Для такого расчёта необходимо знать константы равновесия реакций раскисления и зависимости их от температуры, иметь информацию об активностях компонентов металлических и оксидных фаз, а также о зависимостях их от состава соответствующих фаз.

Известно, что алюминий и титан существенно повышают вязкость жидкой стали [14] или уменьшает текучесть жидкой стали. В соответствии с уравнением Стокса, скорость всплывания включений обратно пропорционально динамиче-

ской вязкости жидкой стали. Существовало мнение, что в жидкой стали, содержащей алюминий и титан, эффективность всплывания и отделения включений заметно снижается и получить «чистую сталь» считается проблематичным.

Процесс удаления мелких включений (около 5 мкм) более медленный. Долгое время считали, что включения Al_2O_3 всплывают в 4-8 раз медленнее, чем равные по размерам включения силикатов. Это связывали с неправильной формой Al_2O_3 , а также изменением ориентации включений глинозёма во время всплывания и их плотностью, а также коэффициентом смачиваемости.

В свое время также считали, что порядок раскисления жидкой стали должен быть таким, чтобы первоначально обеспечить получение жидких неметаллических включений, применяя предварительное раскисление стали марганцем и кремнием с добавками малого количества алюминия. При этом исходили из того, что преобладающая часть включений удаляется по закону Стокса, согласно которому скорость удаления пропорциональна квадрату радиуса, следовательно, необходимо добиваться формирования включений, способных к быстрому укрупнению и удалению. Этим требованиям соответствуют жидкие продукты раскисления: они легко «укрупняются», в результате чего увеличиваются размеры частиц и быстро всплывают из-за разности плотностей металла и включений; хорошо ассимилируют твёрдые включения (типа Al_2O_3), которые образуются на второй стадии раскисления при введении сильных раскислителей [28, 54].

Последующие исследования [5, 7] поверхностных свойств на межфазных границах металла – неметаллические включения – шлак – газовая фаза показали, что особенности удаления продуктов раскисления связаны главным образом не с размером, а с типом включений. Было установлено, что продукты раскисления сильными раскислителями (Al_2O_3) удаляются из жидкой стали быстрее, чем силикаты. Быстрое удаление включений корунда объясняется высоким межфазным натяжением (2000 мДж/м²) и явлением скольжения. Также было показано, что силикаты, характеризующиеся хорошей смачиваемостью и меньшим значением межфазного натяжения (в три раза меньше: 600-800 мДж/м²), при тех же самых размерах удаляются значительно медленнее.

Процесс и способ раскисления прежде всего определяют свойства готового металла, например, трубы, колеса, рессоры и др. Основные методы раскисления: глубинное (осаждающее), диффузионное и обработка стали вакуумом.

К основным раскислителям в современном сталеплавильном производстве относят:

- марганец металлический или ферромарганец с низким или высоким содержанием углерода (ведущий химический элемент марганец);
- ферросилиций FeSi с низким или высоким содержанием углерода (ведущий химический элемент кремний);
- алюминий первичный и вторичный с концентрацией Al от 85 до 99 масс. %;
- углеродосодержащие материалы (ведущий химический элемент углерод);
- комплексные раскислители (различные сплавы и смеси материалов: Si-Mn, Al-Si-Mn, C-Si-Mn, C-Al-Si-Mn, CaC₂-Al и другие комбинации).

Преимущество комплексного раскисления – обычно это меньшее содержание растворенного кислорода по сравнению с раскислением только одним элементом. Под комплексным раскислением обычно понимают раскисление стали сложным по составу сплавом, например, силикомарганцем, силикокальцием, сплавом АМС (алюминий, марганец, кремний) или другим многокомпонентным сплавом [210]. Практика раскисления показывает, что скорость процесса, глубина раскисления, состав неметаллических включений, скорость их удаления зависят от последовательности ввода раскислителей и легирующих компонентов и соотношения их концентраций в комплексных сплавах для раскисления. А.Ф. Вишкарев определяет задачи комплексного раскисления следующим образом [43]: «Комплексное раскисление ставит своей целью минимизировать содержание кислорода в металле для повышения чистоты стали от неметаллических включений, повысить эффективность использования одного из компонентов комплексного сплава за счёт его защиты другими компонентами, изменить термовременную природу неметаллических включений, их морфологию с целью облегчения удаления неметаллических включений из металла и уменьшения вредного влияния

на свойства готовой продукции». Следует также учитывать, что легированные стали имеют сложный состав. При их производстве, даже если сталь раскисляется алюминием, легирующие добавки также могут принять участие в раскислении. Поэтому при раскислении сложнолегированных сталей всегда будут реализовываться схемы комплексного раскисления [210].

В настоящее время в металлургии распространено три вида раскисления по степени раскисленности стали в атмосфере [89]:

1. Сталь, раскисленная марганцем, до достижения уровня растворенного кислорода 0,0100-0,0200 масс. % (кипящая сталь);

2. Полуспокойная сталь с содержанием растворённого кислорода 0,0020-0,0070 масс. % (рядовые марки стали, арматурная сталь и др.).

Данную сталь раскисляют следующими элементами:

- Si / Mn - содержание растворенного кислорода 0,005-0,007 масс. %;

- Si / Mn / Al в небольших количествах – содержание растворенного кислорода 0,0025-0,0040 масс. %;

- Si / Mn / Ca - содержание растворенного кислорода 0,0015-0,0020 масс. %.

3. Спокойная сталь раскисляется в основном за счёт применения алюминия для достижения растворенного кислорода в расплаве до уровня от 0,0002 до 0,0004 масс. %.

Спокойная сталь может быть самой чистой по содержанию в ней общего кислорода или чистая по оксидам. В настоящее время в связи с развитием методов внепечной обработки стали и успешной реализацией процессов непрерывной разливки [72] производство кипящей и полуспокойной сталей стала анахронизмом [210]. Поэтому в разрезе получения чистых сталей актуально рассматривать спокойную сталь, раскисленную алюминием.

Существуют различные методы удаления неметаллических включений из стали:

1. Отстаивание – процесс естественного всплытия включений за счёт меньшей их плотности по сравнению с плотностью стали. В дальнейшем всплывшие включения ассимилируются шлаком. При современных скоростях металлургиче-

ских процессов нет возможности надеяться только на процесс отстаивания из-за растянутости его во времени.

2. Применение комплексных раскислителей. Очень часто с целью получения в металле легкоплавких и легко коагулирующих, более крупных и вследствие этого хорошо всплывающих комплексов, применяют комплексные раскислители, представляющие собой сплав нескольких раскислителей: силикомарганец, силикокальций и др.

3. Продувка металла инертными газами ускоряет процесс укрупнения включений и их доставки к границе раздела металл-шлак.

4. Обработка металла на выпуске синтетическими шлаками. Шлак на основе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ позволяет неметаллическим включениям ассимилироваться в шлак. Эффективность обработки стали синтетическим шлаком во многом определяется свойствами самого шлака, к числу которых в первую очередь следует отнести температуру его плавления и вязкость, а также межфазное натяжение на границе с металлом [17, 182].

5. Обработка стали покровными шлаками, в течение которой происходит ассимиляция включений в шлаковую фазу. Это пункт продолжения пункта 4, так как процесс обработки синтетическими шлаками будет продолжаться в процессе внепечной обработки и в процессе корректировки химического состава шлака в сталеразливочном ковше. Химический состав шлака значительно влияет на удаление неметаллических включений в шлак [22].

6. Защита стали от вторичного окисления, которое способствует образованию вторичных, третичных (кристаллизационных) и послекристаллизационных включений.

Общие закономерности загрязнения металла базируются на том, что металл загрязняется сталеплавильным шлаком, продуктами эрозии футеровки, продуктами раскисления стали в ковше и в процессе затвердевания, а также в процессе вторичного окисления [185]. Одновременно с этим происходит процесс рафинирования стали от включений за счёт всплывания и выноса конвективными потоками металла включений к зеркалу и его ассимиляции шлаком. От того, какие

процессы будут превалировать зависит конечная чистота стали по неметаллическим включениям [46].

Вторичное окисление элементов происходит как вследствие увеличения их химического сродства к кислороду при понижении температуры металла, так и в результате его контакта с кислородом атмосферы. При соприкосновении жидкого металла с атмосферой происходит инжектирование воздуха и поверхностное окисление струи расплава. Суммарное содержание кислорода в стали в процессе выпуска и разливки может увеличиваться в два-три раза, повышается также и концентрация азота [68].

Работами, проведенными учеными МИСиС [68], установлено, что при разливке на УНРС без защиты струи величина активности кислорода в промежуточном ковше примерно в 2 раза, а в кристаллизаторе в 3 раза больше, чем в сталеразливочном ковше. Это свидетельствует о том, что не весь поступающий в металл кислород в результате вторичного окисления успевает провзаимодействовать с имеющимся в нём раскислителем.

По данным завода «Krupp Stahle AG» [68], во время разливки с защитой струи металла общее содержание кислорода в стали уменьшалось от 0,004 масс. % в сталеразливочном ковше, до 0,0030-0,0020 масс. % в промковше и кристаллизаторе. После удаления защиты общее содержание кислорода повышалось на 0,0020-0,0055 масс. %, достигая уровня 0,0080 масс. %, тогда как содержание растворенного в стали кислорода, определенное методом термо-ЭДС, увеличивалось на 0,0015 масс. %.

По данным, полученным на НЛМК [68], при непрерывной разливке без защиты по сравнению с разливкой с защитой содержание алюминия в стали снижается на 0,002-0,003 масс. % на участке сталеразливочный - промежуточный ковш и на 0,007-0,006 масс. % на участке промежуточный ковш - кристаллизатор.

В результате взаимодействия струи металла с воздухом в сталь поступает и азот. Согласно исследованиям, проведенным на НЛМК, при разливке без защиты струи содержание азота в стали увеличивается на участке сталеразливочный – промежуточный ковш на 0,0025 % и на участке промежуточный ковш-

кристаллизатор – на 0,0012 %. При защите струи металла аргоном содержание азота в стали снижается до 0,0008 %.

Кинетику процесса растворения газа в металле можно представить в виде четырех последовательных стадий [68]: подвода молекул газа к поверхности металла; диссоциации молекул газа на поверхности металла; адсорбции газа поверхностью металла; диффузии и растворения газа в металле. Лимитирующим звеном процесса является последняя его стадия.

Количество поглощенного металлом газа зависит от концентрационного градиента, температуры металла, удельной поверхности его контакта с атмосферой, свойств растворяющегося газа и поверхностной пленки металла, коэффициента диффузии, вязкости и поверхностного натяжения металла, скорости и характера его движения.

Автор работы [46] принял, что в процессе вторичного окисления сначала появляются окислы железа, которые затем восстанавливаются более активными элементами, например, алюминием, до Al_2O_3 . В результате включения, образующие из-за вторичного окисления, принято считать экзогенными, потому что они формируются уже в процессе разлива и имеют относительно крупные размеры.

Согласно работе [396], источниками поступления неметаллических включений в сталь в процессе её производства могут быть:

- эндогенные неметаллические включения образуются в результате реакций между растворенными компонентами (небольшой размер включений, чаще всего менее 40 мкм, но могут достигать и больших размеров): это продукты раскисления стали (оксиды) и сульфиды (MnS и CaS);

- экзогенные неметаллические включения, попавшие в расплав извне (большой размер включений, 40-100 мкм и более): вторичное окисление, захват шлака, износ или разрушение огнеупоров;

- экзо-эндогенные неметаллические включения [227], когда присутствует два вида источника поступления в металл в процессе производства стали или, когда экзогенное включение, так или иначе, видоизменилось в расплаве металла.

По мнению автора монографии [46], для повышения чистоты непрерывнолитых заготовок по неметаллическим включениям нержавеющей сталей необходимо: ограничивать содержание титана минимально допустимыми значениями; изолировать жидкий металл от воздуха на всех участках от сталеразливочного ковша до кристаллизатора; предотвращать появление плавающей корочки на зеркале металла в кристаллизаторе.

Загрязненность непрерывнолитых заготовок экзогенными включениями зависит от химического состава разливаемой стали, её физико-химического взаимодействия к огнеупорам и их качества, дизайна промежуточных ковшей, способов подвода и защиты металла, составов ковшевых и защитных шлаков. По склонности к вторичному окислению и образованию оксидных включений высокоактивные элементы располагаются в порядке убывания их свободной энергии: Al, Ti, Si, Cr, Mn, Fe. Сталь, содержащая алюминий и титан, имеет склонность к вторичному окислению в процессе разливки. Механизмы вторичного окисления алюминия и титана существенно отличаются. Контакт жидкого расплава, содержащий алюминий с воздухом, приводит к появлению плотной пленки окиси алюминий на поверхности расплава, которая затрудняет проникновение в металл кислорода и азота и замедляет процесс дальнейшего взаимодействия. Титан не образует плотной окисной пленки на поверхности металла, что способствует вторичному окислению более глубоких слоев металла. Оксиды и нитриды титана вместе с входящими в их состав карбидами титана образуют скопления включений в виде губки. Заворот в тело слитка этой губки, заполненной металлом, приводит к дефекту – титанистой пористости [48]. Обычно данный дефект глубоко залегает в металле. С этим связаны сложности отливки заготовок из нержавеющей сталей, легированные титаном (более 0,3 масс. %) [46, 48].

В представленных работах [23, 35] было рассмотрено, что снижение расхода алюминия с 1,5 до 0,3 кг/т для раскисления углеродистой и низколегированной стали приводило к повышению включений в 1,5 раза, а также уход от глинозёмистых (основа – Al_2O_3 и 3-8 масс. % FeO) к марганцевосиликатным включениям (20 масс. % Al_2O_3 , 20 масс. % SiO_2 , 35 масс. % MnO). Дополнительный плюс

от глубокого раскисления металла алюминием – это уменьшение ликвации сульфидных и оксидных включений в осевой зоне заготовок. Однако с увеличением глубины раскисления алюминием возросла роль защиты металла от вторичного окисления с целью исключить крупные кластерные неметаллические включения (размером ~80-400 мкм). Мероприятия по защите струи металла от вторичного окисления, на всём пути от промежуточного ковша до кристаллизатора, с применением шлаковых защитных смесей позволило снизить пораженность заготовок крупными кластерными включениями (более 80 мкм) почти в 20 раз.

Общие принципы получения стали с низкой концентрацией оксидных неметаллических включений представлены в работе [164]. Выдвинуто следующее: с целью уменьшения количества оксидных включений необходимо использовать инертную атмосферу, а также шлак и огнеупоры должны иметь низкий кислородный потенциал с достаточно хорошим перемешиванием расплава со шлаком. Типичными процессами для этой цели являются установка ковш-печь и вакууматор. Взвешенные мелкие частицы Al_2O_3 имеют тенденцию сталкиваться и агломерировать с образованием крупных кластерных включений Al_2O_3 во время переноса жидкой стали из сталеразливочного ковша в кристаллизатор, даже когда содержание кислорода очень малое. Например, 1 ppm (0,0001 масс. %) кислорода, содержащегося в частицах алюминия диаметром 2 мкм – это равняется 10^6 частиц/см³ расплава.

Авторы работы [240] представляют общие закономерности пораженности неметаллическими включениями макроструктуры непрерывнолитых заготовок, которые базируются на том, что металл загрязняется шлаком сталеразливочного и промежуточного ковшей, продуктами раскисления расплава и разрушения футеровки, а также в результате вторичного окисления высокоактивных элементов (в основном это – алюминий, титан и бор). Предложено разделять неметаллические включения на размеры. Включения условно разделяют на макро- и микро-, если они больше или меньше 1 мм соответственно. К эндогенным относят продукты взаимодействия высокоактивных элементов (Al и Ti) с кислородом и азотом, находящихся в жидкой стали или в воздухе. Сера в жидкой стали взаимодей-

ствуется с железом или марганцем и кальцием, образуя сульфиды. Этот вид включений, как правило, имеет размеры до 20 мкм. Титан образует нитридные или оксидные включения раньше, чем это формирует алюминий. К экзогенным относят включения, которые попадают в металл из шлака и в результате износа огнеупоров.

При любом способе выплавки жидкая сталь взаимодействует с кислородо-содержащей атмосферой. Возможность получения в промышленных масштабах чистого кислорода вывела на первый план в чёрной металлургии кислородно-конвертерный способ производства стали, а также технологию современной электросталеплавильной плавки, предусматривающей её интенсификацию продувкой сталеплавильной ванны кислородом в периоды плавления и окисления. В результате жидкая сталь может содержать значительное количество кислорода (косвенно – это неметаллические включения), который существенно влияет на технологические и эксплуатационные свойства стали.

По данным японских исследователей [24, 199] различный вклад образования неметаллических включений от выплавки до промежуточного ковша представлен на рисунке 1.2: влияния выпуска стали – 10 %, влияния сталеразливочного ковша – 60 % и промежуточного ковша – 30 %.

Такой подход оценки предлагается осуществлять для каждого сталеплавильного цеха отдельно. Следует оценить степень влияния каждого этапа производства стали: выпуски плавки, нахождение металла в сталеразливочном и в промежуточном ковшах. К сожалению, в настоящее время отсутствует единая методика или подход установления такого влияния с учётом технологических процессов, протекающих в современном сталеплавильном производстве.

В настоящее время существуют стандарты, которые ограничивают содержание серы в стали не более 0,0010 масс. % и кислорода не более 0,0010 масс. % [62]. Ещё в начале 70-х годов такие требования выглядели труднодостижимыми, но могли быть выполнены только при использовании особо чистых шихтовых материалов и переплавных процессов, прежде всего электрошлакового переплава. Например, допустимое по стандарту содержание серы и фос-

фора в конструкционных сталях достигало 0,040 масс. %, то есть в 40 раз выше, чем требуется сейчас. Новые способы разливки, например, «тонкий сляб» с толщиной от 50 до 105 мм и специализированное назначение металла (производство сварных труб) показывает, что необходимо производить сталь с содержанием серы менее 0,0030 масс. % и иногда менее 0,0010 масс. % и общего содержания кислорода менее 0,0020 масс. %, а в некоторых случаях менее 0,0010 масс. % [65-67, 73, 78, 79, 92, 101, 153, 174, 310, 353].

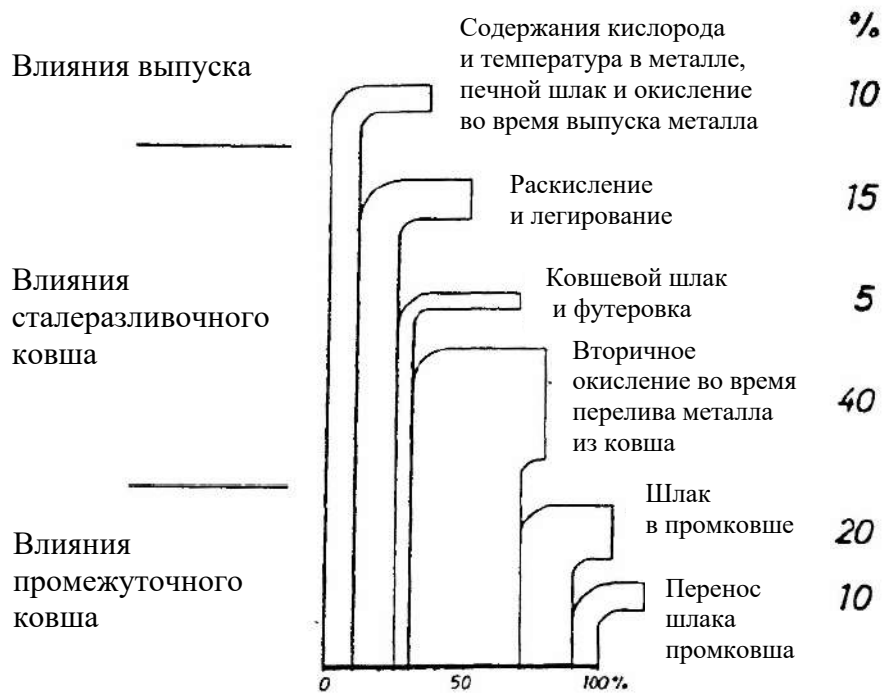


Рисунок 1.2 – Различный вклад внесения включений в сталь на разных этапах производства [199]

Исходя из обзора выше, для тонких слябов степень деформации за проход в черновых клетях составляет от 50-105 мм до 20-30 мм. В результате в осевой зоне сляба литая структура недостаточно прорабатывается, включения и ликвидирующие элементы имеют строчечное расположение в металле вдоль оси прокатки, что снижает прочностные характеристики металлопроката и приводит к ухудшению качества сварных труб (неудовлетворительная свариваемость). При разливке тонких слябов получается более мелкозернистая структура металла и меньшая область ликвации в осевой зоне сляба, чем при разливке «традицион-

ных» слябов толщиной 150-300 мм. Таким образом, для повышения качества металлопроката наряду с улучшением однородности структуры металла, следует снижать в жидком металле вредные ликвирующие примеси и включения.

В иных случаях отмечается аварийная работа разливочного оборудования (затягивание разливочных стаканов тугоплавкими включениями, прорывы кристаллизующейся корочки металла и др.) и снижение качества металлопроката (ухудшение механических свойств, расслоение металла, повышенная ликвация серы, поверхностные не допустимые дефекты – трещины, пленки и др.).

Проблема затягивания металлопроводки во время разливки известна в мировой металлургии более 60 лет [62, 197]. Исходя из текущего положения развития технологии в сталеплавильном производстве [50, 118, 127, 128, 141, 145, 255, 291, 292, 423] можно утверждать, что в настоящее время в современной металлургии успешно решена задача по разливаемости стали, раскисленной алюминием, с применением модифицирующей обработки кальцием совместно с мероприятиями, исключающими процессы вторичного окисления металла на производстве. Несмотря на это, есть много новых публикаций по данной проблеме, что говорит о существовании не решенной задачи разливаемости чистых сталей на УНРС для отечественных и зарубежных предприятий.

В середине 80-х годов трубная фирма «Валлурек» (производитель сварных газопроводных труб большого диаметра для трансконтинентальных газопроводов) начала активно внедрять технологию модифицирования стали кальцием, с целью исключения зарастания разливочных стаканов и стопоров на УНРС для стали, раскисленной алюминием [62]. В данном типе стали присутствуют твёрдые неметаллические глинозёмистые включения (они плавятся при температуре около 2000 °С). Обладая большой адгезией к огнеупорным материалам, содержащим MgO, включения затягивают каналы стопорных устройств и огнеупорной металлопроводки. При вводе в расплав кальция вместо твёрдых частиц глинозёма (корунда), в нём образуются включения алюмината кальция, находящиеся в жидком состоянии при температурах разливки стали. В материалах международного симпозиума по обработке стали кальцием было выдвинуты следующие

предположения [62]. Только при низком содержании серы достигается требуемое модифицирование неметаллических включений (менее 0,0050 масс. %), в ином случае могут образовываться тугоплавкие включения – сульфиды кальция (CaS).

До внедрения массовой технологии модифицирования металла кальцием все металлурги испытывали проблему при производстве стали, раскисленной алюминием, с контролируемым зерном (маркировочной пробе содержание алюминия более 0,010 масс. %). Обнаруживались крупные алюминатные включения в непрерывнолитых заготовках, а также отмечались частые нарушения нормального процесса разливки на УНРС. Предлагалось снижать и даже исключать ввод алюминия в расплав, что по мнению многих исследователей (в том числе и автора диссертации) являлось не совсем оптимально с точки зрения получения качественной продукции с низким содержанием включений. Но модифицирующая обработка стали кальцием решила проблему разливаемости металла на УНРС совместно с мероприятиями, исключающими процессы вторичного окисления металла на всей технологической цепочке.

За рубежом понятие «чистой стали» по оксидным включениям было сформулировано в 2001 году в Бельгии в Технологическом комитете (TECHCO), основанном Международным институтом стали и чугуна (IIISI) [153]. В TECHCO было сформулировано, что оксидными неметаллическими включениями можно управлять, то есть низкое содержание оксидов в стали – это успех в технологии производства стали и подтверждение высокой культуры производства в сталеплавильном цеху. Таким образом, отмечается важность организации процесса производства высококачественной стали.

Там же были определены следующие направления в улучшении технологии:

- первичное раскисление металла на выпуске плавки из сталеплавильного агрегата;

- внепечная обработка стали на установке ковш-печь (УКП) и вакууматоре;

- непрерывная разливка на УНРС.

Общие принципы технологии чистых сталей – это ужесточенный контроль

технологического процесса и непрерывного мониторинга ключевых технологических параметров в цехе (содержание растворенного кислорода в расплаве, расход материалов и энергоносителей, временные технологические параметры и пр.). Данный контроль обычно в современном цехе осуществляется за счёт применения автоматических средств мониторинга технологии и статистических средств обработки информации.

Влияние огнеупоров на неметаллические включения

Практически все современные сталеплавильные цеха применяют футеровку сталеразливочного и промежуточного ковшей, в состав которых входит MgO, из-за этого в металле обнаруживаются включения, в состав которых входит магний и магнезиальная шпинель ($MgO \cdot Al_2O_3$) [160, 241]. В сталеразливочном ковше формирование этих включений обычно объясняется через взаимодействие огнеупоров с расплавом и шлаком, что в итоге приводит к образованию как эндогенных, так и экзогенных включений [341].

Основные типы огнеупоров, используемые в футеровке стен и дна сталеразливочных ковшей, в состав которых входит MgO: периклазоуглеродистые ($MgO-C$), периклазоалюмоуглеродистые ($MgO-Al_2O_3-C$), алюмопериклазоуглеродистые ($Al_2O_3-MgO-C$), периклазоизвесткоуглеродистые, они же периклазодоломитоуглеродистые, ($MgO-MgO \cdot CaO-C$), алюмопериклазовые (Al_2O_3-MgO) – изделия и алюмопериклазовый (алюмошпинельный) бетон (Al_2O_3-MgO) [383].

Применение футеровки сталеразливочных и промежуточных ковшей из оксида магния связано с термодинамической стабильностью к различному химическому составу шлака и его доступностью, и распространённостью в металлургии. Для температур сталеварения 1500-1700 °C на рисунке 1.3 представлена стабильность оксидов, которая снижается в следующем ряду: $CaO \rightarrow ZrO_2 \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow MgO \rightarrow SiO_2$ [3].

В таблице 1.3 представлены преимущества и недостатки оксидных основ огнеупорных материалов для сталеразливочного и промежуточного ковшей и их применимость в металлургии.

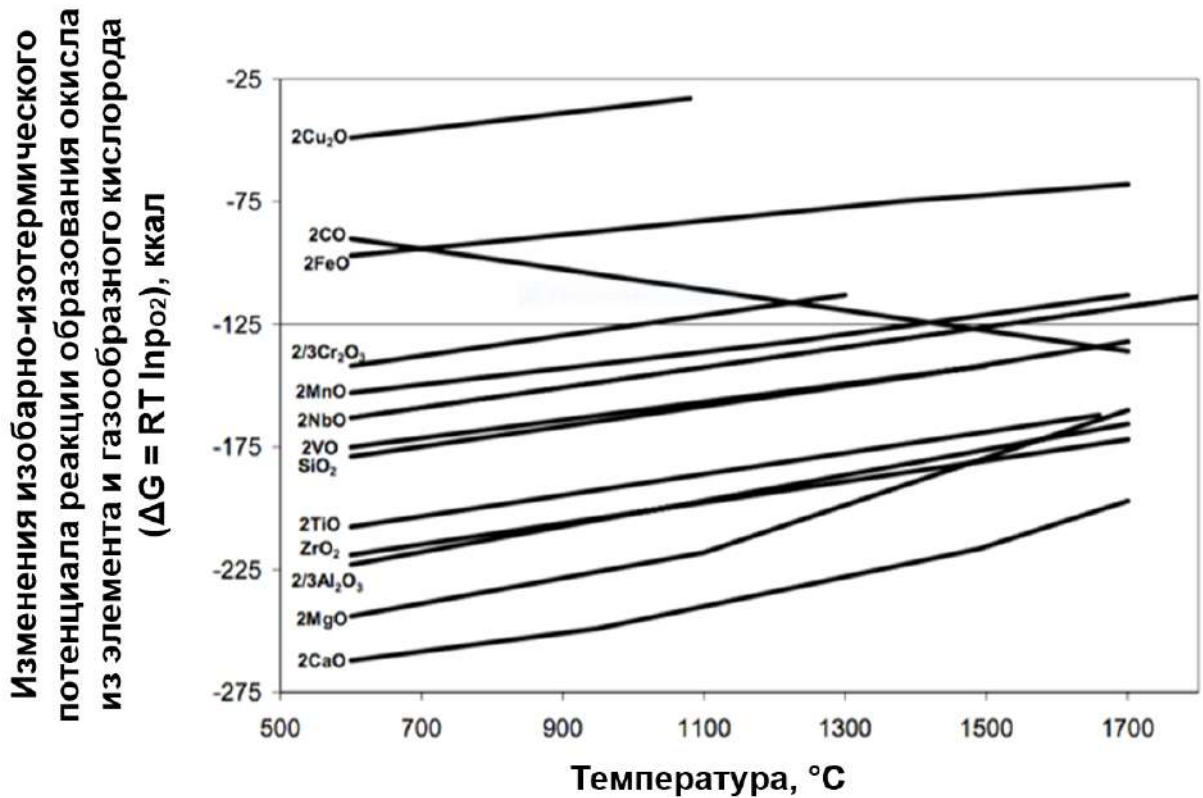


Рисунок 1.3 – Диаграмма Эллингема для реакции образования оксидов или зависимость изменения изобарно-изотермического потенциала реакции образования окисла из элемента и газообразного кислорода от температуры [3]

В таблице 1.4 представлена совместимость огнеупоров и шлака [342], которую также следует учитывать при выборе типа футеровки в зависимости от ведущего оксида в шлаке. Исходя из таблицы 1.4 наиболее универсальный материал для всех типов металлургических шлаков – это периклазоуглеродистые огнеупоры (MgO-C). Также возможно применение огнеупоров на основе Al_2O_3 , но при этом в шлаке должен отсутствовать оксид железа или марганца, а также в сталеплавильном цехе должен быть организован ритмичный оборот сталеразливочных ковшей с минимальным количеством термических перепадов температуры футеровки.

Таблица 1.3 – Преимущества и недостатки основ огнеупорных материалов для ковшей и их применимость в металлургии

Основа огнеупорного материала	CaO	ZrO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Описание	Гигроскопичен. Реагирует с Al ₂ O ₃ и может образовывать легкоплавкие соединения. Не подходит для большинства технологических операций по производству стали.	Низкая доступность и высокая стоимость.	Стабильный оксид. Точка плавления чистого MgO высокая (~2800 °C), что обеспечивает высокую устойчивость к остаточным соединениям (примесям). Все эти свойства позволяют изготавливать футеровку из MgO более низкой чистоты. Соединения MgO, такие как оливин (Mg, Fe) ₂ SiO ₄ могут привести к образованию шпинели (формируются дефекты в стали из-за неметаллических включений).	Химически чистый материал. Низкая реактивность и взаимодействие с компонентами в стали. Высокая плотность и низкая пористость. Самый низкий кислородный потенциал. Нет магния в стали, что исключает формирование магниевого шпинели. Существуют два вида Al ₂ O ₃ : чистый оксид алюминия из табулярного сырья (самый дорогой материал) и оксид алюминия на основе бокситов.	Низкая температура плавления. Очень восприимчив к разрушению при температурах сталеварения и при наличии примесей. Может реагировать с компонентами стали (Al, Ti, Mn), что приводит к вторичному окислению расплава. Ограничения по экологии.
Применимость в металлургии	Нет	Шлаковый пояс металлпроводки, стакан-дозаторы и шибберные плиты.	В настоящее время это самый распространённый материал для футеровки.	Футеровки нового поколения. В процессе внедрения. Развития новых технологий в металлургии.	Нет

Таблица 1.4 – Совместимость огнеупоров и шлака

Тип огнеупора	Ведущий оксид в шлаке			
	FeO, MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
Низкая концентрация Al ₂ O ₃	«-» «-»	«+» «+»	«+» «+»	«+»
Высокая концентрация Al ₂ O ₃	«-»	«+» «+»	«+» «+»	«+»
Mg-Cr	«+»	«+» «+»	«+»	«+» «+»
MgO	«+» «+»	«-»	«+»	«+» «+»
MgO-C	«+» «+»	«+»	«+»	«+» «+»
Доломит	«+»	«+»	«-»	«+» «+»
Высокая концентрация SiO ₂	«-» «-»	«+» «+»	«+»	«-»

«+» «+» – высокая совместимость и отсутствие влияния на формирование включений;
«+» – совместимость, незначительное формирование включений, незначительный износ огнеупора;
«-» – несовместимость, формируются неметаллические включения, износ огнеупора;
«-» «-» – несовместимо, высокий износ огнеупоров с образованием значительного количества включений

Высокая термодинамическая стабильность огнеупорного материала в системе Al₂O₃-MgO в виде бетона в сравнении с периклазоуглеродистыми огнеупо-

рами поможет решить технологические задачи в металлургическом производстве [383]. Корундопериклазовый огнеупор (бетон) целесообразно использовать в производстве высококачественных трубных низколегированных малоуглеродистых марок стали с низким содержанием серы, фосфора, азота, общего кислорода. Низкий окислительный потенциал кислорода, присущий именно футеровке на основе Al_2O_3 , что способствует предотвращению окисления от огнеупора в процессе внепечной обработки стали, а также исключена возможность формирования магнетитовых шпинелей.

Исходя из данных литературных источников [251, 341, 342, 383] и практики работы сталеплавильных цехов можно сделать следующий вывод, что периклазоуглеродистый материал в сталеразливочном ковше подходит для производства чистых сталей, раскисленных алюминием. И переход футеровки на основе глинозёма – это следующий шаг решения вопроса чистоты стали по оксидам.

Вопросы окисления металла через футеровку промежуточного ковша УНРС освещены не в полной мере или не берутся в учёт так как влияния окисления через атмосферу и шлак на порядок выше.

Таким образом, повышенные требования к качеству металла определяют поиск способов снижения количества неметаллических включений и её чистоты путём применения доступных технологий и методов.

1.3 Повышенные требования к современному производству стали и поиск баланса в производственной системе: себестоимость-производительность-качество

Производство чистых и качественных сталей требует уменьшения количества неметаллических включений и контроля их распределения по размерам, составу и морфологии [158]. Это важно, поскольку на практике трудно добиться удаления всех включений без резкого увеличения затрат. Окончательный размер

включения и общее количество включений определяются условиями роста. Морфология и рост кристалла контролируются различными факторами, основными из которых являются: фазы, тип растворителя, в котором растут кристаллы, температура роста, степень пересыщения и наличие примесей. Следовательно, условия технологического процесса играют определяющую роль в морфологии и других характеристиках включений. Чтобы иметь возможность контролировать состав, размер, количество и морфологию включений, производителю стали необходимы глубокие знания теории и практики для технологий производства чистых сталей.

В процессе производства стали неметаллические включения имеют два различных происхождения. Первым источником включения является процесс раскисления, при котором к расплавленной стали добавляют раскислитель для уменьшения содержания растворенного кислорода. Второй источник включения – это физико-химические реакции между раскисленной сталью и окружающей средой. Таким образом, происхождение и понимание механизмов образования включений представляются сложными.

Неметаллические включения обычно считаются вредными для качества конечного продукта. Таким образом, задача сталеплавильного цеха состоит в том, чтобы улучшить удаление включений и избежать загрязнения стали непреднамеренными реакциями.

Современная сталеплавильная технология позволяет получать сталь чистую по кислороду и неметаллическим включениям [367]. Общее содержание кислорода в сталях, выплавленных на воздухе, не превышает 40–60 ppm, а после внепечной вакуумной обработки снижается до 10–40 ppm, а по некоторым данным до 5 ppm [153]. Перед разливкой общее содержание кислорода в стали не превышает 20 ppm, поэтому, с учетом растворенного в расплаве кислорода (1–5 ppm), можно заключить, что основная масса кислорода в готовом металле связана в неметаллические включения, которые не удалось удалить при внепечном рафинировании, а также тех включений, которые образовались при разливке и кристаллизации стали.

Согласно стандарту СТО Газпром 2-4.1-713-2013 для производства труб и соединительных деталей ужесточены требования по неметаллическим включениям, которые влекут за собой пересмотр всей технологической концепции современного производства стали. Оговариваются требования к неметаллическим включениям в металле по максимальному баллу. Соответственно, это может привести к массовому браку металла. Неметаллические включения могут быть причиной разрушения электросварных высоконагруженных труб, вероятность разрушения которых возрастает с увеличением размеров включений и их количества. Значительное влияние крупных включений проявляется в тонкостенных трубах.

При освоении технологии получения чистых сталей, существует мнение, что «чистая сталь» – это не всегда высокое качество, так как во время её освоения или производстве в сталеплавильных цехах сталкиваются с другими дефектами, которые возникают на стадии разливки и не зависят от технологии выплавки и внепечной обработки стали, что в итоге приводит к некорректным выводам и неверному развитию всей технологии.

Многие авторы приходят к выводу, что концепция чистых сталей вообще не может быть реализована на практике, а причиной разрушения металла следует считать не структуру матрицы металла, а вид и морфологию неметаллических включений [20, 32]. В итоге отсутствие общей концепции получения чистых сталей и учёта всех происходящих процессов в единой технологической цепочке: «выплавка – выпуск плавки – внепечная обработка – разливка стали», приводит к ошибочным решениям в ущерб себестоимости стали, качества металлопродукции или производительности цеха. К сдерживающим факторам получения чистых сталей относят дополнительные затраты на дорогостоящие материалы, а также снижение производительности агрегатов, решение дополнительных организационных вопросов, например, соблюдения режима продувки расплава инертным газом и дополнительных технологических операций (вакуумирование, модифицирование, инертизация металла и др.).

Таким образом, разработка, внедрение и поддержание технологии чистых сталей в условиях современных сталеплавильных цехов с комплексным учётом

повышенных требований к качеству, производству и себестоимости представляется весьма актуальной научно-технической проблемой [223, 410].

1.4 Проблемы производства чистых сталей в современных сталеплавильных цехах

Содержание в стали титана может формировать дефект – титановая неоднородность [48]. Титановая неоднородность – это местные скопления включений оксидов, сульфидов и нитридов титана; встречается в сталях и сплавах, легированных титаном. Скопления включений могут быть разбросаны по сечению металла, в этом случае дефект называют общей титановой неоднородностью. При расположении скоплений включений у поверхности слитка дефект называют «краевой титановой неоднородностью». Для предупреждения образования титановой неоднородности рекомендуется минимизировать вторичное окисление стали за счёт уменьшения контакта жидкого металла с воздухом и осуществлять разливку стали в атмосфере аргона.

Негативные моменты процессов вторичного окисления отмечаются на производстве стали 08Ю (Al – 0,02-0,07 масс. % и кремния не более 0,03 масс. %) [16] из-за сильного вторичного окисления во время разливки приводило к дефектам и далее эти дефекты были трансформированы в холоднокатаных листах. Применение в качестве шлакообразующей смеси (ШОС) в кристаллизаторе экзотермического типа приводило к сильнейшему вторичному окислению расплава, что по итогу для получения высококачественных холоднокатаных листов требовалась сплошная огневая зачистка литого металла на глубину 5 мм. Кроме того, при использовании экзосмеси протекала нежелательная реакция между кислото-растворимым алюминием в стали и кремнезёмом шлака, приводящая к увеличению содержания кремния и повышения оксидов алюминия. Дополнительно формировался в кристаллизаторе грубый шлаковый гарнисаж, который приводил

к аварийным прорывам металла под кристаллизатором на УНРС.

С целью обеспечения минимальной загрязненности непрерывнолитых заготовок из стали, содержащих высокоактивные элементы, требуется полная изоляция металла от воздуха на всём пути от сталеразливочного ковша до кристаллизатора, ассимиляция всех всплывающих включений в промежуточном ковше и кристаллизаторе, а также исключение возможности затягивания в кристаллизатор включений (шлака) из промежуточного ковша.

Стали, легированные и глубоко раскисленные алюминием, имеют прочную и плотную пленку на поверхности расплава. Они менее склонны к вторичному окислению в процессе разливки, чем стали, легированные титаном, которые не образуют подобной защитной пленки.

С увеличением турбулентности создаются лучшие условия для диффузии кислорода в металл, так как снижается монолитность защитной пленки. Турбулентность металла зависит от организации потоков и от вязкости стали. Стали, легированные алюминием и кремнием, более вязки, чем легированные титаном; высокоуглеродистые стали типа ШХ15 более жидкотекучи, чем низкоуглеродистые.

Для предотвращения вторичного окисления сталей, легированных высокоактивными элементами (Al, Ti и др.), необходимо исключить их контакт с кислородом. В результате окисления углеродистых составляющих защитных смесей для промежуточного ковша УНРС существенно уменьшается концентрация кислорода в контактирующей с металлом атмосфере. Но при этом существует риск науглероживания расплава, поэтому защита инертными газами для участков промежуточного ковша и кристаллизатора, в настоящее время, наиболее эффективна и распространена в современной металлургии.

Существует следующая особенность разливки стали на криволинейных УНРС. В заготовках наблюдаются скопления крупных включений, расположенных преимущественно со стороны малого радиуса. Эти включения при всплывании к зеркалу металла в кристаллизаторе запутываются в осях дендритов на фронте кристаллизации. Подобные дефекты классифицируются по ГОСТ Р 58228-2018 (ранее по ОСТ 14-1-235-91) как краевое точечное загряз-

нение (КТЗ) в виде точечных скоплений включений, располагающих вдоль поверхности круга и блюма со стороны малого радиуса непрерывнолитой заготовки (для криволинейных УНРС).

Опыт «ОЭМК» (г. Старый Оскол) производства «чистой стали» марки ШХ15 по непрерывной разливке стали на УНРС говорит о следующих требованиях к производству [240]:

- точность поддержания уровня металла в кристаллизаторе (снижение включений на основе шлакообразующей смеси (ШОС) кристаллизатора) – данное мероприятие помогло снизить содержание неметаллических включений в 2 раза;
- благоприятные потоки металла в кристаллизаторе (дизайн разливочного стакана (размеры отверстий, количество отверстий и угол выхода металла из стакана и пр.) и оптимальное заглубление стакана под уровень металла – данные мероприятия позволили снизить содержание неметаллических включений в 2-3 раза;
- применяемые материалы для футеровки промежуточного ковша и внутренний дизайн промежуточного ковша (огнеупорные перегородки, металлоприёмники) в комплексе применяемых ШОС для промежуточного ковша – данные мероприятия снизили содержание включений в 2-3 раза;
- автоматическая подача ШОС в кристаллизатор – данное мероприятие помогло снизить балл по КТЗ до 0,5.

Таким образом, представленные выше организационные мероприятия на УНРС, позволили повысить чистоту стали ШХ15 в разы.

Возможен и такой путь загрязнения металла неметаллическими включениями из-за косвенных причин. Например, разливка на УНРС стали с «холодным» зеркалом в кристаллизаторе повышает содержание в металле неметаллических включений. Например, при производстве непрерывнолитого металла с низкой скоростью вытягивания слитка из кристаллизатора или при недостаточном перегреве металла над температурой ликвидус. В таких случаях на зеркале металла в слое защитного шлака может плавать «шлакометаллическая корочка». На ней в процессе разливки оседают всплывающие неметаллические включения, то есть разливка «холодного» металла с минимальным перегревом над температу-

рой ликвидус (от 1 до 5 °С) может приводить к повышению неметаллических включений в стали.

Рассмотрев доклады из конгрессов сталеплавильщиков [69-71, 75-77, 84-88, 96-98, 104-109, 120-124, 165-173, 191-195, 211-217, 219-221, 249-254, 284-287, 290, 343, 349-351, 382-387] по тематике производства чистых сталей, опубликованных в сборниках трудов с 1993 по 2018 г. сделаны следующие выводы. Задача получения чистых сталей остается актуальной и в будущем она будет видоизменяться, а также достигать своего развития совместно с последними достижениями в науке и технике как на производстве, так и в исследовательских лабораториях.

Ниже представлены 12 структурированных общих блоков эффективных мероприятий и полученные результаты на практике для производства чистых сталей из докладов конгрессов сталеплавильщиков с 1993 по 2018 г.

1. Контроль и оценка содержания неметаллических включений

Контроль общего содержания кислорода в готовой стали. Применение комбинации различных методов оценки содержания неметаллических включений (фракционный газовый анализ, электролитический метод и пр.). Было установлено, что размер включений должен быть менее 20-40 мкм и они должны быть равномерно распределены в металле. Отмечено, что негативное влияние на качество стали будет в большей степени при размере неметаллических включений более 40 мкм.

2. Подбор огнеупоров

Уход от огнеупоров, окисляющих сталь (переход от кварцелинистой футеровки на высокоглинозёмистую; с кварцевых стаканов на корундографитовые; с шамота на MgO или магнезитохромитовую; и пр.). Осуществлен акцент на качество и тип огнеупоров. В огнеупорных материалах должно быть ограничение по SiO₂ в виде кварцита и других вредных примесей.

3. Корректировка продувки жидкого полупродукта кислородом

Уход от практики продувки ванны кислородом до упора, с целью снижения в жидком полупродукте растворенного кислорода, что в свою очередь приводит к снижению расхода раскислителей и ферросплавов.

4. Разработка технологии с учётом фундаментальной науки

Применение фундаментальной науки и её развитие на металлургических предприятиях. Например, основы фундаментальной науки реализованы в технологии раскисления металла, шлакообразования в ковше и модифицирования неметаллических включений кальцием. Фундаментальные научные основы реализованы в вычислительной термодинамике с учётом металлургической практики.

5. Отсечка сталеплавильного шлака

Контроль остатка металла в сталеплавильном агрегате (болото), стабильная шихтовка плавки для ДСП или конвертера. Внедрение различных систем отсечки высокоокисленного сталеплавильного шлака.

6. Оценка вторичного окисления металла

Учитывается и минимизируется поступление кислорода в металл во время внепечной обработки стали из окислителей. Оксид SiO_2 для металла раскисленного алюминием является окислителем (он может быть, как в футеровке, так и в шлаке). Выполнение исследований вторичного окисления расплава для поиска эффективных мероприятий. Также стали известны уровни поступления кислорода в кг/т из практики и теоретических расчётов с применением термодинамического моделирования, с использованием вычислительных программ для сталеплавильных процессов.

7. Защита металла от вторичного окисления во время разливки

Одним из основных источников загрязнения металла оксидными включениями является вторичное окисление стали при её движении от сталеразливочного ковша до кристаллизатора установки непрерывной разливки стали (УНРС). Ко вторичному окислению относится взаимодействие расплава с кислородом из воздуха, взаимодействие со шлаком промежуточного ковша и огнеупорами. Также вторичное окисление в промежуточном ковше может интенсифицироваться из-за турбулентных потоков металла в промежуточном ковше при открытии защитной трубы над уровнем шлака, особенностей внутренней конструкции промежуточного ковша, колебаний уровня металла в промежуточном ковше, химиче-

ского состава огнеупоров и др. Взаимодействие металла с кислородом воздуха (инжекция воздуха) может происходить через: шибберные плиты и плитую-коллектор, стальную обечайку коллектора, в стык стакана-коллектора и защитной трубы; через оголенные участки металла и/или через укрывной шлак при недостаточной толщине; наполнение промежуточного ковша металла (первая плавка в серии / первый сляб / заготовка – это самое интенсивное вторичное окисление в промежуточном ковше на серии плавов). Взаимодействие металла с кислородом шлака и футеровки в основном происходит из-за содержания в них оксида кремния – SiO_2 и железа Fe_2O_3 .

8. Вакуумирование стали

Эффективное мероприятие для удаления из металлов растворенных газов (водород и азот) для всех типов вакууматоров и серы в шлак для камерного вакууматора.

9. Увеличение ёмкости промежуточного ковша

Исправления проектных ошибок по принятым дизайнам и ёмкостям промежуточного ковша, с целью увеличения «резидентного» времени нахождения металла в ковше.

10. Мониторинг и контроль футеровки сталеразливочных ковшей

Мониторинг за сталеразливочными ковшами после смены футеровки и осуществления процесса обмыва ковшей, с целью последующего применения их в производстве чистых сталей. Внесение изменений в расходы шлакообразующих материалов (известь, флюорит, Al_2O_3 и пр.), с целью минимизации образования нежелательных неметаллических включений в готовой стали.

11. Организационные вопросы, связанные с персоналом в цехе

Обучение и мотивация персонала. Строгое разграничение наказания за проступки в технологии и отсутствие наказания за ошибку. Наставничество и передача накопленного опыта производства чистых сталей. Высокая дисциплина исполнения разработанной технологии. На предприятиях реализована система разработки и реализации улучшений как в производственных процессах и операциях, так и непосредственно на каждом рабочем месте. При наличии отклонений произ-

водственного процесса или ошибки действует следующий принцип: виноват не персонал, а система, которая неправильно его подготовила либо определила рабочее место (к сожалению, не на всех металлургических предприятиях действует данный принцип).

12. Вычислительные программы и металлургические модели на основе математического и термодинамического аппаратов, учитывающие физико-химические основы сталеплавильных процессов

Термодинамическое моделирование с использованием вычислительных программ для сталеплавильных процессов. Металлургические модели. Прогноз температуры металла в сталеразливочном ковше и промежуточном ковше. Модель раскисления. Модель шлака. Модель модифицирования кальцием. Модель продувки расплава аргоном. Компьютерное математическое моделирование потоков металла и движения неметаллических включений (моделирование CFD – Computerized Fluid Dynamics). В настоящее время на огромном числе конкретных примеров показано, что практически весь комплекс физико-химических процессов металлургической технологии поддается расчёту с точностью, достаточной для построения технологии [345].

С другой стороны, из докладов конгрессов сталеплавильщиков с 1993 по 2018 г. автором данной диссертации были структурированы и приведены 12 общих проблемных блоков, ошибочных или неверных мероприятий производства чистых сталей.

1. Аудит и организационные вопросы внедрения технологии чистых сталей

Недостаточное определение состояния уровня технологии в данный момент времени (ответ на вопрос: где сейчас находимся?). Не в полной мере анализируются причины отклонений, не выявляются «узкие места» и «ключевые ограничения», которые следует устранять. Не прорабатываются в полной мере главные и второстепенные мероприятия одновременно (фокус только на одну или две-три задачи, а должно быть, как минимум на 5-10 и более). Различные взгляды исследователей на процессы раскисления и вакуумной обработки стали. Недостаточное внимание на важность организации производства в сталеплавильном производ-

стве на всех переделах с целью поиска адекватного баланса и оптимума по таким показателям как себестоимость, производительность и качество непрерывнолитого металла или готовой металлопродукции. Например, отмечается сильнейшее вторичное окисление вакуумированного металла (с низким содержанием газов) на разливке и при этом не прорабатываются одновременно мероприятия для разливки чистых сталей. Не внедряются и не контролируются ключевые показатели производства чистых сталей. В последнюю очередь следует реализовывать мероприятия по шлакообразующим материалам для кристаллизатора УНРС, но не когда существует нестабильность по неметаллическим включениям в сталеразливочном и промежуточном ковшах.

2. Нерациональная технология раскисления стали и шлака

Несовершенная технология раскисления металла на выпуске и в ковше на выпечной обработке стали. Полный уход от раскисления алюминием на выпуске из сталеплавильного агрегата для высококачественной стали, где требуется получать мелкозернистую структуру металла. Не контролируемый и нежелательный процесс восстановления кремния из SiO_2 из-за последующего раскисления металла алюминием на выпечной обработке стали (не на выпуске).

3. Отсутствие рекомендаций по разработанной технологии для промышленного применения и внедрения

На базе фундаментальной науки существует достаточно полное описание процессов формирования неметаллических включений в металле, но отсутствуют однозначные рекомендации или эффективные мероприятия в технологии для промышленного применения и внедрения в условиях сталеплавильных цехов.

4. Несовершенные методы оценки неметаллических включений

Существуют ошибки и разногласия в количественной оценке включений в металле, которые корреспондируются на технологию. Действующие методы оценки неметаллических включений ограничены, и зачастую вводят в заблуждения в принятии лучших решений. Классификация неметаллических включений проводится по морфологии, а не по составу. Например, ошибочная трактовка силикатов, а это на самом деле алюминатные включения или осуществляют оценку

о содержании неметаллических включений в многотонной плавке с одной отобранной пробы металла и др.

5. Отсутствуют исходные данные по применяемым материалам

Отсутствует полный химический анализ применяемых материалов. Обычно используются справочные данные или данные из сертификатов материалов и других документов. Применяемые материалы и их чистота не всегда соответствуют получению чистых сталей. Отсутствует входной контроль применяемых материалов и учёт информации по всем используемым материалам, которые взаимодействуют с металлом, шлаком и футеровкой. Не учитывается чистота используемых материалов по оксидам и вредным примесям.

6. Рассмотрение промежуточного ковша УНРС, как агрегата для рафинирования стали от неметаллических включений

Перегородки и продувка расплава аргоном в промежуточном ковше не повышают чистоту стали, достигнутую в сталеразливочном ковше. Ошибки по перспективному направлению работ в промежуточном ковше: излишние перегородки и продувочные блоки, мероприятия по промежуточному ковшу в технологии трактуются как агрегат для рафинирования стали от включений и пр. Не решены более весомые задачи и проблемы в технологии промежуточного ковша. Рассматривают вопрос качества металла в промежуточном ковше без учёта динамического изменения толщины и химического состава шлака в нём. Неверный выбор шлакового режима и типа футеровки промежуточного ковша для металла, раскисленного алюминием. Данный вопрос должен сразу прорабатываться на этапе проектирования и разработки технологии. Не установлена ограничивающая максимальная серийность на УНРС по увеличению неметаллических включений, то есть в большей степени решается только задача производительности цеха без баланса по качеству стали.

7. Отлив шлака из сталеразливочного ковша перед вакуумированием

Осуществление не оптимальной операции скачивания шлака перед вакуумированием с целью исключения вспенивания шлака и глубокого удаления водорода (менее 1,0 ppm). Необходима другая практика по снижению вспенивания

шлака в ковше и удаления водорода, например, снижение в шлаке оксидов, приводящих к вспениванию шлака, специальный режим набора вакуума и режима продувки ванны инертными газами, оптимизация толщины шлака, исключение ввода углеродосодержащих материалов и др.

8. Неоптимальный химический состав шлака в сталеразливочном ковше

Недостаточно прорабатывается технология шлакообразования в сталеразливочном в ковше. Например, для металла, раскисленного алюминием, добавляют MgO в шлак, что негативно сказывается на формировании магнезиальной шпинели в металле. Применяется флюорит (CaF_2) для разжижения шлака, при этом в шлаке достаточное содержание оксида Al_2O_3 для получения жидкоподвижного шлака и не учитывается аспект применения альтернативных флюсов для ковшевого шлака. Имеет место быть получения тугоплавкого или сверх жидкого шлака в сталеразливочном ковше, то есть в небалансе технологического оптимума.

9. Не обеспечивается отсечка ковшевого шлака на УНРС

Не учитывается, что включения, содержащие сульфид CaS – это ковшевой шлак, попавший в промежуточный ковш, а также следы крупных шлаковых включений из сталеразливочного ковша в готовой металлопродукции. Динамическое поведение шлака в промежуточном ковше на протяжении всей серии плавов. Не учитывается попадание ковшевого шлака в промежуточный ковш и его влияние на технологию и качество непрерывнолитого металла.

10. Продолжительный выбор ШОС для промежуточного ковша

В настоящее время задача оптимального подбора шлакообразующей смеси (ШОС) для промежуточного ковша не решена полностью. В процессе разработки и совершенствования технологии производства высококачественной стали.

11. Продолжительный выбор ШОС для кристаллизатора

В настоящее время задача оптимального подбора ШОС для кристаллизатора не решена полностью. В процессе разработки и совершенствования технологии производства высококачественной стали.

12. Не выполняются поиски первопричин отклонений технологии

Не разрабатываются эффективные мероприятия, исключаящие первопричину нарушения или отклонения технологии от заданной. Не совершенствуются действующие стандарты. Осуществление наказания персонала за ошибки, что в итоге приводит к сокрытию нарушений технологии.

Таким образом, по данным 12 эффективным и 12 ошибочным или неверным мероприятиям производства чистых сталей возможно сформулировать направления в разработке технологии получения стали высокой чистоты в условиях современного сталеплавильного производства. Также представленные 12 ошибочных или неверных мероприятий могут быть причинами неполучения стали, раскисленной алюминием, с содержанием общего кислорода менее 0,0015-0,0020 масс. %.

Пример от компании СМС [173]. Представлена комплексная концепция получения чистых сталей, состоящая из следующих основных пунктов:

- автоматизация мониторинга и контроля технологии (технологический журнал «чистой стали» по отдельным ключевым технологическим параметрам);
- бесшлаковый выпуск плавки в ковш и защита струи в среде инертного газа;
- свод УКП с подачей инертного газа для осуществления процесса внепечной обработки стали в среде инертного газа во избежание насыщения от кислорода и азота [125];
- вакуумирование стали;
- система мониторинга температуры металла в ковшах;
- продолжительность внепечной обработки не менее 50 минут с тремя режимами продувки расплава (высокий, средний и низкий).

Важность представленных пунктов состоит в том, что имеет особое место мониторинга и контроля технологии «чистая сталь» с применением средств автоматизации. Также концепция производства чистых сталей от немецкой машиностроительной компании СМС охватывает то, что ранее было рассмотрено в обзоре выше.

В рассматриваемых работах часто решалась важная задача оценки поступления кислорода в расплав во время производства стали – процесс вторичного окисления металла. Например, в работе [194] с применением программного комплекса «ГИББС» было установлено, что на внепечной обработке стали возможно поступление кислорода от 0,8 до 4,5 кг/т в расплав, а на выпуске из сталеплавильного агрегата от 1,3 до 5,2 кг/т.

В 70-х годах прошлого века был выдвинут ряд мероприятий, которые в значительной степени позволяют устранить или ограничить образование включений, оказывающих нежелательное влияние на свойства и качество стали [14].

1. По возможности не применять в качестве раскислителей химически активных элементов таких как алюминий, титан и др. В случае использования этих элементов следует осуществлять тщательный контроль за количеством добавок, способом их введения в жидкий металл и др.

2. Применять огнеупоры, устойчивые против химической и механической коррозии.

3. Применять возможные меры для предотвращения окисления жидкой стали атмосферой воздуха в процессе выпуска и разливки.

4. Использовать методы внепечной вакуумной обработки стали.

5. Для ускорения всплывания и удаления включений проводить продувку жидкой стали нейтральным газом, обработку синтетическими шлаками и др.

Все что представлено в этих пунктах актуально и в настоящее время, но появились дополнительные уточняющие элементы в технологии – это модифицирующая обработка металла кальцием для успешной разливки на УНРС и низкая концентрация серы в металле.

В настоящее время большинство качественных сталей раскисляют алюминием [8, 127, 155], который не только технологичен как раскислитель, но и является действенным модификатором, обеспечивающим получение более плотной структуры, с заданным мелким зерном и хорошие показатели пластичности и вязкости. Обычно подачу алюминия рассчитывают так, чтобы в жидкой стали присутствовало определённое остаточное его количество. Однако продуктом раскис-

ления стали алюминием является глинозём (Al_2O_3), который вызывает резкое ухудшение её жидкотекучести и затягивание каналов разливочных стаканов. Обработка стали, раскисленной алюминием, кальцийсодержащей проволокой, позволяет устранить эти нежелательные эффекты [118, 127]. Добавление кальция в жидкую сталь – это современная технология, применяемая на многих сталеплавильных заводах. Добавлять кальций в сталь начали давно [62], однако широкое распространение данная технология получила в 1960-е годы после изобретения улучшенных методов добавления и комплексных кальцийсодержащих сплавов. Влияние кальция при производстве стали изучалось с разной степенью тщательности с начала 70-х годов XX века.

На некоторых заводах, вследствие несовершенства технологии раскисления, содержание общего алюминия при производстве одностипных сталей может колебаться в значительных пределах: от тысячных до сотых долей процента. В проведенных многочисленных исследованиях [90, 153] установлено, что крупные первичные включения продуктов раскисления, содержащие до 97 масс. % Al_2O_3 , удаляются из жидкой стали в течение первых 2-3 минут, что приводит к удалению из стали до 80 % кислорода. После интенсивного удаления крупных включений, количество которых связано с окисленностью металла, в расплаве остаются диспергированные, относительно мелкие включения глинозёма, количество которых мало зависит от исходного количества кислорода и остаточного алюминия.

Основное влияние на качество литой заготовки оказывает оксид алюминия. Частицы Al_2O_3 , которые не перешли в ковше в шлак, попадают вместе с жидкой сталью в промежуточный ковш и в кристаллизатор. Частичный переход глинозёма в шлак возможен также в промежуточном ковше. В кристаллизаторе вследствие высокой скорости разливки на сортовых или на тонкослябовых УНРС и короткого времени выдержки (быстрое затвердевание) переход оксида алюминия в шлак незначительный. Осаждение Al_2O_3 на разливочных стаканах может привести к аварийности на УНРС (затягивание огнеупорной металлопроводки или прорывы кристаллизующейся корочки металла под кристаллизатором).

Мероприятия на промежуточном ковше и в кристаллизаторе считаются малоэффективными и их не учитывают. Но также не исключаются из внимания попытки улучшить чистоту стали по неметаллическим включениям за счёт мероприятий по футеровке промежуточного ковша УНРС. Например, в работе [139] с целью снижения загрязнённости металла алюмосиликатными включениями и увеличения стойкости промежуточного ковша на заводе была освоена технология торкретирования рабочего слоя промежуточного ковша периклазовой массой. Результаты металлографических исследований подтвердили снижение содержания хрупких алюмосиликатов и точечных оксидов в 1,7-2,0 раза. Максимальный балл хрупких силикатов был снижен с 3-4 баллов до 1-2 баллов, точечных оксидов с 1-2 до 0-1 балла.

На НТМК для наиболее полного удаления комплексных соединений глинозёма в шлак рекомендуется проводить продувку металла аргоном не менее 3 минут как после ввода алюминия, так и после ввода кальция [140].

Представлены [200] следующие направления по совершенствованию и развитию сталеплавильных технологий с целью повышения технологических свойств, пластичности, вязкости, хладостойкости, прочности, стойкости против общей коррозии и других характеристик с учётом технико-экономических показателей:

- снижение содержания в стали кислорода (не более 20 ppm), серы (не более 30 ppm), водорода (не более 2 ppm), азота (не более 20 ppm), фосфора (не более 60-70 ppm), кремния, меди, олова и других примесей;

- повышение точности достижения заданного химического состава стали (сужение допустимых интервалов содержания элементов) для обеспечения высокого комплекса механических свойств, в том числе прочности и пластичности;

- повышение производительности и снижение материальных и энергетических затрат;

- разработка методов управления составом и количеством неметаллических включений.

В настоящее время, многие предприятия сталкиваются с загрязненностью стали именно алюминатами [209]. Для улучшения качества металла по чистоте применяются различные методы борьбы с неметаллическими включениями, но многие из них требуют повышение производственных затрат и при уменьшении загрязненности металла включениями увеличивают стоимость его производства.

Необходим универсальный подход разработки и корректировки технологии получения чистых сталей с учётом марочника и требований к качеству стали от потребителей металла. Технология производства чистых сталей должна быть применена и масштабируема на любом предприятии.

Лейтс А.В. [46] сводит к тому, что защитное покрытие в промежуточных ковшах предназначено для уменьшения тепловых потерь металла, исключения его контакта с воздухом и ассимиляции всплывающих включений, и оно должно быть инертным к огнеупорам, но не должно захватываться потоками металла в кристаллизатор. Но ни где не обозначена важность об инертности к металлу и возможным протекающим химическим реакциям между материалом покрытия и самим расплавом металла, а также динамическим процессам, протекающим в шлаке за период разливки всей серии плавов на УНРС.

Чаще всего для тепловой защиты применяются материалы на силикатной основе, в состав которых входит SiO_2 от 60 до 95 масс. % [386]. Материал на основе SiO_2 растворяется в большом объёме шлака и снижает его основность, что в итоге приводит к восстановлению серы из соединений и переходу их обратно из шлака в металл [46].

Защита струи металла погружными стаканами и защитными трубами в сочетании с защитой зеркала его в промежуточных ковшах и кристаллизаторах шлаками занимает ведущее место в производстве высококачественной стали [46].

Ранее в монографии [46] было отмечено, что промежуточный ковш сам может стать источником увеличения загрязнения металла крупными включениями, если зеркало металла в нём не защищено шлаковым покрытием, которое изолирует металл от взаимодействия с воздухом и ассимилирует включения. Также, если

дизайн промежуточного ковша выбран недостаточно удачно, то всплывшие крупные неметаллические включения могут вновь загрязнять разливаемый металл и попадать в кристаллизатор. Низкое качество огнеупоров промежуточного ковша может быть дополнительной причиной загрязнения разливаемого металла [290].

К чистоте металла, поступающего в кристаллизатор УНРС, обычно предъявляются более жёсткие требования, чем при разливке в изложницу. Для сохранения чистоты стали по неметаллическим включениям металл требуется изолировать от воздуха на всём пути от сталеразливочного ковша до кристаллизатора и создать благоприятные условия для всплывания и ассимиляции включений в сталеразливочном и промежуточном ковшах.

По мнению авторов [46, 299], все известные составы смесей для защиты металла в промежуточном ковше далеки от совершенства, если их применяют в условиях длительной разливки по способу «плавка на плавку». Это объяснялось следующим. Защитное покрытие в промежуточных ковшах не обновляется в течение длительного времени. Вследствие ассимиляции неметаллических включений в процессе разливки шлаковый расплав существенно изменяет свои физические свойства. Продолжительность его пребывания может достигать 6-8 часов (и более, зависит от количества плавов в серию) при разливке плавов по способу «плавка на плавку».

В работе [299] было отмечено, что основность промышленных ШОС для промежуточного ковша изменяется в широких пределах: от 0,6 до 12, содержание углерода от 0,2 до 20 масс. %, Al_2O_3 – от 3 до 30 масс. %. Основными требованиями, предъявляемыми к шлаковому покрытию в промежуточном ковше, являются: низкая теплопроводность, низкая газопроницаемость и сохранение ассимилирующей способности по отношению к ряду оксидов, находящихся в металле промежуточного ковша, в течение длительной серийной разливки, без обновления шлака. Газопроницаемость шлакового покрытия, влияющая на степень вторичного окисления металла в промежуточном ковше со стороны зеркала, определяется соотношением жидкого и нерасплавленного слоёв, наличием в шлаке оксидов металлов переменной валентности, а также вязкостью жидкого слоя

шлака: чем больше толщина жидкого слоя и его вязкость, и чем меньше содержание оксидов железа и марганца, тем ниже степень вторичного окисления металла. Автором работы [299] был изучен механизм изменения состава шлака на протяжении всей кампании промежуточного ковша, качественно и количественно определен вклад таких факторов, как эрозия футеровки, попадание шлака и шибровой засыпки из сталеразливочного ковша, а также поглощение всплывающих из стали неметаллических включений. Кроме этого, установлено, что схема подачи ассимилирующей смеси в промежуточный ковш оказывает существенное влияние на изменение химического состава шлакового расплава и его физических свойств на протяжении разливки серии плавов.

Зарубежный опыт развития производства чистых сталей

В течении многих лет внепечная обработка на УВП и вакууматоре была одной из ключевых и приоритетных областей исследования [283]. Тогда и сейчас считалось, что «чистая сталь» относится только к сталеразливочному ковшу. Но есть промежуточный ковш, который также ухудшает качество металла.

Основные направления работы на внепечной обработке стали [283].

1. Технология выпуска плавки и уровень растворенного кислорода в жидком полупродукте.
2. Химический состав шлака в сталеразливочном ковше (основность, Al_2O_3 , сумма $FeO+MnO$, MgO и др.).
3. Огнеупоры сталеразливочного ковша (зона шлака и стали).
4. Технология раскисления металла и шлака.
5. Последовательность и моменты ввода в металл ферросплавов и других сыпучих материалов в ковш.
6. Нагрев стали в сталеразливочном ковше.
7. Расположение и количество продувочных фурм в ковше.
8. Различные механизмы и практики продувки металла в ковше.
9. Эволюция включений по составу, размеру и количеству во время обработки металла в сталеразливочном ковше.
10. Процесс десульфурации и уровень серы в металле.

11. Модифицирование металла кальцием (неметаллические включения системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaS}$).

Все попытки сделать «чистую сталь» в сталеразливочном ковше могут быть сведены к минимуму из-за проблем перелива металла в промежуточный ковш. Поэтому первостепенная задача – это исключения вторичного окисления металла, раскисленного алюминием, и особенно для металла, модифицированного кальцием.

Мелкие включения менее 10 мкм не влияют на качество конечной продукции. Но, с другой стороны, эти включения могут укрупняться до размеров экзогенного масштаба (более 20-100 мкм).

С учётом мирового опыта в области развития и совершенствования внепечной обработки стали, а также текущих решаемых задач за последние 25 лет была сформирована комплексная дорожная карта производства «чистой стали» ведущими мировыми научными исследовательскими сообществами и институтами [388]: VDEh-Betriebsforschungsinstitut – BFI (Германия); Materials Processing Institute – MPI (Англия); Centre de Recherches Metallurgiques ASBL – CRM (Бельгия); Swerea MEFOS (Швеция); Rina Consulting - Centro Sviluppo Materiali – CSM (Италия).

В дорожную карту входят следующие направления работы:

- новые марки стали с трудносочетаемыми физико-химическими свойствами и низкой концентрацией углерода, серы;
- точное регулирование температуры для снижения потребления электроэнергии и улучшения свойств стали;
- высокие требования к чистоте стали по неметаллическим включениям;
- качество материалов и сырья (высокая концентрация цветных примесей в ломе);
- необходимость снижения себестоимости и издержек производства стали из-за низкой ценовой маржи;
- необходимость повышения энергетической и материальной эффективности для снижения затрат энергии и материалов.

Были определены основные шесть задач по внепечной обработке стали для её производства с низкой концентрацией включений [355, 388].

1. Определение химического состава и температуры стали в процессе производства.
2. Процессный анализ, контроль количества и химического состава шлака в сталеразливочном ковше (в режиме реального времени на производстве).
3. Улучшенный контроль массы неметаллических включений, химического состава и распределение по размерам в стали.
4. Управление технологическим процессом на основе самоадаптивных моделей и интеллектуальных датчиков.
5. Увеличенный огнеупорный ресурс ковшей и металлургических агрегатов с меньшим воздействием на качество стали.
6. Подходы «индустрии 4.0» для интеллектуального производства (большие данные и аналитика данных, прогнозная аналитика, промышленные роботы, моделирование технологических процессов, Интернет вещей, искусственный интеллект и машинное обучение, промышленные дроны, хранение данных в облаках и др.).

Исходя из данного литературного обзора были выбраны следующие направления работ для формулировок задач диссертационного исследования:

- корректировка состава шлака в сталеразливочном ковше;
- подбор огнеупоров для ковшей;
- мониторинг и контроль футеровки сталеразливочных ковшей;
- контроль и оценка содержания неметаллических включений;
- оценка вторичного окисления металла;
- защита металла от вторичного окисления во время разливки;
- вычислительные программы и металлургические модели на основе математического и термодинамического аппаратов;
- формирование косвенных дефектов стали из-за неметаллических включений;
- разработка рекомендаций по технологии производства чистых сталей для промышленного применения и внедрения;

- рассмотрение вопроса качества металла в промежуточном ковше с учётом в нём шлака и подбора оптимального шлакового режима и типа футеровки;
- эффективность отсечки ковшевого шлака на УНРС;
- выбор ШОС для кристаллизатора.

Выводы по главе 1

В первой главе приведен аналитический обзор научно-технической литературы о состоянии современной технологии производства высококачественных сталей с низким содержанием неметаллических включений, примесей и газов. Рассмотрены современные представления о чистоте стали и приведен обзор ранее опубликованных результатов получения и производства такой стали как в России, так и за рубежом. В аналитическом обзоре литературы рассмотрены требования, предъявляемые к сталям различного назначения по чистоте металла по примесям и неметаллическим включениям; методы снижения содержания этих включений в стали и в сталеплавильном производстве; применяемые технологии на предприятиях для улучшения эксплуатационных свойств металла за счёт обеспечения производства чистых сталей; существующие проблемы производства чистых сталей в современных сталеплавильных цехах. На основе материалов исследований автора, приведенных в главе 1, сформулированы цель и задачи настоящего диссертационного исследования, представленные во Введении.

1. Допускаемая загрязненность включениями непрерывнолитых заготовок определяется требованием к металлопродукции. В общем понятии чистоты стали следует опираться на содержание в ней следующих примесей и газов: $[O]_{\text{общий}}$, $[H]$, $[N]$, $[S]$ и $[P]$, а также содержанием неметаллических включений в виде их количества, размера, химического состава и морфологии, равномерность распределения в объёме металла, природы образования – эндогенная, экзогенная и экзо-эндогенная. Следует решить задачу по рассмотрению новой интерпретации

классификации чистоты стали в соответствии с современными представлениями и тенденциями по содержанию в ней общего кислорода, S, P, N и H.

2. Необходимо выделить мероприятия, направленные на снижение содержания в металле неметаллических включений на разливке стали и стабильности температуры разливаемого металла, что может в комплексе улучшить чистоту стали по экзогенным и экзо-эндогенным включениям. Это говорит о том, что необходимо решить задачу по разработке основы технологии производства чистых сталей с применением математических и термодинамических аппаратов с целью снижения процессов вторичного окисления расплава и поддержания температуры металла в промежуточном ковше в заданном узком диапазоне.

3. В литературном обзоре представлены следующие основные мероприятия для производства чистых сталей с низким содержанием неметаллических включений и газов: применение инертной атмосферы, шлак и огнеупоры должны иметь низкий кислородный потенциал с достаточно хорошим перемешиванием расплава со шлаком. Данных мероприятий недостаточно для разливки металла на УНРС без затягивания огнеупорной металлопроводки тугоплавкими включениями, поэтому была поставлена следующая задача. Разработка и внедрение эффективных мероприятий, снижающих случаи попадания тугоплавких неметаллических включений (отложений) с внутренней поверхности разливочного стакана промежуточного ковша в слиток.

4. Следует учитывать совместимость огнеупоров и шлака при выборе типа футеровки в зависимости от главного оксида в шлаке. Наиболее универсальный материал для всех типов металлургических шлаков – это периклазоуглеродистые огнеупоры (MgO-C) или оксид магния (MgO). Перспективными огнеупорными материалами являются материалы на основе оксида алюминия. Существует необходимость решить задачу по определению степени влияния на чистоту стали физико-химических свойств огнеупорных материалов (окисление металла через футеровку), применяемых в промежуточных ковшах.

5. Общий подход технологии производства чистых сталей – это улучшенный контроль технологического процесса и непрерывного мониторинга ключевых

технологических параметров на производстве. В современном сталеплавильном цехе такой контроль обычно осуществляют за счёт применения автоматических средств мониторинга технологии и статистических средств обработки информации. Кроме этого, имеется потребность в решении задачи по созданию нового метода мониторинга и контроля технологии производства чистых сталей в металлургической промышленности.

6. Отсутствие общей концепции получения чистых сталей в РФ и учёт всех происходящих процессов в единой технологической цепочке «выплавка-выпуск плавки-внепечная обработка-разливка стали», приводят к ошибочным действиям по себестоимости стали, производительности современного сталеплавильного цеха и получения всех видов металлопродукции по оптимальному маршруту. Поэтому следует решить задачу по разработке и внедрению комплекса технологических мероприятий производства чистых сталей на всей производственной цепочке: от выплавки до кристаллизации металла.

7. Несмотря на то, что на практике успешно решены задачи по разливаемости стали, раскисленной алюминием, а также по получению ультранизкой концентрации серы (менее 0,0030 масс. %), имеется потребность в решении задачи по разработке и внедрению алгоритма корректировки технологии производства чистых сталей на всей технологической цепочке, связанной со снижением содержания в металле неметаллических включений с учётом негативных элементов производства чистых сталей (вторичное окисление, попадание ковшевого шлака в промежуточный ковш, ухудшение технологических свойств шлака в кристаллизаторе УНРС), а также с учётом набора оборудования в сталеплавильном цехе и качества применяемых материалов.

8. Представлены различные причины образования неметаллических включений, которые связаны не только с оборудованием и технологией, но и с организацией производства. Таким образом, следует решить задачу по разработке сквозной технологии на базе комплекса предложенных мероприятий производства чистых сталей.

ГЛАВА 2. ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ЦИФРОВИЗАЦИЯ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЧИСТЫХ СТАЛЕЙ

2.1 Обзор вычислительной термодинамики

Классификация объектов моделирования

Металлургическое производство рассматривается как сложная большая иерархическая (многоуровневая) система [399]. При решении задач организации производства для металлургического предприятия представляется в виде пяти-уровневой системы [39]: 1-ый уровень – элементы системы (агрегаты, установки, транспортные единицы и др.); 2-ой уровень – подсистемы (технологические линии, транспортные направления, хранения и передачи информации и др.); 3-ий уровень – объединяются элементы и подсистемы в участки (технологические участки, транспортные участки цехов, цеховые подсистемы автоматизированного управления); 4-ый уровень – цеха (объединяющие участки) или самостоятельные подразделения обеспечения и управления, склады, автоматизированная система управления; 5-ый уровень – система в целом – предприятие.

Свойства металлургических подсистем нельзя изучить или описать, зная только свойства отдельных агрегатов (элементов). Необходимо знать связи между элементами или структуру системы.

Например, при управлении цехом в координатах «производительность – качество – себестоимость» часто приходится решать конфликтные ситуации. Исходя из рассмотрения системы можно выбрать сбалансированное, оптимальное или более лучшее решение в текущей ситуации и на конкретном предприятии.

По данным [47] ниже представлена классификация объектов моделирования, разработанная в соответствии с их попарно противоположными свойствами, влияющими на выбор методов моделирования и соответствующего математического аппарата.

Классы объектов моделирования в зависимости от внутренних свойств объекта бывают следующими: непрерывные, дискретные, стационарные, нестационарные, с сосредоточенными параметрами, с распределенными параметрами, одномерные, многомерные. Подавляющее большинство металлургических объектов, состояние которых характеризуется макроскопическими физическими величинами (температура, давление, масса и т.п.), обладает свойствами непрерывности и многие агрегаты носят дискретную работу (дуговая сталеплавильная печь, конвертер, УНРС и др.).

Классы объектов моделирования в зависимости от внутренних свойств объекта и задач разделяются на: детерминированные, стохастические (случайные), динамические, статические, линейные, нелинейные. Для реальных металлургических объектов чаще используют детерминированные и нелинейные, а также могут применяться стохастические и динамические. Определение «детерминированные» означает лишь тот факт, что по условиям решаемой задачи и применительно к свойствам конкретного объекта случайными факторами в данном конкретном случае можно пренебречь. Для всех реально существующих объектов присуще свойство стохастичности. И весьма вероятно, что при другой постановке задачи «детерминированный» объект придется рассматривать как стохастический. В основе формализованного исследования и описания стохастических объектов лежат методы теории вероятностей, математической статистики, теории случайных процессов. К динамическим объектам также можно отнести термодинамические явления (диффузия, химические реакции), которые присущи для металлургических процессов.

Классы объектов моделирования в зависимости от метода исследования подразделяются на: аналитические, идентифицируемые, смешанные. Деление объектов моделирования и моделей на аналитические, основанные на ранее изученных и описанных в математической форме закономерностях объекта, и идентифицируемые, которые строятся на основе специального экспериментального исследования, связанного главным образом со степенью сложности и изученности объекта.

Реальные металлургические объекты, как правило, являются, сложными динамическими и нелинейным объектами [41, 154]. Физико-химическая сложность металлургических процессов приводит к многосвязности объектов.

Существуют следующие распространенные прогнозные модели в сталеплавильном производстве:

- статистические модели и модели линейной регрессии (метод наименьших квадратов и вероятностно-графический метод);
- детерминированные модели (равновесная термодинамика и кинетические методы);
- модели построенные с использованием методов углубленной аналитики (дерево принятия решений, опорные вектора, модели «случайный лес» и «градиентный бустинг» и др.);
- комбинированные или гибридные модели с использованием выше представленных моделей в различных комбинациях и подходах.

Создание программ для пирометаллургических процессов

В металлургии может быть, что технолог или инженер-металлург металлургического предприятия должен иметь специальные вычислительные средства, которые позволяли бы ему оперативно решать производственные задачи. Например, оценить изменения поведения компонентов ванны металла и шлака вследствие замены одного материала на другой, или изменить режим раскисления стали и оценить, как изменится при этом состав и количество неметаллических включений; определить количество попавшего в ковш сталеплавильного шлака, который изменил химический состав ковшевого шлака; как влияет динамическое изменение шлака в промежуточном ковше во время серийной разливки на УНРС на работу шлакообразующей смеси (ШОС) в кристаллизаторе. Таких задач в практике сталеплавильного производства возникает множество.

Как правило, решение подобных задач можно осуществить с помощью проведения опытных промышленных плавов или расчётным путём с использованием термодинамического равновесия «металл-шлак-газ» и материального баланса. В первом случае, технолог отрабатывает всевозможные варианты и выбирает оп-

тимальный (лучший). В лучшем случае для решения конкретной задачи прибегает к анализу предыдущего опыта и по аналогии производит расчёт по некоторой идеальной схеме. Это не очень удобно и ошибка такого подхода может быть достаточно большой. Во втором случае, применение современных вычислительных программ с целью термодинамического моделирования сталеплавильных процессов способствует пониманию этих процессов, происходящих в металлургическом агрегате, позволяет разрабатывать оптимальные маршруты, для известных технологических процессов и существенно сократить время внедрения и отработки новых технологий, и за счёт этого повысить эффективность металлургического производства [232]. Применение этого подхода позволяет исследователю проводить комплексный анализ производства стали, определять верные технологические решения, отсеивать ошибочные, а также давать простые экономические оценки принимаемых решений.

Кроме этих двух случаев в настоящее время стал актуален и новый, третий – это выполнение расчётов в режиме реального времени на производстве или другими словами «непрерывный мониторинг». На протяжении многих десятилетий стратегии контроля технологических процессов основывались на образцах, взятых из жидкой стали и шлака, а также из твёрдых продуктов. Другими словами, это статический контроль. В настоящее время благодаря крупным достижениям в области вычислительных моделей, искусственному интеллекту, экспертным системам и технологиям обработки сигналов, все более актуально становится разработка динамических систем на основе диагностических датчиков, которые позволяют в режиме реального времени осуществлять непрерывный мониторинг металлургических операций [187, 309, 361].

В настоящее время решена задача обеспечения металлургических предприятий компьютерами и вычислительными мощностями с необходимыми базами для хранения огромного числа данных. Это является основой для того, чтобы в металлургической практике начали активно применять современное моделирование для повышения эффективности производства и совершенствования металлургических процессов. В современном цифровом мире и информационных тех-

нологиях все вопросы в данной области на металлургических заводах кажется, что решены, но на практике это не так. Есть еще много вопросов в части того, какую модель использовать, как выполнить расчёт в условиях множества неопределённостей, которые имеются на заводе и в цехе. Металлургические объекты принадлежат, как было сказано выше, к классу нелинейных объектов, причем нелинейность обуславливается многими причинами, в том числе и нелинейным характером физико-химических процессов [399].

Существующие автоматизированные системы управления технологическим процессом (АСУ ТП) на металлургических предприятиях работают либо на базе статических моделей, либо на базе динамических моделей. В случае статических моделей расчёт металлургических объектов ведётся по балансовым уравнениям на основе данных о составе и количестве материалов, такие модели на практике показывают низкую точность из-за большой variability параметров в ходе плавки. Но с другой стороны, ряд исследований показали, что современные статические модели, построенные на больших массивах данных, с использованием методов машинного обучения, учитывающие данные о составе и количестве материалов, позволяют обеспечивать значительно более высокую прогнозную точность. Динамические модели учитывают данные о текущем состоянии металла и через них с применением АСУ ТП в цехе можно вносить корректирующие воздействия в ходе плавки. Применение моделей данного типа затруднено с отсутствием качественных данных, поступающих от объекта. Скорее всего для получения успеха работы АСУ ТП следует рассматривать одновременное применение статической и динамической моделей.

С другой стороны, многолетняя практика создания и эксплуатации разнообразных автоматизированных, информационно-вычислительных, аналитических, экспертных и иных систем, в основе которых лежат компьютерные технологии, показывает, что далеко не всегда упомянутые системы способствовали существенному улучшению качества организационного управления и достижению целей повышения эффективности деятельности структур, в которых эти системы были внедрены [187, 268].

В случае металлургических процессов, несмотря на высокую их автоматизацию, а также автоматизацию сталеплавильных агрегатов, отсутствуют надежные и адаптированные модели, способные предсказать конечный результат плавки и качество металлопродукции.

Сегодня крайне важно осознать, что причины достижения не слишком удачных результатов внедрения различного рода информационных систем, скрываются не в технических возможностях вычислительных машин (скорости вычисления и объёма обработки данных), а в том, что методы, модели и технологии управления на всех этапах подготовки и принятия решений остались теми же, что были еще в последней четверти прошлого века [400]. Модели, методы и алгоритмы принятия управленческих решений и в том числе в совершенствовании технологии не изменились или изменились крайне незначительно, во многом сохранив необоснованный субъективизм при их принятии.

Промышленные и экспериментальные способы исследования высокотемпературных процессов с физико-химическими превращениями, как правило, дороги, а зачастую вообще не осуществимы. В таких условиях особое значение приобретает выполняемый с использованием компьютера вычислительный эксперимент, который позволяет анализировать состояния и процессы, а также делать выводы о поведении исследуемых объектов на основании модельных представлений. Основным допущением при этом является предположение о существовании в системе локального равновесия, которое даёт возможность проводить расчёты с привлечением математического аппарата равновесной термодинамики [129, 183, 224, 279, 358].

Термодинамика в металлургии

Термодинамическое равновесие – это предельное состояние, к которому стремится термодинамическая система, изолированная от внешних воздействий, [31], то есть в каждой точке системы устанавливаются термическое, механическое и химическое равновесия (происходит выравнивание температуры и давления, и все химические реакции протекают до конца).

Традиционными способами изучения влияния различных параметров на неметаллические включения являются проведение экспериментальных испытаний как в заводских, так и в лабораторных масштабах; однако эти эксперименты требуют много времени, а иногда даже невозможны. Но для сокращения необходимых экспериментов по разработке новых материалов, улучшению существующих материалов и контролю, а также разработке металлургических процессов может быть применена вычислительная термодинамика.

Исходя из работ Белова Г.В. [129, 183, 279] и других авторов можно сделать следующий вывод, что математическая задача отыскивания равновесного состояния термодинамической системы может быть поставлена и решена. Затруднения состоят в определении теоретических уравнений состояния отдельных фаз. Такие уравнения получены для простых случаев, например, для газовых и конденсированных фаз. В частности, для расплавов существует множество моделей, в рамках которых устанавливаются уравнения состояния.

Модель идеального раствора применима для описания смеси компонентов по физико-химическим свойствам, например, смесь изотопов одного и того же химического элемента, в рамках данной модели объем (V^m) и энтальпия (H^m) равны нулю, $S_i^m = -R \ln x_i$ и $S^m = -R \sum \ln x_i$. Все остальные термодинамические свойства определяются через соотношение, где $a_i = x_i$ [63]:

$$\left\{ \begin{array}{l} S_i^m = -R \left[T \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_p + \ln a_i \right]; \\ H_i^m = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_p; \\ G_i^m = H_i^m - TS_i^m = RT \ln a_i; \\ S^m = \sum_{i=1}^k S_i^m x_i; \\ H^m = \sum_{i=1}^k H_i^m x_i; \\ G^m = H^m - TS^m \end{array} \right. \quad (2.1)$$

На практике не существует расплавов, строго следующим законам идеального раствора.

Наиболее популярными являются модели, которые строятся на предположении об известной структуре расплава и характере взаимодействия между его компонентами. Такой подход позволил получить ряд удобных математических моделей для описания термодинамических свойств металлургических расплавов. К известным моделям относят следующие: бесконечно разбавленных растворов (БРР) [4]; регулярных растворов [2, 4, 27, 224]; атермальных растворов [59]; субрегулярных растворов (ТСР) [63]; квазирегулярных растворов [30]; квазихимическая модель растворов [63]; квазикристаллическая [63]; модель раствора как фазы, имеющей коллективную электронную систему (МКЭ) [63]; параметры взаимодействия Вагнера [96, 200, 210]; полимерная модель [51, 63]; модель регулярных ионных растворов (ТРИР или теория Кожеурова В.А.) [4, 63]; и др.

Для систематизации теоретического материала, относящегося к металлургическим расчётам, принципиально важными оказались работы Гиббса, интерпретирующие термодинамику как обобщение классической механики на тепловые явления. Именно это позволяет представить практически весь комплекс методов количественного описания явления сталеплавильного процесса, включая и кинетические, в виде компактной системы взаимосогласованных алгоритмов и программ. Метод Гиббса позволяет описывать химические процессы в любых системах без предварительного их представления в виде стехиометрических реакций. Феноменологическая (классическая, формальная, макроскопическая) термодинамика Гиббса даёт как раз тот язык, с помощью которого можно наиболее просто объяснить сущность любой задачи исключительно в терминах, непосредственно измеряемых величин, таких как температура, давление, химический состав, объём, масса и др., то есть величин, которыми руководствуется технолог в своей работе. По своей математической структуре термодинамика Гиббса – это классическая механика (статика сплошных сред) с той разницей, что механика изучает системы, способные обмениваться только работой и веществом, а термодинамические системы обмениваются еще и теплом. Для этого в исходные уравнения механики Гиббс вводит дополнительную переменную, характеризующую способность системы отдавать или поглощать тепло – энтропию. То есть, термодинамика при-

обретает совершенно строгую математическую структуру механики. Термодинамику Гиббса можно рассматривать как обобщение механики на реальные системы, движение которых всегда сопровождается тепловым явлением.

Существующие компьютерные системы управления сталеплавильными агрегатами, даже наиболее совершенные из числа реализованных, практически полностью ориентированы только на исполнение режимов, задаваемых технологами [96]. Физико-химические параметры процесса остаются вне сферы управления и корректировки. Работа таких систем основывается на статических моделях, синтезируемых путем обработки массивов данных прошлых плавов, или на простом копировании режимов и операций одной из предыдущих плавов, принятой за норму. Для успешной работы подобных систем требуется выполнение весьма жестких условий в отношении качества и стабильности поставок сырья, энергоносителей, работы вспомогательных служб завода, что достигается только при существовании разветвленной инфраструктуры обеспечивающих производств.

Детерминированная физико-химическая модель плавки, в отличие от статической, исходит из строгого априорного расчёта, опирающегося на базы фундаментальных законов и констант, поэтому её прогностические возможности неизмеримо шире. Система управления плавкой, построенная на основе детерминированной физико-химической модели, должна в масштабе реального времени генерировать технологические решения, поддерживая работу агрегата в любых «нештатных» ситуациях, совместимых с принципиальной возможностью выполнения задания. Появляется возможность «предсказывать» или прогнозировать планируемые варианты плавки при проектировании новой технологии – функция, принципиально недоступная для статических моделей.

Применение вычислительной термодинамики в металлургической практике позволяет [96, 129, 183, 279]:

- минимизировать расходы шихты, энергоносителей, раскислителей, легирующих, шлакообразующих и других материалов;
- обеспечить лучшее согласование работы технологической цепочки: сталеплавильный агрегат – внепечная обработка стали – УНРС;

- увеличить производительность сталеплавильного цеха;
- уменьшить затраты на каждой тонне выплавленного металла при повышении и стабилизации качества производимого металла.

Термодинамическое моделирование является разновидностью математического моделирования. Компонентами термодинамической модели являются: совокупность допущений о физико-химическом характере системы (возможность образования растворов, степень достижения равновесия и т.д.); условия равновесия (сведения об элементном составе и термодинамических параметрах, которые характеризуют равновесное состояние); информация о термодинамических свойствах веществ, которые образуют равновесную систему; физико-химические модели фаз системы (уравнения состояния фаз или функциональные зависимости характеристических функций фаз от состава и термодинамических параметров системы) [183].

Основная задача моделирования термодинамического равновесия заключается в определении фазового и химического состава, а также значений термодинамических параметров исследуемой системы.

Наиболее часто методы равновесной термодинамики применяются в сочетании с так называемой идеальной моделью, в соответствии с которой все растворы являются идеальными, поведение газовой фазы описывается уравнением состояния идеального газа. Однако в ситуации, когда существенную роль играют силы межмолекулярного взаимодействия, например, концентрированные растворы конденсированных веществ, идеальная модель становится непригодной и в качестве примера можно привести металлургические процессы.

Актуальным является создание универсальной математической модели, обеспечивающей возможность её применения при разработке алгоритмов расчёта равновесного состава с использованием целого класса термодинамических моделей, а также реализация указанных алгоритмов в виде программ и программных комплексов.

Особенностью термодинамического моделирования является то, что все модели имеют единую информационную основу, в качестве которой выступают

сведения о термодинамических свойствах веществ. Объём исходных данных, которые необходимо подготовить для проведения даже простейших расчётов, довольно велик. При этом малейшая ошибка в данных может полностью обесценить результаты вычислений. Поэтому неотъемлемой частью любой компьютерной программы, предназначенной для термодинамического моделирования, является база данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ.

Современные программные комплексы для расчётов в прометаллургии

По литературным данным [44, 60, 74, 96, 129, 133, 134, 154, 175, 245, 309, 333, 394, 395] существуют множества вычислительных программ для расчёта термодинамического равновесия, применяемых в металлургии: ГИББС, ИВТАН-ТЕРМО, ТЕРРА, FactSage, MPE, MTDATA, Thermo-Calc и др. Эти программы для современных сталеплавильных производств можно применять, но с некоторыми ограничениями для промышленных расчётов и оперативного внесения изменяющихся материалов и их химического состава. Также многие программы выше были разработаны для научных исследований и никак не были связаны напрямую со сталеплавильным производством. Поэтому для эффективной разработки технологии производства чистых сталей была поставлена задача – развитие эффективного программного инструмента для термодинамических расчётов металлургических процессов, происходящих в реальных системах: сталеразливочный ковш, промежуточный ковш и кристаллизатор УНРС. Кроме этого, для развития эффективной программы было учтено следующее. «Важно не точность, а ход реакции и куда следует развивать технологию; конкретные мероприятия» [200].

Достоинство термодинамического подхода в том, что проведение исследований возможно без привлечения дополнительных экспериментальных данных, на основании только сведений из фундаментальной базы данных, сопряженной с программными средствами.

2.2 Термодинамический модуль программного комплекса SyTherMa-равновесие (STM)

Во всех рассмотренных выше моделях для определения свободных параметров используются данные, как по термодинамическим свойствам шлаковых расплавов, так и по диаграммам состояния. Ни одна из этих моделей не позволяет адекватно описывать фазовые равновесия, исходя только из термодинамической информации.

С группой разработчиков [428] был создан и развит уникальный комплекс интеллектуальных и аппаратных средств – программный комплекс SyTherMa-равновесие (начиная с рабочей версии программы v.3.4.3, рисунок 2.1), позволяющий рассчитывать и разрабатывать как обычную технологию выплавки стали, так и инновационные технологии получения чистых сталей. В Приложении А приведено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021668194.

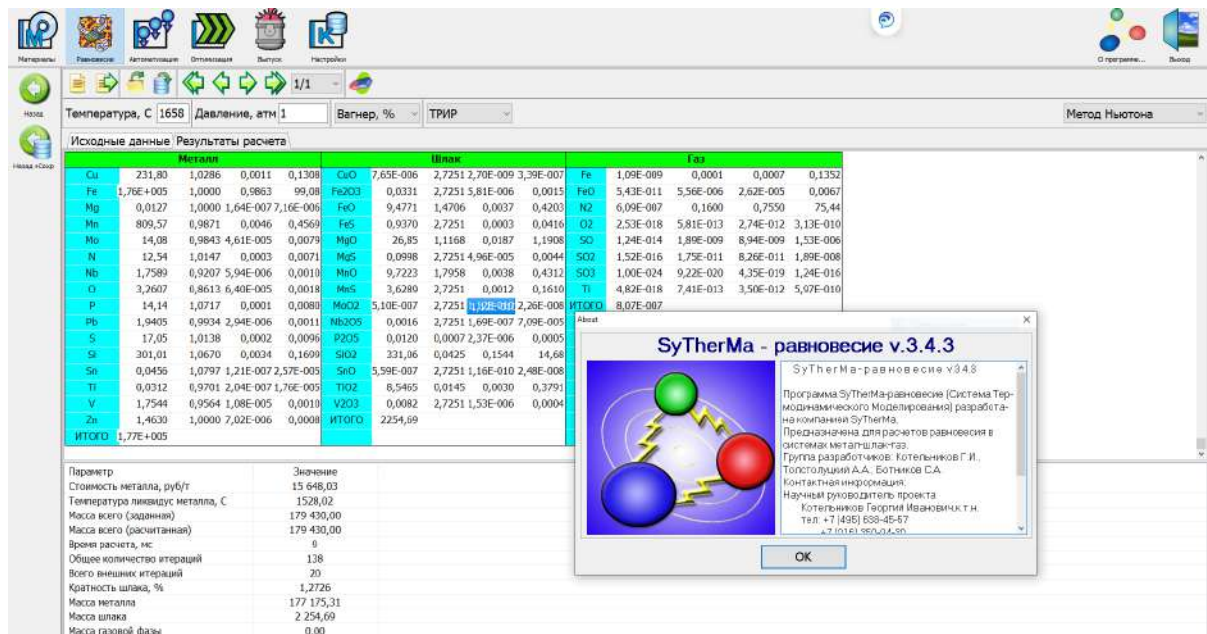


Рисунок 2.1 – Экранная форма программы STM с результатами расчёта состава выпущенной плавки из ДСП-180 в сталеразливочный ковш после процессов раскисления, легирования и шлакообразования

Показано, что в качестве основной научной идеи созданного комплекса эффективно работает положение о ведущей роли окислительного потенциала в системе «металл-шлак-газ» и контроле внешнего поступления кислорода из атмосферы, материалов, шлака и футеровки. Эта идея обеспечивает быстрое определение критических точек нежелательного окисления стали в разрабатываемых и действующих технологиях.

Добавлены в базу материалы, которые сейчас используются на предприятиях черной металлургии РФ (например, CaC_2 , SiC , глинозёмы, бокситы, соединения бария, церия и др.), а также расширена база констант равновесий химических соединений для промышленных расчётов до 85 компонентов: фторидов – 2; оксидов – 58; сульфидов – 7; нитридов – 7; карбидов – 7; чистых газов – 4.

Внесены термодинамические свойства по 29 элементам: Ca, Si, Fe, Al, B, Ba, C, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, H, La, Mg, Mn, Mo, N, Na, Nb, Ni, P, Sn, Ta, Ti, V, W, Zr, S.

Внесены термодинамические свойства для следующих соединений и чистых газов:

- оксиды: FeO , $\{\text{FeO}\}$, Fe_2O_3 , SiO_2 , $\{\text{SiO}\}$, Al_2O_3 , $\{\text{Al}_2\text{O}\}$, $\{\text{AlO}\}$, $\{\text{AlO}_2\}$, B_2O_3 , BaO , $\{\text{CO}\}$, $\{\text{CO}_2\}$, CaO , $\{\text{CaO}\}$, Ce_2O_3 , CeO_2 , CoO , Cr_2O_3 , CuO , Cu_2O , $\{\text{H}_2\text{O}\}$, La_2O_3 , MgO , $\{\text{MgO}\}$, MnO , MoO_2 , $\{\text{MoO}_2\}$, $\{\text{MoO}_3\}$, $\{\text{NO}\}$, $\{\text{NO}_2\}$, Na_2O , $\{\text{NbO}\}$, Nb_2O_5 , NiO , $\{\text{PO}\}$, P_2O_5 , $\{\text{P}_2\text{O}_5\}$, SnO , SnO_2 , Ta_2O_5 , Ti_2O_3 , TiO , $\{\text{TiO}\}$, TiO_2 , $\{\text{TiO}_2\}$, VO , $\{\text{VO}\}$, V_2O_3 , V_2O_4 , V_2O_5 , $\{\text{VO}_2\}$, WO_3 , $\{\text{WO}_3\}$, ZrO_2 , $\{\text{SO}_2\}$, $\{\text{SO}\}$, $\{\text{SO}_3\}$;

- фториды: CaF_2 и SiF_2 ;

- сульфиды: CaS , MnS , FeS , MgS , $\{\text{HS}\}$, $\{\text{H}_2\text{S}\}$, Al_2S_3 ;

- нитриды: AlN , Ca_3N_2 , Cr_2N , FeN , CrN , TiN , VN ;

- карбиды: CaC_2 , SiC , Cr_{23}C_6 , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , TiC , H_4C ;

- газы: O_2 , N_2 , H_2 , Ar .

Химические составы часто применяемых материалов были перепроверены в сертифицированных лабораториях и внесены в базу программы STM. Использовались не справочные данные, а фактические данные с металлургических предприятий.

Все это в комплексе позволило настроить более точные расчёты с применением различных моделей металла и шлака.

В программе STM приняты следующие стандартные состояния для: металла – чистые компоненты в состоянии бесконечно разбавленного раствора (ЧКБРР); шлака – жидкое состояние; газа – идеальный газ. Для промышленных объектов расчёт коэффициентов активности металла в программе STM проводили с использованием параметров взаимодействия Вагнера, а расчёт коэффициентов активности шлака по теории регулярных ионных растворов Кожеурова В.А. (ТРИР). Применение ЧКБРР позволяет не использовать в расчётах гамму-бесконечности и упрощает термодинамический расчёт. Для уточняющих и проверочных расчётов дополнительно в STM можно применять и другие модели. Например, расчёты по металлу: модель бесконечно разбавленных растворов и теория субрегулярных растворов, а по шлаку – совершенный (идеальный) раствор и модель раствора как фазы, имеющей коллективную электронную систему (МКЭ).

Входные данные для программы STM: температура системы, давление системы, вектор масс элементов (m_1, m_2, \dots, m_i), вектор коэффициентов неравновесности (α_1, α_2 , и т.д.). По умолчанию эти коэффициенты принимаются равными 1. Они показывают на сколько система не достигает равновесия на разных этапах расчёта процесса. Может быть, как меньше, так и больше 1. Коэффициенты неравновесности подбираются по 2-3 плавкам или более.

Выходные данные термодинамического модуля STM: химические составы и массы металла, шлака и газовой фазы. При необходимости можно рассчитать коэффициенты активности компонентов металла и шлака, а также парциальное давление компонентов газовой фазы.

Проверка адекватности расчётов в программе STM

Для проверки адекватности расчётов в программе STM в главе 3 выполнено шесть вычислительных экспериментов: 1 – оценка поступления кислорода извне в металл по всей технологической цепочке; 2 – выпуск плавки из сталеплавильного агрегата; 3 – оптимизация химического состава шлака в сталеразливочном ковше; 4 – критическое поступление кислорода извне во время разливки

на УНРС, влияющее на оптимальное модифицирование включений кальцием; 5 – изменения, происходящие в шлаке промежуточного ковша при серийной разливке на УНРС (окисление через шлак); 6 – оценка вторичного окисления металла в промежуточном ковше через футеровку. На сегодняшний день эти примеры имеют большое значение для теории и практики современного сталеплавильного производства стали с низким содержанием неметаллических включений. Данные примеры не являются исчерпывающими для сталеплавильного производства, так как имеются и другие не решенные задачи по направлению получения чистых сталей на металлургических заводах.

Раздел «выпуск» плавки в программе STM

На основании проделанной работы, в параграфе 3.2 была выполнена доработка программы STM и добавлен специальный раздел «Выпуск» (рисунок 2.2). Данный раздел необходим для осуществления удобных и быстрых комплексных расчётов раскисления, легирования и шлакообразования на выпуске плавки из сталеплавильного агрегата (ДСП или кислородный конвертер), с учётом технологических ограничений и с целью поиска лучшей экономической технологии (самая низкая себестоимость) в балансе по качеству (целевая химия металла и шлака). Выполненные расчёты были сопоставлены с промышленными данными, которые согласуются с потреблением ферросплавов и шлакообразующих материалов в промышленных процессах производства стали, а в некоторых случаях расчётные расходы были ниже, чем на практике.

Входные данные расчёта «Выпуск»:

- масса и химический состав металла и шлака печи;
- поступление кислорода (подсосы воздуха);
- температура;
- давление;
- средние данные по вводу материалов в ковш.

Расчёт происходит по материалам, которые необходимо ввести в ковш согласно действующей технологии. Оптимизация идёт через «поиск лучшего решения» по минимуму цены легирования и раскисления, при достижении заданных

условий раскисления и следующих ограничений по:

- химическому составу металла;
- химическому составу шлака;
- массе шлака;
- использованию материалов.

The screenshot displays the 'Выпуск' (Release) section of the STM software. It is divided into several panels:

- Fixed Materials (Фиксированные материалы, кг):** A table listing materials like CaC2, AV91, and ШОК-80 with their mass, price, and cost.
- Variable Materials (Переменные материалы, кг):** A table listing materials like FeSi65, FeMn965, and FeSiMn17 with their mass, price, and cost.
- Element Constraints (Ограничения на элементы):** A table defining constraints for elements like Mn, Si, CaO, and SiO2 based on phase and limit type.
- Mass Constraints (Ограничения на массы):** A table defining mass limits for materials like FeMn965, FeSiMn17, and FeSi65.
- Parameters (Параметры):** A table with calculation parameters such as calculation time, iterations, and costs.

Материал	Масса, кг	Цена, руб/т	Стоимость, руб	Доля, %
FeSi65	4 394,83	67 156,00	295 139,20	65,45 %
FeMn965	0,00	155 361,00	0,00	0,00 %
FeSiMn17	2 320,39	80 196,00	186 086,00	34,55 %
Итого добавлено	6 715,22	71 661,87	481 225,20	100 %

Имя	Фаза	Ограничение	Значение	Единицы
Mn	металл	>=	0,8	%
Si	металл	=	0,45	%
CaO	шлак	>=	49	%
SiO2	шлак	<=	10	%

Материал	Ограничение	Масса, кг
FeMn965	<=	500
FeSiMn17	<=	4000
FeSi65	>=	200

Параметр	Значение
Время расчета, мс	50
Количество итераций	3
Стоимость базовая, руб	481 225,20
Стоимость расчетная, руб	205 010,65
Расчет равновесия	13

Материал	Масса, кг	Цена, руб/т	Стоимость, руб	Доля, %
CaC2	140,00	64 549,00	9 036,86	0,08 %
AV91 - пирамидки	200,00	99 200,00	19 840,00	0,11 %
Полупродукт Группа 1	175 000,00	1 000,00	175 000,00	98,57 %
Печной шлак Группа 1	100,00	1 000,00	100,00	0,06 %
ШОК-80	300,00	16 537,50	4 961,25	0,17 %
CaO	1 800,00	2 500,00	4 500,00	1,01 %
Итого добавлено	177 540,00	1 202,20	213 438,11	100 %

Рисунок 2.2 – Экранная форма раздела «Выпуск» в программе STM с фиксированными, переменными данными и ведёнными ограничениями по массе и химическому составу металла и шлака

В случае невозможности найти оптимальное решение в расчёте программа сообщит, что заданные ограничения и фиксированные или переменные данные следует изменить. С применением раздела «Выпуск» в программе STM на практике сократилось время на расчёты для разработки технологии чистых сталей до нескольких часов.

Данные расчёты выполняются не в режиме реального производства, а в режиме, когда необходимо уточнить, где сейчас находится технология и какие мероприятия следует реализовывать для улучшения технологии в сталеплавильном цехе. То есть для разработки стратегии и выработки рекомендации по количеству и последовательности ввода материалов в сталеразливочный ковш. В случае, когда необходимо программу интегрировать в онлайн работу цеховых агрегатов, то данный расчёт фактически выполняется менее чем за несколько секунд при условии своевременного поступления данных от систем автоматизации цеха (уровень 1 и уровень 2). В таком случае этот расчёт следует выполнять циклически для изменяющихся производственных условий в цеху.

В разделе «Выпуск» возможно осуществлять расчёты и искать оптимальные расходы материалов, исходя из существующих ограничений по материалам и целевым значениям химического состава металла и шлака. Пример подобного подхода представлен в работах [60, 96, 175].

2.3 Методы углубленной аналитики и машинного обучения с применением «больших данных»

«Цифровизация» в металлургии

Тенденция внедрения информационных технологий в промышленности нашла отражение в Программе развития цифровой экономики в Российской Федерации до 2035 года [362]. Согласно этой Программе можно отметить некоторые изменения в промышленности, которые следует отнести к металлургической отрасли: сквозная автоматизация и интеграция производственных и управленческих процессов в единую информационную систему («от оборудования до министерств»); цифровое проектирование и моделирование технологических процессов, объектов, изделий на всём жизненном цикле от идеи до эксплуатации (применение инженерного программного обеспечения); применение мобильных тех-

нологий для мониторинга, контроля и управления процессами на производстве; цифровое рабочее место; развитие технологий промышленной аналитики, прогнозирование качества; мгновенное реагирование и многое другое. Такая цифровизация в управлении промышленности проявится в виде получения данных в реальном времени и высокой скорости принятия решений. Изменения правил в реальном времени – мгновенное реагирование на изменения и интерактивность среды. Для реализации этого необходимо чтобы на металлургических предприятиях были внедрены в производственную практику адекватные модели. Сегодня на заводах в основном пользуются АСУ ТП, но необходимы новые решения по моделям, работающим в режиме реального времени, или автоматизация новых интеллектуальных функций и «машинное обучение», технологии искусственного интеллекта (ИИ) и методы углубленной аналитики. Реализация новых цифровых технологий стала возможной с появлением мощных компьютеров и снижения затрат на вычислительные мощности. Здесь необходимо понимать, что ИИ имеет в виду технологические решения, которые на основе алгоритмов машинного и глубокого обучения смогут встроиться в технологические цепочки и выдавать результаты лучше и быстрее, чем человек, но под его обязательным контролем.

Четыре тенденции, которые влияют на использование инструментов цифровизации (в том числе и в металлургии) [322, 408]:

- увеличение объёма данных, вычислительной мощности и возможностей сетевого взаимодействия (90 % данных от общемирового объёма было создано за последние 3-4 года);

- цифровизация технологических процессов. Размещение цифровых средств на рабочих объектах, формирование цифровых процессов и обеспечение принятия решений (оперативная память у телефона iPhone5 в 250 тыс. раз больше, чем у компьютера на борту космического корабля «Аполлон-11». Через 10 лет вышел iPhone14 у которого оперативная память стала в 6 раз больше, чем у iPhone5);

- автоматизация основных звеньев цепочки создания ценности и средств дистанционного управления производством (снижение расходов на робототехнику

по сравнению с расходами на оплату труда, начиная с 1990 г. составило ~200 %);

- поведение, потребности и требования 63 % клиентов меняются быстрее, чем когда-либо (63 % клиентов ожидают, что производители будут предоставлять новые качественные продукты и услуги).

Цифровые технологии приведут к кардинальным изменениям в области металлургии по следующим направлениям:

- закупки;
- выбор поставщиков сырья;
- управления технологическими процессами (повышение производительности примерно на 10 %, снижение потерь выхода продукции примерно на 20 % и снижение расхода энергозатрат на 5-10 % за счёт использования алгоритмов углубленной аналитики, в целях усовершенствования механизма управления технологическими процессами, совместно с роботизацией опасных видов работ: повышается безопасность производственного персонала и повышается воспроизводимость технологии);
- обслуживание и инженерное обеспечение;
- планирование и логистика системы снабжения;
- цифровая система управления эффективностью;
- услуги служб поддержки и НИОКР;
- маркетинг и продажи.

Самые большие экономические эффекты находятся в управлении технологическими процессами – до 25 долл. США на тонну стали.

Возможное целевое видение «цифрового металлургического» производства это:

- повышение производительности и снижение потерь в выходе годной продукции за счёт использования прогнозирующих моделей и умных датчиков (например, технологии распознавания изображений);
- динамический контроль шихтовки позволяет снизить колебания химического состава расплава на 50 %;
- увеличение эксплуатационного ресурса огнеупора на 20-30 % за счёт кор-

ректировки рабочих точек температуры, химического состава шлака и оперативного контроля качества с применением инновационных технологий;

- роботизация «чёрных», сопряженных с опасностью и повторяющихся операций и исполнение стандартных операционных процедур с применением цифровых технологий способствуют повышению безопасности и стандартизации выполняемых работ.

В настоящее время актуален новый комбинированный подход совершенствования технологии производства стали, когда происходит внедрение методов углубленной аналитики (Advanced Analytics) и машинного обучения (Machine learning) с применением «больших данных». Следует применять структурированный подход для внедрения элементов углубленной аналитики, который представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Схема применения структурированного подхода для внедрения элементов углубленной аналитики

Основные этапы	Этапы периода подготовки до внедрения на производстве элементов углубленной аналитики				Период внедрения
Подэтапы	1.1 Создание объединенного массива данных	1.2 Выполнение предварительного анализа	1.3 Построение модели	1.4 Оптимизация (корректировка) и совершенствование модели	Внедрение в работу
Основные мероприятия	Сбор и объединение данных из многочисленных источников; Очистка массива данных с целью обеспечения последовательности данных	Проверка качества сводных данных; Первый прогон анализа для расчёта размера эффекта	Построение модели на основе аналитических данных, машинного обучения и гипотез; Тестирование и подтверждение полученных результатов с участием экспертов (технологов) и использование аналитической информации	Использование модели для выявления ключевых параметров реализации потенциала совершенствования; Определение возможных изменений в рабочих параметрах, технологических процессах, оборудовании	Использование выводов, полученных после прогона модели на производстве; Дальнейшая доработка модели; Сравнение фактических результатов с исходными экономическими обоснованиями
Результат	Создан файл очищенных систематизированных данных	Установлен потенциал создания стоимости	Разработана модель, которая может быть использована для оптимизации (корректировки) технологии	Выявлен список конкретных параметров оптимизации (корректировки) технологии	Рекомендации от модели применяются в оперативной работе цеха на постоянной основе

По данной схеме была выполнена задача автором диссертации по прогнозированию температуры металла в сталеразливочном и промежуточном ковше в действующем сталеплавильном цехе.

Для выявления первопричины проблем и установления наиболее релевантных технологических параметров применяются следующие методы: дерево принятия решений, модели «случайный лес» и «градиентный бустинг».

Метод «дерево принятия решений»

Дерево принятия решений является прогнозной моделью, предполагая создание карты (рисунок 2.3), на которой отображаются как результаты наблюдений за конкретной позицией, так и выводы относительно целевых показателей. Дерево принятия решений также может называться деревом классификации (дискретные выходные данные) или регрессионным деревом (непрерывные выходные данные). Практическая польза – условие объясняется с помощью булевой логики; надежный и эффективный инструмент для обработки большого массива данных за короткое время.

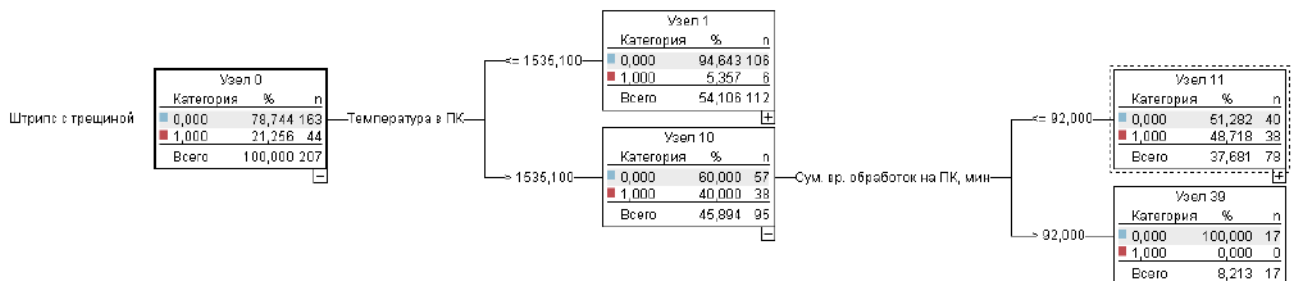


Рисунок 2.3 – Пример карты метода «Дерево принятия решений»

Метод «случайный лес»

«Случайный лес» является алгоритмом машинного обучения для классификации и регрессии данных, образующих деревья принятия решений в целях прогнозирования. Для определения конечных результатов используется произвольное количество деревьев принятия решений (рисунок 2.4).

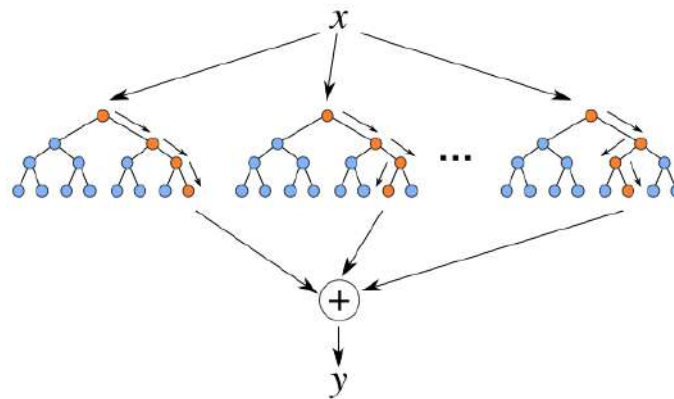


Рисунок 2.4 – Пример схемы метода «Случайный лес»

Практическая польза – модель является точной и может использоваться при работе с большими базами данных; даёт представление о том, какие атрибуты являются важными на этапе классификации.

Метод «градиентный бустинг»

Использование комбинации моделей для повышения точности. Аналогия: проводится консультация у нескольких врачей, далее ставится взвешенный диагноз, вес которому присваивается с учётом точности предыдущего диагноза (рисунок 2.5). Это самый распространённый метод, который можно применять в металлургии. Базовым алгоритмом могут выступать два выше представленных метода («случайный лес» и «дерево принятия решений»). С помощью градиентного бустинга можно решать задачи регрессии, классификации, мультиклассификации и ранжирования данных.

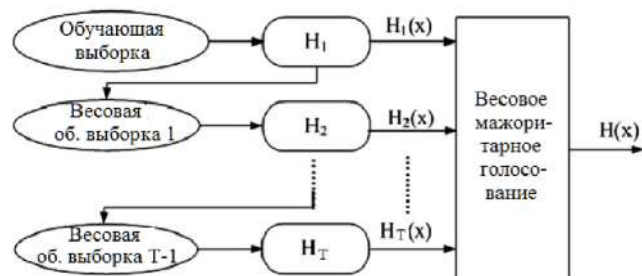


Рисунок 2.5 – Пример схемы метода «Градиентный бустинг»

Практическая польза – изучение преобладающих и наиболее важных параметров, влияющих на целевую функцию.

2.4 Пример разработки модели прогнозирования температуры металла в сталеразливочном и промежуточном ковшах методами машинного обучения

С целью решения задачи по разработке основы технологии производства чистых сталей, также с применением математической модели прогнозирования температуры металла в промежуточном ковше, при разливке каждой конкретной плавки был применён новый комбинированный подход совершенствования технологии производства стали с использованием методов углубленной аналитики (Advanced Analytics) и машинного обучения (Machine learning). Для реализации этого подхода использовался структурированный способ внедрения элементов углубленной аналитики, который включает в себя следующее:

Разработана модель прогнозирования температуры металла в заданном интервале перегрева над температурой ликвидус в промежуточном ковше УНРС в зависимости от последнего замера температуры в сталеразливочном ковше перед разливкой, с учётом истории эксплуатации ковша и фактического процесса внепечной обработки стали. Предложено осуществлять прогноз температуры перегрева металла в условиях ЛПК, применяя статические модели и учитывая технологию всего процесса.

На первом этапе осуществлена разработка модели путём интеграции двух подходов: алгоритма машинного обучения и вероятностно-графической модели (ВГМ и байесовские сети). Первый подход даёт точечную оценку промежуточных и конечных температур конкретной плавки, а второй позволяет оценить вероятностное распределение. ВГМ подход перспективен для ситуации с пропущенными, неправильными и неопределёнными входными данными, которые часто встречаются на металлургических предприятиях.

На втором этапе была выполнена интеграция модели в систему АСУ ТП цеха (автоматизации цеха), которая позволила обеспечить контроль выполнения технологических параметров в режиме реального времени. Модель применяется

в качестве советника для технологического персонала установки «ковш-печь» (УКП) и вакууматора. По результатам работы создания и внедрения данной модели было достигнуто снижение в 4,6 раза случаев разливки слэбов с отклонениями от целевого диапазона по перегреву ($15-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) в сравнении со средним уровнем этого показателя до начала проведения работы, а также получена экономия электроэнергии до $\sim 0,75\text{ кВт}\cdot\text{ч/т}$ и расхода графитированных электродов до $\sim 1\%$ на УКП. Также был выявлен перечень релевантных технологических параметров, который был учтён для разработки технологии «суперчистая сталь» [422]. Уровень точности прогнозирования температуры металла в промежуточном ковше УНРС достиг до $6,0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Соблюдение заданных интервалов температуры в промежуточном ковше во время разливки является одной из ключевых задач поддержания высокого качества непрерывнолитого металла. Регламентированный температурный интервал в промежуточном ковше определяется перегревом металла над температурой ликвидус. Обычно, этот диапазон составляет от 15 до $35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура ликвидус – это расчётное значение, которое определяется химическим составом разливаемой стали. В литейно-прокатном комплексе АО «ВМЗ» целевой интервал составляет $16-29\text{ }^{\circ}\text{C}$. Значения перегрева металла над температурой ликвидус меньше $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ и больше $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ являются отклонением от ключевых технологических параметров, оказывающих существенное воздействие на качество готового металла. В мировой практике выполнение требований по соблюдению перегрева металла в промежуточном ковше в диапазоне $15-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ считается достаточно сложной задачей, решаемой за счёт применения современных способов снижения тепловых потерь, мониторинга и контроля [233, 269, 270, 311, 313, 314]. Одной из проблем является исключение случаев резкого изменения температуры металла во время разливки, связанных с различными технологическими особенностями или ошибками во время внепечной обработки стали (временные задержки в цеху и др.). Исследования показывают, что изменение температуры разливки стали на $5-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ может существенно изменить условия истечения стали в кристаллизатор и её поведение при кристаллизации [363, 391]. Поэтому задача контроля температуры

в ходе разливки и исключение резких её перепадов является ключевой.

Для марок сталей с содержанием углерода более 0,5 масс. % данная задача особенно важна для дальнейшего получения металлопродукции высокого качества. При высоком перегреве стали (более 30 °С) металл в ходе кристаллизации подвержен сильной сегрегации, внутреннему растрескиванию и усадке из-за переплавки равноосных кристаллов, когда происходит формирование расширенной столбчатой зоны за счёт центральной равноосной зоны. Температура жидкой стали оказывает большое влияние на качество металлопродукции из-за своего воздействия на состояние структуры непосредственно после разливки, в связи с чем перегрев должен быть минимизирован. С другой стороны, низкий перегрев (менее 15 °С) может привести к увеличению содержания неметаллических включений из-за замерзания стали, изменения физико-химических свойств ШОС из-за неметаллических включений в кристаллизаторе, которые приводят к увеличению поверхностных и подповерхностных дефектов стали, а также захвату ШОС в тело слитка, увеличению вероятности прорыва кристаллизующейся корочки металла на УНРС и др. Таким образом, чтобы исключить и минимизировать данные недостатки и обеспечить оптимальные условия разливки на УНРС, необходимо обеспечивать перегрев металла над температурой ликвидус в ограниченном и узком диапазоне.

Данные требования по перегреву металла над температурой ликвидус обеспечиваются выполнением технологии и корректировкой технологических параметров на участке внепечной обработки стали с учётом необходимой температуры в сталеразливочном ковше (заказываемая температура с УНРС согласно технологии разливки) и данных с участка подготовки ковшей. Необходимо отметить, что фактический перегрев металла в промежуточном ковше над температурой ликвидус в большей степени определяется температурой металла в сталеразливочном ковше и его историей эксплуатации. На УНРС отсутствует возможность повлиять на температуру металла в промежуточном ковше в ходе разливки, так как тепловые потери в промежуточном ковше постоянны. На практике бывают случаи, когда не обеспечивается выполнение целевых значений перегрева ме-

талла над температурой ликвидус. При этом отклонения технологии со стороны операторов (например, температура заказанная и отданная, температура футеровки ковша перед выпуском плавки, укрытие ковша теплоизоляцией, температура плавки и др.) не выявляются. Анализ подобных случаев показывает существенное влияние скрытых, неучтенных факторов, таких как: химический состав шлака, временные задержки сталеразливочного ковша, интенсивность продувки аргоном в сталеразливочном ковше и др. Таким образом, можно утверждать, что задача по прогнозированию необходимой температуры стали в сталеразливочном ковше перед разливкой на УНРС в режиме реального времени актуальна и значима при производстве высококачественной стали.

На рисунке 2.6 авторы работы [311] приводят многообразие физических явлений, влияющих на изменение температуры стали на разных этапах технологического процесса.

Внепечная обработка стали на ковше-печи (УКП) и вакууматоре (ВД), транспортировка сталеразливочного ковша, скачивание шлака, наведение шлака, история работы ковша и множество других последовательных стационарных или динамических процессов влияют на температуру стали. При этом задача построения какой-либо целостной модели для прогнозирования температуры металла в промежуточном ковше на основе всех исторических данных от выпуска плавки до промежуточного ковша считается очень сложной. Построение классической тепловой модели с учётом тепловых потерь возможно, но довольно сложно из-за многочисленных влияющих факторов, ряд из которых трудно поддается параметризации и определению. В этом случае рекомендуется выбрать по прогнозированию температуры, основанные на статистических методах с использованием современных математических средств.

В таблице 2.2 представлен опыт применения статических моделей на различных заводах [233, 269, 270, 311, 313, 314] по решению задачи прогнозирования и контроля температуры стали в сталеразливочном и промежуточном ковшах.

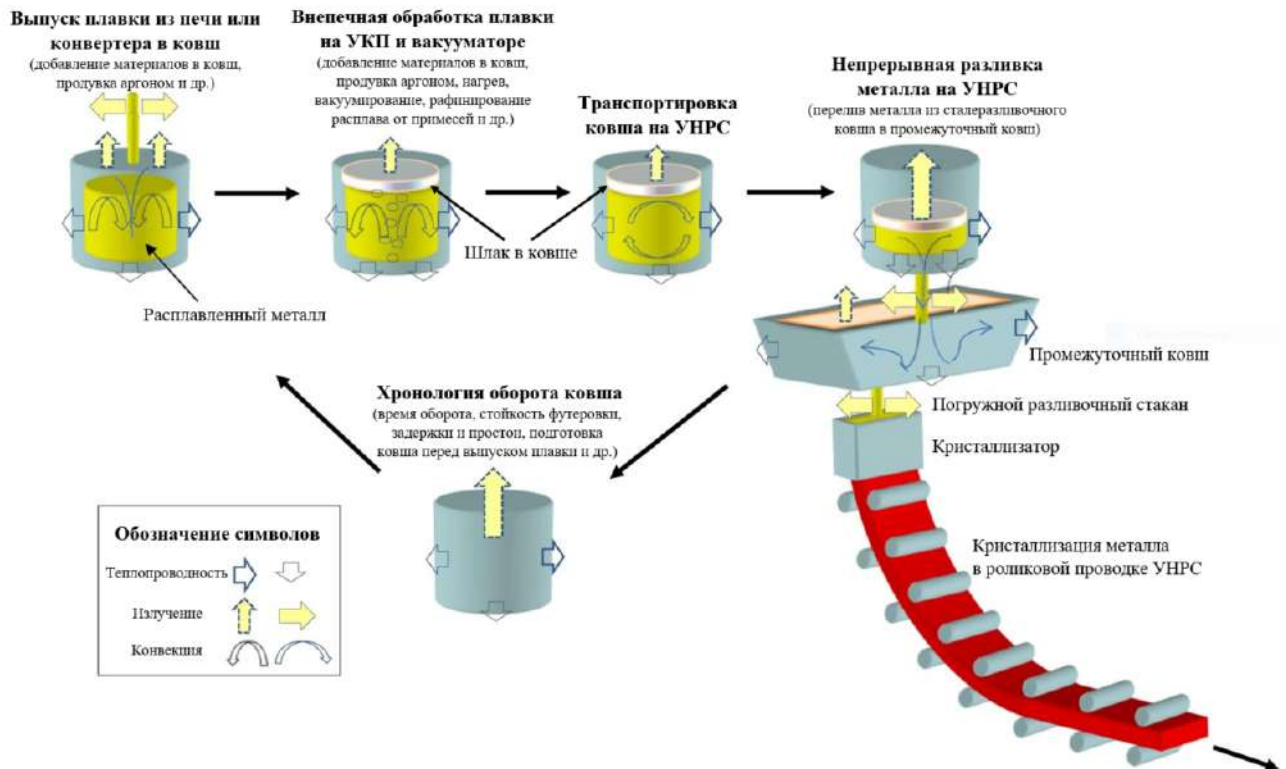


Рисунок 2.6 – Схематическое изображение технологической цепочки в сталеплавильном цехе и некоторые факторы, оказывающие влияние на изменение температуры стали в сталеразливочном и промежуточном ковшах [311]

На всех предприятиях отмечается получение положительных результатов при внедрении прогнозных моделей. При этом для получения надежных данных для прогнозной модели необходимо измерение температуры металла в промежуточном ковше осуществлять непрерывным методом, а не точечным замером с использованием термоэлектрического преобразователя (термопары). Внедрение прогнозных моделей требует изменения графического интерфейса (ЧМИ – человеко-машинный интерфейс) контроля температуры металла для операторов основных технологических агрегатов (УКП, ВД и УНРС).

Представленные примеры моделей в таблице 2.2 носят рекомендательный характер и не дают управляющих команд на изменение технологических операций на агрегатах. Также на всех предприятиях отмечается, что данные работы будут продолжены по повышению точности прогноза до погрешности измерительных приборов (от $\pm 1,5$ до $\pm 3,0$ °С).

Таблица 2.2 – Примеры выполненных задач по прогнозированию температуры стали в сталеразливочном и промежуточном ковшах

Методы и результаты	Название предприятия			
	Ruukki Raahе Steel-works (Финляндия)	SSAB MOBILE (США)	SeverStal Columbs (США)	Evrаz Regina Steel (Канада)
Методы выполнения задачи	Гибридная модель, основанная на тепловом статусе ковша, статистике и нейронной сети. В качестве метода моделирования использовалась нейронная сеть с байесовским многослойным перцептроном (MLP – multilayer perceptron) для задач регрессии.	1. Вычислительная гидродинамика (Computational Fluid Dynamics – CFD) и методы конечных элементов (Finite Element Method - FEM); 2. Комбинация аналитических и статических моделей.	Материальный и тепловой баланс. Дополнительно применялась химическая модель для расчёта отдачи необходимого количества материалов в ковш.	Комплексная автономная модель прогнозирования температуры металла в сталеразливочном ковше, состоящая из offline и online моделей с функцией самообучения.
Результаты выполненной задачи	Модель дала отличное согласование между измеренными и прогнозируемыми температурами металла в промежуточном ковше. Во время разлива на 90 % плавков температурный диапазон составлял 7 °С, а на 99 % плавков – 11 °С [311, 313].	Комплексная модель реализована на трёх агрегатах: УКП, вакууматор и УНРС. После внедрения модели индекс соответствия перегрева плавки в промежуточном ковше увеличился, что сказалось на уменьшении частоты изменений скорости разлива на УНРС из-за низкого или высокого перегрева металла. Это одно из мероприятий в цехе, которое позволило увеличить серийность на УНРС и общую производительность цеха [314].	Точность прогнозирования температуры составила ± 5 °С. После внедрения модели в работу на 5 % плавков улучшился контроль по температуре перегрева [269].	Улучшение по перегревам более чем на 40% от исходного уровня до внедрения модели в работу. Был снижен коэффициент отлитых слябов с отклонениями по температуре с 12 до 7 %, что в итоге привело к повышению качества непрерывнолитых слябов [233, 270].

Этапы периода подготовки до внедрения на производстве элементов углубленной аналитики

Постановка задачи в ЛПК

С целью исключения или снижения случаев отклонений по температуре в промежуточном ковше для совершенствования технологии производства тонкого сляба толщиной 90,5 мм, а также минимизации удельного потребления электроэнергии и расхода графитированных электродов при внепечной обработке ста-

ли было принято решение о разработке и внедрении модели прогнозирования требуемой температуры металла в сталеразливочном ковше в ЛПК под руководством автора диссертации [401-404]. На первом этапе работы требовалось разработать прогнозную математическую модель по двум технологическим маршрутам ДСП-УКП-УНРС и ДСП-УКП-ВД-УНРС. Модель должна учитывать маршруты обработки стали и выдавать рекомендации по требуемой температуре металла на УКП, с целью получения требуемого интервала температур металла в промежуточном ковше на УНРС. Из-за отсутствия подогрева металла на вакууматоре, контроль температуры на УКП имеет определяющее значение. Кроме этого, есть и другие технологические факторы, которые могут существенно влиять на тепловой баланс металла в ковше. Поэтому их учёт в разрабатываемой модели носит обязательный характер. На втором этапе работы была запланирована интеграция разработанной модели в существующую систему автоматизации цеха.

В условиях ЛПК было принято решение идти по пути создания комбинированной модели, содержащей в себе элементы статистики и экспертных знаний. Необходимо было разработать и внедрить в работу модель контроля перегрева, основанную на аналитических расчётах рекомендаций температуры металла в сталеразливочном ковше на УКП перед отдачей ковша на ВД или УНРС.

Модель контроля перегрева металла, и её адаптация к текущим условиям ЛПК учитывает огнеупорный профиль сталеразливочного ковша, химический состав шлака в ковше, цикл оборота ковша (технологический и ремонтный), поток металла на УНРС (от «узкого» 2,2 т/мин до «широкого» сечения сляба 4,0 т/мин), изменение температуры стали во время разливки и др. Решение должно полностью исключить или частично снизить количество плавов с высокой или низкой температурой металла, идущих с УКП на ВД, так как в таких случаях происходит увеличение продолжительности обработки плавки на ВД и её возврат на УКП после вакуумирования, что оказывает отрицательное влияние на качество стали и производительности цеха.

Подготовка данных и технологических параметров для модели (Этап 1.1 – Создание объединенного массива данных)

Были проанализированы порядка 1000 технологических параметров 2-уровня автоматизации, которые собираются в условиях ЛПК. Для учёта тепловых потерь сталеразливочного ковша экспертно было установлено, что необходимо собирать дополнительно следующие технологические параметры производства:

- данные по огнеупорам сталеразливочных ковшей (стойкость и факты замены огнеупорных элементов ковша, замечания по продувочным пробкам и др.);
- основность шлака $\text{CaO}/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$;
- продолжительность нахождения металла в ковше (в минутах);
- продолжительность нахождения ковша без металла (в минутах);
- время нахождения ковша под газовым нагревом футеровки (в минутах).

По опыту работы ЛПК при основности $\text{CaO}/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$ менее 1,6 шлак обычно находится в жидком состоянии (жидкоподвижный шлак), а при значениях более 1,6 – шлак, как правило, вязкий и может находиться даже в твёрдой фазе. Состояние шлаковой фазы значительно влияет на потери температуры металла через шлак в виде излучения. Повышенная вязкость шлака при значениях основности $\text{CaO}/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$ более 1,6 затрудняет теплоперенос от металла через шлак, что вызывает замедление процесса охлаждения стали. Практика ЛПК показывает, что при вязком состоянии шлака, применение интенсивной продувки металла аргоном не позволяет достаточно быстро снизить температуру металла в сталеразливочном ковше. При этом потери тепла не превышают 2,0 °С/мин и в среднем находятся в интервале от 0,5 до 1,0 °С/мин. При жидкоподвижном шлаке (отношение $\text{CaO}/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$ менее 1,6) и интенсивной продувке потери тепла составляют более 2,0 °С/мин.

В процессе выполнения данной работы для технологического персонала участка внепечной обработки стали и УНРС была добавлена дополнительная информация по визуализации параметров сталеразливочного ковша: состояние ковша и временные характеристики оборота ковша в цеху. Это позволило улучшить

информационный массив для операторов У КП и ВД по адекватной корректировке температуры металла в сталеразливочном ковше перед передачей плавки на разливку.

Следует отметить, что перед построением модели были исключены все «нетипичные» плавки, например, плавки, находившиеся долгое время в сталеразливочном ковше из-за внеплановых прерываний серий на УНРС. Не были включены в обучающую выборку плавки, выпущенные насухо с печным шлаком перед планово-предупредительными ремонтами.

В ходе подготовки данных для модели были учтены отличительные параметры технологии внепечной обработки рядовых и коррозионностойких марок стали (с требованиями по ХИК/НІС), для которых имеются особенности нагрева металла на У КП, ведения шлакового режима (отлив шлака перед вакуумированием и отдача теплоизолирующей смеси) и последующего вакуумирования, в том числе продолжительности глубокого вакуумирования. Таким образом, все технологические параметры цеха, которые влияют на точность прогнозной модели, были максимально учтены.

Построенная математическая модель использует технологические параметры 2-го уровня автоматизации производства ЛПК агрегатов У КП, ВД и УНРС. Тестирование модели выполнено для двух технологических маршрутов: ДСП-У КП-УНРС и ДСП-У КП-ВД-УНРС. В качестве целевой переменной (прогнозируемого значения) была выбрана медиана непрерывного замера температуры стали в промежуточном ковше за период разливки данной плавки. Непрерывный замер температуры стали осуществляется посредством считывания показаний инфракрасного излучения при погружении температурного зонда из абсолютно чёрного тела в расплавленную сталь (рисунок 2.7). Погрешность измерения составляет $\pm 1,5$ °С, что в два раза точнее, чем термопарой погружения. В публикации [323] отмечается высокая точность и низкая дисперсия данных, полученных системой непрерывного измерения температуры металла в промежуточном ковше, относительно термопар, что также подтверждено практикой работы ЛПК.

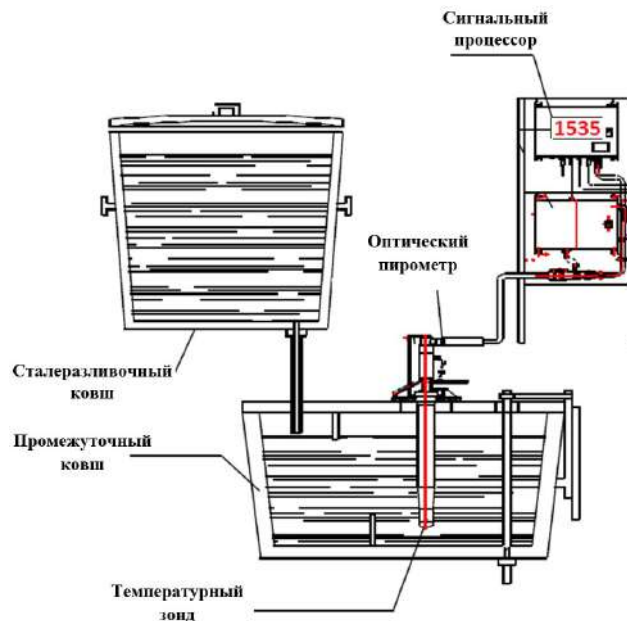


Рисунок 2.7 – Схема системы непрерывного измерения температуры жидкого металла в промежуточном ковше УНРС

Построение модели проводилось на данных второго уровня АСУ ТП за период 8 месяцев 2018 года. Проверка модели проводилась по тестовой выборке и данным нового периода. Массив для обучения делился на две выборки в отношении 3:2 – обучающую и тестовую. Первая часть использовалась только для расчёта коэффициентов модели, вторая для её проверки. Исходные данные формировались в отдельные Excel-файлы по агрегатам (УКП, ВД, УНРС). Далее выполнили формирование подходящих структур, очистку данных, сборку их в единый массив, обучение алгоритмов (расчёт коэффициентов), считывание новых данных для проверки, расчёт новых прогнозных значений температур в промежуточном ковше и метрик для оценки качества моделей.

Построение прогнозной модели температуры металла (Этап 1.2 – Выполнение предварительного анализа)

Построение модели осуществляли на языке программирования Python с применением алгоритмов машинного обучения Big Data (большие данные), реализованных в Python-библиотеках Numpy, Pandas, Sklearn. При выполнении работы было использовано три алгоритма нелинейных подходов к построению регрессионных уравнений:

1. Регрессия на основе дерева решений;
2. Регрессия на основе случайного леса;
3. Регрессия на основе градиентного бустинга на решающих деревьях.

Обучению моделей, то есть определению параметров регрессий, предшествовал анализ данных и очистка массивов от аномальных значений. При очистке стремились сохранить как можно больше записей, предпочитая удалению записей замену аномальных значений на наиболее вероятные. В большинстве случаев пропущенные данные заменяли на медиану по определенному подмножеству плавок. Доля аномальных значений по некоторым параметрам достигала 1-2 %.

Этап 1.3 – Построение модели

Во время выполнения работы перечень используемых факторов дополнялся и уточнялся. Например, были добавлены параметры, касающиеся оборота стале-разливочных ковшей и стойкости их футеровки, химический состав шлака в ковше и др. Указанные факторы вошли в окончательный перечень параметров, отобранных алгоритмами для расчёта температуры металла в промежуточном ковше и позволили заметно увеличить точность моделей.

В окончательном варианте наилучшее качество показала модель, построенная по алгоритму 3 (градиентный бустинг). Метрики построенной модели для плавок по маршрутам ДСП-УКП-УНРС и ДСП-УКП-ВД-УНРС представлены в таблицах 2.3 и 2.4.

Таблица 2.3 – Метрики построенной модели для плавок по маршруту ДСП-УКП-УНРС

Характеристика	Значение для обучающей / тестовой части выборки
Всего плавок в выборке	1192
Число плавок в обучающей (L) части выборки	715
Число плавок в тестовой (T) части выборки	477, соотношение T / (L + T)·0,4
Число включенных факторов	41
Средняя квадратичная ошибка	1,644 / 5,399 °C ²
Коэффициент детерминации R ²	0,962 / 0,882
Средняя абсолютная ошибка	1,019 / 1,798 °C
Медиана абсолютной ошибки	0,828 / 1,410 °C

Таблица 2.4 – Метрики построенной модели для плавков по маршруту ДСП-УКП-ВД-УНРС

Характеристика	Значение для обучающей / тестовой части выборки
Всего плавков в выборке	4233
Число плавков в обучающей (L) части выборки	2539
Число плавков в тестовой (T) части выборки	1694, соотношение T / (L + T)·0,4
Число включенных факторов	53
Средняя квадратичная ошибка	3,449 / 5,884 °C ²
Коэффициент детерминации R ²	0,945 / 0,904
Средняя абсолютная ошибка	1,460 / 1,885 °C
Медиана абсолютной ошибки	1,214 / 1,551 °C

Этап 1.4 – Оптимизация (корректировка) и совершенствование модели

В таблицах 2.5 и 2.6 представлена значимость технологических топ-факторов (параметров), оцениваемая моделью на прогноз температуры металла в промежуточном ковше для двух технологических маршрутов.

Таблица 2.5 – Относительная значимость топ-факторов, оцениваемая моделью по маршруту ДСП-УКП-УНРС

№	Фактор	Значимость фактора в модели
1	Запрашиваемая температура отдачи металла с УКП на УНРС (°C)	4,31
2	Температура металла в промежуточном ковше УНРС на плавке, разлитой за одну перед данной плавкой в своей серии (°C)	3,41
3	Продолжительность нахождения сталеразливочного ковша без металла (мин)	2,86
4	Основность шлака в сталеразливочном ковше CaO/(Al ₂ O ₃ +SiO ₂)	2,73
5	Продолжительность между отдачей ковша с УКП и началом разливки на УНРС (мин)	1,54
6	Температура футеровки сталеразливочного ковша перед выпуском плавки с ДСП (°C)	0,89
7	Последняя температура металла на УКП (°C)	0,69
8	Температура металла в промежуточном ковше УНРС на плавке, разлитой за две перед данной плавкой в своей серии (°C)	0,60
9	Продолжительность нахождения металла в сталеразливочном ковше (мин)	0,55
10	Стойкость огнеупоров сталеразливочного ковша в «зоне стали» (плавков)	0,48
11	Расход электроэнергии на подогрев металла в УКП (МВт·ч)	0,40
12	Стойкость огнеупоров сталеразливочного ковша в «шлаковом поясе» (плавков)	0,21
13	Температура выпуска металла из ДСП (°C)	0,13

Таблица 2.6 – Относительная значимость топ-факторов, оцениваемая моделью по маршруту ДСП-УКП-ВД-УНРС

№	Фактор	Значимость фактора в модели
1	Запрашиваемая температура отдачи металла с ВД на УНРС (°С)	13,47
2	Последняя температура металла на ВД (°С)	5,67
3	Температура металла в промежуточном ковше УНРС на плавке, разлитой за одну перед данной плавкой в своей серии (°С)	3,22
4	Продолжительность нахождения сталеразливочного ковша без металла (мин)	1,72
5	Основность шлака в сталеразливочном ковше $CaO/(Al_2O_3+SiO_2)$	1,55
6	Продолжительность между отдачей ковша с ВД и началом разливки на УНРС (мин)	1,10
7	Суммарный расход аргона на продувку плавки (м ³)	1,07
8	Температура футеровки сталеразливочного ковша перед выпуском плавки с ДСП (°С)	0,76
9	Стойкость огнеупоров сталеразливочного ковша «шлаковый пояс» (плавок)	0,60
10	Температура металла в промежуточном ковше УНРС на плавке, разлитой за две перед данной плавкой в своей серии (°С)	0,59
11	Продолжительность нахождения сталеразливочного ковша с металлом (мин)	0,23
12	Стойкость огнеупоров сталеразливочного ковша «зона стали» (плавок)	0,21
13	Продолжительность вакуумирования (мин)	0,20
14	Суммарная продолжительность обработки плавки на УКП (мин)	0,13
15	Расход электроэнергии на подогрев металла в УКП (МВт·ч)	0,07

Исходя из данных таблиц 2.5 и 2.6 следует, что для соответствующего маршрута из 41 и 53 факторов в топ значимых факторов вошли лишь 13 и 15 соответственно. Причем для маршрута ДСП-УКП-ВД-УНРС имеются отличительные факторы: расход аргона на плавку (м³) и продолжительность вакуумирования. Другие факторы, которые не показаны в таблицах 2.5 и 2.6 рекомендуется из моделей не исключать, а оставить их с целью получения надежного прогноза температуры. Значимость представленных топ-факторов ЛПК на других предприятиях может значительно отличаться из-за особенностей технологического процесса для конкретного цеха и агрегатов.

Модель выявила заметную значимость фактора «основность шлака $CaO/(Al_2O_3+SiO_2)$ в ковше», который имеет различное значение влияния по технологическим маршрутам: 2,73 для ДСП-УКП-УНРС и 1,55 для ДСП-УКП-ВД-УНРС. Более низкое значение данного фактора в плавках по маршруту с ВД можно объяснить тем, что вакуумированный металл больше

перегревается на УКП, технологический процесс ведётся на высоких температурах по сравнению с маршрутом без вакуумирования, что приводит к меньшему влиянию вязкости шлака на потерю температуры металла из-за получения более жидкого шлака. В процессе разработки прогнозной модели было выявлено, что учёт основности шлака в сталеразливочном ковше позволил снизить ошибку расчёта температуры в промежуточном ковше на $0,44$ °С.

Влияние стойкости огнеупоров сталеразливочного ковша также отличается по значимости в зависимости от маршрутов: для ДСП-УКП-УНРС стойкость огнеупоров ковша «зона стали» – $0,48$, стойкость огнеупоров ковша «шлаковый пояс» – $0,21$, в то время как для маршрута с ВД эти показатели составили $0,21$ и $0,60$ соответственно. Не были найдены объяснения данному отличию.

Сравнение расчётных и фактических значений температуры стали в промежуточном ковше УНРС по двум маршрутам представлены на рисунке 2.8.

Величина отклонений расчётных и фактических значений температуры стали в промежуточном ковше (оцениваемая для плавки по медиане непрерывного замера для слябов в плавке) укладывается в интервал $\pm 7,5$ °С, что является приемлемым для использования полученных моделей для расчёта рекомендаций температуры передачи сталеразливочного ковша с УКП и ВД, снижающих риск высокого, в том числе из-за перестраховки персонала на УКП, и низкого перегревов плавки на разливке.

Для оценки надежности разработанной модели прогноза температуры металла была осуществлена дополнительная проверка построенных моделей по более поздним фактическим данным, то есть по данным на которых не строилась модель. Для маршрута без ВД коэффициент корреляции снизился с $0,96$ до величины $0,86$, но все же остался очень высоким для возможности практического применения модели. Вид распределения величины отклонений практически не изменился, их диапазон по-прежнему составил $\pm 7,5$ °С.

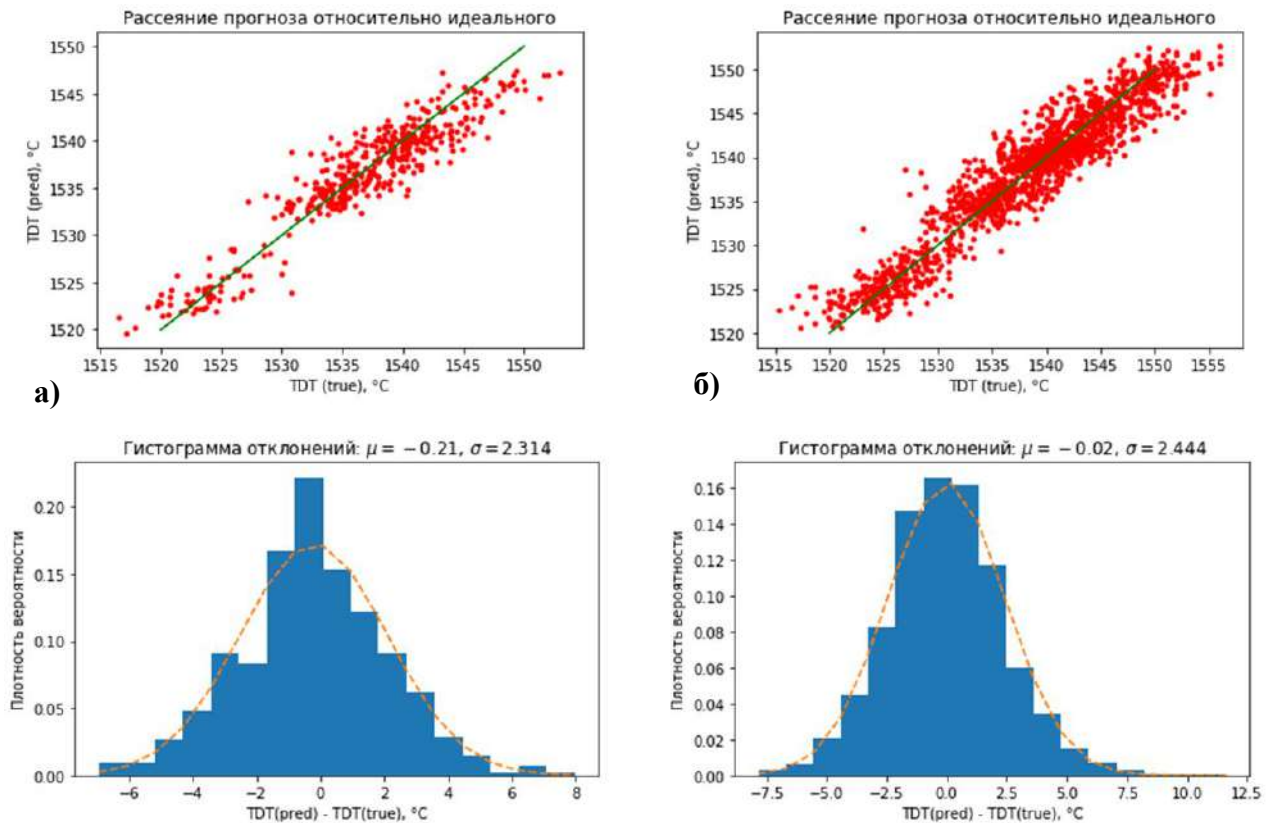


Рисунок 2.8 – Рассеяние и точность прогноза температуры металла по двум технологическим маршрутам плавки: а) ДСП-УКП-УНРС; б) ДСП-УКП-ВД-УНРС

В итоге точность разработанной модели по прогнозу достигла для невакуумированного металла $5,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, а для вакуумированного – $5,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ [401-404]. Таким образом, качество прогноза полученных моделей для двух технологических маршрутов является очень высоким, модели были рекомендованы для промышленного применения.

По результатам работы было получено следующее.

1. Достигнуто снижение в 4,6 раза случаев разливки слэбов с отклонениями от целевых значений по перегреву ($15\text{-}30\text{ }^{\circ}\text{C}$) по сравнению со средним уровнем этого показателя до начала проведения работы.

2. Достигнута экономия электроэнергии до $0,75\text{ кВт}\cdot\text{ч/т}$, и снижен расход графитированных электродов на 1% на УКП за счёт корректировки теплового баланса металла в ковше и исключения «перестраховочного» перегрева плавки при передаче её на вакууматор.

Завершающий этап структурированного подхода внедрения углубленной аналитики

Внедрение в работу разработанной модели на производстве

Промышленное использование модели включает в себя не только исходную настройку, но и регулярный мониторинг качества, обновление и дополнительное машинное обучение на новых данных. Это гарантирует сохранение и повышение качества работы модели в будущем. Данная работа может быть развита для получения точности прогноза до значений $\pm 3,0$ °С. Следующим этапом работы было внедрение разработанной модели в АСУ ТП всего цеха и дополнительное расширение по визуальной информации рекомендуемой температуры металла и скорости снижения температуры металла для сталеразливочного ковша (рисунок 2.9), а также добавление новых и неучтённых технологических параметров производства в ЛПК.

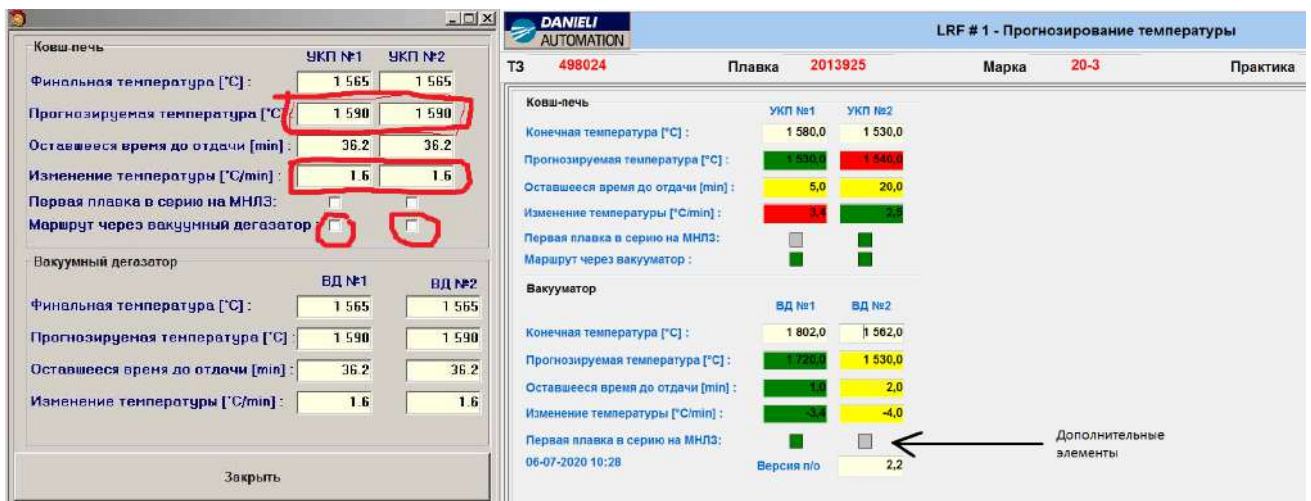


Рисунок 2.9 – Примеры реализации визуализации информации по рекомендуемой температуре расплава на мониторах ЧМИ установках внепечной обработки стали для персонала цеха в АО «ВМЗ» ЛПК

Разработана модель прогнозирования температуры металла в заданном интервале перегрева над температурой ликвидус в промежуточном ковше УНРС в зависимости от последнего замера температуры в сталеразливочном ковше перед разливкой, с учётом истории сталеразливочного ковша и фактического про-

цесса внепечной обработки стали в условиях ЛПК. Предложено осуществлять прогноз температуры перегрева металла в ЛПК, применяя статические модели и учитывая особенности технологического процесса. На первом этапе осуществлена разработка самой модели путём интеграции двух подходов: алгоритма машинного обучения и вероятностно-графической модели (ВГМ и байесовские сети). Первый подход даёт точечную оценку промежуточных и конечных температур конкретной плавки, а второй позволяет оценить вероятностное распределение. Уровень точности прогнозирования температуры металла в промежуточном ковше на первом этапе достиг $6,0^{\circ}\text{C}$, а на втором – $5,4$ и $5,9^{\circ}\text{C}$. На втором этапе была осуществлена интеграция модели в систему АСУ ТП цеха (автоматизации цеха), которая позволила обеспечить контроль выполнения технологических параметров в режиме реального времени. Модель применяется в качестве советника для технологического персонала установки «ковш-печь» (УКП) и вакууматора.

Выводы по главе 2

1. Было показано, что решение задач моделирования с реальными металлургическими объектами можно осуществить с помощью проведения опытных промышленных плавов или расчётным путём с использованием термодинамического равновесия «металл-шлак-газ» и материального баланса.

2. Разработан уникальный комплекс интеллектуальных и аппаратных средств (программа SyTherMa или STM), позволяющий разрабатывать инновационные технологии получения чистых и сверхчистых сталей и обеспечивать их стабильное, эффективное функционирование в условиях современного сталеплавильного производства. В качестве основной научной идеи развитого комплекса, эффективно работает положение о ведущей роли окислительного потенциала в системе «металл-шлак-газ» и контроле внешнего поступления кислорода из атмосферы,

материалов, шлака и футеровки. Эта идея обеспечивает быстрое определение критических точек в разрабатываемых и действующих технологиях, помогает в определении эффективных способов решения возникающих проблем качества чистых и сверхчистых сталей.

3. Новизна программы STM заключается в следующем. Химические составы всех применяемых материалов были перепроверены в сертифицированных лабораториях и внесены в базу программы STM. Добавлены все применяемые в современной металлургии РФ новые материалы как на выплавке, так и на разливке, а также повышена точность промышленных расчётов за счёт добавления количества элементов и расширения баз констант равновесий химических соединений (до 85 компонентов).

4. Новый комбинированный подход совершенствования технологии производства стали, когда внедряются методы углубленной аналитики и машинного обучения с применением «больших данных», в настоящее время считается актуальным и полезным на практике. Для выявления первопричины проблем и установления наиболее релевантных технологических параметров в металлургии, в первую очередь рекомендуется применять следующие прогнозные модели и алгоритмы машинного обучения: «дерево принятия решений», модели «случайный лес» и «градиентный бустинг».

5. В условиях сталеплавильного цеха создана математическая модель прогнозирования температуры в промежуточном ковше при разливке каждой конкретной плавки на принципах алгоритма машинного обучения. Модель показала высокую точность и была рекомендована для промышленного применения. Модель была интегрирована в сталеплавильное производство и предоставляет информацию в качестве рекомендаций для операторов У КП, вакууматора и УНРС. По результатам работы создания и внедрения данной модели было достигнуто снижение в 4,6 раза случаев разливки слябов с отклонениями от целевого диапазона по перегреву (15-30 °С) в сравнении со средним уровнем этого показателя до начала проведения работы, а также получена экономия электроэнергии до 0,75 кВт·ч/т и расхода графитированных электродов до 1 % на У КП.

ГЛАВА 3. АНАЛИЗ КОМПЛЕКСА МЕРОПРИЯТИЙ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОЙ СТАЛИ

3.1 Оценка поступления кислорода извне в металл по всей технологической цепочке (STM расчёт №1)

Необходимо обеспечить контроль и предотвратить поступление кислорода извне в металл на всех производственных этапах: выпуск плавки, нахождение металла в коше в периоды внепечной обработки и разливки на УНРС. Расчётным путём с использованием программы STM для различных агрегатов установлены равновесные суммарные граничные диапазоны поступления кислорода в металл (кг/т жидкой стали), с учётом взаимодействия всех компонентов металла, шлака и газа одновременно (см. таблицу 3.1). В Приложении Б.1 приведены исходные данные для STM расчёта №1. Для исследования поступления кислорода на выпуске и внепечной обработки стали были взяты две марки стали, низкоуглеродистая сталь марки 09Г2С в количестве 345 плавов и среднеуглеродистая сталь 20 – 975 плавов.

Таблица 3.1 – Расчётное поступление кислорода извне в металл и фактические диапазоны содержания в металле O, S и Mg на всех производственных этапах

Параметр и элемент в жидкой стали	Выпуск плавки в сталеразливочный ковш из сталеплавильного агрегата (электропечь или конвертер)	Внепечная обработка стали включая модифицирование кальцием	Разливка стали на УНРС		
			Участок «промежуточный ковш»	Участок «кристаллизатор»	
Расчёт в STM кислорода (O ₂) извне в металл, кг/т	1,000-5,500	0,100-4,500	0,005-0,100	0,001-0,080	
Промышленные данные, масс. %	[O] _{раст.}	0,03000-0,12000	0,00010-0,00700	0,00012-0,00045	0,00013-0,00050
	[O] _{оксиды}	0,00500-0,01000	0,00040-0,00300	0,00048-0,00300	0,00050-0,00350
	[O] _{общий}	< 0,13000	< 0,01000	0,00060-0,003450	0,00063-0,00400
	[S]	0,0150-0,0400	0,0005-0,0070	0,0008-0,0050	
	[Mg]	0,0010-0,0030	0,0005-0,0015	0,0002-0,0010	

Следует принимать во внимание технологию и процессы в целом, то есть подход должен быть комплексным и учитывать сквозной расчёт всей цепочки. Для достижения поставленной задачи предложено разделить и рассматривать отдельно следующие процессы: 1) выпуск плавки в сталеразливочный ковш; 2) внепечную обработку на УКП и вакууматоре; 3) ввод в металл алюминия, кальция и модифицирующая обработка включений; 4) защиту металла от вторичного окисления во время разливки; 5) технологичность взаимодействия шлака со сталью в кристаллизаторе УНРС.

При этом результаты расчёта предыдущего этапа являются входными данными для последующего, что обеспечивает непрерывность и целостность всей цепочки.

В расчётах на первых двух производственных этапах было учтено попадание в ковш следующих материалов: печной шлак в количестве до 500 кг; эркерной заправки до 110 кг; огнеупоров ковша от 40 до 120 кг. Целевой расчёт по поступлению кислорода извне определялся по получению химического состава шлака по SiO_2 , Al_2O_3 и по металлу – кремний и алюминий. Именно подбор расхода кислорода в исследуемой системе от 0 до 10 кг/т позволил установить точное поглощение кислорода ванной металла на отдельных производственных этапах.

Среднее значение поступления кислорода на стали 20 в сталеразливочном ковше на выпуске составило по расчёту 0,88 кг/т, а на внепечной обработке – 0,69 кг/т. На стали 09Г2С значения поступления кислорода извне – 1,31 и 0,63 кг/т соответственно. Расчёты поступления кислорода в промежуточном ковше и в кристаллизаторе будут представлены ниже, в других расчётных примерах и все сводные данные приведены в таблицу 3.1.

Из таблицы 3.1 видно, что самое значительное поступление кислорода в жидкую ванну соответствует первым двум производственным этапам: выпуск плавки и внепечная обработка стали на УКП и вакууматоре. На этих производственных этапах в первую очередь следует реализовывать эффективные мероприятия, снижающие процессы вторичного окисления металла.

Решающим в поступлении кислорода извне является в первую очередь продолжительность внепечной обработки стали на УКП. В таблице 3.2 представлены расчётные данные в программе STM поступления кислорода извне в зависимости от продолжительности обработки плавки на УКП.

Таблица 3.2 – Расчётное поступление кислорода извне в металл на УКП в зависимости от продолжительности обработки плавки для стали 20 и 09Г2С

Марка стали	Продолжительность обработки на УКП, мин	Количество плавков в расчёте STM	Фактический средний расход аргона на плавку, м ³	Продолжительность продувки плавки на сверхнизком расходе аргона без оголения пятна продувки, мин	Расчётное значение поступление кислорода извне на УКП в период низкой продувки, кг/т
Сталь 20	менее 60 (сред. – 52)	17	18	25	0,38
	от 60 до 100 (сред. – 81)	162	29	44	0,43
	более 100 (сред. – 130)	58	47	53	0,52
09Г2С	менее 60 (сред. – 54)	10	22	30	0,24
	от 60 до 100 (сред. – 83)	86	33	37	0,37
	более 100 (сред. – 126)	52	49	94	0,50

Анализ данных по поступлению кислорода извне «до» и «после» реализации эффективных мероприятий производства чистых сталей показал следующее. Для стали 20 среднее поступление кислорода было снижено с 0,70 до 0,23 кг/т, а на стали 09Г2С с 0,45 до 0,35 кг/т. Ключевые мероприятия – это комплексная корректировка химического состава шлака в ковше с оптимизацией интенсивности продувки ванны аргоном, а также снижение количества попадающего сталеплавильного шлака из печи в ковш в конце выпуска плавки.

Режимы мягкой и очистительной продувки обеспечивают минимальное поступление кислорода в расплав (не более 0,20-0,35 кг/т), главной целью которых являются обеспечение производства стали со сверхнизким содержанием оксидных

включений. После того как концентрация серы в металле достигает значений ниже 0,0030 масс. %, интенсивность продувки следует снижать таким образом, чтобы исключить вторичное окисление расплава через атмосферу воздуха и обеспечить полное всплытие неметаллических включений в шлак.

Совершенствование технологии аргоновой продувки ванны металла в сталеразливочном ковше

Технология внепечной обработки стали в ковше производится продувкой инертным аргоном (аргон газообразный по ГОСТ 10157, сорт 1 или высший с массовой долей аргона должно быть не менее 99,9 %, объёмная доля водяных паров не более 0,001 об. % для температуры не выше «минус» 58 °С). Расход аргона на каждый продувочный блок должен быть примерно одинаковым. Контроль качества продувки контролируется визуально по оголенным пятнам металла в зоне продувки или с использованием специальной инфракрасной цифровой камеры или других аналогов, позволяющих оцифровать (измерить) площадь пятна продувки и фиксировать факт оголения расплава в ковше. Для отслеживания и контроля качества продувки ванны в режиме реального времени рекомендуется на каждую продувочную пробку, на всех рабочих позициях УКП и вакууматора установить цифровые расходомеры, с возможностью передачи данных на первый уровень автоматизации цеха.

Практический пример применения термодинамического расчета в STM с целью оценки процесса вторичного окисления металла в сталеразливочном ковше

Чрезмерная аргоновая продувка жидкого расплава в сталеразливочном ковше, особенно для сталей, раскисленных алюминием, приводит к активизации процесса вторичного окисления через оголенные участки жидкого расплава, таким образом загрязняется сталь оксидными неметаллическими включениями [329]. Формирование тугоплавких шлаков с температурой плавления более 1600 °С приводит к систематическому использованию агрессивного флюса, например, флюорита и повышению интенсивности аргонового перемешивания до 800 л/мин и более на один продувочный узел. С другой стороны, жидкий шлак в сталеразливочном ковше обеспечивает внепечную обработку стали на низких расходах аргона,

а также снижение поступления кислорода с 0,50-0,80 до 0,15-0,35 кг/т. Данные по режимам продувки металла аргоном представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Сравнение режимов продувки металла аргоном в ковше «до» и «после»

Режим продувки	Технологические операции	Расход аргона на один продувочный блок, л/мин	
		«До» – стандартная технология	«После» – улучшенная технология
Сильная продувка	Начальная десульфурация	800-900	500-600
Средняя продувка	Нагрев, добавление материалов, глубокая десульфурация и интенсивное охлаждение металла	400-600	200-300
Нормальная продувка	Нагрев, добавление материалов и среднее охлаждение металла	250-400	100-200
Мягкая продувка	Ввод модифицирующей кальциевой проволоки и продувка расплава без оголения зеркала	150-250	100-150
Очистительная продувка	Завершающее удаление неметаллических включений	100-200	50-100
Среднее поступление кислорода из атмосферы воздуха (подсосы) для одной плавки (расчёты в STM), кг/т		0,50-0,80	0,15-0,35

За счёт снижения интенсивности подачи аргона, примерно на 20 % от исходного уровня, уменьшился угар и расход алюминия, и также значительно снизилось вторичное окисление металла (соответственно уменьшилось содержание оксидных включений).

На основе выполненной работы по поиску количества поступающего кислорода извне в ванну были разработаны режимы продувки расплава в сталеразливочном ковше инертным газом (л/т·мин) и диаметр пятна продувки (мм), которые представлены в таблице 3.4 и были учтены в изобретение № 2740949 [422].

Диаметр пятна продувки определяли визуально (экспертно), в том числе были выполнены исследования равномерности работы двух пробок одновременно, человеческого фактора (отличие работ в сменах), износа пробок в минутах с учётом потока аргона и давления. В результате выполненных исследований был сделан вывод: из-за огромного числа влияющих факторов на работу пробок, следует опреде-

лять диаметр пятна продувки с применением специальной комбинированной цифровой камеры (визуальная и инфракрасная съемка), которую следует установить под водоохлаждаемый свод УНРС или вакууматора.

Таблица 3.4 – Режим продувки сталеразливочного ковша инертным газом для производства чистых сталей (патент РФ № 2740949)

Режим продувки	Технологические операции	Суммарный расход инертного газа, л/(т·мин)		Диаметр пятна продувки, мм
		минимум	максимум	
Начало продувки	Раздув продувочных блоков до ввода алюминиевой проволоки	–	10,0	не контролируется
Сильная продувка	Начальная десульфурация	5,0	7,5	не более 400 мм
Средняя продувка	Нагрев, добавление материалов и среднее охлаждение металла	2,5	5,0	не более 300 мм
Нормальная продувка	Нагрев, добавление материалов	1,2	2,5	не более 150 мм
Мягкая продувка	Ввод модифицирующей кальциевой проволоки и продувка расплава без оголения зеркала	1,0	1,9	пятно продувки отсутствует
Очистительная продувка	Завершающее удаление неметаллических включений	0,5	1,2	

Основные преимущества работы по улучшенной технологии аргоновой продувки:

- снижение расхода алюминиевой проволоки примерно до 20 %;
- прогнозируемый угар алюминия в сталеразливочном ковше;
- низкая степень загрязнения стали оксидами;
- стабильная разливка металла на УНРС.

Поступление кислорода извне на этапе разливки стали на УНРС

Важно сохранить полученную чистоту стали по включениям в сталеразливочном ковше и во время разливки на УНРС, то есть в промежуточном ковше. Одним из основных источников загрязнения металла оксидными неметаллическими

включениями является вторичное окисление стали при её движении от сталеразливочного ковша до кристаллизатора УНРС. Ко вторичному окислению относится взаимодействие расплава с кислородом воздуха, взаимодействие со шлаком промежуточного ковша и огнеупорами. Также вторичное окисление в промежуточном ковше может интенсифицироваться за счёт таких процессов как турбулентные потоки металла в промежуточном ковше при открытии защитной трубы над уровнем шлака, особенностей внутренней конструкции промежуточного ковша, колебаний уровня металла в промежуточном ковше, чрезмерная аргоновая продувка металла в промежуточном ковше, химический состав огнеупоров, шлака и др. Схема вторичного окисления металла на УНРС представлена на рисунке 3.1.

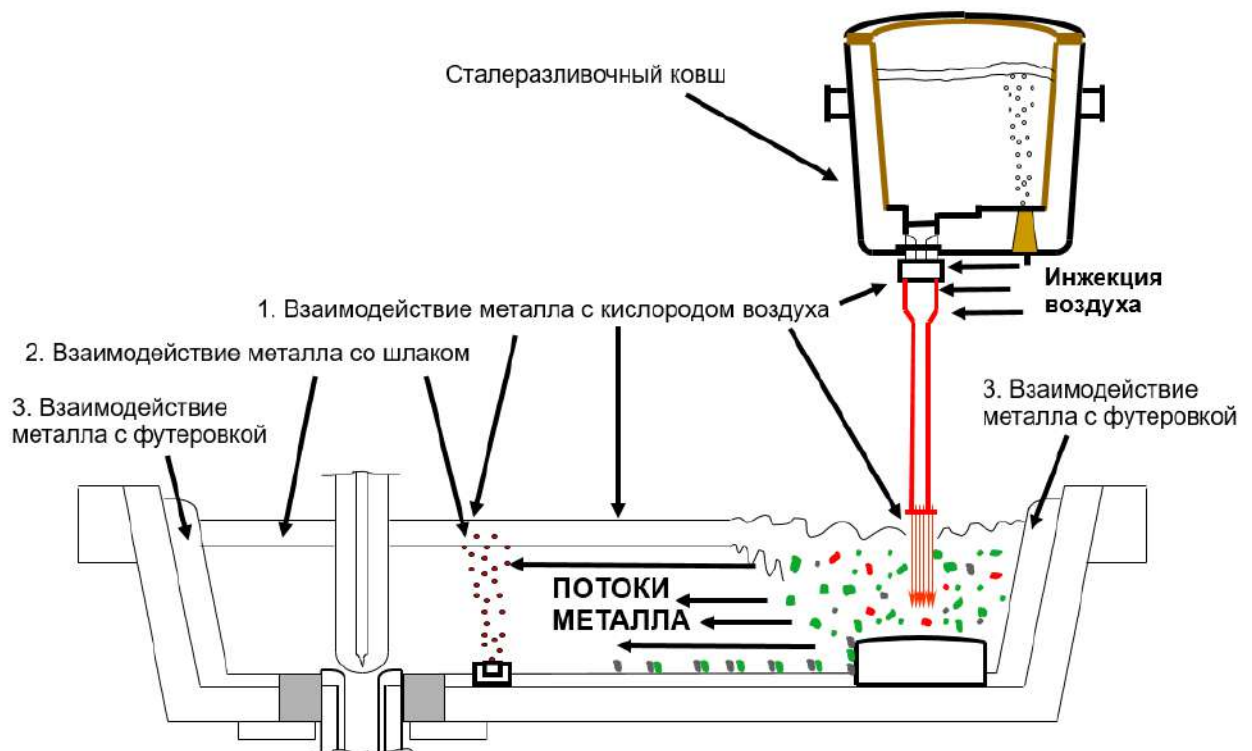


Рисунок 3.1 – Схема вторичного окисления металла на УНРС

На практике затруднительно провести отдельную оценку влияния процессов вторичного окисления на образование оксидных неметаллических включений в промежуточном ковше, так как присутствуют другие значимые процессы, которые имеют значительное влияние на загрязнение металла. Например, износ огне-

упоров, захват покровного шлака в расплав, попадание ковшевого шлака в промежуточный ковш и др. В представленной работе [377] рассматриваются косвенные и прямые способы оценки именно процессов вторичного окисления металла в промежуточном ковше при разливке металла на УНРС. Описанные способы в большинстве своем хорошо изучены и достаточно долго применяются.

Далее рассмотрим и оценим отдельно окисление металла через воздух, шлак и футеровку.

Окисление через воздух

Взаимодействие металла с кислородом из воздуха (инжекция воздуха) может происходить:

- через шиберные плиты и плиту-коллектор;
- через стальную обечайку коллектора (прогары стакан-коллектора);
- в стык стакан-коллектора и защитной трубы;
- поступление воздуха через оголенные участки металла и/или через укрывной шлак при недостаточной толщине;
- наполнение промежуточного ковша металлом (первая плавка в серии, первый сляб или заготовка – это самое интенсивное вторичное окисление в промежуточном ковше на серии плавов).

Взаимодействие металла с кислородом через шиберные плиты и плиту-коллектор происходит из-за эффекта создания областей пониженного давления при дросселировании шибером сталеразливочного ковша (сильный подсос воздуха между плитами). Также разница давлений (рисунок 3.2) приводит к нагнетанию воздуха через шиберные плиты. В процессе эксплуатации шиберных плит происходит разрушение (износ) матрицы плиты (рисунок 3.3), что увеличивает инжекцию воздуха в металл через разрушенные участки плит. В этих случаях можно наблюдать насыщение металла азотом.

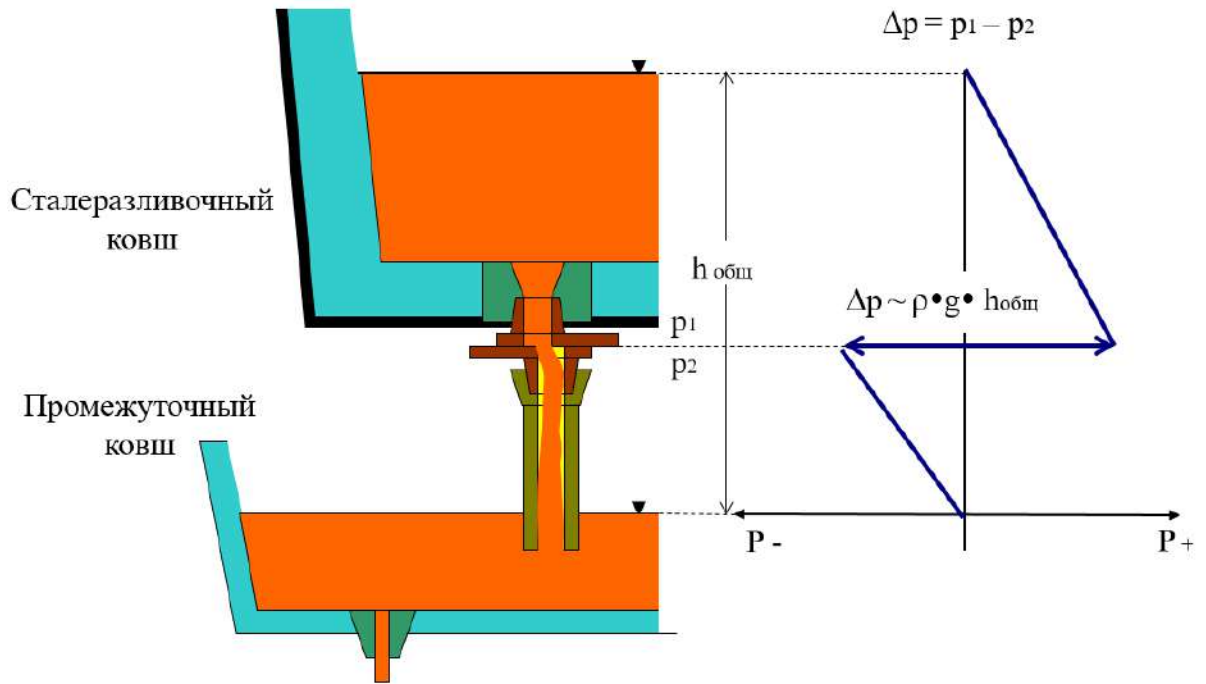


Рисунок 3.2 – Разница давлений (p) приводит к нагнетанию воздуха через шибберные плиты

где,

$h_{\text{общ}}$ – общая высота столба жидкой стали, м;

p_1 – давление жидкости на высоте сталеразливочного ковша и шибера, Па;

p_2 – давление жидкости на высоте шибера и защитной трубы, Па;

ρ – плотность жидкой стали, кг/м³;

g – ускорение свободного падения (9,81 м/с²)

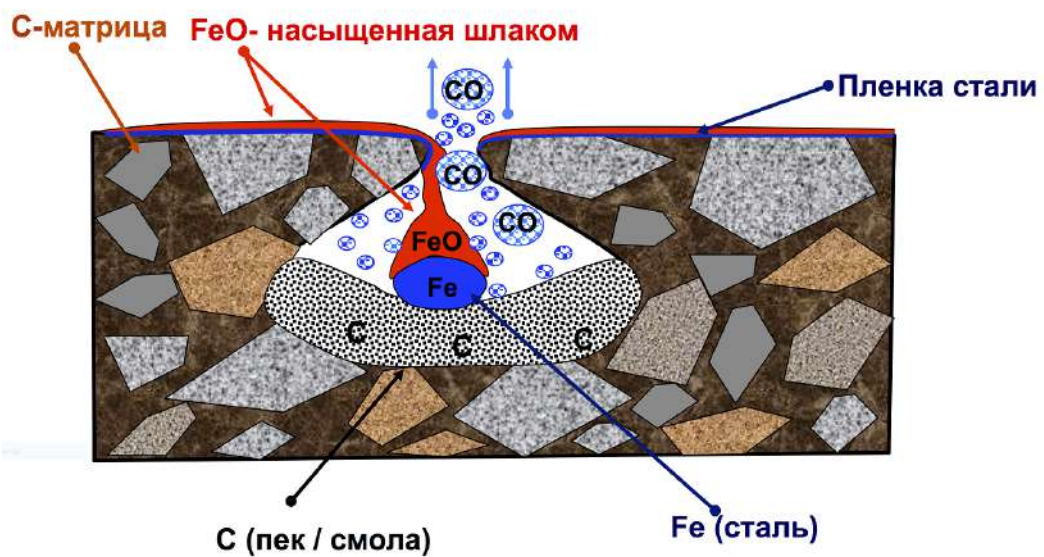


Рисунок 3.3 – Схема разрушения матрицы шибберной плиты из-за взаимодействия с оксидом железа (FeO) (инжекция воздуха при взаимодействии с жидким металлом)

Величина вторичного окисления, через подсосы воздуха, может быть оценена по поглощению азота с момента последнего анализа на УКП или вакууматора, до момента отбора пробы металла из промежуточного ковша или кристаллизатора [364, 365, 370, 380]: прирост азота менее 0,0003 масс. % – герметизация хорошая, 0,0003-0,0005 масс. % – герметизация приемлемая; 0,0005-0,0007 масс. % – герметизация неудовлетворительная и при более 0,0007 масс. % – сильное вторичное окисление металла и образование тугоплавких неметаллических включений.

Также принято контролировать содержание алюминия: не связанного $[Al]_{к-р}$ (кислотно-растворимый) и связанного с кислородом Al_2O_3 (или $Al_{окс}$) и азотом AlN . В лаборатории на атомно-эмиссионном спектрометре по ГОСТ Р 54153 определяется содержание общего и связанного алюминия и далее вычисляется количество неметаллических включений по формуле 3.1 [329, 386]:

$$AlN + Al_2O_3 = Al_{общий} - [Al]_{к-р} \quad (3.1)$$

В условиях ЛПК было установлено, что при стойкости шиберных плит 4 и 5 плавки увеличивается индикация по дефекту «пузырь-вздутие» (рисунок 3.4). Кроме этого, на сериях производился контроль содержания в металле азота. На тех плавках, где наблюдался максимальный прирост азота от 0,0008 до 0,0014 масс. % стойкость шиберных плит составляла от 3 до 5 плавки.

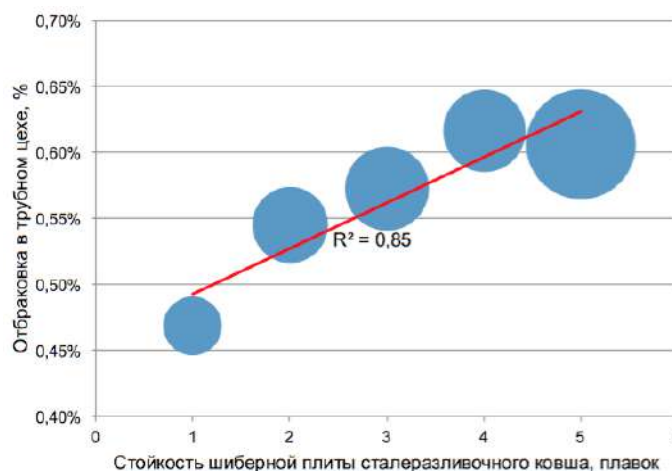


Рисунок 3.4 – Отбраковка по дефекту «пузырь-вздутие» в зависимости от стойкости шиберных плит сталеразливочного ковша

Кроме этого, насыщение металла азотом может происходить: из-за подсоса воздуха в стыковочных узлах защитной трубы с коллектором сталеразливочного ковша и при использовании съёмных погружных стаканов (тип SES – submerged entry shroud) [278, 302, 303, 329]; поглощения воздуха поверхностью открытого металла в промежуточном ковше; вовлечения воздуха незащищенной струей металла при выходе из защитной трубы до поверхности металла (нижний уровень трубы не заглублен в металл) или открытие защитной трубы над уровнем металла и шлака в промежуточном ковше.

Способы оценки процессов вторичного окисления металла

При разливке на УНРС чистые стали подвержены активным процессам вторичного окисления, которые можно установить по следующим 7-ми признакам [379]: 1 – прирост концентрации азота (ΔN); 2 – анализ изменения содержания химических элементов стали (Al, Si, Mn); 3 – прямой контроль содержания объёмной доли включений в сталеразливочном и промежуточном ковшах; 4 – содержание общего $[O]_{\text{общий}}$ и растворенного кислорода $[O]_{\text{раст.}}$ в сталеразливочном и промежуточном ковшах; 5 – контроль связанного алюминия с кислородом ($Al_{\text{окс}}$) в пробе металла из сталеразливочного и промежуточного ковшей; 6 – контроль химического состава шлака в промежуточном ковше во время серийной разливки (концентрация FeO, MnO и SiO₂); 7 – косвенное изменение физико-химических свойств шлакообразующей смеси в кристаллизаторе УНРС (на поверхности металлопроката наблюдаются поверхностные дефекты металлургического происхождения).

В таблице 3.5 представлены преимущества и недостатки каждого из рассмотренных способов оценки вторичного окисления металла на УНРС. Из представленных семи способов оценки процесса вторичного окисления металла на УНРС нет одного универсального, который определял бы полную картину окисления. Поэтому рекомендуется применять все или несколько способов одновременно.

На практике затруднительно провести отдельную оценку влияния процессов вторичного окисления на образование оксидных неметаллических включений в промежуточном ковше, так как присутствуют другие значимые процессы, кото-

рые имеют значительное влияние на загрязнение металла. Например, износ огнеупоров, захват покровного шлака в расплав, попадание ковшевого шлака в промежуточный ковш и др.

Таблица 3.5 – Преимущества и недостатки способов оценки процессов вторичного окисления металла на УНРС [379]

Способ оценки вторичного окисления металла на УНРС	Преимущества способа	Недостатки способа
1. Прирост концентрации азота в металле	Простота и оперативность способа. Достаточно быстро устанавливается сильное вторичное окисление через воздух.	Для установления малого вторичного окисления способ не эффективен. Высокая погрешность определения азота для атомно-эмиссионного спектрального анализа (ГОСТ Р54153), поэтому требуется производить контроль методом плавления образца в потоке аргона.
2. Анализ по изменению химических элементов в стали	Установления полной картины всех процессов вторичного окисления металла. Устанавливаются процессы окисления Mn и Al, восстановления Si и ресульфурации в промежуточном ковше.	Высокая погрешность определения Al, Si, Mn и S на атомно-эмиссионном спектрометре (ГОСТ Р54153).
3. Прямой контроль содержания объемной доли неметаллических включений	Определения чистоты стали в сталеразливочном и в промежуточном ковшах. Можно определить количество неметаллических включений как на выплавке, так и во время разливки стали. Высокая точность для глубоких исследований.	Продолжительность определения содержания включений в пробах металла. Сложность и дороговизна способа. Ошибки при определении неметаллических включений, если не стандартизирован отбор проб металла из жидкого расплава (захват шлака в исследовательскую пробу).
4. Содержание общего и растворенного кислорода	Высокая точность определения общего кислорода. Низкая стоимость и высокая скорость выдачи результатов по содержанию кислорода в металле в сталеразливочном и в промежуточном ковшах.	Требуется специальное оборудование для отбора пробы металла в инертной среде. Контроль растворенного кислорода имеет высокую погрешность и для «чистой стали» неэффективен. Необходимо иметь в лаборатории специальный газоанализатор.
5. Контроль связанного алюминия ($Al_{окс}$)	Для металла, раскисленного алюминием определяется полная картина по окислению Al, а также какой уровень чистоты металла как в сталеразливочном, так в промежуточном ковшах.	Высокая погрешность определения связанного алюминия на атомно-эмиссионном спектрометре (ГОСТ Р54153). Способ не эффективен для металла, содержащего общего алюминия менее 0,0080 масс. %.
6. Контроль химического состава шлака в промежуточном ковше	Определяются процессы вторичного окисления металла через шлак.	Ошибки в концентрациях оксидов из-за специфики отбора проб шлака (замешивание различных слоёв шлака в одну пробу). Необходимость применения специальных пробоотборников для послойного исследования шлака в промежуточном ковше.
7. Косвенное ухудшение работы ШОС в кристаллизаторе и образование поверхностных дефектов на слябе	Оперативная информация о негативном влиянии процессов вторичного окисления металла во время разливки на УНРС.	Невозможно с высокой точностью установить источники (причины) вторичного окисления металла (через воздух, шлак, огнеупоры и др.).

Ниже представлены термодинамические расчёты в программе STM поступления кислорода через шлак в металл и оценены доли влияния окисления металла через воздух, шлак и футеровку на УНРС.

Прямой контроль содержания объемной доли неметаллических включений

Согласно стандарту определения содержания включений ASTM E1245 для прямого контроля загрязнения стали неметаллическими включениями можно определить объёмную долю и размеры включений (средний диаметр (мкм) включений). Проведено дополнительное исследование загрязнённости проб металла, отобранных по ходу производства из сталеразливочного ковша в конце внепечной обработки и в пробах из промежуточного ковша, взятых в середине разливки плавки на УНРС.

Определение содержания неметаллических включений проводили на нетравленных металлографических шлифах, изготовленных на расстоянии $2/3$ высоты пробы металла. Для повышения точности оценки анализируемая площадь должна быть не менее 200 мм^2 . Подсчёт включений проводили на металлографическом микроскопе Axio Observer.D1m. Объёмная доля включений рассчитывалась делением их суммарной площади на общую просмотренную площадь образца. Также рассчитывались содержание в общей объёмной доле включений размерами от 2 до 10 мкм, от 10 до 50 мкм, от 50 до 100 мкм и крупнее 100 мкм. Дополнительно проведён микрорентгеноспектральный анализ включений (МРСА) на сканирующем электронном микроскопе Ultra-55.

В изученном массиве доля плавов, не обработанных вакуумом, составляет не более 20 %, поэтому можно сказать, что приведённые ниже результаты преимущественно характеризуют сталь, обработанную вакуумом.

Исследование показало, что на 41 % изученного массива объёмная доля включений возрастает в промежуточном ковше в 1,5-4,0 раза (зависит от марки стали и качества отбираемых проб металла, которые загрязняются шлаком или продуктами вторичного окисления в процессе отбора пробы). Это можно объяснить загрязнением металла в промежуточном ковше, например, за счёт реакций вторичного окисления и других процессов во время разливки металла (эрозия футеровки,

захват шлака и др.). Подробно о составе включений и их распределения в металле сталеразливочного и промежуточного ковшей будет представлено в главе 5.

Косвенное изменение физико-химических свойств ШОС в кристаллизаторе УНРС

Одной из причин изменения физико-химических свойств шлакообразующей смеси (ШОС) в кристаллизаторе УНРС при разливке металла, раскисленного алюминием, могут быть процессы вторичного окисления металла в промежуточном ковше и динамическое изменение содержания в стали оксидов по ходу серийной разливки. В процессе разливки из-за локального повышения содержания в металле оксидов могут формироваться грубые следы качания кристаллизатора на поверхности слитка или другие поверхностные дефекты металла из-за изменения физико-химических свойств ШОС, что на практике может приводить к образованию поперечной трещины или трещин и далее в прокате к дефекту «плена по следу качания». В худшем случае повышение содержания оксидов из-за окисления металла может приводить к «прилипанию» корочки металла к кристаллизатору или к прорыву под кристаллизатором УНРС. Поэтому в процессе разливки металла на УНРС необходимо в режиме реального времени осуществлять контроль за поверхностными дефектами и за процессом «прилипания» корочки слитка к кристаллизатору.

Термодинамические расчёты для условий ЛПК показывают, что оцененная доля процессов вторичного окисления через:

- кислород из воздуха от 30 до 80 %, в среднем – 70 %;
- шлак в промежуточном ковше от 5 до 50 %, в среднем – 25 %;
- рабочую футеровку промежуточного ковша менее 10 %, в среднем – 5 %.

В процессе непрерывной разливки доля влияния того или иного процесса окисления может как увеличиваться, так и уменьшаться за счёт применяемых технологических решений в производстве.

Ниже были разработаны мероприятия для разливки чистых сталей на УНРС, с целью минимизации ухудшения чистоты стали по оксидным и сульфидным включениям.

1. Мероприятия, снижающие вторичное окисление металла во время разливки на УНРС:

- защита расплава от поступления кислорода из воздуха через шибберные плиты и плиту-коллектор, стальную обечайку коллектора, в стык стакан-коллектора и защитной трубы, оголенные участки металла и/или через укрывной шлак (подача аргона и организация процесса разливки металла на УНРС исключают поступление кислорода из воздуха и др.);

- применяется промежуточный ковш, который исключает оголение расплава и замешивание шлака с металлом во время серийной разливки на УНРС по технологии «плавка на плавку» или минимизирует неблагоприятные турбулентные потоки металла внутри ковша;

- внедрение мероприятий по обслуживанию и обороту сталеразливочных ковшей и качеству стартовой смеси, исключают прожигание шиббера ковша кислородом;

- организация производства на УНРС таким образом, чтобы все технологические операции минимизировали процесс вторичного окисления (открытие трубы над уровнем шлака, недопущение попадания шибберной засыпки в металл, отбор пробы металла и шлака, измерение концентрации водорода и растворенного кислорода, чрезмерная продувка металла в промежуточном ковше инертным газом, технология набора уровня металла в промежуточном ковше после стыковки с новой плавкой и др.);

- применяемые шлакообразующие материалы в промежуточном ковше должны не окислять металл во время разливки (для ассимиляторов SiO_2 не более или равно 10 масс. %, теплоизоляторов SiO_2 не более или равно 40 масс. %, для обоих материалов TiO_2 не более или равно 1,0 масс. %).

2. Во время разливки должно быть исключено попадание ковшевого шлака, содержащего вредный сульфид кальция (CaS). Попавший ковшевой шлак в промежуточный ковш может быть обнаружен в чистом виде в литом металле, а также может увеличивать содержание в металле как экзогенных и так эндогенных неметаллических включений (оксиды и сульфиды). Поэтому в технологии непрерывной разливки должна применяться технология автоматической отсечки ковшевого шлака в комплексе с профилированным дном сталеразливочного ковша, в период

доливания плавки, которая может быть сбалансирована как по качеству (минимальное количество попавшего шлака в промежуточный ковш), так и по производительности (минимальный остаток металла в сталеразливочном ковше). Также для шлакообразующих смесей промежуточного ковша (ассимилятор и теплоизолятор) общее содержание серы должно быть не более 0,5 масс. %.

3. Необходимо применять стаканы типа SEN (submerged entry nozzle) для разливки чистых сталей по неметаллическим включениям, по причине исключения дополнительного источника поступления кислорода из воздуха в металл через стык погружного стакана и стакан-дозатора [278, 302].

Оперативная оценка защиты металла от вторичного окисления на УНРС

При разливке чистых сталей на УНРС следует в режиме реального времени контролировать следующие параметры процесса вторичного окисления по изменению химического состава металла в промежуточном ковше .

1. Прирост азота в металле. Цель $< 0,00050$ масс. %.
2. Контроль изменения содержания химических элементов в стали (Al, Si, Mn). Цель – снижение Al $< 0,0060$ масс. %, прирост Si $< 0,0050$ масс. % и для сталей легированных марганцем, снижение Mn $< 0,0100$ масс. %.
3. Контроль связанного алюминия с кислородом ($Al_{окс}$). Цель $< 0,0020$ масс. %.
4. Мониторинг в режиме реального времени косвенного изменения физико-химических свойств ШОС в кристаллизаторе и образование поверхностных дефектов на непрерывнолите металле.

Данные параметры были установлены во время проведения настоящего диссертационного исследования. Такая оперативная оценка позволяет осуществлять поиск проблем в технологии производства чистых сталей с целью эффективного воздействия на технологию.

Выводы по STM расчёту № 1

Предложенный комплексный подход оценки поступления кислорода в расплав металла позволяет определять проблемные участки в технологии для разработки эффективных мероприятий и корректирующих действий в сталеплавильном

цехе, а также осуществлять адекватную оценку реализованных мероприятий в сталеплавильном цехе. Поступление кислорода извне по технологической цепочке может составлять для этапа: выпуска плавки от 0,880-1,000 до 5,500 кг/т; внепечной обработки стали – от 0,100 до 4,500 кг/т; участок разливки «промежуточный ковш» – от 0,005 до 0,100 кг/т; участок разливки «кристаллизатор» – от 0,001 до 0,080 кг/т.

Выполненные расчёты в STM по поступлению кислорода извне, а также проработка мероприятий по снижению вторичного окисления на внепечной обработке стали привели к выводу, что следует обеспечивать настройку пятна продувки как по визуальным признакам, так и по приборам учёта потока газа на продувочные узлы (по расходомерам).

При разливке чистых сталей на УНРС следует в режиме реального времени контролировать следующие параметры процесса вторичного окисления: прирост азота, изменение химического состава по Al, Si, Mn, N, Al_{окс}, изменение физико-химических свойств ШОС в кристаллизаторе и образование поверхностных дефектов на непрерывнолитом металле.

3.2 Выпуск плавки из сталеплавильного агрегата (STM расчёт №2)

Проведено исследование попадания различного количества окисленного сталеплавильного шлака в ковш во время выпуска плавки из дуговой сталеплавильной печи (ДСП-160). По контрактным данным фирмы «DANIELI», на выпуске в ковш должно попадать не более 5 кг/т шлака, в то время как по расчётным данным эта цифра может достигать 15 кг/т, а при выпуске металла «насухо» – более 15 кг/т.

Попадание высокоокисленного печного или конвертерного шлака в сталеразливочный ковш на выпуске полупродукта из сталеплавильного агрегата приводит к увеличению угара раскислителей и ферросплавов, ухудшению условий десульфурации стали во время внепечной обработки, увеличивается продолжительность

внепечной обработки и сложности вакуумирования стали, увеличению износа футеровки ковша в зоне шлака, активизации процесса рефосфорации, для низкокремнистой стали восстановлению кремния из шлака, на УНРС увеличению вероятности затягивания разливочных стаканов тугоплавкими включениями, а также увеличению содержания оксидных неметаллических включений в конечной продукции [55, 218, 417]. Причины захвата печного шлака – это дизайн сталевыпускного отверстия, малый остаток металла в печи (болото) и низкая эффективность системы или технологии отсечки окисленного шлака [137].

С целью минимизации попадания шлака в сталеразливочный ковш со сталью во время выпуска, ДСП оснащают эркерным выпуском. Также на попадание печного шлака во время выпуска влияет наличие остатка жидкого металла в печи (болота), оставленного после выпуска предыдущих плавов. Корректировка остатка металла происходит за счёт изменения веса загружаемой в печь шихты. На отдельных предприятиях устанавливают системы цифровой (оптической или инфракрасной) оценки выпускаемой стали и попадания шлака, которая распознает шлак в струе жидкой стали (рисунок 3.5). Использование такой камеры может быть эффективным помощником для операторов ДСП, выпускающих жидкий полупродукт в ручном режиме за счёт раннего возврата печи в горизонтальную позицию.

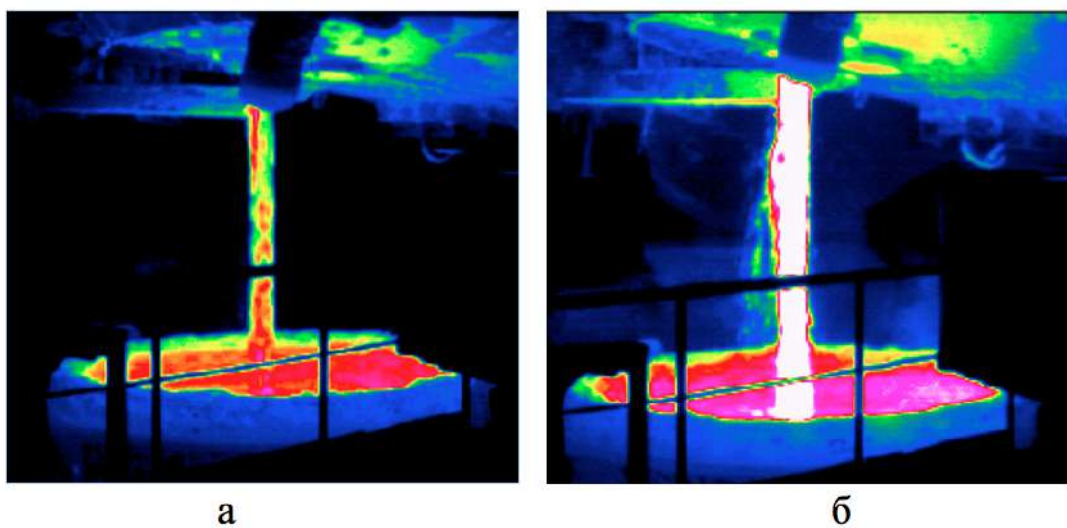


Рисунок 3.5 – Сравнение выпусков плавки с минимальным количеством шлака, попадающего в сталеразливочный ковш (а) и с повышенным количеством шлака (б) с использованием инфракрасной камеры

Печной шлак практически всегда попадает в ковш в конце выпуска стали после того, как предварительное раскисление уже закончилось. Необходимо всегда снижать количество шлака, попадающего из сталеплавильного агрегата в ковш. Контроль за данной операцией нужно выполнять всегда. На рисунке 3.6 представлен график увеличения веса выпущенной стали во время наклона печи «назад» и возможное количество попадающего печного шлака в кг/т [136].

Суждения о том, что «классический» эркерный выпуск плавки обеспечивает приемлемую отсечку шлака на практике не подтверждается, так как все печи имеют повышенную производительность, что не могут обеспечить попадание шлака на всех плавках менее 3 кг/т [136]. Причина захвата шлака даже для эркерного выпуска и с достаточным весом «болота» – это формирование вихревой воронки и волны, состоящей из смеси шлака с металлом при резком возврате печи «назад».



Рисунок 3.6 – Увеличение веса в сталеразливочном ковше во время наклона печи «назад» и количество попадающего печного шлака в кг на тонну стали [136]

Количество шлака более 2,0 кг/т для обеспечения получения стали с низким содержанием неметаллических включений, считается значительным. Например, согласно выполненным расчётам для получения чистых сталей, технология выпуска плавки должна обеспечивать попадание печного шлака не более 2,0 кг/т (целевая рекомендация) без технических средств автоматизации выпуска плавки

и не более 1,0 кг/т со средствами механизации и автоматизации отсечки сталеплавильного шлака [422].

Дополнительную оценку величины попадания шлака производили по косвенному параметру – приросту концентрации фосфора в металле по формуле 3.2 [384, 417]:

$$\Delta[\text{P}] = [\text{P}]_{\text{УНРС}} - [\text{P}]_{\text{УКП}}, \quad (3.2)$$

где,

$[\text{P}]_{\text{УНРС}}$ – аттестационная проба из промежуточного ковша УНРС, масс. %;

$[\text{P}]_{\text{УКП}}$ – 1-я проба на установке «ковш-печь», масс. %.

В расчётах учтён прирост фосфора из ферросплавов, отдаваемых на УКП. Его вклад может находиться в диапазоне от 0,0002 до 0,0007 масс. % или более в зависимости от массы присадки ферросплавов и содержания фосфора в них.

При работе на увеличенном «болоте» доля плавов, в которых прирост фосфора от внепечной обработки до разливки на УНРС составил более 0,0020 масс. %, снизилась с 6 до 2 %. Соотнесение видеоматериалов, полученных с использованием тепловизора (рисунок 3.5) с данными по приросту фосфора показало, что работа ДСП на увеличенном остатке и выпуск плавки с минимальным количеством шлака позволяют получить прирост фосфора $\Delta[\text{P}]$ менее 0,0020 масс. %.

Согласно проведённым расчётам в STM для получения чистых сталей, технология выпуска плавки должна обеспечивать попадание печного шлака не более 2,0 кг/т (целевая рекомендация) без технических средств автоматизации выпуска плавки и не более 1,0-1,5 кг/т со средствами механизации и автоматизации отсечки сталеплавильного шлака.

В комплексе были учтены технологические процессы раскисления и шлакообразования в сталеразливочном ковше, попадания окисленного печного шлака в ковш с применением материальных и термодинамических расчётов с использованием программы STM. Это позволило разработать и внедрить отдельную схему

ввода материалов из разных промежуточных бункеров на выпуске плавки с одновременной корректировкой химического состава шлака. Обычно на металлургических предприятиях материалы отдаются в ковш из одного бункера и без учёта марочного сортамента и далее на внепечной обработке стали выполняется соответствующая корректировка химия металла и шлака. Рекомендуемая технология выпуска должна быть следующей. После ввода алюминия сразу (через 2-5 секунд) вводится очередная навеска из ферросплавов, которая в большей степени легирует сталь кремнием и марганцем и в меньшей степени участвует в раскислении жидкого полупродукта. В таком случае предприятия получают сбалансированные эффекты как по раскислению, так и по легированию стали с дополнительным обеспечением высокого качества металлопродукции. Легирование расплава кремнием и марганцем осуществляется после предварительного раскисления металла алюминием с целью увеличить степень усвоения ведущих элементов и минимизировать образования в шлаке оксида SiO_2 .

Выполненные расчёты в программе STM привели к выводам и рекомендациям, представленным ниже. Первичное раскисление для чистых сталей необходимо производить в следующем порядке: углеродосодержащий материал (расход зависит от марочного содержания углерода), карбид кальция от 0,30 до 0,65 кг/т, алюминий от 1,00 до 1,80 кг/т с CaC_2 или от 1,50 до 2,20 кг/т без CaC_2 . Точный расход карбида кальция и алюминия определяется содержанием в жидком полупродукте растворённого кислорода (от 0,0250 до 0,1350 масс. %) и других факторов, влияющих на поступление кислорода извне – вторичное окисление расплава воздухом, печным шлаком, формирующийся шлак в ковше и др.

Кроме этого, с целью получения жидких шлаков в ковше следует выполнять одновременную корректировку расхода раскислителей и шлакообразующих материалов на выпуске плавки. Для этого согласно диаграмме состояния $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [80] были выбраны целевые значения по содержанию в ковшевом шлаке оксидов с целью получения температуры плавления его от 1455 до 1470 °C: $\text{CaO/SiO}_2 \geq 5,0$; $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3 \leq 1,9$; $\text{SiO}_2 \leq 10$ масс. %; $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 24$ масс. %.

Представленная схема ввода материалов на выпуске плавки (рисунок 3.7) осуществляется по следующему принципу: первоначально в ковш отдается карбид кальция и ферроалюминий для снятия переокисленности расплава (первичное раскисление), далее в металл добавляются ферросплавы, третьей порцией наводится покровный шлак и на него отдается вторая порция раскислителя (оставшиеся 10-20 % от общей массы алюминия).

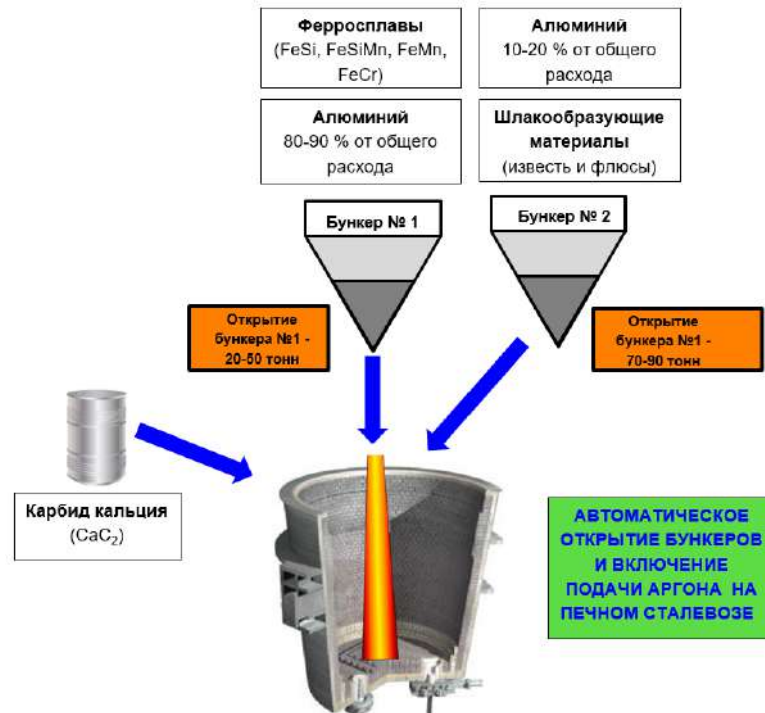


Рисунок 3.7 – Схема раздельного ввода материалов из двух бункеров на выпуске плавки из ДСП

Основные преимущества раздельного ввода материалов на выпуске плавки:

- процессы раскисления и легирования отделены от процесса шлакообразования, за счёт этого исключились случаи ошлаковывания материалов на выпуске плавки;
- стабилизация процесса усвоения кремния на выпуске (более 75 %);
- возможность управлять составом шлака в ковше для УСП;
- получение жидкого гомогенного шлака.

Улучшенная технология раздельного ввода материалов на выпуске плавки позволила отрегулировать химический состав шлака в ковше для последующей внепечной обработки стали. Кроме этого, с целью получения жидких шлаков,

в ковше произведена корректировка расхода раскислителей и шлакообразующих материалов на выпуске плавки.

Произведено термодинамическое моделирование в программе STM попадания печного шлака от 1 до 31 кг/т в сталеразливочный ковш, с целью определения изменения его химического состава для трубной низкоуглеродистой стали класса прочности К56 (химический состав жидкого полупродукта: $[C] - 0,03$ масс. %; $[Mn] - 0,060$ масс. %; $[Si] - 0,009$ масс. %; $[O]_{\text{раст.}} - 0,060$ масс. %) и трубной среднеуглеродистой стали 20 (химический состав жидкого полупродукта: $[C] - 0,080$ масс. %; $[Mn] - 0,150$ масс. %; $[Si] - 0,020$ масс. %; $[O]_{\text{раст.}} - 0,055$ масс. %). В расчётах учтена фактическая технология ввода раскислителей (алюминий – Al и карбид кальция – CaC_2), легирующих (ФС65, МнС17, Мн965) и шлакообразующих материалов (известь и флюс на основе Al_2O_3) в сталеразливочный ковш для условий ЛПК. На рисунке 3.8 представлены расчёты в STM. В Приложении Б.2 представлены данные для STM расчёта №2.

Работая по «стандартной технологии», когда в ковш может попасть до 15 кг/т печного шлака, видно из рисунка 3.8, что происходит снижение в шлаке Al_2O_3 и увеличение SiO_2 . Для низкоуглеродистой стали К56 с увеличением печного шлака в ковше с 3 до 15 кг/т содержание SiO_2 увеличивается с 8,5 до 20,5 масс. %, а содержание Al_2O_3 снижается с 30,0 до 22,0 масс. %. Причём содержание в металле растворенного кислорода увеличивается с 0,0010 до 0,0020 масс. %.

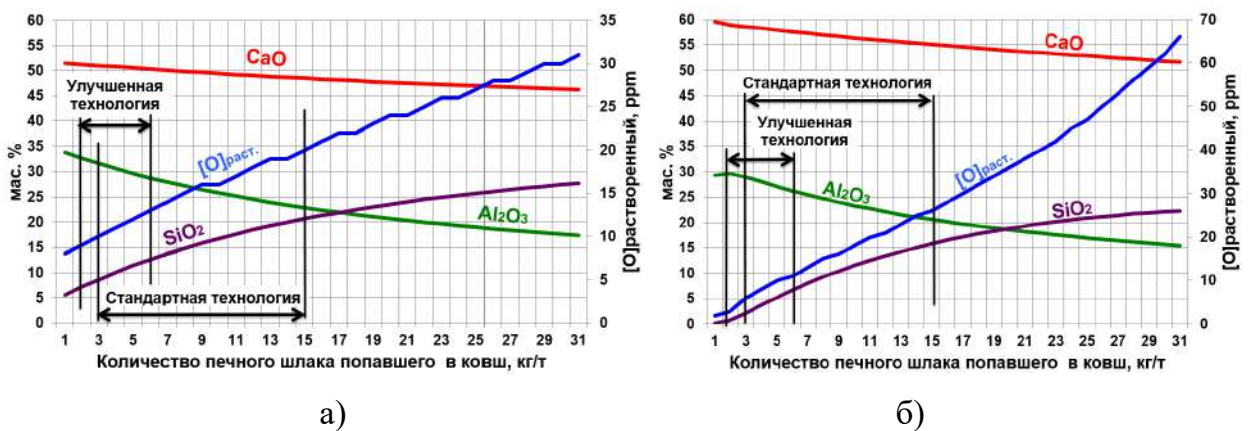


Рисунок 3.8 – Изменение состава шлака в ковше и содержание растворенного кислорода $[O]_{\text{раст.}}$ в металле в зависимости от количества попавшего печного шлака для низкоуглеродистой К56 (а) и среднеуглеродистой стали 20 (б)

Аналогичная ситуация наблюдается для среднеуглеродистой стали 20. С увеличением попадания печного шлака в ковше с 3 до 15 кг/т содержание SiO_2 увеличивается с 2,0 до 15,5 масс. %, а содержание Al_2O_3 снижается с 29,5 до 20,0 масс. %, содержание в металле растворенного кислорода увеличивается с 0,0005 до 0,0025 масс. %.

Снижение количества печного шлака, попадающего в металл не более 6,0 кг/т (цель – не более 2,0 кг/т), стабилизирует получение необходимого ковшевого шлака по химическому составу, который можно оптимизировать на внепечной обработке стали за короткий промежуток времени. Полученная информация из расчётов в программе STM позволила усовершенствовать и скорректировать технологию производства качественной стали для трубного сортамента.

На основании проделанной работы была доработана программа STM с добавлением специального раздела «Выпуск» плавки (подробная информация представлена в параграфе 2.2 главы 2). Выполненные расчёты были сопоставлены с промышленными данными, которые согласуются с потреблением ферросплавов и шлакообразующих материалов в промышленных процессах производства стали, а в некоторых случаях расчётные расходы были ниже, чем используются на практике.

Применение литого алюминия марки АВ91 вместо ферроалюминия

Проводилась работа по использованию вторичного литого алюминия марки АВ91 (ГОСТ 295-98), как альтернативного раскислителя стали, взамен FeAl_{150} .

Удельная плотность АВ91 – 2,7 г/см³ и FeAl – 3,0 г/см³. Условный пересчётный коэффициент 1 кг FeAl_{150} составлял 0,55-0,56 кг сплава алюминиевого марки АВ91. Произведен анализ более 500 плавки различного марочного состава.

Оценка использования алюминия марки АВ91 проводилась посредством анализа следующих технологических параметров:

- эффективность процесса раскисления (содержание растворенного кислорода в металле при постановке ковша на внепечную обработку);
- усвоение Si из ферросплавов, отдаваемых в ковш на выпуске;
- содержание алюминия в первой пробе на УКП;
- расход ферросплавов на УКП (MnS17 , ФС65 , Mn965);

- эффективность процесса десульфурации на выпуске (содержание серы в первой пробе на УКП);
- интенсификация процесса азотации металла на выпуске (содержание азота в первой пробе на УКП);
- изменение содержания цветных примесей (Cu, Zn, Sn, Pb и др.) в металле;
- изменение состава шлака по содержанию оксида кремния (SiO_2).

Эффективность процесса раскисления оценивалась по следующим показателям: содержание растворенного кислорода в металле при постановке ковша на внепечную обработку, усвоение кремния и расход ферросплавов, глубиной раскисления металла за счёт применения раскислителей на основе алюминия. Также дополнительно сравнили процессы десульфурации, азотации, загрязнения стали цветными примесями (Cu, Zn, Sn, Pb) и изменения процента брака металлопроката из-за влияния неметаллических включений. Все эти данные приведены в таблице 3.6.

При использовании алюминия марки АВ91 в среднем на 13 ppm снижается содержание растворенного кислорода в металле при постановке ковша на УКП. При изменении схемы раскисления металла меняется усвоение ведущих элементов из ферросплавов, отдаваемых в металл на выпуске. Расход чистого марганца и кремния из ферросплавов снижается за счёт более глубокого раскисления стали алюминием. Эффективность процесса десульфурации металла в ковше на выпуске, при использовании разных материалов раскислителей практически не изменилось. Данные из таблицы 3.6 показывают, что существенных изменений или ухудшения не было установлено. Увеличение содержания азота по всем маркам стали за большой период работы показало, что увеличение азота на выпуске плавки для всех марок сталей составило в среднем на 9 %. Анализ изменения содержания цветных примесей (Cu, Zn, Sn, Pb) в зависимости от используемых раскислителей металла на выпуске показал, что отклонения по содержанию представленных элементов не зафиксировано. Использование алюминия марки АВ91 положительно повлияло на снижение содержание оксида кремния (SiO_2) в ковшевом шлаке.

Таблица 3.6 – Сравнение технологических параметров раскисления жидкого полупродукта ферроалюминием (FeAl50) и алюминием (АВ91) на стали 20 и 09Г2С

Технологический параметр	FeAl50 ТУ		АВ91 ГОСТ 295	
Сырье для производства материала	Алюминиевый лом и железо из руды или лома черных металлов		Вторичное или первичное сырье алюминия	
Содержание алюминия, масс. %	Al > 46-52 масс. % (факт ~ 49 масс.%)		Al > 89 масс. % (факт ~ 89 масс.%)	
Фотография материала	 <p style="text-align: center;">Брикетированный алюминий</p>		 <p style="text-align: center;">Литой алюминий</p>	
Марка стали	Сталь 20	09Г2С	Сталь 20	09Г2С
Расход алюминия на выпуске плавки в ковше, кг/т	1,88	2,21	1,18	1,47
Среднее содержание растворенного кислорода в начале на У КП, масс. %	0,0021	0,0031	0,0007	0,0018
Усвоение Si из ферросплавов, %	74,5	76,6	85,1	81,2
Расход ферросплавов в пересчёте на чистый Si, кг/т	0,85	1,51	0,65	1,18
Расход ферросплавов в пересчёте на чистый Mn, кг/т	без изменений	1,41	без изменений	1,28
Среднее содержание серы в начале на У КП, масс. %	0,0024	0,0023	0,0021	0,0018
Среднее содержание азота в начале на У КП, масс. %	0,0079	0,0097	0,0082	0,0096
∑ Cu + Zn + Sn + Pb, масс. %	0,19	0,20	0,18	0,19
Требование НТД по заказу ∑ Cu + Zn + Sn + Pb, масс. %	< 0,30	< 0,30	< 0,30	< 0,30
Содержание SiO ₂ в готовом шлаке на У КП, масс. %	8,1	11,6	5,1	8,5
% дефектов на металлопродукции из-за неметаллических включений	3,4	3,1	0,2	0

Влияние изменения технологии раскисления металла на выпуске на качество выпускаемой продукции (рулон, лист) оценивалось по выявленным дефектам, которые могут иметь сталеплавильную природу образования (плена по неметаллическим включениям, трещина, внутренние дефекты металла и т.д.). Уровень качества по оцениваемому периоду производства представлен также в таблице 3.6.

Согласно проведенных расчётов замена раскислителя FeAl50 на алюминий АВ91 позволяет снизить себестоимость производства жидкой стали до 80 рублей на тонну в зависимости от марки стали.

1. Материал АВ91 более эффективный раскислитель металла на выпуске плавки по сравнению с ферроалюминием, что позволяет его использовать в качестве основного раскислителя стали.

2. Для снижения единственного недостатка (увеличение азотации), который выявился при использовании материала АВ91, необходимо скорректировать технологию отдачи данного материала в ковш на выпуске, за счёт корректировки алгоритма ввода шлакообразующих материалов.

Применение карбида кальция в качестве раскислителя

Как было отмечено в литературном обзоре в Главе 1 наиболее распространенным раскислителем в современной металлургии является алюминий. Имея высокое сродство к кислороду, раскисление алюминием позволяет получать глубоко раскисленную сталь с содержанием в ней активного кислорода менее 1-2 ppm. Однако данная технология раскисления металла имеет ряд недостатков, таких как:

- высокая стоимость алюминия, увеличивающая себестоимость готовой стали;
- продуктом раскисления металла алюминием являются включения оксида алюминия (Al_2O_3), которые приводят к загрязнению металла неметаллическими включениями и отложению на внутренней поверхности огнеупорной металлопроводки этих тугоплавких включений.

Полностью исключить использование алюминия для производства чистых сталей не представляется возможным, но существует возможность частично заменить алюминий альтернативными раскислителями, то есть выполнять комплексное

раскисление стали. Одним из таких альтернативных раскислителей в металлургии является карбид кальция (CaC_2) [438]. Наиболее эффективно карбид кальция применяется во время выпуска плавки из печи или кислородного конвертера. На этом этапе из металла удаляется до 90 % активного кислорода. Далее, при доводке металла на установке ковш-печь, используется алюминий. Такая технология позволяет сократить общий расход алюминия и снизить затраты на производство стали.

Карбид кальция (CaC_2) сочетает в себе два активных по кислороду элемента – Ca и C. Раскисление протекает по химическим реакциям (3.3) и (3.4).



Раскислительная способность 1 кг карбида кальция может быть определена исходя из формул химических реакций 3.3 и 3.4, а также атомных масс химических элементов.

Зная массу Ca, содержащегося в 1 кг карбида кальция, по формуле (3.3), рассчитывается количество кислорода, которое может быть связано этим кальцием:

$$625 \times 16 / 40 = 250 \text{ г.}$$

Аналогичным способом по формуле (3.4) рассчитывается количество кислорода, которое может быть связано углеродом:

$$375 \times 16 / 12 = 500 \text{ г.}$$

Исходя из полученных данных расчета, 1 кг карбида кальция способен связать собой 750 г кислорода, находящегося в металле и шлаке выпускаемой из ДСП или конвертера плавки.

Раскисление алюминием происходит по химической реакции (3.5).



В соответствии с реакцией (3.5) произведен расчёт количества алюминия, требуемого для связывания 750 г кислорода:

$$750 \times (27 \times 2) / (16 \times 3) = 844 \text{ г.}$$

Таким образом, 1 кг карбида кальция эквивалентен 0,844 кг алюминия. Если принять алюминий за эталон, то по расчёту, раскислительная способность карбида кальция ниже алюминия в 1,185 раз. Эффективность карбида кальция как раскислителя ниже, чем алюминия, но при повышенном расходе материала экономический эффект может быть достигнут за счёт разницы в цене раскислителей и эффективной технологии комплексного раскисления.

Эффективность технологии раскисления металла карбидом кальция зависит от способа его введения в расплав и момента ввода. Удельная плотность карбида кальция составляет около 2,2 г/см³.

Плотность жидкой стали составляет около 7,0 г/см³, а плотность шлака, образующегося в ковше, составляет около 3,5 г/см³. Исходя из этих значений, очевидно, что карбид кальция при вводе его в ковш будет находиться на поверхности расплава шлака. Для эффективного ввода карбида кальция в жидкой расплав его необходимо вводить в струю металла и целесообразно в начале выпуска плавки перед вводом более сильного раскислителя алюминия и ферросплавов.

Распространенная практика на металлургических предприятиях – это ввод карбида кальция руками в жестяных банках (металлические барабаны) весом материала от 20 до 25 кг и фракцией 2-35 мм в самом начале выпуска плавки. На первоначальном этапе выпуска, пока в ковш не были даны шлакообразующие материалы, карбид кальция взаимодействует с металлом раскисляя его. Далее, после ввода шлакообразующих материалов, карбид кальция в такой таре, ввиду своей низкой плотности оказывается на поверхности шлака и практически перестает взаимодействовать с металлом, то есть угорает в шлаке и на воздухе.

Существующий выше способ ввода карбида кальция в ковш имеет следующие недостатки: ограниченность времени на ввод материала (не более 100-150 кг); требуется время на расплавление тары и распределение карбида по поверхности

металла; после ввода шлакообразующих, контакт карбида кальция с металлом происходит только в зоне падения струи выпускаемого металла и остальной материал распределяется на поверхности шлака; ручная отдача материала исключает возможность автоматизированного учёта расхода материала.

Повысить эффективность применения карбида кальция возможно за счёт технологии непрерывного ввода карбида кальция более малой фракции 2-15 мм в струю выпускаемого из сталеплавильного агрегата металла. У данного способа ввода карбида кальция имеются следующие преимущества: безопасные условия хранения, транспортирования и применения карбида кальция; автоматизация процесса применения карбида кальция, включая ввод материала и учёт его расхода в цифровых системах; снижение удельного расхода карбида кальция за счёт обеспечения точного дозирования и эффективного взаимодействия малой фракции материала (2-15 мм) с жидкой сталью; исключение тяжелого физического труда и минимизация человеческого фактора.

Технология комплексного раскисления стали алюминием и карбидом кальция с использованием механизированной отдачи его в расплав было рекомендована при проведении данного диссертационного исследования [347] и защищена патентом Российской Федерации на изобретение № 2740949 [422].

Влияние геометрии сталевыпускного отверстия в печи на производительность цеха

Дополнительно было проведено исследование снижения захвата печного шлака путем поиска и подбором конструкции эркерного выпуска на действующем производстве [421]. Коническая конструкция должна обеспечить, в сравнении с серийно используемыми эркерами, снижение эффекта вихревой воронки и связанного с этим раннего захвата окисленного шлака в сталеразливочный ковш, сократить и стабилизировать продолжительность выпуска в течение всей кампании работы эркера. Исходя из опыта проведения 3D-моделирования потоков в коническом эркере, можно сделать предположение, подтверждаемое и физическим моделированием, что максимальная скорость стали, градиент скорости на входе в выпускной канал и разница давлений на стенки канала значительно ниже в коническом эркере [203, 368]. Это даёт основание считать возможным уменьшение износа

верхнего кольца и, следовательно, увеличение продолжительности использования эркера. Также, учитывая тот факт, что разница давлений на стенки выпускного канала равномерная, ожидается, что и износ будет более равномерным независимо от того, коническая эта вставка или какое-либо другое кольцо.

В ходе проведения опытных плавки с применением конических эркером для выполнения анализа контролировали следующие параметры:

- стойкость огнеупоров;
- длительность выпуска плавки из дуговой печи;
- содержание азота в металле в ДСП и УКП;
- содержание оксидов железа и марганца в шлаке, отобранном при постановке сталеразливочного ковша на УКП (до процесса раскисления шлака);

- снижение концентрации легковосстанавливаемых оксидов позволяет уменьшить степень восстановления Al_2O_3 в процессе внепечной обработки, что приводит к снижению доли поверхностных дефектов при непрерывной разливке стали [153].

Первый этап испытаний включал в себя проведение процесса выпуска стали из ДСП с применением эркера измененного дизайна (рисунок 3.9-б). На этом этапе был разработан эркер с меньшим диаметром выходного отверстия – 160 мм (существующий цилиндрический имеет диаметр 180 мм). Это было сделано для гарантированного выполнения технологии отдачи добавочных материалов при меньшем времени выпуска расплава.

Известно, что в ходе перелива полупродукта из ДСП в сталеразливочный ковш струя имеет развитую поверхность контакта с атмосферой [218], при этом площадь контакта с воздухом может увеличиваться во много раз за счёт разбрызгивания и деформаций геометрической формы, что может привести к увеличению концентрации азота на выпуске.

По результатам визуального наблюдения выпусков расплава на конических эркерах отмечено структурированное движение потока, характеризующееся меньшим и постоянным по высоте диаметром струи на протяжении всего выпуска (рисунок 3.10). В результате меньшая площадь струи контактирует с воздухом

в сравнении со стандартным цилиндрическим эркером, что положительно сказывается на качестве металла.

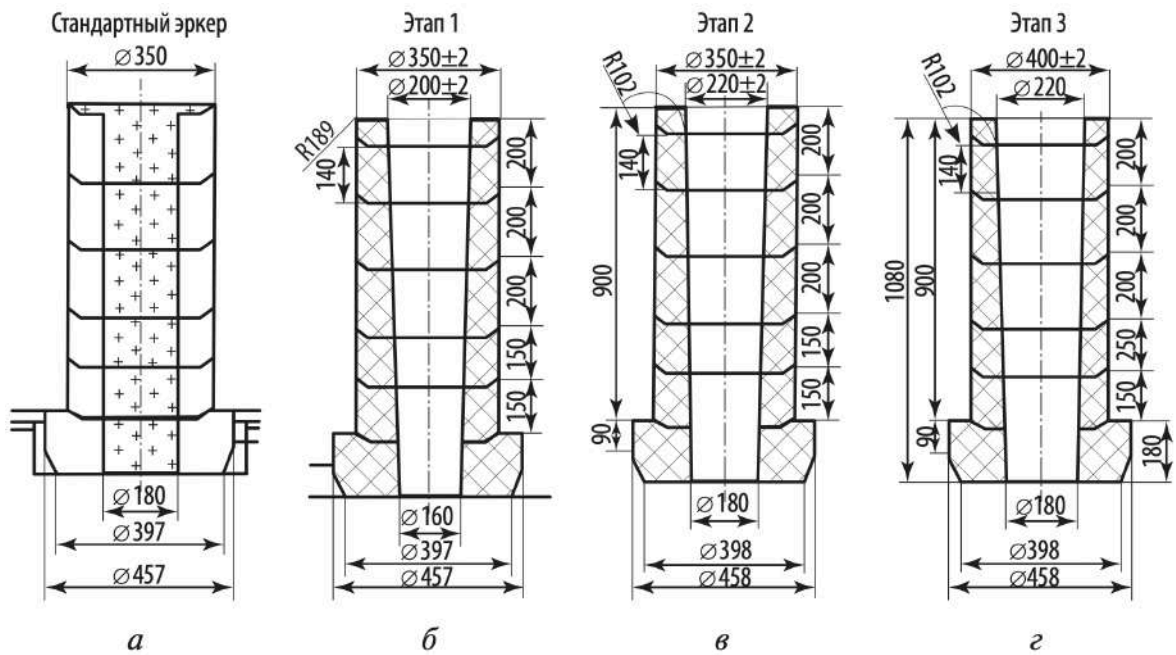


Рисунок 3.9 – Конструкция сталевыпускной системы ДСП на различных этапах испытаний: а – стандартный эркер; б-г – конические эркеры различных конструкций

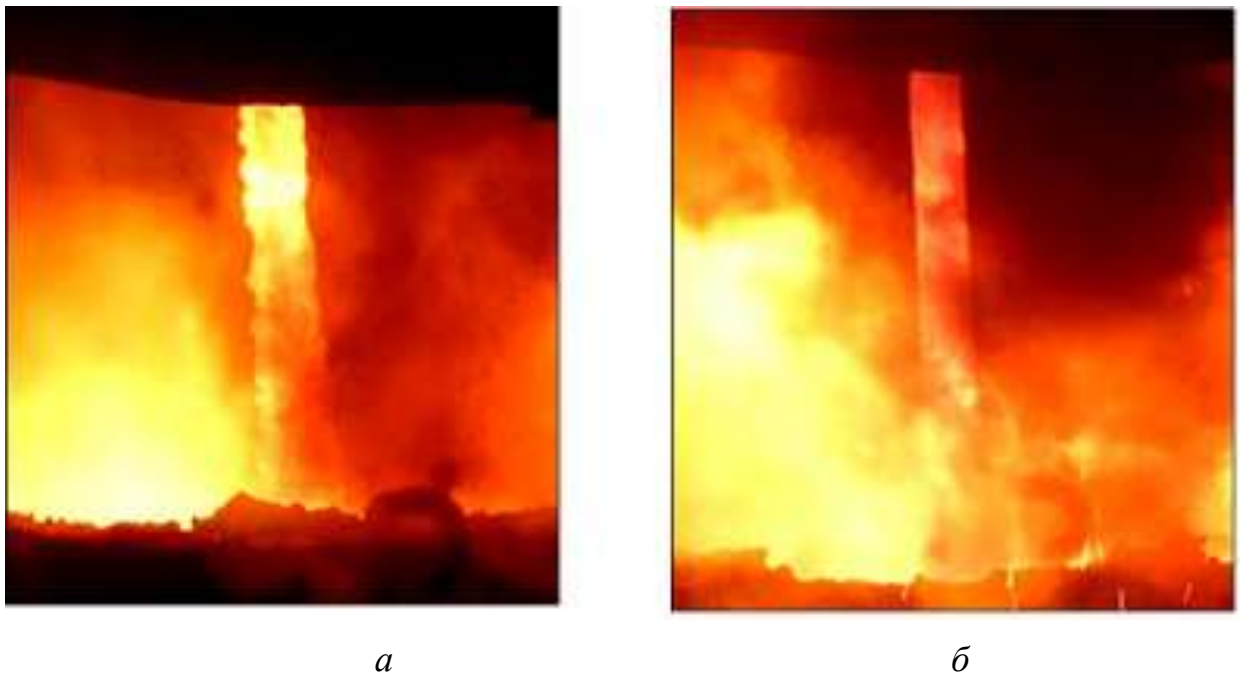
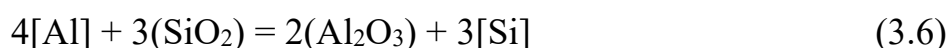


Рисунок 3.10 – Компактность струи расплава в случае выпуска плавки с применением цилиндрического (а) и конического (б) сталевыпускного отверстия при его стойкости 20 плавков в ЛПК АО «ВМЗ»

Известно, что окисленный печной шлак, попадающий в сталеразливочный ковш, является источником кислорода для оксидов, формирующихся на последующих этапах сталеплавильного передела [137, 343]. По расчётным данным ЛПК, на выпуске в ковш может попадать до 15 кг шлака на тонну стали [347]. В связи с этим необходимо минимизировать попадание шлака в стальковш. Вероятен механизм восстановления алюминием оксида кремния и увеличения загрязнённости стали неметаллическими включениями по прямой реакции (3.6) [364, 366]:



Была поставлена задача сравнить работу на конических и цилиндрических эркерах в части удельной массы печного шлака (кг/т), попадающего в сталеразливочный ковш при выпуске полупродукта. Для этого провели химический анализ состава шлака, отобранного непосредственно после установки сталеразливочного ковша на УКП. Критерием оценки была принята сумма оксидов FeO и MnO в шлаке.

На рисунке 3.11 представлена диаграмма результатов сравнительного анализа. Для объективной оценки из анализа исключены последние плавки в кампании эркера, когда полупродукт вместе со шлаком полностью сливается из ДСП (выпуск «насухо»). Таким образом, по сумме оксидов FeO и MnO в шлаке не было выявлено каких-либо существенных различий между кампаниями с коническими и цилиндрическими эркерами, то есть изменение массы печного шлака, попадающего в сталеразливочный ковш на выпуске, не произошло. Для полного исключения попадания шлака существуют эффективные системы выпуска, например, сифонный выпуск FAST [317].

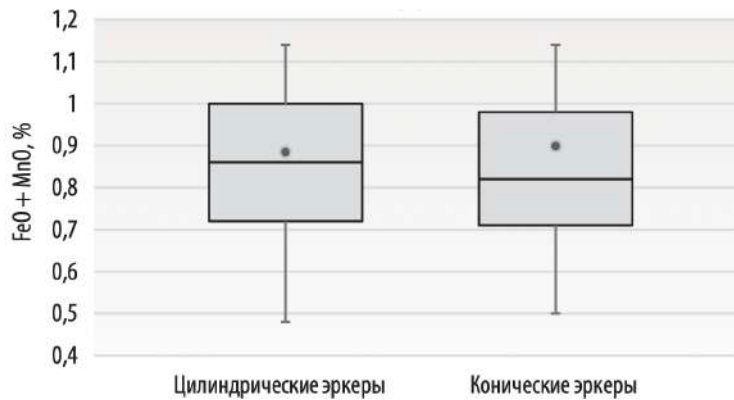


Рисунок 3.11 – Сумма оксидов FeO и MnO (масс. %) после выпуска полупродукта с цилиндрическими и коническими сталевыпускными отверстиями на Этапе 1

Контакт полупродукта с атмосферой на выпуске оценивали по приросту азота (3.7):

$$\Delta[N] = [N]_{\text{УКП-1}} - [N]_{\text{ДСП-вып}}, \quad (3.7)$$

где,

$[N]_{\text{УКП-1}}$ – содержание азота в первой пробе на установке ковш-печь, масс. %;

$[N]_{\text{ДСП-вып}}$ – содержание азота в пробе перед выпуском из ДСП, масс. %.

На эркерах обоих типов прирост концентрации азота составил 0,0020 масс. %. В то же время следует отметить, что погрешность метода определения концентрации азота для атомно-эмиссионного спектрального анализа по ГОСТ Р 54153 в расплаве не позволяет сделать вывод об изменении значения данного параметра на опытных плавках.

Проведенный сравнительный анализ показателей опытных и стандартных эркерov выявил, что при использовании сталевыпускного канала новой конструкции отмечается большая стабильность времени выпуска от начала до конца кампании (рисунок 3.12).

На основании полученных результатов было решено продолжить работу по испытанию конических эркерov на производственной площадке ЛПК. Основным направлением работы выбрано сокращение времени выпуска расплава. Для этого была предложена новая конструкция эркера с увеличенным внутренним диаметром канала.

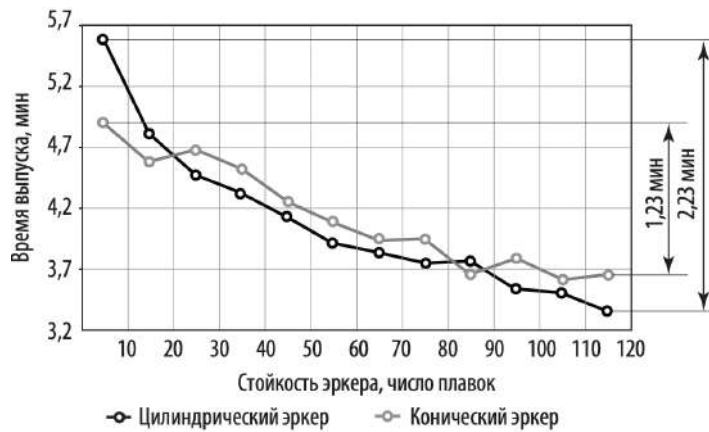


Рисунок 3.12 – Длительность выпуска на протяжении кампаний эркеров

Целью второго этапа испытаний являлось определение оптимальной конфигурации эркера и оценка стойкости огнеупоров сталевыпускной системы.

Для снижения продолжительности выпуска была определена новая коническая форма сталевыпускного отверстия с увеличенным на 20 мм диаметром (рисунок 3.9). С целью выполнения испытаний взяты огнеупоры двух различных конструкций («а» и «в») для сравнения стойкости огнеупоров. Отличительной особенностью эркера «в» является конфигурация конуса внутреннего канала: конус располагается по всей высоте эркера. У эркера «а» конус имеется только до середины канала. Кроме того, эркер «а» состоит из 5 колец против 6 колец у «в». Данное изменение потенциально должно было повысить стойкость верхнего кольца эркера, предотвратив его смыв во время эксплуатации. Заявленная стойкость эркера «а» должна была составить 150-180 плавков. Для получения более достоверного результата было решено использовать опытные эркеры в начале кампании эксплуатации ДСП, сразу после проведения планово-предупредительного ремонта.

По итогам проведения второго этапа испытаний отмечены следующие результаты:

- средняя стойкость огнеупоров для эркерного узла «а» и «в» различна: для конических эркерov «в» она аналогична средней стойкости серийно используемых цилиндрических эркерov и составила 114 плавков; для конических эркерov «а» она ниже цилиндрических на 12 % (103 плавки против 117 плавков соответственно);

- средняя продолжительность выпуска на конических эркерах снизилась по сравнению с цилиндрическими эркерами на 14 %.

Причина повышения скорости выпуска на огнеупорах «а» связана с увеличением внутреннего диаметра сталевыпускного канала вследствие его износа.

В среднем сумма оксидов железа и марганца в шлаке находится на одном уровне как на стандартном, так и на опытных эркерах, что может указывать на то, что при испытаниях колец с увеличенным диаметром на выпуске шлака попадает в сталеразливочный ковш не больше, чем на стандартных эркерах (рисунок 3.13).

По результатам испытаний для следующего этапа работы был выбран эркер «в».

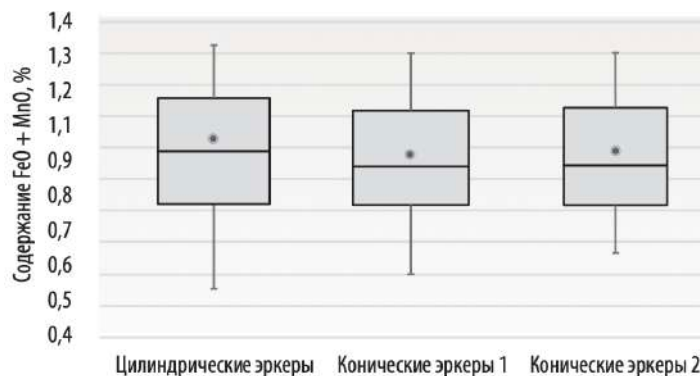


Рисунок 3.13 – Сумма оксидов FeO и MnO после выпуска полупродукта в кампаниях с цилиндрическими и коническими эркерами

Третий этап испытаний проводили в целях повышения стойкости эркера до 160–170 плавов (период работы печи между ремонтами в цеху). Для реализации поставленной задачи была усовершенствована форма конического эркера с увеличением на 25 мм толщины стенки (см. рисунок 3.5 - г) и увеличением на 50 мм внутреннего диаметра гнездового блока. Было испытано 4 эркера. Полученные результаты стойкости огнеупоров представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Стойкость опытных и стандартных эркеров

Цилиндрический эркер диаметром 180 мм	Конический усиленный эркер диаметром 220-180 мм			
	№1	№2	№3	№4
Среднее по 10 кампаниям цилиндрических эркеров				
114	160	117	116	110

Существенные различия в стойкости экспериментальных огнеупоров обусловлены организационно-производственными причинами, а именно: замену эркеров проводили во время остановок комплекса для исключения дополнительного простоя на замену эркера в будущем.

Добиться желаемого эффекта по стойкости эркера удалось лишь один раз. Причина вывода эркеров из эксплуатации – недостаточное время для ввода требуемого количества добавочных материалов из-за сокращения времени выпуска стали до 2,9 мин в заключительный период эксплуатации эркера. Приемлемое минимальное время – 3 мин. Продолжительность выпуска 3 мин наступает при стойкости 150 плавов и более.

На основании результатов испытаний Этапа 3 конический эркер диаметром 220–180 мм с увеличенной на 25 мм толщиной стенки был рекомендован к серийному использованию в условиях ЛПК. После шести месяцев промышленной эксплуатации провели оценку полученных результатов.

Оценку снижения продолжительности выпуска выполнили путем сравнения среднемесячного времени выпуска стали из ДСП до начала испытаний с периодом работы после внедрения конического эркера. Среднее время выпуска плавки при использовании новой конфигурации эркера снизилось на 10,4 % – с 4,2 до 3,8 мин. В результате экономия времени выпуска составила 26,4 секунд на плавку.

Максимальная стойкость огнеупоров нового эркерного узла возросла. За время испытаний и после перехода на серийное использование конических эркеров дважды были достигнуты результаты по стойкости в 160 плавов, однако добиться стабильного результата не удалось.

На рисунке 3.14 видно, что после перехода на конические эркеры сумма оксидов железа и марганца в пробах шлака, отобранных после постановки сталеразливочного ковша на УКП, практически не изменилась (разница незначительна – 0,05 % по средним значениям). Следовательно, масса окисленного печного шлака, попадающего в ковш на выпуске, осталась на прежнем уровне и ухудшение не было отмечено.

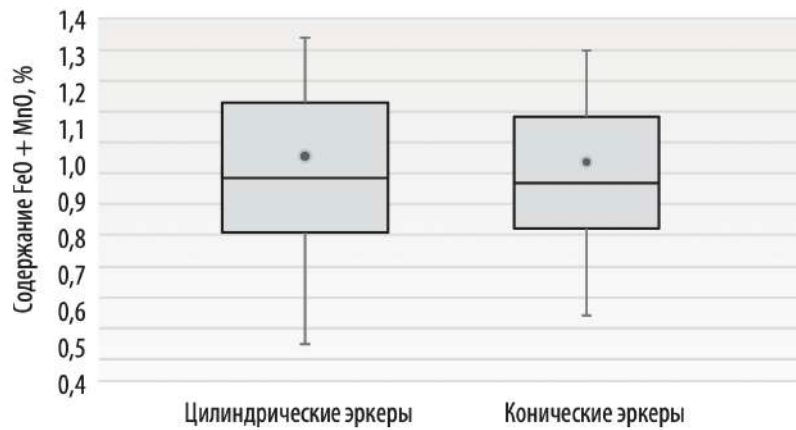


Рисунок 3.14 – Сумма оксидов железа и марганца в шлаке УКП

В результате выполненного исследования снижения захвата печного шлака путем поиска и подбором конструкции эркерного выпуска сделаны следующие выводы.

1. Анализ работы за 6 месяцев эксплуатации ДСП с модернизированной сталевыпускной системой показал, что среднее время выпуска расплава из печи в сталеразливочный ковш снизилось на 26,4 секунды. Это позволило повысить среднюю производительность печи на 1,1 т/ч.

2. В ходе эксплуатации эркерного узла новой конической формы выявлено, что износ узла находился на допустимом уровне, не превышал базового. Также не обнаружено каких-либо проблем, связанных с нехваткой времени для отдачи материалов в сталеразливочный ковш.

3. Максимальная стойкость опытных огнеупоров эркера возросла на 14 % (с 130–140 до 160 плавок), что позволило снизить число простоев печи на замену эркера.

4. Проведена оценка косвенных критериев попадания окисленного шлака в сталеразливочный ковш, таких как сумма оксидов железа и марганца в шлаке на УКП и содержание азота в стали.

5. С целью снижения вторичного окисления на выпуске плавки рекомендуется использовать эркер конической формы за счёт формирования плотной струи металла во время перелива жидкого полупродукта из печи в ковш.

Выводы по STM расчёту № 2

Установленные оптимальные расходы материалов на выпуске плавки позволили улучшить технологический процесс производства стали на внепечной обработке с получением экономии материалов, ресурсов и высокого выхода годной стали.

Выполненные расчёты в STM и работы по оптимальному выпуску плавки для стали, раскисленной алюминием, из сталеплавильного агрегата позволили разработать следующие мероприятия и рекомендации.

1. Выпуск плавки следует осуществлять с применением отдачи материалов через три бункера, а не через один или два. Первый бункер – для отдачи алюминия, второй – ферросплавов; третий – шлакообразующих материалов.

2. В качестве раскислителя алюминия применять литой алюминий по ГОСТ 295 вместо ферроалюминия брикетированного.

3. Предварительное раскисление наиболее эффективно выполнять с использованием комплексного раскисления алюминием совместно с карбидом кальция ($\text{CaC}_2 + \text{Al}$).

4. Учёт попадания окисленного сталеплавильного шлака в ковш необходимо осуществлять по таким показателям как жидкий остаток в сталеплавильном агрегате, так и диаметр, дизайн сталевыпускного элемента (эркера или лётки).

3.3 Оптимизация химического состава шлака в сталеразливочном ковше (STM расчёт №3)

Формирование неметаллических включений в процессе раскисления стали, взаимодействия металла со шлаком и футеровкой

Целевой химический состав шлака для сталей, раскисленных кремнием, например, строительный сортамент, разливаемый на УНРС открытой струей, дол-

жен быть кальциево-силикатным с низкой активностью Al_2O_3 (область А на рисунке 3.15) [10, 246].

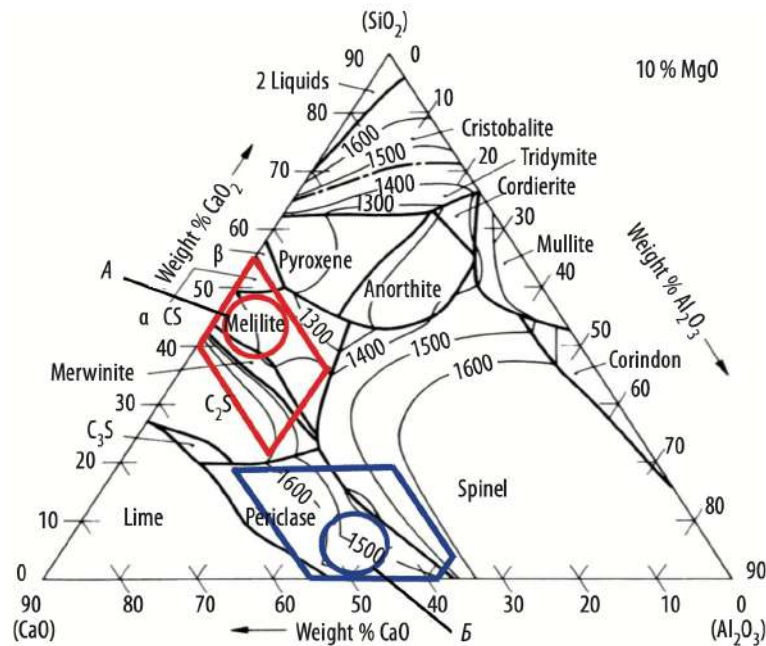


Рисунок 3.15 – Фазовая диаграмма $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ для содержания 10 масс. % MgO [80, 246]. Расположение целевых (оптимальных) зон составов шлака в сталеразливочном ковше: А – область для стали, раскисленной Si; Б – для стали, раскисленной Al

Химический состав кислого шлака для такого металла должен соответствовать следующим содержаниям оксидов (масс. %): 40-58 CaO ; 22-60 SiO_2 ; 0-20 Al_2O_3 .

Для внепечной обработки, раскисленного алюминием металла, применяют основной шлак, состоящий преимущественно из CaO и Al_2O_3 . В зависимости от назначения металлопродукции данный металл в большинстве случаев подвергают вакуумной обработке с целью обеспечения низкого содержания водорода и азота. Низкую концентрацию кислорода обеспечивает способ раскисления стали алюминием в комплексе с минимизацией поступления кислорода извне по ходу производства. Состав шлака выбирают из расчёта получения низкой температуры его плавления. В таком шлаке значение активности CaO высокие, и при низких значениях активности FeO создаются благоприятные условия для удаления из металла серы и перехода в шлак неметаллических включений. Целевой химический состав

шлака для сталей, раскисленных алюминием, разливаемых на УНРС закрытой струей через погружные стаканы, должен быть кальциево-алюминтаным с низкой активностью SiO_2 (область Б на рисунке 3.15) и соответствовать следующим содержаниям оксидов (масс. %): 40-63 CaO; 17-55 Al_2O_3 ; 0-20 SiO_2 . Данный химический состав шлака идеально подходит для периклазоуглеродистой футеровки MgO-C, то есть не способствует тугоплавкому растворению огнеупора в шлаке и при этом минимизируется загрязнение стали экзогенными включениями [342].

Для стали, раскисленной алюминием, шлакообразование на выпуске плавки необходимо производить отдельно от периода раскисления и легирования металла. Для шлакообразования следует применять известь и флюсы на основе Al_2O_3 . Использование флюорита на выпуске плавки не целесообразно, так как металл раскисляется алюминием и в шлаке будет достаточное содержание оксида Al_2O_3 для получения низкой температуры его плавления.

Начальное и основное шлакообразование следует производить на выпуске плавки из сталеплавильного агрегата, а корректировка шлака на установках «ковш-печь» (УКП) и доводки металла (УДМ) производится за счёт небольших добавок извести, алюминиевых гранул, глинозёмсодержащих материалов или различных аналогов бокситов, флюсов (содержащие Al_2O_3). Также возможно полное исключение ввода глинозёмсодержащего материала на установках внепечной обработки стали, за счёт внедрения дифференцированного ввода его на выпуске из сталеплавильного агрегата в зависимости от группы марок стали и расхода алюминия на формирование Al_2O_3 в шлаке. Предложено на практике реализовывать следующий подход в технологии наведения шлака в ковше: основные навески материалов (самые большие по расходу) отдаются на выпуске, а корректирующие навески (чем меньше, тем лучшая оптимизация процесса) для точной настройки химического состава шлака выполнять на внепечной обработке стали.

Как ранее было представлено, химический состав шлака в ковше должен обеспечивать попадания его в зону «жидких шлаков» при температурах его плавления от 1455-1470 °С и содержать следующее количество оксидов (проба шлака в конце внепечной обработки стали перед вакуумированием или разливкой):

- Al_2O_3 – 24-30 масс. %;
- CaO – 54-61 масс. %;
- $\text{SiO}_2 \leq 10$ масс. %;
- MgO – 4,5-8,5 масс. %;
- (сумма FeO и MnO) $\leq 1,0$ масс. %;
- $\text{TiO}_2 < 0,20$ масс. % (для марок стали, где титан не регламентирован);
- целевое отношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ – 1,8-1,9;
- целевое отношение $\text{CaO}/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$ – 1,5-1,9.

В технологии производства чистых сталей должна выдерживаться следующая стратегия по составу шлака: чем меньше SiO_2 , FeO и MnO , тем меньше будут формироваться оксидные неметаллические включения в стали, раскисленной алюминием. С целью исключения повышенного износа футеровки ковша и образования тугоплавкой магнезиальной шпинели (MgAl_2O_4) в металле не допускается содержание MgO в шлаке менее 4,0 и более 9,0 масс. % соответственно. В работе [341] также был раскрыт аспект прихода MgO в шлак из-за оборота сталеразливочного ковша, который имеет существенное влияние для нового ковша после ремонта (полная замена футеровки или замена шлакового пояса) или после длительного нахождения ковша без металла на стенде под газовой горелкой. Эффект насыщения шлака MgO из футеровки начинает снижаться после 4-го выпуска плавки (обмыв футеровки металлом).

Выполненный ряд мероприятий с учётом всех технологических аспектов производства чистых сталей в сталеразливочном ковше позволил сузить рабочие границы основности ковшевого шлака ($\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$) с 1,2-2,2 до 1,3-1,8, а также стабилизировать границы концентрации в шлаке MgO с 4,0-12,0 масс. % до 4,5-8,5 масс. %. Кроме этого, было отмечено, что для металлопродукции, произведенной на новых сталеразливочных ковшах с номером оборотов «1», «2» и «3», был снижен уровень дефектов в трубе, связанных с неметаллическими включениями, в состав которых входит MgO [390].

Выпуск плавки в ковш должен производиться с применением продувки металла аргоном через продувочные блоки сталеразливочного ковша. Продувка продолжается после выпуска плавки в течение 2-3 минут и более в зависимости от производственных условий. Интенсивность продувки во время выпуска плавки должна быть на максимальном расходе аргона, суммарно на все пробки 5,0-7,5 л/т·мин. Включение и выключение подачи аргона должно производиться в автоматическом режиме для воспроизводимости технологии. С целью исключения человеческого фактора, включение подачи аргона должно производиться в момент открытия сталевыпускного отверстия в автоматическом режиме.

Разработаны и реализованы следующие мероприятия для получения оптимального состава шлака в ковше с достаточной сульфидной ёмкостью ($C_s \sim 0,0127$): улучшение комплексного первичного раскисления полупродукта алюминием и карбидом кальция (CaC_2); отдельный ввод материалов на выпуске плавки в ковш; интенсивная продувка металла аргоном на все пробки около 6,0 л/т·мин на печном сталевозе не менее 2-3 минут; исключение раскисления шлака в ковше карбидом кремния (SiC); улучшение десульфурации в ковше за счёт раскисления шлака алюминиевыми гранулами; исключение в технологии шлакообразования материалов, повышающих в шлаке содержание SiO_2 (флюорит CaF_2 , карбид кремния SiC и теплоизолирующие смеси на основе кремнезёма).

Промышленная практика работы на улучшенном шлаке в сталеразливочном ковше показала следующие преимущества: на протяжении всего периода внепечной обработки шлак в ковше жидкий и не требует добавления флюорита; шлак с высокой основностью CaO/SiO_2 и с содержанием $SiO_2 \leq 10$ масс. % менее активен к алюминию в металле, то есть минимальный процесс окисления алюминия с образованием избытка Al_2O_3 ; низкая эрозия футеровки сталеразливочного ковша за счёт исключения применения флюорита и получения «комфортного» шлака для периклазовых огнеупоров ($MgO-C$); снижение расхода алюминиевой катанки.

Кроме общеизвестных технологических приёмов получения чистых сталей, существует необходимость учитывать поступление в металл магния $[Mg]$ и оксида

магния (MgO) в шлак из футеровки ковшей. Практически во всех современных сталеплавильных цехах применяют футеровку сталеразливочного и промежуточного ковшей, в состав которой входит MgO , поэтому в металле обычно обнаруживаются включения с магнием и/или магнезиальной шпинелью ($MgO \cdot Al_2O_3$). Отрицательное воздействие магния (шпинели) в металле для электросварных труб – это негативное влияние на качество сварного шва, а для бесшовных труб – ухудшение эксплуатационных свойств, например, стойкость к коррозии.

Концентрация MgO более 9-11 масс. % в ковшевом шлаке, выдерживаемая на некоторых предприятиях для насыщения шлака, может влиять негативно на обеспечение производства чистых сталей и качества металлопродукции. Шлак с высоким содержанием MgO в контакте со сталью с низким содержанием растворенного кислорода (менее 0,0002 масс. %) приводит к увеличению концентрации $[Mg]$ в стали с формированием тугоплавкой магнезиальной шпинели ($MgO \cdot Al_2O_3$).

Содержание растворенного магния увеличивается с повышением растворенного алюминия, что приводит к формированию нежелательного оксида $MgO \cdot Al_2O_3$. Содержание магния в металле также зависит от основности шлака (CaO/SiO_2) в сталеразливочном ковше и концентрации в нём MgO . В таком случае, совершенствование технологии по минимизации образования магнезиальной шпинели выглядит следующим образом: в шлаке повышать концентрацию Al_2O_3 и не использовать материалы с повышенным содержанием MgO ; в металле минимизировать концентрацию растворенного алюминия $[Al]$ и не применять материалы с повышенным содержанием магния. Также снижение времени нахождения металла в сталеразливочном ковше благоприятно сказывается на минимизацию формирования $MgO \cdot Al_2O_3$.

В условиях ЛПК, с целью стабилизации технологии получения чистых сталей, под руководством автора диссертации были внедрены следующие мероприятия: контроль использования новых ковшей, а также отслеживание ковшей на стендах под горелкой без металла более 5 часов за счёт внедрения электронной системы сбора данных; для новых ковшей осуществляется корректировка химического состава шлака по снижению содержания MgO за счёт увеличения расхода извести

и флюса на выпуске плавки из печи на отдельных плавках; с целью оперативной корректировки формирующего шлака на ковше-печи на постоянной основе необходим контроль химического состава всех используемых шлакообразующих материалов и состава шлака на каждой плавке; внедрена цифровая система сбора данных по огнеупорам сталеразливочных ковшей; работу продувочных фурм в ковшах следует осуществлять на непрерывном контроле со стороны персонала цеха; технологический и вспомогательный персонал цеха максимально быстро и эффективно устраняет все возможные причины неудовлетворительной продувки в ковше: неудовлетворительное удаление шлака после разливки на УНРС, низкое качество используемых огнеупорных фурм, неудовлетворительное качество работ по обслуживанию фурм, качество подключения аргопровода к сталеразливочному ковшу без утечки аргона через соединения и другие причины.

Сравнение стандартной и оптимизированной (улучшенной) технологии шлакообразования для низко- и среднеуглеродистой стали (сталь класса прочности К5 и сталь 20) представлено в Приложении Б.3. Помимо шлакообразующих материалов на выпуске плавки в ковш с металлом попадает печной шлак. В материальном балансе было принято количество попадающего печного шлака – 5,5 кг/т или 900 кг на плавку. Из Приложения Б.3 (таблицы Б.3.1 и Б.3.2) следует, что состав шлака по улучшенной технологии соответствует целевому шлаку и соблюдаются отношения CaO/SiO_2 и $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в конечном шлаке на УКП. Вес улучшенного шлака был снижен на 200-400 кг по сравнению со стандартной технологией. При этом количестве шлака его толщина (90-130 мм) обеспечивает на УКП надежное закрытие электрических дуг и оптимальный расход электроэнергии. Расчётные данные в программе STM согласуются с практическими данными.

На тройной диаграмме состояния Al_2O_3 - CaO - SiO_2 (рисунок 3.16 и 3.17) представлены области состава шлака в начале и в конце обработки на УКП для стандартной и оптимизированной (улучшенной) технологии шлакообразования в ковше. Составы конечного шлака на УКП находятся в области жидкой фазы при температуре около 1600 °С, то есть применение флюорита (CaF_2) исключается полностью.

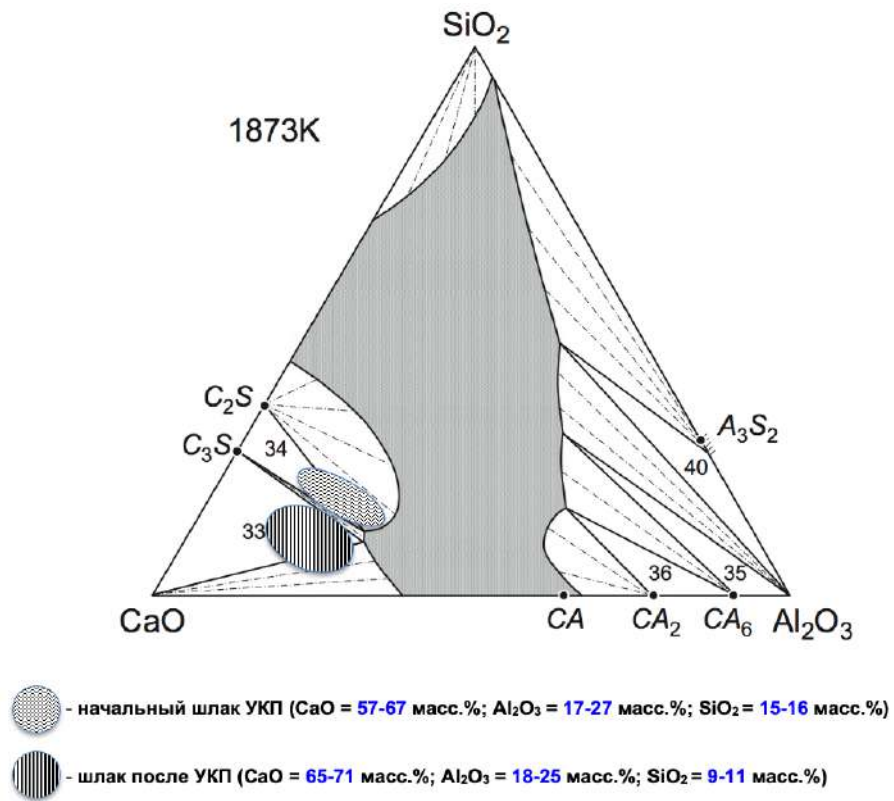


Рисунок 3.16 – Области состава шлака в ковше для «стандартной технологии»

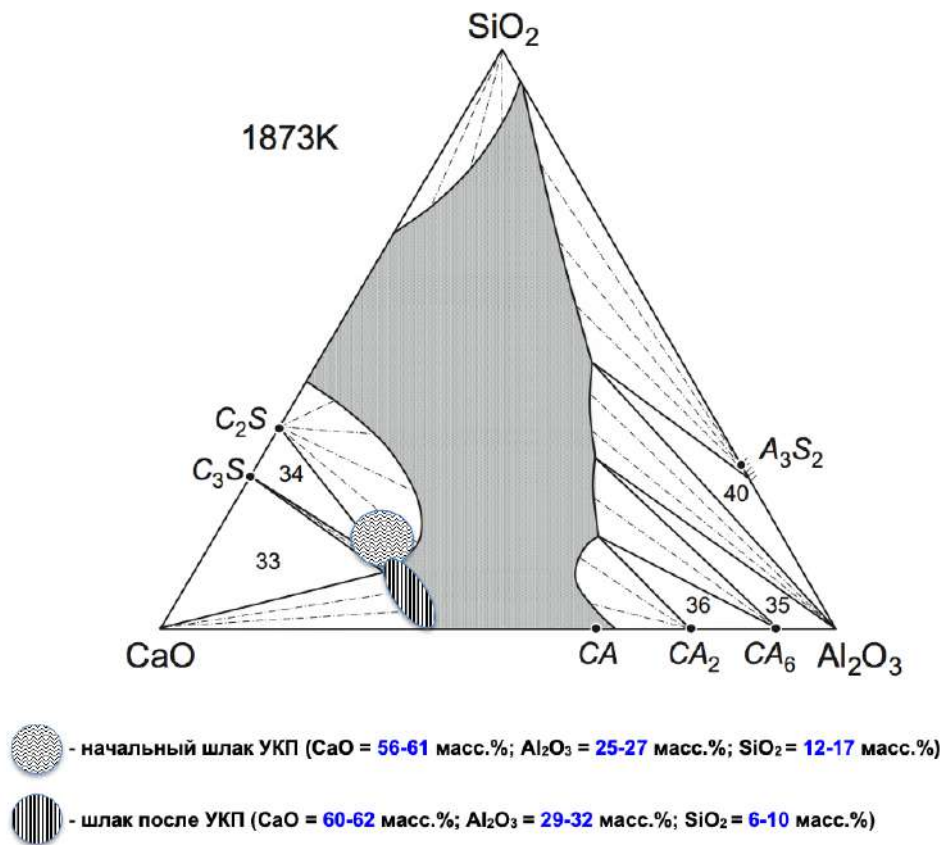


Рисунок 3.17 – Области состава шлака в ковше для «улучшенной технологии»

Были внедрены следующие рекомендации в технологию производства чистых сталей по оптимизации химического состава шлака в сталеразливочном ковше [347, 348].

6. На выпуске плавки и в процессе внепечной обработки металла не осуществляется замена ферросилиция на карбид кремния (SiC).

Причины неприменения SiC для металла, раскисленного алюминием, следующие:

- карбид кремния является устойчивым химическим соединением с температурой плавления около 2700 °С (плотность ~3,2 г/см³) по сравнению с ферросилицием ФС65 около 1300 °С (плотность ~4,0 г/см³), что требует дополнительной энергии на его расплавление;

- в состав карбид кремния входит кварцевый песок (SiO₂) от 8 до 20 масс. %, что негативно сказывается на получении оптимального шлака в ковше с низкой концентрацией SiO₂, а в шлаке, где присутствует материал с локальной концентрацией SiO₂, создаются окислительные условия (активные процессы поступления кислорода извне), приводящие к загрязнению металла включениями с образованием включений на основе Al₂O₃;

- формируется гетерогенный карбидный шлак в ковше, который имеет большую склонность к запутыванию в металле вследствие повышенной адгезии.

2. Начальная температура стали на установке «ковш-печь» (УКП) должна быть не ниже 1550 °С.

3. Не производится применение карбида кальция или кремния для раскисления шлака в ковше, а также для минимизации влияния сталеплавильного шлака, попавшего в ковш. В этом случае применяются алюминиевые гранулы или их аналоги (крупка, сечка и др.).

4. Шлак в ковше должен быть жидким на протяжении всего времени внепечной обработки. Процесс шлакообразования необходимо контролировать по цвету. Оптимальный шлак имеет белый цвет или зелёный оттенок.

На основании этого были разработаны и реализованы следующие эффективные мероприятия производства чистых сталей для получения оптимального состава шлака в ковше без потери сульфидной ёмкости ($C_s \sim 0,0127$):

- улучшение первичного раскисления за счёт комплексного использования карбида кальция и алюминия;
- отдельный ввод материалов на выпуске плавки в ковш;
- интенсивная продувка металла аргонem на все пробки, расходом около 6,0 л/т·мин на печном стелевозе с продолжительностью не менее 2-3 минут;
- исключение раскисления шлака в ковше карбидом кремния (SiC);
- улучшение десульфурации в ковше за счёт раскисления шлака алюминиевыми гранулами или аналогами;
- исключение в технологии шлакообразования материалов, повышающих в шлаке содержание SiO_2 (флюорит и карбид кремния).

Практика работы на улучшенном (оптимизированном) шлаке в сталеразливочном ковше показала следующие преимущества: на протяжении всего периода внепечной обработки шлак в ковше жидкий и не требует добавления флюорита; шлак с высокой основностью CaO/SiO_2 и содержанием $SiO_2 \leq 10$ масс. % менее активен к алюминию в металле; низкая эрозия (износ) футеровки сталеразливочного ковша за счёт исключения применения флюорита и получения шлака минимально взаимодействующего с футеровкой ковша (шлак насыщен CaO); расход алюминиевой катанки был ниже на 20 %.

Выводы по STM расчёту № 3

Комплексный подход расчёта шлакообразования в сталеразливочном ковше позволил одновременно оптимизировать технологию на выпуске плавки и на внепечной обработке с учётом влияния на качество производимой стали. С целью минимизации образования магнезиальной шпинели рекомендуется в шлаке повышать концентрацию Al_2O_3 и не использовать материалы с повышенным содержанием MgO , а в металле минимизировать концентрацию растворенного алюминия $[Al]$ и не применять материалы с повышенным содержанием магния.

Выполненные расчёты выше и работы по оптимизации состава шлака в сталеразливочном ковше позволили разработать очередные мероприятия и рекомендации для производства чистых сталей, раскисленных алюминием.

1. Исключить карбид кремния (SiC) полностью из технологии.
2. Исключить применение флюорита (CaF_2) в качестве разжижителя шлака.
3. Обеспечить цифровой учёт оборота сталеразливочных ковшей и их обслуживание с контролем содержания в шлаке оксида магния (MgO) и основности $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$.
4. Оптимизацию шлака также выполнять в сторону уменьшения его толщины (ориентировочно до 90-130 мм) и количества в сталеразливочном ковше, так как это напрямую влияет на экономию электроэнергии на нагрев и снижение расхода извести на УКП и сохранение качества стали одновременно.

5. Продувка расплава и шлака в ковше должна продолжаться после выпуска плавки в течение не менее 2-3 минут.

6. Следует реализовывать следующий подход технологии наведения шлака в ковше: основные навески материалов (самые большие по расходу) отдаются на выпуске, а корректирующие навески (чем меньше, тем лучшая оптимизация процесса) для точной настройки химического состава шлака выполнять на УКП.

3.4 Критическое поступление кислорода извне во время разливки на УНРС, влияющее на оптимальное модифицирование включений кальцием (STM расчёт №4)

Практически на всех металлургических предприятиях решен вопрос модифицирования стали кальцием и достигнут оптимум, но время от времени возникают проблемы как с недостаточным содержанием кальция в расплаве из-за несовершенства действующей технологии, так и с необходимостью соблюдения требований к заказу по отношению Ca/S (более 1,0...1,5), то есть введение излишнего кальция

в жидкий металл. Несмотря на то, что процесс хорошо изучен, тем не менее адаптация процесса модифицирования металла кальцием к конкретным условиям, агрегатам и, даже, к конкретной плавке до сих пор актуальна в мировой металлургии и является основанием для проведения дополнительных исследований.

На некоторых отечественных предприятиях ориентируются на отношение общего кальция к общему алюминию $Ca/Al_{\text{общий}}$, полученные по результатам атомно-эмиссионного спектрального химического анализа (ГОСТ Р 54153) из пробы металла. Данный подход является неверным, так как получаемое отношение не соотносится с фактическим фазовым состоянием включений $CaO-Al_2O_3$. В чистом, полностью раскисленном алюминии металле содержится до 10 % алюминия, связанного с кислородом (оксидный алюминий – Al_2O_3) от общего содержания $Al_{\text{общий}}$. По этой причине отношение $Ca/Al_{\text{общий}}$ не имеет физического смысла для эффективности модифицирования стали кальцием. Для отношения кальция к алюминию с целью модифицирования необходимо учитывать оксидную составляющую по алюминию.

В металлургической практике содержание Al_2O_3 в металле может колебаться в широких диапазонах на каждой плавке от 0,0005 до 0,0050 масс. % и более. Расчётным путём в STM было подтверждено, чем больше в металле содержание растворенного алюминия (не связанный с кислородом и азотом – $[Al]$), тем выше активизация процессов поступления кислорода в расплав извне из-за вторичного окисления (см. таблицу 3.8), то есть необходимо стремиться выдерживать в металле алюминий на нижнем допустимом пределе. Исходные данные для расчёта приведены в таблицах Б.4.1 и Б.4.2 в Приложении Б.4.

На рисунке 3.18 представлена фазовая тройная диаграмма $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ для содержания MgO 5 масс. % и обозначены области химического состава шлака «до» для 1485 плавов и «после» для 968 плавов – улучшенная технология производства стали с низким содержанием включений ($[O]_{\text{общий}}=0,0008-0,0025$ масс. % и $[S]=0,0028$ масс. %). В таблице 3.9 представлен типовой химический состав этих шлаков в сталеразливочном ковше, а в таблице 3.10 химический состав металла этих плавов в промежуточном ковше УНРС.

Таблица 3.8 – Расчётное поступление кислорода извне и процентное окисление алюминия для различного начального его содержания и одинаковых условий по шлаку

Начальное содержание [Al], масс. %	% потери алюминия из-за окисления через шлак	Поступление кислорода O ₂ в металл, кг/т
0,005	66,0	0,05
0,015	88,0	0,16
0,025	92,8	0,25
0,035	94,9	0,35
0,045	95,8	0,44
0,055 0,0006	96,5	0,60

Исходные данные для расчёта в STM:
T=1555 °C; вес металла (сталь 20) – 15 т; вес шлака (SiO₂ – 40 масс. %) – 1 т

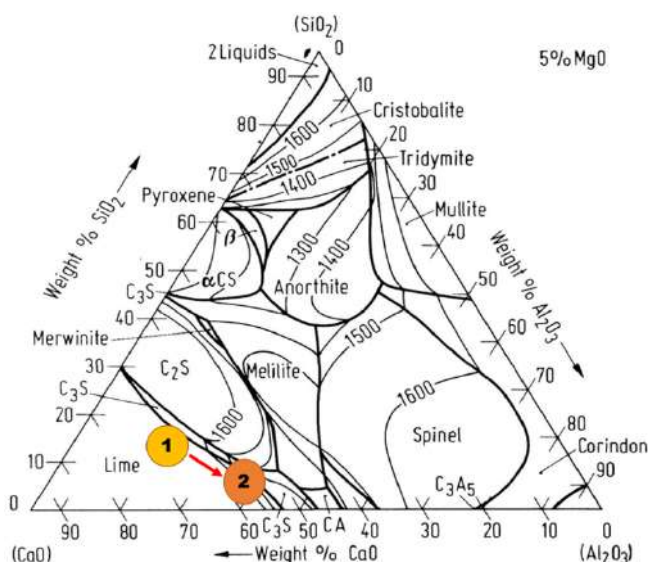


Рисунок 3.18 – Фазовая диаграмма CaO-SiO₂-Al₂O₃ для содержания MgO – 5 масс. %; 1) – технология «до» и 2) – технология «после»

Ионная форма кислорода в шлаке является определяющим фактором физико-химического поведения шлака. Количество свободных ионов O²⁻ в шлаке является основным показателем основности шлака и выражается через оптическую основность (Λ) и её расчётные значения приведены в таблице 3.9. Из таблицы 3.9 видно, что для улучшенной технологии «после» сульфидная ёмкость снизилась с 0,0187 до 0,0127, но при этом не повлияла на качество металла и металлопродукции по максимальному допустимому содержанию серы (не более 0,003 масс. %),

а также общее содержание оксидов было снижено. Следует отметить, что оптическая основность шлака (Λ) осталась на высоком уровне (0,775) и была обеспечена необходимая десульфурация в сталеразливочном ковше.

Таблица 3.9 – Химический состав шлака в сталеразливочном ковше и расчёты оптической основности шлака (Λ) и сульфидной ёмкости шлака (C_s)

Сталь 20	Химический состав шлака в сталеразливочном ковше, масс. %							Расчёт выполнен по формулам Коммервилля И.Д. [64] и Nakamura T. [53]	
	(CaO)	(Al ₂ O ₃)	(SiO ₂)	(MgO)	(FeO)+(MnO)	CaO/SiO ₂	CaO/(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)	(Λ)	(C_s)
Вариант 1 – «До»	61,4	15,9	12,8	4,8	0,8	4,8	2,1	0,787	0,0187
Вариант 2 – «После»	53,5	28,6	7,0	6,6	1,0	7,6	1,5	0,775	0,0127

Таблица 3.10 – Содержание в промежуточном ковше серы, кальция, общего алюминия, общего кислорода, магния и отношений CaO/Al₂O₃, Ca/[O]_{общий} с указанием стабильности разливки на УНРС

Сталь 20	Химический состав металла в промежуточном ковше УНРС, масс. %					Ca/Al	CaO/Al ₂ O ₃	Ca/[O] _{общий}	Стабильность разливки на УНРС
	[S]	[Ca]	Al _{общий}	[Mg] расчётный в STM	[O] _{общий}				
Вариант 1 – «До»	0,0010-0,0050 Сред. ~ 0,0015	0,0015-0,0045 Сред. ~ 0,0025	Сред. ~ 0,0298	0,0009-0,0010	0,0010-0,0035	0,09	2,31	1,1	Стабильная разливка на 50-60 % исследуемых плавков
Вариант 2 – «После»	10-60 Сред. ~ 28	5-25 Сред. ~ 13	Сред. ~ 0,0200	0,0006-0,0008	0,0008-0,0025	0,07	0,90	0,7	Стабильная разливка на 90-95 % исследуемых плавков

Согласно работам Pires J.C. [156] и Bannenberг N. [81] отношения Ca/[O]_{общий} до значений 0,6 обеспечивает хорошую разливаемость на УНРС, раскисленную алюминием стали. Для варианта 1 отмечалось не прогнозируемая разливка стали на УНРС, как без замечаний на 50-60 % плавков, так и со значительным затягиванием огнеупорной разливочной металлопроводки промежуточного ковша тугоплавкими оксидными соединениями (Al₂O₃, CaO·6Al₂O₃, CaO·2Al₂O₃,

MgO·Al₂O₃ и др.), а также их попаданием в слиток. Улучшенная технология (вариант 2) обеспечила удовлетворительную и стабильную разливку стали на УНРС почти на 95 % плавов и при этом отношение $Ca/[O]_{\text{общий}} = 0,7$. Основной причиной нестабильности разливки стали на УНРС для обоих вариантов – это неконтролируемое поступление кислорода извне в расплав металла. Для обеспечения оптимальной разливки металла на УНРС без затягивания рекомендуется не превышать содержание общего кислорода более чем на 0,0020 масс. %.

Расчётным методом в программе STM для промышленных плавов было установлено, что поступление кислорода в металл более 14 грамм на тонну жидкой стали на участке «сталеразливочный-промежуточный ковш» приводит к затягиванию разливочных стаканов тугоплавкими включениями и состав их преимущественно соответствует диапазону отношению CaO/Al₂O₃ менее 0,60.

При повышении в металле серы более 0,0030-0,0050 масс. % формируются нежелательные сульфиды кальция (CaS) и при концентрации в металле магния более 0,0008-0,0010 масс. % – магнезиальная шпинель (MgO·Al₂O₃). На основании этого были рекомендованы следующие ограничения в металле: $[S] \leq 0,0030$ масс. % и $[Mg] \leq 0,0008$ масс. %. Количество включений MgO·Al₂O₃ управляется химическим составом шлака и чистотой применяемых материалов. На рисунке 3.19 представлены практические данные по отношению CaO/Al₂O₃ в промежуточном ковше на двойной диаграмме CaO-Al₂O₃. В процентах представлено количество плавов, попавших в отношение CaO/Al₂O₃ на диаграмме CaO-Al₂O₃ для обоих вариантов.

Во время разливки металла на УНРС необходимо блокировать поступление кислорода извне в металл до уровней не более 0,010-0,014 кг/т с целью минимизации формирования нежелательных и трудноудаляемых алюминатов кальция в промежуточном ковше: CaO·6Al₂O₃ и CaO·2Al₂O₃. В таком случае % плавов стремится к отношениям CaO/Al₂O₃ от 0,6 до 1,0 и стабильность разливки на УНРС будет выше (оценка по изменению позиции стопора на трендах).

Затягивания разливочных стаканов тугоплавкими включениями в течение серии плавов не являются линейными изменениями во времени. Как правило, затягивание или износ металлопроводки изменяется на протяжении всей серии плавов.

Общие показатели затягивания по трендам не применимы для обобщения эффективности модифицирования металла кальцием. Используя параметр «индекс-затягивания», то есть накопительный показатель затягивания (вычисляется в режиме реального времени), который суммируется в стандартизированный момент времени с момента запуска ручья УНРС [242, 243]. Такой расчёт рекомендуется выполнять автоматически в компьютерных программах слежения за позиционированием стопором. Это позволяет обеспечить сравнительные и удобные данные для анализа эффективности технологии ввода кальция и модифицирования стали.

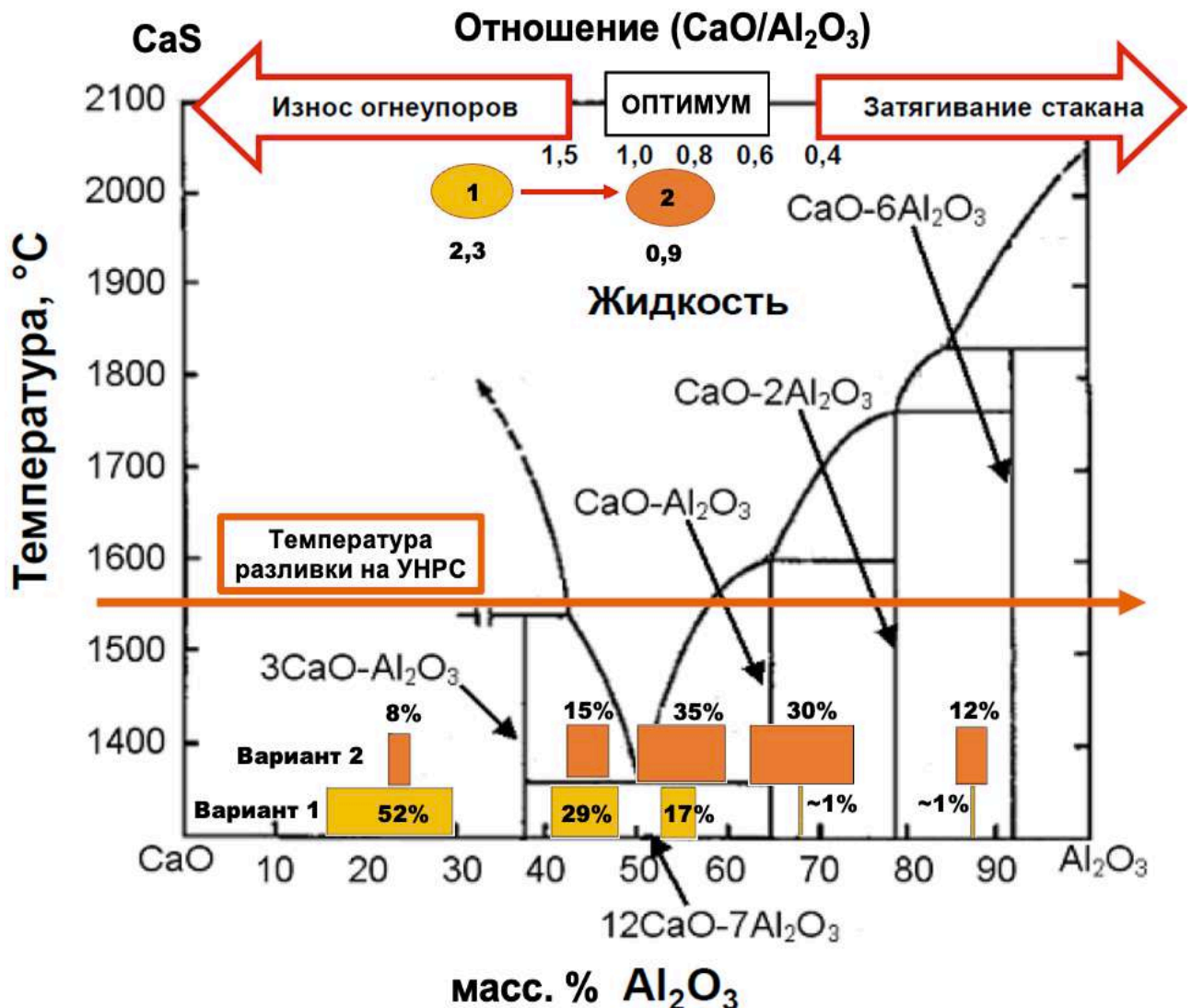


Рисунок 3.19 – Влияние улучшенной технологии выплавки и внепечной обработки стали на состав включений в промежуточном ковше УНРС и оптимальный диапазон отношений CaO/Al₂O₃; 1) – технология «до» и 2) – технология «после»

Обобщающие выводы по STM расчёту №4 будут сделаны ниже в конце параграфа 3.5 после исследования системы Fe-Mg-Ca-Mn-Al-O-C с применением методики построения поверхности растворимости компонентов в металле (ПРKM) и исследования фазового состава тугоплавких отложений от разливочных стаканов УНРС.

3.5 ПРKM системы Fe-Mg-Ca-Mn-Al-O-C

Кроме расчётов STM дополнительно были построены поверхности растворимости компонентов в металле (ПРKM) системы Fe-Mg-Ca-Al-Mn-C-O. Для исследования влияния содержания остаточного кальция на морфологию образующихся неметаллических включений проведён расчёт при концентрациях, характерных для технологий модифицирования трубной стали 20 и стали 09Г2С, – [Ca] = 0,0020; 0,0025; 0,0030 масс. % и температуре 1560 °С.

В данной работе рассмотрены фазовые равновесия, реализующиеся при производстве экономнолегированной марганецсодержащей стали в агрегатах, футерованных магнийсодержащими огнеупорными материалами. Исследования фазовых равновесий в системе Fe-Mg-Al-Ca-Mn-O-C проведены при температуре 1560 °С (температура стали при её внепечной обработке).

Ранее авторами изучены поверхности растворимости компонентов в металле (ПРKM) систем Fe-Mg-Al-O-C [405], Fe-Ca-Al-O-C [429], Fe-Mn-Al-O-C [210], Fe-Ca-Mn-O-C, Fe-Mg-Mn-O-C, Fe-Mg-Al-Ca-O-C [407], Fe-Mg-Mn-Ca-O-C, Fe-Mg-Mn-Al-O-C, Fe-Mn-Al-Ca-O-C. Результаты, полученные при построении ПРKM указанных систем, использованы в ходе данного исследования.

Для определения составов неметаллических включений, которые могут образоваться в исследуемой системе Fe-Mg-Ca-Mn-Al-O-C, необходимо предварительно изучить двойные и тройные диаграммы состояний оксидных систем, входящих в многокомпонентную систему FeO-MgO-CaO-MnO-Al₂O₃. В таблице В.1

Приложении В приведены все диаграммы, входящие в данную многокомпонентную систему. Все диаграммы, кроме $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MnO}$, изучены авторами ранее с использованием теории субрегулярных ионных растворов при расчёте активностей компонентов оксидного расплава [210]. Активности компонентов твёрдых растворов оксидов рассчитывали с применением теории регулярных ионных растворов [210], энергетические параметры приведены в таблице В.2 Приложении В.

На рисунке 3.20 представлена диаграмма состояний системы $\text{CaO}-\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, рассчитанная в данной работе. Методика расчёта линий ликвидус в тройной оксидной диаграмме состояний с использованием теории субрегулярных ионных растворов подробно изложена в работах [210, 418]. Методика расчёта координат линий солидус описана в работе [418] на примере системы $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{MnO}$.

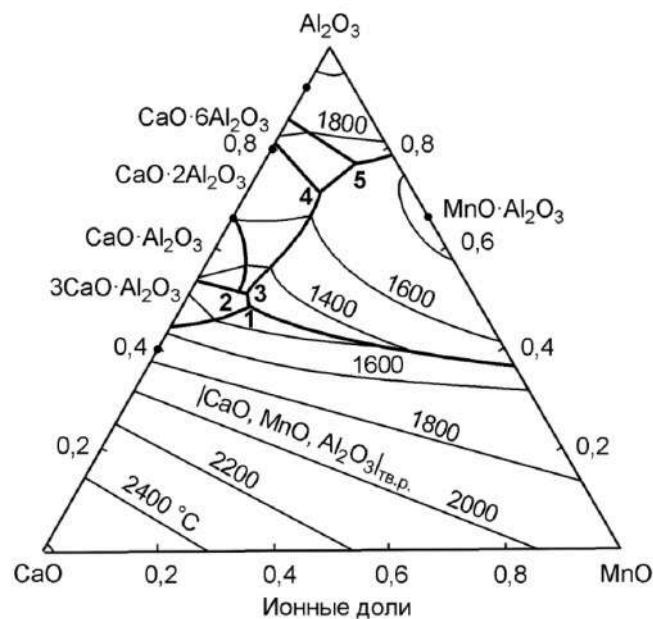


Рисунок 3.20 – Диаграмма состояний системы $\text{CaO}-\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

В таблице 3.11 приведены инвариантные точки диаграммы состояний системы $\text{CaO}-\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, полученные в представленной работе, а также данные работ [288, 437, 441].

Анализ диаграмм состояний оксидных систем, входящих в систему $\text{FeO}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, показал, что в исследуемой системе $\text{Fe}-\text{Mg}-\text{Ca}-\text{Mn}-\text{Al}-\text{O}-\text{C}$ при температуре 1560 °C в зависимости от содержания магния, кальция, марганца, алюминия и углерода могут образоваться следующие

неметаллические включения: корунд, моно-, би- и гексаалюминаты кальция, твёрдый раствор шпинелей $[\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3]$ (Тв. р. шп.), оксидный расплав ($\text{FeO}, \text{MgO}, \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MnO}$) переменного состава (О. р.). Возможно образование газовой фазы, состоящей из $\text{CO}, \text{CO}_2, \text{Mg}, \text{Ca}$.

Таблица 3.11 – Инвариантные точки диаграммы состояний системы $\text{CaO-MnO-Al}_2\text{O}_3$

Точка на рисунке 3.20	$X_{\text{Ca}^{2+}}$	$X_{\text{Mn}^{2+}}$	$X_{\text{Al}^{3+}}$	$T, ^\circ\text{C}$			
				Ботников С.А., Макровец Л.А., Бакин И.В., Михайлов Г.Г.	[441]	[288]	[437]
1	0,392	0,118	0,490	1242	1287	1274	1288
2	0,396	0,090	0,514	1238	1393	1359	1397
3	0,395	0,092	0,512	1238	1480	1404	1480
4	0,161	0,130	0,709	1624	1682	1589	1682
5	0,061	0,165	0,774	1705	1729	1631	1729

В таблице В.3 в Приложении В приведены все возможные реакции, протекающие в исследуемой системе при заданной температуре (1560°C), концентрациях алюминия (0,015; 0,020; 0,030 масс. %), марганца (0,4 и 1,3 масс. %) и углерода (0,18 и 0,06 масс. %). Образование твёрдого раствора оксидов и моноалюмината кальция при данных концентрациях элементов маловероятно. Содержание марганца и углерода соответствует марочному составу исследуемых экономнолегированных сталей трубного сортамента. Концентрация алюминия соответствует оптимальному (0,015; 0,020; 0,030 масс. %) содержанию этого элемента в реальных производственных условиях.

Энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов [210], необходимые для расчёта активностей компонентов оксидного расплава, приведены в таблице В.1 в Приложении В. Активности компонентов металлического расплава рассчитывали с применением параметров взаимодействия первого порядка e_i^j (таблице 3.12). При температуре 1560°C параметры взаимодействия рассчитывали по соотношению $e_i^j(1833) = e_i^j(1833) \cdot 1833/1873$.

Таблица 3.12 – Параметры взаимодействия первого порядка при 1600 °С [25, 56, 58, 93, 94, 102, 226, 230, 325, 356, 415]

i	e^{Al_i}	e^{Ca_i}	e^{Mg_i}	e^{Mn_i}	e^{O_i}	e^C_i
Al	0,045	-0,047	-0,0195	0,012	-1,98	0,091
Ca	-0,072	-0,002	-0,102	-0,0156	-3,62	-0,34
Mn	0,017	-0,023	0	0	-0,083	-0,0538
Mg	-0,017	-0,062	0	0	-3,00	0,15
O	-1,17	-1,41	-1,98	-0,021	-0,2	-0,45
C	0,043	-0,097	0,07	-0,0084	-0,34	0,14

Построение ПРКМ системы Fe–Mg–Ca–Al–Mn–C–O

Для исследования влияния содержания остаточного кальция на морфологию образующихся неметаллических включений проведён расчёт при концентрациях, характерных для технологий модифицирования сталей этого типа, – $[Ca] = 0,0020; 0,0025; 0,0030$ масс. % и температуре 1560 °С.

На рисунке 3.21 приведены рассчитанные в данной работе изотермические изосоставные сечения ПРКМ системы Fe–Mg–Ca–Mn–Al–O–C для соотношения компонентов, характерных для стали марки 20. На рисунке 3.22 представлены рассчитанные в данной работе изотермические изосоставные сечения ПРКМ этой же системы для соотношения компонентов, характерных для стали марки 09Г2С. Анализ представленных рисунков показывает, что принципиальных различий по составу и морфологии ожидаемых включений не наблюдается, что позволяет экстраполировать полученные данные на весь класс экономнолегированных марганецсодержащих трубных сталей.

Методика расчета ПРКМ подробно описана в работе [210]. Поле рисунков 3.21 и 3.22 состоит из областей, ограниченных контрастными линиями. В каждой из области отображены составы металла, равновесного с одной оксидной фазой, а именно:

- в области I – с оксидным расплавом (O. p.);
- в области II – с корундом (Al_2O_3);
- в областях III и IV – с гекса- и биалюминатом соответственно ($CaO \cdot 6Al_2O_3$ и $CaO \cdot 2Al_2O_3$);

- в области V – с твёрдым раствором шпинелей $[\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3]$ (Тв. р. шп.);

- в области VI, которая перпендикулярна плоскости рисунка и показана в виде линии, – с газовой фазой переменного состава, состоящей из Mg и Ca со следами CO, CO₂.

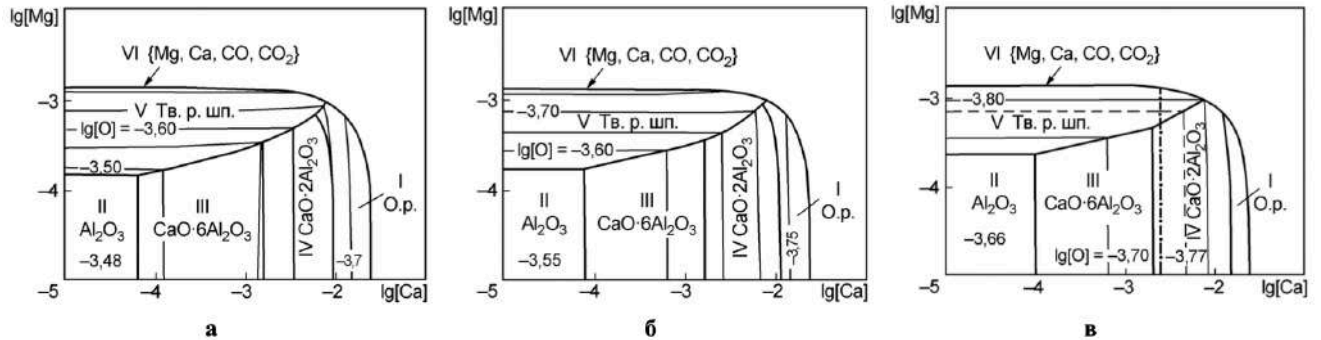


Рисунок 3.21 – ПРКМ системы Fe-Mg-Ca-Al-Mn-C-O, $P_{\text{общ}} = 1 \text{ атм}$, $[\text{Mn}] = 0,4 \text{ масс. \%}$, $[\text{C}] = 0,18 \text{ масс. \%}$, $T = 1560 \text{ }^\circ\text{C}$ (сталь 20): \bullet – $[\text{Ca}] = 0,002 \text{ масс. \%}$;
а) $[\text{Al}] = 0,015 \text{ масс. \%}$; б) $[\text{Al}] = 0,020 \text{ масс. \%}$; в) $[\text{Al}] = 0,030 \text{ масс. \%}$

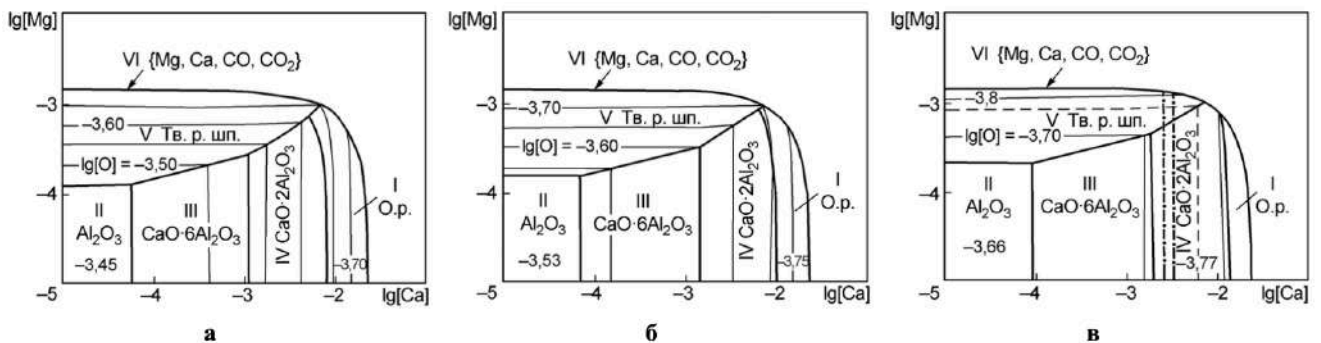


Рисунок 3.22 – ПРКМ системы Fe-Mg-Ca-Al-Mn-C-O, $P_{\text{общ}} = 1 \text{ атм}$, $[\text{Mn}] = 1,3 \text{ масс. \%}$, $[\text{C}] = 0,06 \text{ масс. \%}$, $T = 1560 \text{ }^\circ\text{C}$ (сталь 09Г2С): \bullet – $[\text{Ca}] = 0,0025 \text{ масс. \%}$;
 --- $[\text{Ca}] = 0,0030 \text{ масс. \%}$ а) $[\text{Al}] = 0,015 \text{ масс. \%}$; б) $[\text{Al}] = 0,020 \text{ масс. \%}$;
в) $[\text{Al}] = 0,030 \text{ масс. \%}$

На контрастных линиях нанесены составы жидкого металла, равновесные с двумя неметаллическими фазами. Если три контрастные линии пересекаются, то в точке пересечения находится состав жидкого металла, равновесный с тремя оксидными фазами.

Тонкие линии на рисунках – изокислородные сечения. Так как содержание кислорода меняется незначительно, то изокислородные сечения рассчитаны с шагом 0,05 (по логарифму). В области II содержание кислорода практически не меняется, поэтому оно обозначено конкретным значением. Например, на рисунке 3.21-а, $\lg[\text{O}] = -3,48$. Видно, что с ростом содержания алюминия от 0,015 до 0,030 масс. % концентрация кислорода незначительно уменьшается в этой области, так как при концентрациях кальция и магния менее 0,0001 масс. % раскислителем будет только алюминий. Пунктирная линия – изокислородное сечение, соответствующее реальному содержанию растворенного кислорода после внепечной обработки расплава алюминием и кальцием $[\text{O}] = 0,00017$ масс. % (1,7 ppm, $\lg[\text{O}] = -3,77$). При температуре 1560 °С и $[\text{Al}] = 0,030$ масс. % (см. рисунок 3.21-в, и 3.22-в) эта линия проходит через области IV (равновесие с биалюминатом кальция) и V (равновесие с твёрдым раствором шпинелей на основе магнезиальной шпинели).

Газовая фаза на рисунках 3.21 и 3.22 меняется от практически чистого газообразного магния до практически чистого газообразного кальция. Например, на рисунке 3.22-в, при $\lg[\text{Ca}] = -5 \dots -3$ (0,1–10 ppm или 0,00001–0,00100 масс. %) она состоит из практически чистого газообразного магния; при $\lg[\text{Ca}] = -2$ ($[\text{Ca}] = 100$ ppm или 0,0100 масс. %) (равновесие жидкого металла с оксидным расплавом, твёрдым раствором шпинелей и биалюминатом кальция) в газовой фазе примерно одинаковое количество газообразного магния и кальция при следах паров CO и CO₂, $p_{\text{Mg}} = 0,51$, $p_{\text{Ca}} = 0,48$ атм. При $\lg[\text{Mg}] = -4$ ($[\text{Mg}] = 1$ ppm) $p_{\text{CO}} = 0,008$, $p_{\text{CO}_2} = 10^{-5}$, $p_{\text{Mg}} = 0,074$, $p_{\text{Ca}} = 0,918$ атм; при $\lg[\text{Mg}] = -5$ ($[\text{Mg}] = 0,1$ ppm) газовая фаза состоит практически из чистого газообразного кальция.

Из рисунков 3.21 и 3.22 следует, что образование жидких неметаллических включений возможно при высоких концентрациях кальция, на уровне предела растворимости. Повышение содержания алюминия в жидком металле снижает вероятность образования жидких включений. Видно, что в предлагаемых условиях образуется в основном биалюминат кальция $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$. При высоких концентрациях магния (3–10 ppm), низких содержаниях кальция возможно образование твёрдого

раствора на основе магнезиальной шпинели. В реальных условиях при температуре 1560 °С достаточно высокие содержания растворенного в металле магния в стали недостижимы, хотя общий магний может быть достаточно высоким. Тем не менее, включения шпинельного типа обнаруживаются в металле, что может свидетельствовать о внешних источниках образования такого рода включений (шлак, огнеупоры и т. д.). К аналогичным выводам пришли авторы работы [419]. Следует отметить, что на практике при содержании кислорода больше 2,0 ppm (по факту около 2,5 ppm и максимум 3–4 ppm) в промежуточном ковше УНРС обнаруживаются неметаллические включения следующих типов: корунд, гексаалюминаты кальция. Это может свидетельствовать о снижении концентрации свободного кальция в расплаве до уровня менее 10 ppm и ниже в результате процессов вторичного окисления расплава через воздух, шлак и футеровку. Таким образом, для оптимизации производства стали необходимо исключить попадание в зону III или V, а стремиться создать условия для попадания в область IV. Для этого целесообразно организовать мероприятия по блокированию поступления кислорода извне, в также оптимизировать содержание кальция (снизить с 0,0030 до 0,0020-0,0025 масс. %) и алюминия (снизить с 0,030 до 0,025 масс. %).

Выводы построенной ПРKM системы Fe–Mg–Ca–Mn–Al–O–C

1. Анализ построенных ПРKM показывает, что условия для образования эндогенных тугоплавких магнийсодержащих включений в реальных условиях маловероятны. Тем не менее включения такого типа обнаруживаются в стали, что может свидетельствовать об их экзогенной природе.
2. Для оптимизации процесса разливки на УНРС рекомендуется контролировать содержание кальция (0,0020–0,0025 масс. %) и алюминия (не более 0,025 масс. %), а также предотвращать возможное вторичное окисление металла (поступление кислорода извне в расплав металла до уровней не более 0,010-0,014 кг/т).
3. Выполненные расчёты позволяют скорректировать условия, при которых преимущественным типом образующихся соединений будут $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (см. рисунок 3.21, 3.22, область IV).

Отложения на огнеупорной металлопроводке УНРС

В период проведения диссертационной работы был исследован фазовый состав отложений, когда отмечалось и отсутствовало затягивание разливочного стакана с применением рентгенофазового метода после размола образцов при помощи дисковой мельницы Retsch RS 200. Съёмку дифрактограмм выполняли с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV, оснащенного рентгеновской трубкой с кобальтовым анодом и высокоскоростным детектором D-teX Ultra. Напряжение и ток трубки составляли 43 кВ и 35 мА. Сканирование проводили в диапазоне углов 2θ (10-110) $^\circ$, со скоростью 2 $^\circ$ /мин и шагом 0,02 $^\circ$. Расшифровку дифрактограмм и количественную оценку фазового состава методом Ритвельда выполняли в программе PDXL с использованием баз кристаллографических данных COD-2013 и PDF2-2009. Результаты количественной оценки фазового состава и фрагменты дифрактограмм с результатами расшифровки приведены в Приложении Г.

Фазовый состав отложений, отобранных от разливочных стаканов, когда отмечалось затягивание стакана на УНРС (поднятие стопора вверх, см. рисунок 3.23), состоит из тугоплавких оксидов: Al_2O_3 , $FeO \cdot Al_2O_3$, $CaO \cdot 6Al_2O_3$, $CaO \cdot 2Al_2O_3$. Фазовый состав отложений, когда отсутствовало затягивание на УНРС, преимущественно был из жидких оксидов: $CaO \cdot 2Al_2O_3$, $CaO \cdot Al_2O_3$, $12CaO \cdot 7Al_2O_3$. Это было подтверждением того, что разработанная технология чистых сталей приводит к снижению случаев попадания тугоплавких неметаллических включений (отложений) с внутренней поверхности разливочного стакана промежуточного ковша в слиток. Также это было отмечено при анализе большого массива данных по такому показателю как «стабильность разливки на УНРС» через контроль позиции стопора (см. в таблице 3.10).

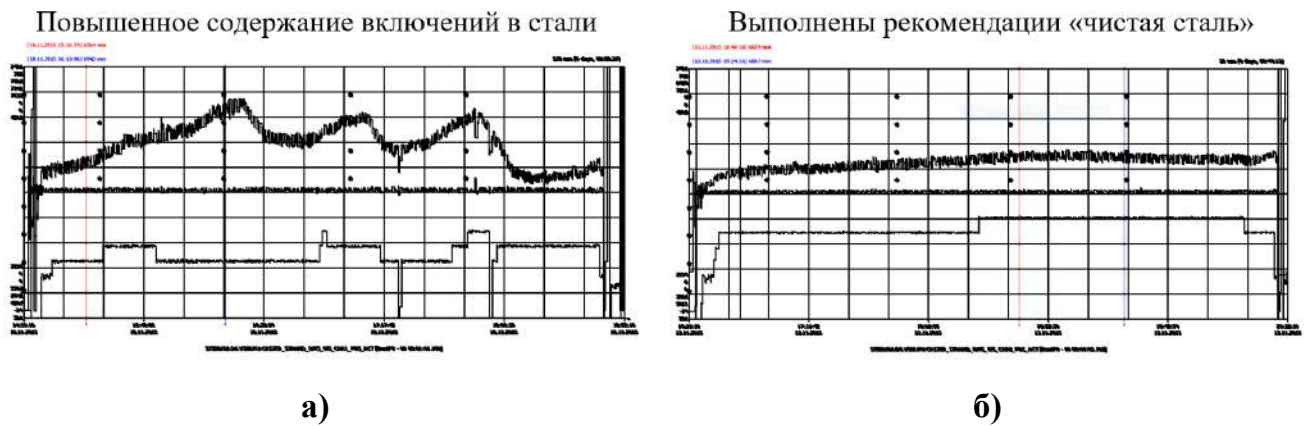


Рисунок 3.23 – График позиции стопора УНРС (верхняя линия) с затягиванием (а) и без затягивания тугоплавкими неметаллическими включениями (б)

В обоих случаях была обнаружена фаза магнезиальной шпинели ($MgO \cdot Al_2O_3$) и при этом для чистых сталей её количество было увеличено на анализируемых тугоплавких отложениях.

Практическая польза от применения комплексного подхода разработки технологии подготовки чистых сталей к разливке на УНРС заключается в следующем [433]: установлены совершенные режимы аргоновой продувки стали в сталеразливочном коше и для продолжения данного направления работы следует развивать в технологии цифрового зрения и контроля за пятном продувки на УКП и вакууматоре, установлено критическое поступление кислорода в расплав для производства чистых сталей (не более 0,20 кг/т) и уточнена технология модифицирующей обработки кальцием для практической реализации на металлургических предприятиях.

Следует также отметить, что одновременная реализация мероприятий по раскислению, шлакообразованию, продувки расплава аргоном и модифицирования включений кальцием в сталеразливочном ковше привела к снижению удельного расхода огнеупорных материалов для сталеразливочных ковшей на 14,5 %, а также было снижено удельное число прорывов на УНРС с 1,61 до 0,46 шт./100 тыс. тонн выпускаемой продукции.

Выводы по STM расчёту № 4 и построенной ПРKM Fe–Mg–Ca–Mn–Al–O–C

Оценку эффективности технологии производства стали с низким содержанием включений рекомендуется осуществлять через контроль стабильности разливки металла на УНРС за счёт внедрения в работу компьютерных автоматических программ слежения за позиционированием стопора. Для оптимизации процесса разливки на УНРС необходимо обеспечивать содержание кальция от 0,0020 до 0,0025 масс. % и алюминия не более 0,0250 масс. %, а также предотвращать возможное вторичное окисление металла, поступление кислорода извне в расплав металла до уровней не более 0,010-0,014 кг/т и стремиться снижать магний в металле с целью минимизации формирования нежелательных и трудноудаляемых алюминатов кальция и магния в промежуточном ковше.

Согласно выполненным работ в параграфах выше (расчёты №1-4) с целью обеспечения попадания в оптимальную зону по кальцию, алюминию и кислороду в металле, а также улучшения технологии модифицирования включений кальцием, были предложены следующие комплексные рекомендации и мероприятия с учётом всей технологической цепочки:

- минимизация попадания сталеплавильного шлака в ковш (до уровня не более 2,0 кг/т);
- оптимизация раскисления стали (корректировку химического состава стали и шлака осуществлять одновременно);
- улучшение шлакообразования в ковше следует начинать с выпуска плавки из сталеплавильного агрегата (согласно рисунка 3.18 необходимо получать химический состав шлака участка 2), а также обеспечение достаточной толщины шлака (около 90-130 мм согласно расчёту №3) для вакуумной обработки металла в камерном вакууматоре со шлаком и снижение вторичного окисления через шлак и воздух (за счёт оптимизации химического состава шлака и его кратности);
- выполнение подбора материалов для производства стали с учётом вредных примесей и нежелательных соединений (например, SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , S, P и др.);

- совершенствование и оптимизация технологии продувки инертным газом расплава в сталеразливочном ковше (поступление кислорода извне не более 0,2-0,4 кг/т);
- организация улучшенного ввода в расплав алюминия и кальция, а также оптимизация расхода Al и Ca на плавку с целью получения жидких и глобулярных включений (отношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в металле должно выдерживаться от 0,6 до 1,0);
- необходимо стремиться обеспечить в металле алюминий на нижнем допустимом пределе;
- организация мероприятий по защите металла от вторичного окисления на участках разливки «сталеразливочный ковш – промежуточный ковш» и «промежуточный ковш – кристаллизатор» (поступление кислорода извне не более 0,010 и 0,003 кг/т соответственно на данных участках согласно расчёту №1);
- оценку эффективности технологии производства чистых сталей осуществлять через контроль стабильности разливки металла на УНРС за счёт внедрения в работу компьютерных автоматических программ слежения за позиционированием стопора-моноблока, что позволит обеспечить сравнительные адекватные данные для анализа расхода кальция.

3.6 Изменения, происходящие в шлаке промежуточного ковша при серийной разливке на УНРС (STM расчёт №5)

Необходимо сохранить полученную чистоту стали по включениям в сталеразливочном ковше и во время разливки на УНРС, то есть в промежуточном ковше. Одним из основных источников загрязнения металла оксидными неметаллическими включениями является вторичное окисление стали при её движении от сталеразливочного ковша до кристаллизатора УНРС. Ко вторичному окислению относится взаимодействие расплава с кислородом воздуха, взаимодействие со шлаком

промежуточного ковша и огнеупорами. Также вторичное окисление в промежуточном ковше может интенсифицироваться за счёт таких процессов как турбулентные потоки металла в промежуточном ковше при открытии защитной трубы над уровнем шлака, попадания шибберной засыпки в расплав, особенностей внутренней конструкции промежуточного ковша, колебаний уровня металла в промежуточном ковше, чрезмерная аргоновая продувка металла в промежуточном ковше, химический состав огнеупоров и др.

Окисление через шлак

Типовые оксиды шлака в промежуточном ковше ($\Sigma > 90-95$ масс. %) – CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃. Остальные оксиды (около 5-10 масс. %) – это сумма MnO+Na₂O+K₂O+Fe₂O₃+TiO₂ и др. [271]. Обычно в российской практике используют укрывные шлакообразующие смеси (ШОС), в которых содержится большая доля кислого оксида SiO₂ (более 50 масс. %), который является окислителем для стали, раскисленной алюминием. Такой химический состав шлака отрицательно сказывается на содержании общего кислорода в трубной стали даже при условии отсутствия подсосов кислорода из воздуха [364]. Также известно, что для кислых шлаков в промежуточном ковше возможен процесс ресульфурации и это особенно актуально для разливки серии плавов без отсечки ковшевого шлака.

Химический состав шлака и его физико-химические свойства во время серийной разливки на УНРС изменяются динамически из-за:

- износа футеровки промежуточного ковша (поступление MgO и образование тугоплавкой магнезиальной шпинели MgO·Al₂O₃);
- попадания ковшевого шлака в промежуточный ковш;
- всплытия неметаллических включений в шлак;
- попадания шибберной засыпки в промежуточный ковш (обычно шибберная засыпка – это «сильный» окислитель металла из-за высокого содержания в ней SiO₂ 20-40 масс. % и Fe₂O₃ 10-25 масс. %);
- процессов вторичного окисления, которые изменяют химический состав шлака (увеличения концентрации оксидов железа FeO и марганца MnO);
- качества укрытия металла смесью (человеческий фактор).

При разливке чистых сталей, подверженных активным процессам вторичного окисления, в настоящей диссертационной работе рекомендуется устанавливать по следующим 7-ми признакам [377, 379]: прирост концентрации азота; анализ изменения содержания химических элементов в стали (Al, Si, Mn); объёмная доля неметаллических включений; содержание общего кислорода в сталеразливочном и промежуточном ковшах; связанный алюминий с кислородом (Al_2O_3) в пробе металла как в сталеразливочном, так и в промежуточном ковшах; химический состав шлака в промежуточном ковше во время серийной разливки (концентрация MnO и SiO_2); изменения физико-химических свойств шлакообразующей смеси в кристаллизаторе, влияющие на качество поверхности литого металла, то есть на поверхности металлопроката могут обнаруживаться дефекты металлургического происхождения, чаще всего плена. Из представленных способов оценки процесса вторичного окисления металла на УНРС нет одного универсального. Поэтому рекомендовано применять все или несколько способов одновременно.

На производстве затруднительно провести отдельную оценку влияния процессов вторичного окисления на образование оксидных неметаллических включений в промежуточном ковше, так как присутствуют другие значимые процессы, которые имеют значительное влияние на загрязнение металла. Например, износ огнеупоров, захват покровного шлака в расплав, попадание ковшевого шлака в промежуточный ковш и др. Поэтому были выполнены материальные и термодинамические расчёты в программе *STM* поступления кислорода через шлак в металл. Также были оценены доли влияния окисления металла через воздух, шлак и футеровку на УНРС по имеющимся данным химического состава металла и содержания растворенного кислорода в промежуточном ковше. Содержание растворенного кислорода было измерено методом термо-ЭДС с применением высокотемпературной электрохимической гальванической ячейки с эталонным электродом (Cr и Cr_2O_3) и с твёрдым электролитом $\text{ZrO}_2 \cdot (\text{MgO})$.

В промышленных условиях проводился дополнительный контроль содержания растворённого кислорода в сталеразливочном $[\text{O}]_{\text{СК}}$ и в промежуточном ков-

пах $[O]_{пк}$ для оценки его прироста или полная оценка вторичного окисления металла в промежуточном ковше. Было разлито 6 серий из 59 плавов на тонкослябой УНРС и данные по увеличению растворенного кислорода в промежуточном ковше приведены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Содержание растворенного кислорода в металлическом расплаве в сталеразливочном и промежуточном ковшах

Номер плавки в серию	Марка стали	$[O]_{ск}$, ppm	ЭДС _{ск} , Мв	$T_{ск}$, °С	$[O]_{пк}$, ppm	ЭДС _{пк} , Мв	$T_{пк}$, °С	$\Delta[O] = [O]_{пк} - [O]_{ск}$, ppm	Среднее на серию плавов $\Delta[O]$, ppm
Серия плавов №1									
1	22ГЮ	1,1	-230	1569	2,2	-163	1532	1,1	0,8
3	22ГЮ	1,8	-191	1560	2,1	-166	1532	0,3	
5	22ГЮ	1,2	-224	1565	2,4	-158	1536	1,2	
8	22ГЮ	1,7	-197	1565	2,5	-156	1537	0,8	
10	22ГЮ	1,5	-203	1559	2,6	-153	1536	1,1	
11	22ГЮ	1,4	-215	1565	2,1	-166	1532	0,7	
12	22ГЮ	1,2	-226	1567	2	-171	1534	0,8	
15	22ГЮ	1,6	-206	1569	2,3	-159	1533	0,7	
Серия плавов №2									
4	22ГЮ	1	-163	1559	2,2	-167	1536	1,2	0,6
8	22ГЮ	2,5	-163	1551	2,6	-151	1533	0,1	
Серия плавов №3									
2	Сталь 20	3	-156	1568	3,1	-144	1544	0,1	0
Серия плавов №4									
2	09Г2С	1,1	-235	1577	2,6	-157	1546	1,5	0,8
3	09Г2С	1,4	-212	1566	2,2	-166	1540	0,8	
6	09Г2С	1,5	-208	1568	2,1	169	1538	0,6	
7	09Г2С	1,5	-213	1572	2,4	-163	1541	0,9	
8	09Г2С	1,6	-206	1569	1,9	-171	1522	0,3	
Серия плавов №5									
3	22ГЮ	0,8	-247	1553	2,2	-160	1523	1,4	1,2
4	22ГЮ	1	-232	1546	2,1	-163	1523	1,1	
5	22ГЮ	2,5	-163	1548	3,2	-132	1524	0,7	
6	22ГЮ	1,7	-188	1543	4,5	-105	1524	2,8	
7	22ГЮ	1,1	-219	1548	2,1	-162	1523	1	
8	22ГЮ	1,8	-182	1542	1,9	-167	1522	0,1	
9	22ГЮ	2,1	-170	1541	4,7	-100	1520	2,6	
10	22ГЮ	0,8	-238	1540	1,9	-166	1515	1,1	
11	22ГЮ	1,7	-183	1536	1,8	-172	1519	0,1	
13	22ГЮ	1,8	-179	1532	4,1	-109	1517	2,3	
14	22ГЮ	0,7	-251	1542	2,4	-148	1517	1,7	
Серия плавов №6									
1	K56	1,8	-198	1573	2,4	-161	1541	0,6	0,4
2	17Г1С	2,2	-187	1576	2,4	-162	1541	0,2	
4	17Г1С	1,8	-158	1561	2	-168	1532	0,2	
5	17Г1С	1,6	-203	1565	2,2	-166	1539	0,6	
6	17Г1С	2,2	-179	1562	2,4	-161	1540	0,2	
8	17Г1С	1,5	-210	1568	2,3	-164	1542	0,8	
Среднее увеличение растворенного кислорода в промежуточном ковше:									

В процессе измерения растворенного кислорода было установлено, что в промежуточном ковше в среднем происходит увеличение растворённого кислорода на 0,00006 масс. % и средний максимальный прирост на сериях плавов составил 0,00012 масс. %. На отдельных плавках было зафиксировано увеличение кислорода на 0,00023-0,00028 масс. %. Погрешность определения кислорода методом термо-ЭДС $\pm 0,00005$ масс. % (или $\pm 0,5$ ppm).

Далее была установлена доля влияния процесса окисления через шлак, которая может составлять от 5 до 50 % (в среднем – 25 %).

Для получения низкого содержания общего кислорода (менее 0,0015-0,0018 масс. % или общее поступление кислорода не более 0,010-0,014 кг/т) исключения поступления кислорода из воздуха будет недостаточно, необходимо также обеспечить снижение концентрации SiO_2 в шлаке в промежуточном ковше до уровня ниже 40 масс. % (целевое значение – 25-35 масс. %). Следует отметить, что при концентрациях SiO_2 в шлаке более 60 масс. % интенсифицируется активный процесс окисления металла, который приводит к изменению физико-химических свойств шлаковой смеси в кристаллизаторе, которая напрямую влияет на образование грубых поверхностных дефектов в виде поперечных трещин, вплоть до образования прорыва на УНРС.

Расчёты в STM и оценка поступления кислорода из воздуха и шлака в металл при разливке на УНРС

Сложно оценить влияние подсоса воздуха и поступление кислорода в расплав. На каждом заводе доля подсосов воздуха в общий вклад процессов окисления оценивается по-разному. Например, изменили интенсивность продувки через пробку в сталеразливочном ковше на внепечной обработке стали (изменилась концентрация связанного алюминия ($\text{Al}_{\text{окс}}$) в сталеразливочном ковше) и влияние уменьшилось или увеличилось. Влияние попадающего печного шлака в ковш только за счёт раскисленности на выпуске плавки из печи или конвертера значительное (много FeO , MnO и SiO_2). Поэтому о доле влияния можно говорить только для конкретного завода или цеха, а в большинстве случаев для конкретной марки стали.

Основная трудность в расчёте заключается в том, что из всей плавки со шлаком реагирует только малая часть металла в поверхностном слое. Оценить долю реакционного слоя стали крайне затруднительно. Отбор пробы металла на химию берётся глубже и в таком случае металл однозначно не провзаимодействовал со шлаком полностью. Рассчитывали окисления алюминия и марганца, и восстановление кремния, которые были сопоставлены с фактическими данными, полученными на практике по пробам металла из сталеразливочного и промежуточного ковшей. В программе STM осуществлен подбор расчётных данных на сколько металл взаимодействовал со шлаком. Также был учтён реальный химический состав шлака в промежуточном ковше (таблицы Б.5.1 и Б.5.2 в Приложении Б.5).

Были приняты следующие исходные данные для расчётов: площадь взаимодействия в промежуточном ковше $5,5 \text{ м}^2$ и вес шлак в ковше от 200 до 1800 кг, вес металла – 36 000 кг. В состав шлака в промежуточном ковше входит следующее: все материалы, которые отдавали в промежуточный ковш (смеси), шиберная засыпка (~20 кг за плавку), износ футеровки промежуточного ковша (~7 кг за плавку), ковшевой шлак. Учтены исходные данные по химии материалов и состав шлака в промежуточном ковше. Таким образом, вышли на значение металла, провзаимодействовавшегося со шлаком – 2 тонны. Для упрощения расчёта приняли, что 2 тонны от всей плавки (средний вес плавки – 156 тонн) вступили во взаимодействие со шлаком. Далее произведено усреднение с оставшимся металлом (154 т). Результаты оценочного расчёта приведены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Термодинамический расчёт в STM изменения содержания элементов в стали в зависимости от концентрации SiO_2 в шлаке промежуточного ковша УНРС

Изменение элементов	Содержание SiO_2 в шлаке промежуточного ковша		
	50 масс. %	60 масс. %	80 масс. %
dMn, масс. %	- 0,0056	- 0,0092	- 0,0147
dSi, масс. %	0,0013	0,0024	0,0046
dAl, масс. %	–	–	- 0,0003
dO растворенный, ppm	–	–	0,30

По расчёту поступление кислорода через «кислый» шлак (SiO_2 – 80 масс. %) составило 23 ppm на 2 тонны или на всю плавку 156 тонн будет 0,30 ppm. Согласно таблице 3.13 это не противоречит возможному росту растворенного кислорода в промежуточном ковше.

Термодинамические расчёты показывают возможность протекающих реакций окисления алюминия и марганца и восстановления кремния шлака, содержащего оксид кремния. При увеличении концентрации SiO_2 в шлаке более 80 масс. % активизируется реакция окисления металла с образованием тугоплавких неметаллических включений (Al_2O_3 , $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и др.), а также отмечается увеличение растворенного кислорода на 0,00003 масс. % (окисление только через шлак и без учёта поступления кислорода из воздуха).

Проведены термодинамические расчёты (рисунок 3.24) для низкоуглеродистых сталей с различным содержанием марганца и кремния: сталь Ст2пс ($[\text{Mn}] = 0,25$ масс. % и $[\text{Si}] = 0,14$ масс. %) и сталь 09Г2С ($[\text{Mn}] = 1,34$ масс. % и $[\text{Si}] = 0,53$ масс. %). В расчёте получен химический состав шлака в промежуточном ковше с учётом материального баланса шлака для граничных условий (мало SiO_2 – 10-40 масс. % и много SiO_2 – 65-80 масс. %) и условий работы сталеплавильного цеха.

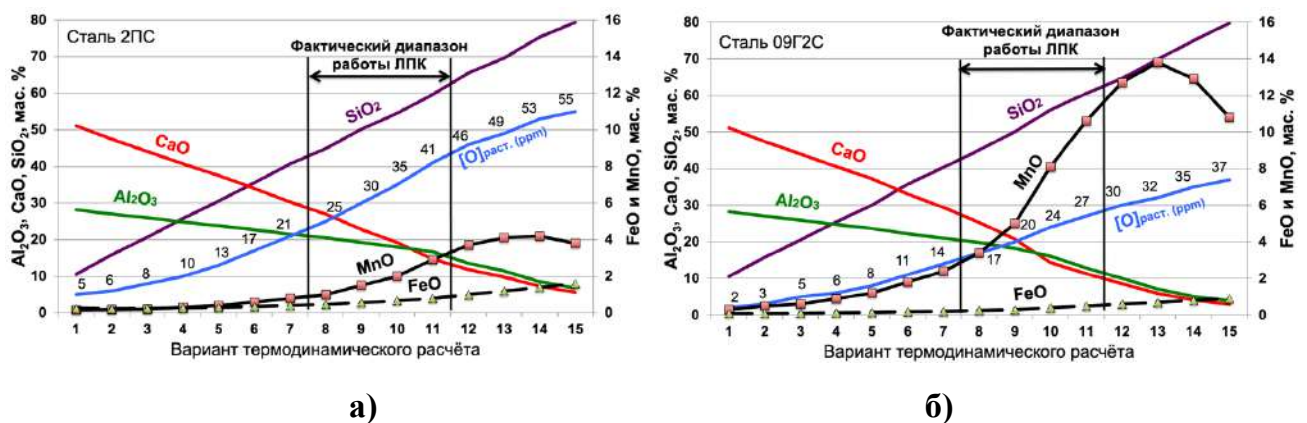


Рисунок 3.24 – Термодинамический расчёт в программе STM изменения состава шлака в промежуточном ковше и содержания растворённого кислорода в металле в зависимости от количества оксида кремния (SiO_2) в шлаке для трубных низкоуглеродистых сталей Ст2пс (а) и 09Г2С (б)

Для вариантов термодинамических расчётов 1-7 количество ковшевого шлака в промежуточном ковше составляет в материальном балансе от 1,6 до 14,0 тонн, а для вариантов 12-15 количество теплоизолирующей смеси с концентрацией $\text{SiO}_2 > 95$ масс. % (марка смеси АБ согласно таблице Б.5.5 Приложении Б) составляет от 1,1 до 3,3 тонн. Другими словами, левая часть графика – это моделирование попадания ковшевого шлака в промежуточный ковш, а правая – отсечка ковшевого шлака (исключено попадание ковшевого шлака).

Из расчётов видно, что с увеличением SiO_2 происходит рост FeO и MnO , а также повышается содержание растворенного кислорода. Отсечка ковшевого шлака (варианты расчёта 12-15) на кислом шлаке в промежуточном ковше может интенсифицировать процесс вторичного окисления металла через шлак (через SiO_2). Для стали Ст2пс (рисунок 3.24, а) с увеличением SiO_2 с 40 до 60 масс. % содержание (MnO) повышается с 0,8 до 2,9 масс. % и содержание (FeO) увеличивается с 0,4 до 0,8 масс. %. Для стали 09Г2С (рисунок 3.24, б) с увеличением SiO_2 с 40 до 60 масс. % содержание (MnO) изменяется с 2,4 до 10,6 масс. %, и содержание (FeO) увеличивается с 0,2 до 0,5 масс. %. Значительное увеличение MnO на стали 09Г2С по сравнению со сталью Ст2пс объясняется высоким содержанием в металле марганца в 5,3 раза больше. Практические данные по анализу шлаков из промежуточного ковша без применения принудительной отсечки ковшевого шлака на стали Ст2пс показывают, что содержание MnO может быть в пределах от 1,3 до 3,6 масс. % (таблица Б.5.8 в Приложении Б), и на стали 09Г2С от 4,8 до 11 масс. % (таблица Б.5.9). Таким образом можно утверждать, что расчётные данные в STM по химическому составу шлака хорошо согласуются промышленной практикой разлива на УНРС.

Данные процессы на каждом производстве и в каждом цехе имеют свои особенности из-за различных условий в технологии и применяемых материалов (качество применяемых материалов и их физико-химические свойства).

Равновесные термодинамические расчёты показали, что кислые шлаки имеют тенденцию реагировать с раскисленной алюминием сталью, что приводит

к восстановлению Si из SiO_2 в шлаке и окислению алюминия до (Al_2O_3) или до магнезиальной шпинели ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) [256, 271]. Вторичное окисление металла через шлак в промежуточном ковше идёт по реакции, представленной на рисунке 3.25.

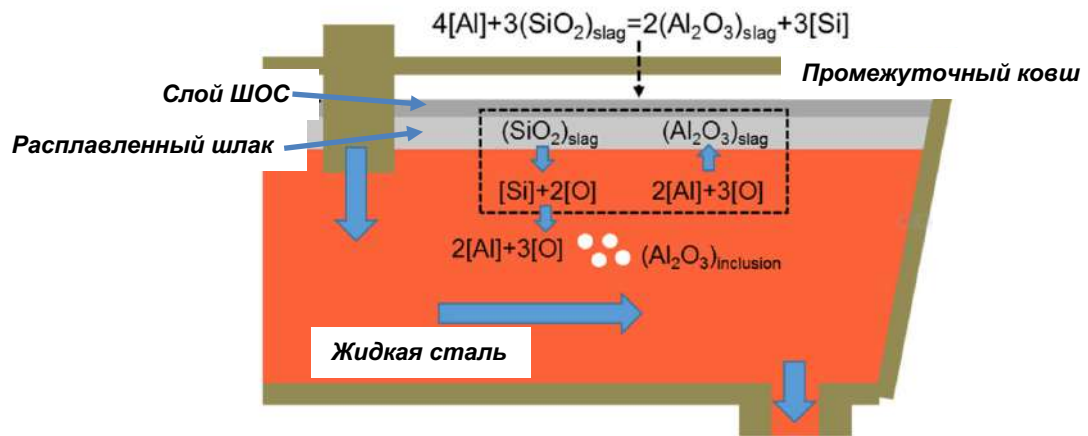


Рисунок 3.25 – Схема вторичного окисления через шлак в промежуточном ковше [365]

Протекание данной реакции (рисунок 3.25) на практике проявляется в виде потери алюминия и роста кремния в металле промежуточного ковша.

На предприятиях часто производят оценку вторичного окисления металла в промежуточном ковше по контролю связанного алюминия ($\text{Al}_{\text{окс}}$) в пробе металла из сталеразливочного и промежуточного ковшей. Данный способ оценки не позволяет разделить процессы окисления стали через шлак и воздух, так они в большинстве случаев протекают одновременно и параллельно.

Статистика ЛПК за 19 месяцев работы показывает, что потеря алюминия $\geq 0,0060$ масс. % была зафиксирована на 8 % плавов и прирост кремния $\geq 0,0050$ масс. % на 28 % плавов. В таблице 3.15 представлено влияние прироста кремния и потери алюминия между сталеразливочным и промежуточным ковшом на дефекты «пленка» и «пузырь-вздутие» в трубном цехе.

Таблица 3.15 – Влияние потери алюминия и прироста кремния на металлургические дефекты в прокате и трубе

Период анализа данных 19 месяцев		Дефект «плена»	Дефект «пузырь-вздутие»
Потеря алюминия – dAl	< 0,0050 масс. %	0,896 %	0,519 %
	> 0,0080 масс. %	1,317 % (+ 47 %)	1,180 % (+ 127 %)
Рост кремния – dSi	≤ 0,0050 масс. %	0,866 %	0,513 %
	> 0,0080 масс. %	1,037 % (+ 20 %)	0,665 % (+ 29 %)

Из таблицы 3.15 видно, что влияние потери алюминия на дефекты «плена» и «пузырь-вздутие» выше чем рост кремния. Это можно объяснить следующим: изменение содержания кремния трудно установить из-за относительно высокого его содержания (по сравнению с алюминием), но данный процесс в промежуточном ковше протекает и термодинамически он возможен. На практике было установлено, что для оперативного контроля нежелательного процесса вторичного окисления через шлак, следует осуществлять мониторинг снижения Al в промежуточном ковше, которого должно быть не более 0,0060 масс. % и мониторинг прироста кремния – не более 0,0050 масс. %. В случае превышения этих показателей необходимо воздействовать на технологический процесс.

Для кислого шлака также возможно окисление марганца на границе раздела «металл-шлак» по реакции (3.8) [54, 116].



Окисление марганца в «кислых» процессах выше, чем в «основных», объясняется это тем, что MnO, обладает основными свойствами. На практике на потерю марганца не обращают внимания или принимают, что процесс не установлен, так как точность определения элемента на спектрометре малая (по ГОСТ Р 54153 от ±0,028 до ±0,070 масс. %).

Выводы по STM расчёту № 5

Расчёты показали, что процессы вторичного окисления через шлак могут составлять долю от 5 до 50 % (в среднем – 25 %). Для получения низкого содержания общего кислорода исключения поступления кислорода из воздуха будет недостаточно, необходимо также обеспечить снижение концентрации SiO_2 в шлаке в промежуточном ковше до уровня ниже 40 масс. %.

3.7 Оценка вторичного окисления металла в промежуточном ковше через футеровку (STM расчёт №6)

Окисление футеровкой промежуточного ковша УНРС

В работах [257, 315, 344] представлено, что химический состав применяемых огнеупорных материалов и ШОС для промежуточного ковша влияют на скорость износа рабочего слоя футеровки и образование оксидных неметаллических включений.

Рабочая футеровка находится в непосредственном контакте с жидкой сталью и покровной смесью (шлаком). Выбор материала рабочей футеровки может зависеть от следующего:

- требований к качеству металла по неметаллическим включениям;
- продолжительности серии плавов;
- физико-химических свойств ШОС для промежуточного ковша.

В условиях ЛПК во время проведения эксперимента применялась торкрет-масса типа «А» (таблица 3.16), которая состоит из периклазовой массы на плотно-спечённом клинкере без оливинов – $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$. Для оценки влияния рабочей футеровки на процессы вторичного окисления металла и образование дефектов металлопроката из-за неметаллических включений произведены серии опытных плавов при разливке с применением торкрет-массы типа «Б», с пониженным содержанием оксидов SiO_2 и Fe_2O_3 .

В таблице 3.16 представлены основные типы используемых торкрет-масс в современной металлургии для рабочего слоя промежуточного ковша [257, 315, 344, 380].

Таблица 3.16 – Химический состав материала рабочей футеровки промежуточного ковша

Тип торкрет-массы для рабочего слоя промежуточного ковша	Химический состав торкрет-массы, масс. %					Применение и измеренная скорость износа футеровки в шлаковом поясе на шлаке с содержанием $\text{SiO}_2 > 40$ масс. %, мм/ч
	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	
Тип «А» – природный, спеченный агломерат	≥ 85	≤ 5,5	≤ 3,0	≤ 3,0	–	Рядовая и «чистая сталь»; ~5,4 мм/ч
Тип «Б» – низко-железистая магнезия	≈ 90,1	≈ 5,0	≈ 0,7	≈ 3,3	≈ 0,3	Рядовая и «чистая сталь»; ~3,2 мм/ч
Тип «В» – низко-железистая магнезия высшего качества	93,0-97,0	≤ 2,5	≤ 1,0	≤ 2,5	≤ 1,0	«Чистая» и «сверхчистая сталь»
Тип «Г» – высокое содержание SiO ₂	≈ 80,6	≈ 14,4	≈ 2,7	≈ 1,9	≈ 0,4	Для «кислых» шлаков и стали, раскисленной кремнием
Тип «Д» – глинозёмистая	≤ 0,2	1,0-1,8	≤ 0,3	≤ 0,3	92,5-94,3	«Сверхчистая сталь»

Использование массы с наличием оливина ($\text{Mg, Fe}_2\text{SiO}_4$ (силикат магния и железа) в комплексе с высокоосновными ШОС приводит к повышенному износу футеровки во время разливки. Также к повышенному износу рабочего слоя промежуточного ковша может привести: попадание ковшевого шлака в промежуточный ковш и повышенное содержание в шлаке SiO₂. Минимальное количество покровного ШОС будет всегда вступать в химическую реакцию с SiO₂ в оливине с образованием таких жидких фаз как двухкальциевый силикат – $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и силикат магния – Mg_2SiO_4 . Эта реакция будет протекать до тех пор, пока весь SiO₂ в огнеупорном материале не израсходуется.

Материалы футеровки «В» и «Д» (таблица 3.16) применимы для разливки «сверхчистой стали», раскисленной алюминием и в том числе легированной титаном, из-за низкого содержания в них оксидов железа и кремния. Стоимость таких материалов дороже примерно на 50-100 % от стоимости стандартных торкрет-масс.

Опытными плавками было установлено, что даже самая стойкая футеровка промежуточного ковша (тип «Б») значительно не снижает в металле содержание оксидных неметаллических включений и дефекты в трубной продукции, связанные с неметаллическими включениями. Доля влияния футеровки на вторичное окисление стали значительно меньше по сравнению со вторичным окислением через воздух и шлак. Рассчитанная доля влияния на общий процесс окисления металла менее 10 %, в среднем следует принимать – 5 %. Поэтому, в дальнейшем процесс окисления расплава на УНРС через огнеупоры промежуточного ковша (для типа «А» и «Б») можно не учитывать. С другой стороны, если стоит задача снизить загрязнение металла экзогенными включениями на основе MgO, то рекомендуется применять в технологии торкрет-массу типа «В» с меньшей скоростью износа рабочего слоя или массы без MgO типа «Д» (таблица 3.16). Применение массы типа «Г» для стали, раскисленной алюминием, не рекомендуется из-за интенсификации вторичного окисления металла через футеровку ковша.

В программе STM выполнен расчёт окисления металла через футеровку промежуточного ковша. В расчёте был учтён фактический износ футеровки за одну плавку (около 7 кг), которая содержит в своём составе SiO₂ – 5,4 масс. % и Fe₂O₃ – 2,8 масс. % (таблица Б.5.6 в Приложении Б.5). Поступление кислорода за плавку по расчёту составило 0,12 ppm (10 % от общего поступления кислорода в металл) для принятого условия, что всё содержание оксида кремния и железа провзаимодействовало с металлом из огнеупора. Также было принято, что для фактической оценки доли влияния футеровки на окисление стали провзаимодействовало от 50 до 100 % изношенного огнеупора. То есть поступление кислорода для 156 тонной плавки будет составлять от 0,06 до 0,12 ppm.

Таким образом, определена и установлена доля влияния на чистоту стали физико-химических свойств огнеупорных материалов, применяемых в промежуточном ковше УНРС.

Выводы по STM расчёту № 6

Определена и установлена доля влияния физико-химических свойств огнеупорного материала промежуточного ковша на процесс общего вторичного окисления металла. Для производства чистых сталей следует учитывать долю влияния окисления стали через футеровку промежуточного ковша, которая может составлять до 10 % от общего окисления.

В результате выполненных расчётов №1, 4, 5 и 6 в STM дополнительно были разработаны параметры оперативной оценки вторичного окисления при разливке чистых сталей на УНРС. Предложено в режиме реального времени контролировать следующие параметры процесса вторичного окисления и их граничные значения.

1. Прирост азота в металле. Цель $< 0,0005$ масс. %.
2. Контроль изменения содержания химических элементов в стали (Al, Si, Mn). Цель – снижение Al $< 0,0060$ масс. %, прирост Si $< 0,0050$ масс. % и для сталей легированных марганцем, снижение Mn $< 0,010$ масс. %.
3. Контроль связанного алюминия (Al_2O_3). Цель $< 0,0020$ масс. %.
4. Контроль стабильности разливки металла на УНРС за счёт внедрения в работу компьютерных автоматических программ слежения за позиционированием стопора.
5. Онлайн мониторинг косвенного изменения физико-химических свойств ШОС в кристаллизаторе и факты образования поверхностных дефектов на непрерывнолите металле.

Оперативная оценка окисления на разливке УНРС позволяет осуществлять поиск проблем в технологии производства чистых сталей с целью быстрого и эффективного воздействия на технологию.

Исходя из представленных примеров расчётов выше в программе STM пришли к следующему выводу. Развита уникальный комплекс интеллектуальных и аппаратных средств (программа SyTherMa / STM), позволяющий разрабатывать инновационные технологии получения чистых и сверхчистых сталей и обеспечивать их стабильное, эффективное функционирование в условиях современного сталелитейного производства.

плавильного производства. В качестве основной научной идеи развитого комплекса, эффективно работает положение о ведущей роли окислительного потенциала в системе «металл-шлак-газ» и контроле внешнего поступления кислорода из атмосферы, материалов, шлака и футеровки. Эта идея обеспечивает быстрое определение критических точек в разрабатываемых и действующих технологиях, помогает в определении эффективных способов решения возникающих проблем качества чистых и сверхчистых сталей.

3.8 Прорывы на УНРС из-за неметаллических включений

Из опыта работы на тонкослябовой УНРС в ЛПК были установлены четыре основных типа прорыва: 1 – подвисяние корочки металла в кристаллизаторе; 2 – прорыв из-за раскрытия продольной трещины в зоне вторичного охлаждения или прорыв через продольную ужимину; 3 – пусковой прорыв (в период запуска ручья); 4 – прочие прорывы (прорывы, связанные с конусностью узких плит кристаллизатора, неудовлетворительным состоянием оборудования кристаллизатора и плит, не оптимальный физико-химический состав шлака в кристаллизаторе и др.). Прочие прорывы из-за малой вероятности возникновения не рассматривались.

В результате исследования прорывов в ЛПК были разработаны основные рекомендации по исключению и снижению образования прорывов из-за применяемых материалов, обслуживания оборудования УНРС, мониторинга и контроля тепловой карты кристаллизатора, минимизации содержания газов в металле (кислород, водород и азот) и реализации мероприятий по исключению колебаний уровня металла в кристаллизаторе путём корректировки химического состава стали, снижения содержания в ней нежелательных включений и общего кислорода до уровня не более 0,0020 масс. % и уменьшения процессов вторичного окисления металла. Данные рекомендации применимы в любых сталеплавильных цехах, производящих высококачественные чистые стали.

Внедрение и применение автоматического сбора данных для проведения факторного анализа в условиях ЛПК позволило сократить время на выявление

и поиск отклонений или проблемы до 5 раз по сравнению с ручным сбором данных. На основании выяснения причин прорывов на УНРС оперативно производилась корректировка технологии производства чистых сталей и работы оборудования, тем самым уменьшилось количество прорывов в 3,5 раза.

Расследование причин колебаний уровня металла в кристаллизаторе и прорывов

Основными причинами колебания уровня металла в кристаллизаторе УНРС являются отклонения от технологических параметров. Для оценки колебаний уровня металла в кристаллизаторе был установлен новый параметр, определяющий стабильность разливки – это среднеквадратичное отклонение колебания уровня металла. Среднее квадратичное отклонение колебаний уровня металла в кристаллизаторе определялось путём извлечения квадратного корня из дисперсии по фактическим данным. Данное значение в ЛПК определяется автоматически отдельно для сляба или плавки в целом. Одной из проблем непрерывной разливки тонких слябов является образование прорывов жидкого металла через кристаллизующую корочку металла, а также процесс колебаний уровня металла в кристаллизаторе со среднеквадратичным отклонением более 0,55 (таблица 3.17). При среднеквадратичном отклонении менее 0,55 количество отработки циклов «ужимины» и «прилипание» было минимальным на стали 20. Противоположная ситуация для низкокремнистой стали Ст2пс ($[\text{Si}] < 0,15$ масс. %).

Определение истинной причины прорыва и колебаний уровня металла позволяет в дальнейшем уменьшить и даже исключить удельное количество прорывов и случаев значительных колебаний уровня металла в кристаллизаторе.

За рубежом для установления причины образования прорывы группируют на два типа [258]: 1 – прорывы, происходящие на пуске ручья и 2 – прорывы во время разливки, к этой группе относят подвисяние («прилипание») слитка в кристаллизаторе.

Имеется большое количество публикаций по прорывам подвисяния / «прилипание» на слябовых и тонкослябовых УНРС. Схема образования прорыва подвисяния представлена на рисунке 3.26.

Таблица 3.17 – Влияние среднеквадратичного колебания уровня металла в кристаллизаторе тонокосябковой УНРС на образование «ужимин», «прилипаний» слитка и порывов

Показатели для 3-х месячного периода производства	Марки стали		
	Сталь 20 [C] = 0,17-0,19 масс. %	Ст2пс [C] = 0,15-0,21 масс. %	Ст2пс [C] = 0,05-0,06 масс. %
Среднеквадратичное отклонение колебания уровня металла в кристаллизаторе	0,51-0,56	0,70-0,75	0,80-1,30
Индекс отработанных циклов «ужимины», шт. на 100 тыс. тонн металлопроката	4,5	362,5	316,5
Индекс отработанных циклов «прилипание», шт. на 100 тыс. тонн металлопроката	3,7	78,8	118,7
Индекс порывов, шт. на 100 тыс. тонн металлопроката	0	0	4,9

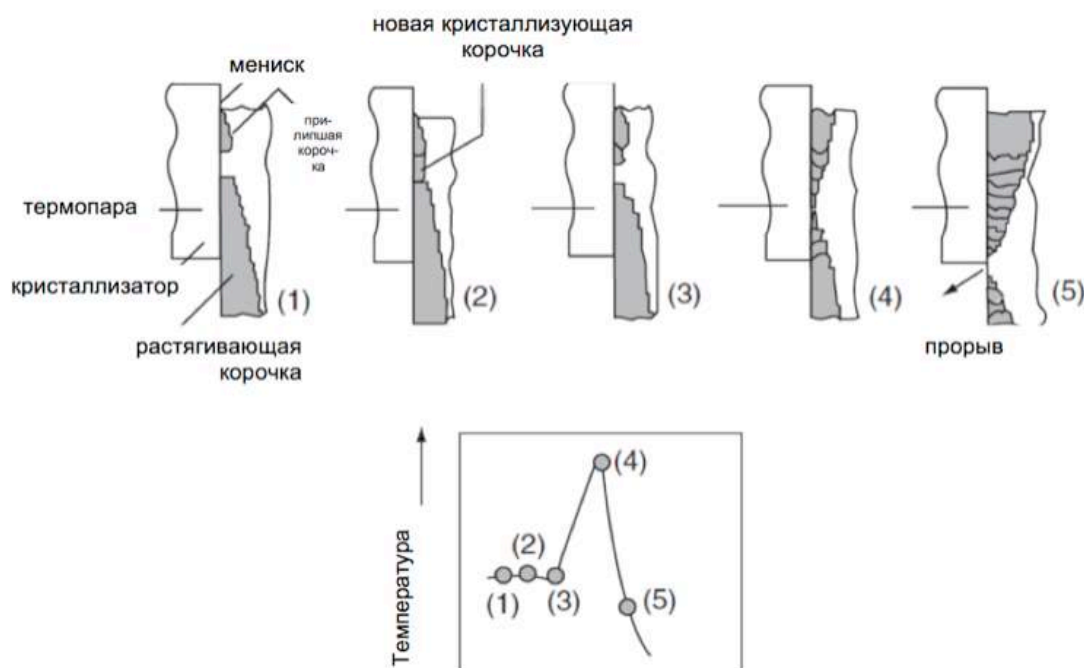


Рисунок 3.26 – Схема образования порыва подвешивания слитка в кристаллизаторе и график изменения температуры на медной плите кристаллизатора по фазам:

1 – Разрыв корочки металла в кристаллизаторе в результате «прилипания» металла в кристаллизаторе; 2 – Образование в зоне разрыва новой аномальной корочки металла в кристаллизаторе; 3 – Растягивающие напряжения приводят к образованию тонкой корочки металла; 4 – Вытягивание слитка из кристаллизатора продолжает растягивать корочку слитка; 5 – Разнотолщинность поверхностной корочки приводит к образованию порыва под кристаллизатором на дефектном участке под воздействием ферростатического давления жидкого металла внутри слитка

С другой стороны, существует ограниченное число статей, касающихся методологий и инструментов, необходимых для предотвращения других типов прорывов. Например, канадское предприятие EVRAZ Regina [258] активно работает в направлении предотвращения всех видов прорывов путём разработки мероприятий и стратегий развития для слябовых УНРС. Сюда входит контроль тепловой карты кристаллизатора (передача тепла или теплоперенос) и обнаружение «прилипаний» или «ужимин», определение смещённого потока стали в кристаллизаторе и влияние водорода на прорыв.

Растворенный водород и азот в стали приводят к значительному ухудшению качества конечной продукции, начиная от поверхностных раковин, микро трещин в слябе и заканчивая образованием прорыва. Согласно Туркдогану [89], растворимость водорода в чистом железе уменьшается от 0,0038 масс. % до 0,0007 масс. % в точке кристаллизации. Таким образом, существует содержание водорода, при котором он будет медленно диффундировать по направлению к поверхности, будет накапливаться вокруг пустот и включений и приведёт к образованию трещин, поскольку давление может достигать до 10000 атм. Такое же явление возможно с азотом, так как растворимость уменьшается от 0,0480 до 0,0140 масс. %. Тем не менее, содержание азота в жидкой стали редко превышает предел растворимости в твёрдой стали. В реальных условиях значительное количество растворенного водорода находится в затвердевшей стали.

Более высокое содержание водорода в жидкой стали снижает среднюю скорость передачи тепла в кристаллизаторе [273, 329] (на основе изменений температуры охлаждающей воды), предполагая, что все остальные условия неизменны. Различия по концентрации водорода выявляются во время разливки металла на УНРС по тепловой карте кристаллизатора (рисунок 3.27).

Основной переменной является физико-химическая природа расплавленного шлака (образованного путём плавления ШОС) и как она изменяется от содержания водорода. Присутствие паров воды изменяет температуру кристаллизации шлака в кристаллизаторе в сторону высоких температур за более короткое время по срав-

нению с инертной атмосферой аргона (без паров воды) [147]. Эта реакция усиливается наличием твёрдых оксидных неметаллических включений, которые действуют как центры зародышеобразования. Кроме того, как это было подтверждено в данном исследовании, наличие крошечных пузырьков газа в шлаковой пленке кристаллизатора ухудшают физико-химические свойства ШОС. Например, пузырьки газа снижают теплопередачу, что приводит к формированию более тонкой корочки слитка. Следовательно, более тонкая корочка слитка и большие трения в кристаллизаторе могут привести к прорыву из-за «прилипания» («подвисания»).

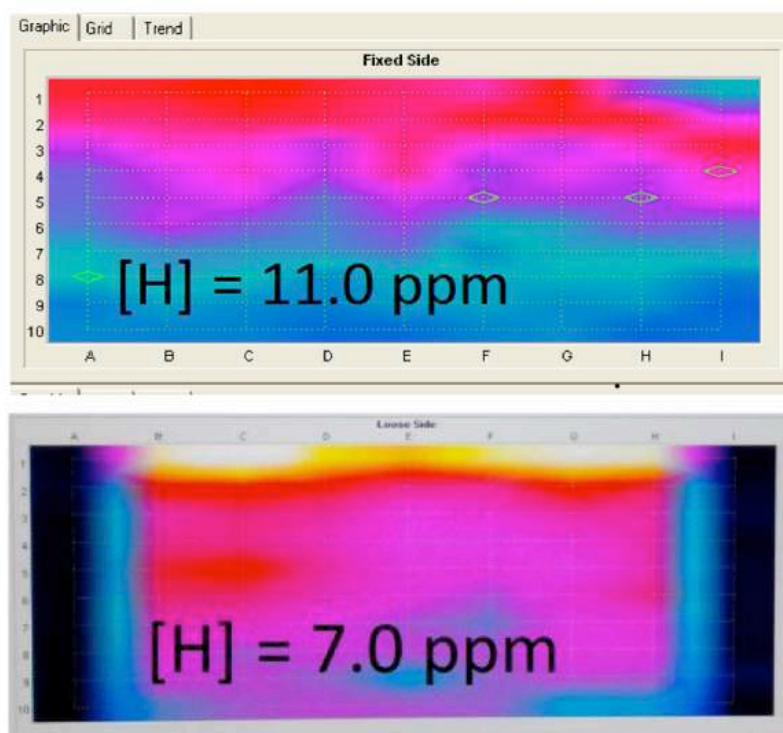


Рисунок 3.27 – Виды тепловой карты кристаллизатора при различных концентрациях водорода в жидком металле (синий цвет – снижение теплопередачи от слитка к кристаллизатору)

Опыт работы ЛПК показывает, что основные источники водорода могут быть следующими.

1. Добавление гидратированной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на выпуске плавки и во время внепечной обработки стали, а также использование различных флюсов (флюорит, глинозём, боксит и др.).

2. Добавление углеродосодержащих материалов (кокс и графит) в сталеразливочный ковш.

3. Добавление теплоизолирующих материалов в сталеразливочный ковш перед передачей ковша на УНРС.

4. Футеровка промежуточного ковша и шлаковые смеси, добавляемые в промежуточный ковш.

5. Атмосферная влага и её влияние отмечается в летний период года.

Механизм образования прорыва кристаллизующейся корочки металла по продольной трещине связан с изменением физико-химических свойств шлакообразующей смеси (ШОС) в кристаллизаторе по причине повышенного содержания оксидов в металле, которые повышают вязкость шлака в кристаллизаторе. Кроме этого, провоцирует образование прорыва наличие в металле водорода, который при концентрациях более 0,0009 масс. % начинает выделяться из стали в виде газа при кристаллизации, что также изменяет свойства ШОС в кристаллизаторе (снижается теплопередача через ШОС). Влияние оксидов и водорода в металле необходимо учитывать в расследовании причин прорывов на УНРС.

Необходимо также учитывать неравномерность линейной усадки металла при охлаждении в кристаллизаторе и формирование неравномерной величины воздушного зазора (или неравномерный отход корочки слитка от кристаллизатора). В условиях ЛПК это не являлось проблемой так как конусность по узким плитам выставляется в зависимости от ширины сляба, марочного сортамента и скорости вытягивания слитка из кристаллизатора. При этом на тонкослябовой УНРС имеется следующая особенность. Конусность плит узких граней выставляется в процессе разливки в автоматическом режиме в соответствии с маркой стали, скоростью разливки, шириной сляба. Изменение конусности выполняется через 30 секунд после стабилизации скорости разливки при ее новом значении. Установку конусности каждой плиты узкой грани в заданное положение выполняют два электропривода. Регулировка конусности выполняется наклоном плиты узкой грани до получения оптимального значения конусности для заданного режима разливки.

Для сортовых и блюмовых УНРС данные факторы усадки и воздушного зазора являются существенными, потому что профиль конуса на гильзовых кристаллизаторов постоянный и это следует учитывать в расследованиях прорывов.

С целью снижения водорода в жидком металле были сформулированы следующие технологические решения:

- максимальная защита металла от наводороживания;
- использование ферросплавов, огнеупоров и шлакообразующих материалов с наименьшим содержанием влаги (входной контроль на содержание влаги в материалах перед их использованием или прокаливанием перед задачей в бункера);
- производится вакуумирование металла в периоды повышенной влажности и при увеличении давления паров воды в атмосфере воздуха в летний период года;
- осуществление вакуумирования марок стали чувствительных к образованию прорыва из-за водорода.

В результате исследования прорывов в ЛПК были разработаны основные рекомендации по исключению и снижению образования прорывов из-за применяемых материалов, обслуживания оборудования УНРС, мониторинга и контроля тепловой карты кристаллизатора, минимизации содержания газов в металле (водород и азот) и реализации мероприятий по исключению колебаний уровня металла в кристаллизаторе путём корректировки химического состава стали, снижения содержания в ней неблагоприятных включений и общего кислорода до уровня не более 0,0020 масс. % и уменьшения (исключения) процессов вторичного окисления металла во время разливки.

К данным мероприятиям относится следующее.

1. Использование соответствующей ШОС по физико-химическим свойствам для кристаллизатора и определенных групп марок сталей.
2. Регулярное техническое обслуживание оборудования УНРС (плиты кристаллизатора и роликовая проводка).
3. Компьютерный мониторинг и контроль тепловой карты кристаллизатора, а также регулирование изменения скорости вытягивания слитка из кристаллизатора в автоматическом режиме.

4. Содержание водорода в промежуточном ковше должно быть ограничено верхним пределом в зависимости от концентрации азота в металле [273]:

- для $[N] = 0,010-0,012$ масс. % ограничение содержания водорода $[H]$ не более 0,00080 масс. %;

- для $[N] = 0,007-0,009$ масс. % – $[H] < 0,00085$ масс. %;

- для $[N] = 0,005-0,006$ масс. % – $[H] < 0,00090$ масс. %.

5. Обеспечение контроля содержания влаги в материалах, используемых в технологии производства стали.

6. Реализация мероприятий по исключению колебаний уровня металла в кристаллизаторе (корректировка химического состава стали в рамках пределов требований документации, модифицирование тугоплавких включений в жидкие, снижение процессов вторичного окисления металла на участке сталеразливочный-промежуточный ковш и др.).

7. Реализация мероприятий, направленных на снижение в металле оксидных неметаллических включений (снижение общего содержания в металле кислорода до уровня не более 0,0020 масс. %).

Факторный анализ причин образования прорыва на УНРС

На рисунке 3.28 представлена динамика удельного числа прорывов на тонкослябовой УНРС с 2013 по 2018 г, которая подтверждает результативность работ, проводимых в ЛПК. Использование автоматического сбора данных для проведения факторного анализа в ЛПК позволяет сократить время на выявление и поиск отклонений или проблемы в 2-5 раз по сравнению с ручным сбором данных. На основании выяснения причин прорывов на УНРС оперативно производится корректировка технологии и работы оборудования, что позволяет уменьшить количество прорывов до значений $\sim 0,46$ шт. на 100 тыс. тонн ГКР и тем самым снижаются аварийные простои оборудования комплекса и увеличивается производительность.

С целью установления причины прорыва кристаллизующейся корочки металла на УНРС проводится факторный анализ влияющих технологических параметров от выплавки стали до разливки на УНРС. Анализ проводится путём сумми-

рования всех факторов, повлиявших на прорыв, для установления значимых параметров. Для этого используется автоматический сбор информации со всех участков производства, при этом те параметры, которые фиксировались на бумажных носителях или в локальных таблицах excel на персональных компьютерах, теперь собираются в единую систему или используются дополнительные (расширенные) модули сбора и передачи информации в единое место хранения.

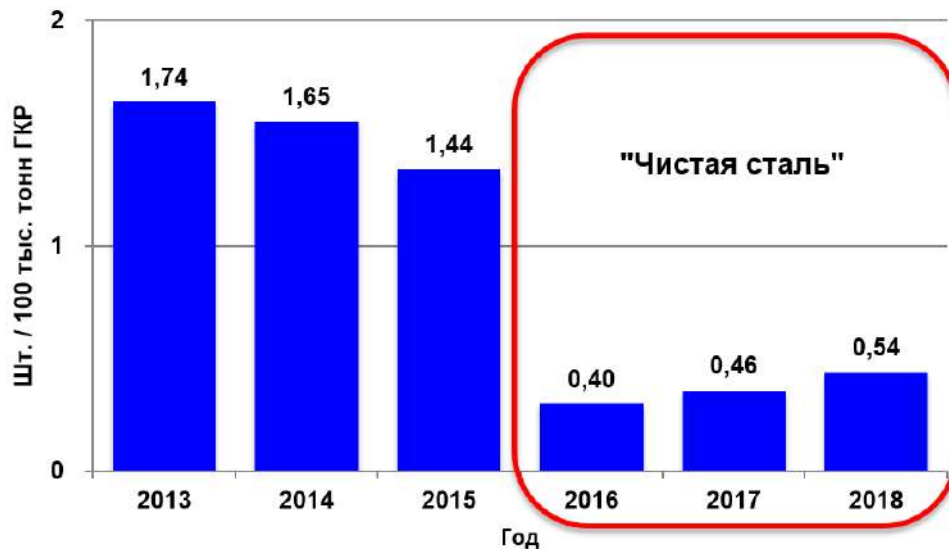


Рисунок 3.28 – Удельное число прорывов на тонкослябовой УНРС ЛПК «до» и «после» осуществления углубленного анализа разделения причин и реализации мероприятий производства «чистой стали» (ГРК – горячекатаные рулоны)

На основе выполненных работ, описанных в этой главе, были разработаны следующие документы:

- регламент «Расследование причин возникновения колебаний уровня металла в кристаллизаторе, затягивания металлопроводки промежуточного ковша неметаллическими включениями, образования прорывов кристаллизующейся корочки металла»;

- регламент испытаний новых материалов на УНРС «Проведение испытаний огнеупоров стальпроводки, торкрет-масс промежуточного ковша, шлакообразующих смесей в кристаллизаторе, ассимилирующих и теплоизолирующих смесей в промежуточном ковше».

На основании первого регламента устанавливались объективные причины прорывов на УНРС или колебаний уровня металла в кристаллизаторе, что позволило уменьшить число прорывов в 3,5 раза (рисунок 3.28), также структурировать типы прорывов и их причины представлены на рисунке 3.29, что в целом положительно сказалось на производительности цеха и качества выпускаемого металлопроката. В результате применения в работе регламента испытаний новых материалов на УНРС выполнена систематизация процесса испытаний материалов, сбор данных для углубленных анализов и разработки эффективных рекомендаций для дальнейшего применения. В Приложении Д представлено письмо по проекту «чистая сталь» с получением положительных результатов на практике.

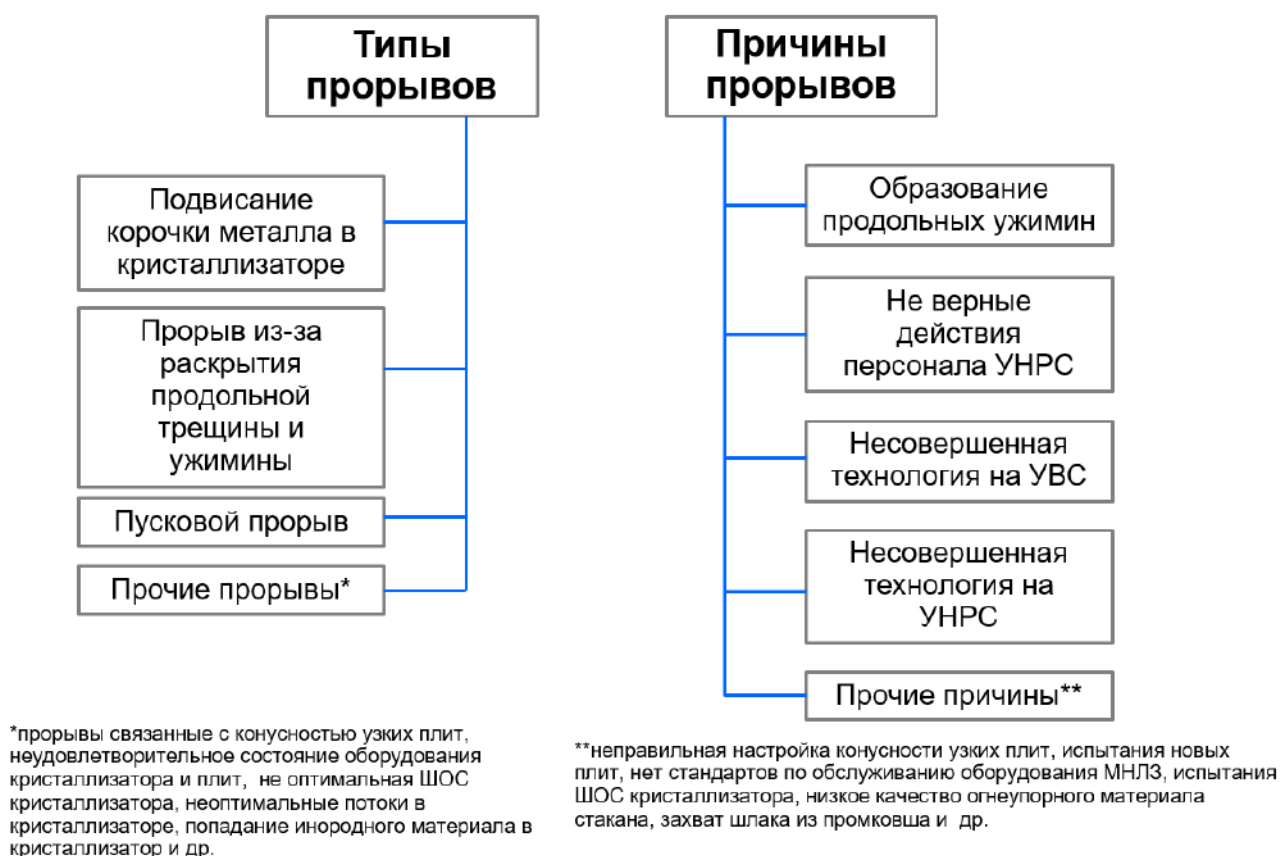


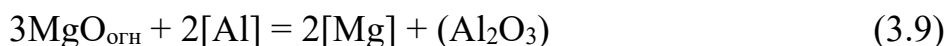
Рисунок 3.29 – Основные типы и причины прорывов на тонкослябовой УНРС (УВС – участок выплавки стали, в который входит дуговая сталеплавильная печь, установка «ковш-печь» и камерный вакууматор)

3.9 Пути повышения уровня технологии по обслуживанию и обороту сталеразливочных ковшей

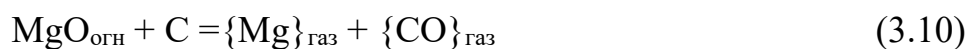
В настоящее время актуально решить задачу по снижению образования неметаллических включений из-за поступления в металл магния [Mg] или в шлак оксида магния (MgO). Практически во всех современных сталеплавильных цехах применяют футеровку сталеразливочного и промежуточного ковшей, в состав которой входит MgO, поэтому в металле обычно обнаруживаются включения с магнием и/или магнезиальной шпинелью (MgO·Al₂O₃). В сталеразливочном ковше формирование этих включений обычно объясняется через взаимодействие огнеупоров с расплавом и шлаком, что в итоге приводит к образованию как эндогенных, так и экзогенных включений [328, 387]. Отрицательное воздействие магния (шпинели) в металле для электросварных труб – это негативное влияние на качество сварного шва.

Ниже представлены основные восемь химических реакций (3.9)-(3.16), которые влияют на формирование магнезиальной шпинели и неметаллических включений при производстве трубной стали или металла, раскисленного алюминием [89].

1. Восстановление магния из огнеупора алюминием из жидкой стали по реакции (3.9).



2. Восстановление магния из огнеупора углеродом (входит в состав огнеупора) по реакции (3.10).



3. Конденсация газообразного магния в жидкой стали проходит по реакции (3.11).

$$\{\text{Mg}\}_{\text{газ}} = [\text{Mg}] \quad (3.11)$$

4. Восстановление MgO в ковшевом шлаке алюминием из жидкой стали по реакции (3.12).



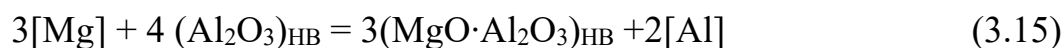
5. Химическая реакция (3.13) между алюминием и магнием в жидкой стали в присутствии растворенного кислорода или поступающего кислорода в расплав (из шлака или атмосферы воздуха).



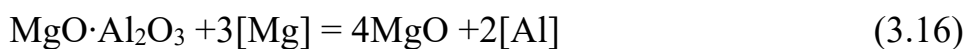
6. Восстановление MgO в ковшевом шлаке кальцием (кальций из проволоки или карбида кальция CaC₂, например, при раскисление шлака) протекает по реакции (3.14).



7. Реакция (3.15) между неметаллическими включениями и магнием в стали.



8. Термодинамическое равновесие системы Al-Ca-Mg-O по реакции (3.16).



С целью минимизации данных неметаллических включений, в рамках сталеразливочного ковша необходимо обращать внимание на следующие пять технологических аспектов.

1. Влияние истории работы ковша: ввод в работу после ремонта футеровки или длительного нахождения ковша под горелкой без металла (более 5 часов). На данных ковшах отмечается повышенное содержание оксидных включений в готовой продукции.

2. Время нахождения металла в сталеразливочном ковше (от выпуска плавки до начала разливки) должно минимизироваться (чем меньше, тем лучше для чистоты металла по включениям).

3. Контроль и управление химическим составом ковшевого шлака и сужение границы по концентрации MgO. Шлак в ковше не должен быть сверхжидким и сверхгустым. С одной стороны, когда шлак жидкий ($\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)<1,3$), то возможен повышенный износ шлакового пояса ковша и загрязнение металла включениями, за счёт увеличения поступления кислорода из воздуха в металл через шлак или оголившиеся участки металла. С другой стороны, когда шлак густой ($\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)>1,9$) на ковше будет образовываться тугоплавкий гарнисаж в виде шлаковой корки, который приведёт к трудностям по обслуживанию ковшей (удалению шлака из ковша после разливки, подготовки ковша для последующего приема плавки, снижение процента открытия ковшей без кислорода и неудовлетворительная работа продувочных фурм и др.) и в процессе внепечной обработки стали не будет обеспечена глубокая десульфурация и ассимиляция включений. Также густой шлак приводит к трудностям по вводу в расплав проволок с использованием трайб-аппарата.

4. Контроль за состоянием огнеупоров сталеразливочного ковша. Сюда относятся следующее: формирование шлакового гарнисажа на футеровке ковша и его своевременная очистка, недопущение локального износа шлакового пояса, контроль температуры футеровки сталеразливочного ковша перед выпуском плавки из сталеплавильного агрегата, остаточная толщина огнеупоров и др.

5. Работа продувочных фурм в сталеразливочном ковше. Различные причины

неудовлетворительной продувки металла в сталеразливочном ковше должны минимизироваться с целью воспроизводимости технологии в ковше, то есть работа продувочных фурм должна быть обеспечена.

В условиях ЛПК, с целью стабилизации технологии получения чистых сталей под руководством автора диссертации были внедрены следующие мероприятия:

- контроль использования новых ковшей, а также отслеживание ковшей, на стендах под горелкой без металла более 5 часов за счёт внедрения электронной системы сбора данных;

- для новых ковшей осуществляется корректировка химического состава шлака по снижению содержания MgO за счёт увеличения расхода извести и флюса на выпуске плавки из печи;

- с целью оперативной корректировки формирующего шлака на ковше-печи на постоянной основе необходим контроль химического состава всех используемых шлакообразующих материалов и состава шлака на каждой плавке;

- внедрена цифровая система сбора данных по сталеразливочным ковшам, при этом ввод данных осуществляется как со стороны технологического персонала установок внепечной обработки, так и со стороны персонала, производящего ремонт и обслуживание огнеупоров ковшей с целью обеспечения единого информационного поля и прозрачности технологии;

- работу продувочных фурм в ковшах следует осуществлять на непрерывном контроле со стороны персонала внепечной обработки стали и огнеупорщиков;

- технологический и вспомогательный персонал цеха максимально быстро и эффективно устраняет все возможные причины неудовлетворительной продувки в ковше: неудовлетворительное удаление шлака после разлива на УНРС, плохое качество используемых огнеупорных фурм, низкое качество работ по обслуживанию фурм, качество подключения аргопровода к сталеразливочному ковшу без утечки аргона через соединения и другие причины.

В работе [346] были представлены следующие значимые факторы для лучшего обслуживания сталеразливочного ковша:

- правильное хранение и обращение с огнеупорными материалами;
- соответствующее качество монтажа футеровки;
- своевременный ремонт стальных обечаек ковшей и деформированного кожуха сталеразливочных ковшей;
- контроль равномерного распределения температуры корпуса ковша за счёт изоляции;
- правильная сушка и предварительный нагрев ковша перед первым использованием (1-я плавка после ремонта и замены футеровки);
- последующий разогрев и температурный режим, который исключает циклические термошоки;
- исключение сильного перегрева футеровки на У КП;
- исключение механических нагрузок при перемещении ковша;
- предотвращение образования шлаковой корки или скрапины на футеровке и их своевременная очистка и удаление.

Все эти факторы требуют непрерывных контролируемых операций по производству стали, квалифицированного персонала, достаточной доступности ресурсов (персонал, время, бюджет) и опытного руководства завода для достижения успеха.

Также для металла, раскисленного алюминием, разработаны дополнительные технические требования для материалов, отдающихся в ковш (ферросплавы, раскислители, шлакообразующие, проволоки, укрывные теплоизолирующие материалы и др.), которые должны обеспечивать минимальное содержание в стали фосфора, серы и вредных элементов, и соединений, неблагоприятно влияющих на содержание в металле неметаллических включений, к ним относятся S, P, SiO₂, MgO, Ti, TiO₂, В и др. А именно, разработаны и внедрены в работу следующие документы: технические требования на глинозёмсодержащие материалы (ТТ 057574848-137-2017), карбид кальция в контейнерах и его ввод в жидкий металл механическим способом (ТТ 05757848-144-2017); алюминий вторичный марки АВ91 для раскисления жидкого полупродукта (ТТ 034-73797897-2016); ферросиликомарганец (ТТ 05757848-141-2017); шлакообразующие смеси и огнеупорные материалы для промежуточного ковша.

Выполнение указанных мероприятий в ЛПК привело к стабилизации концентрации MgO в ковшевом шлаке. На рисунке 3.30 представлена диаграмма концентрации MgO «до» и «после» реализации мероприятий в зависимости от номера оборота сталеразливочного ковша по ходу его стойкости. Цифра «1» означает что ковш введен в работу после ремонта футеровки или после длительного нахождения без металла на стенде под горелкой.

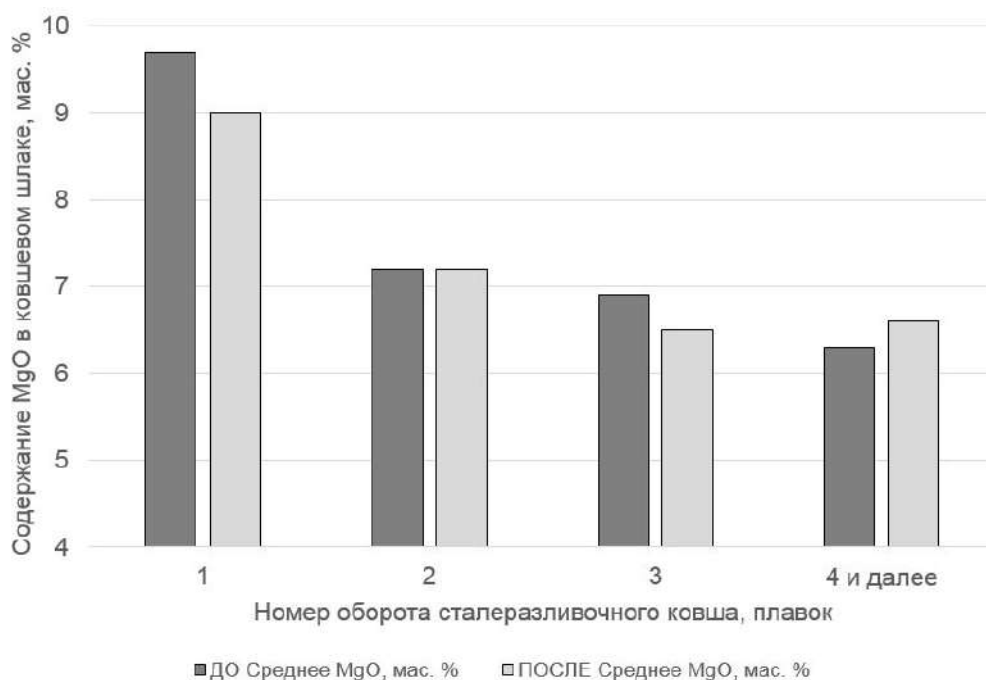


Рисунок 3.30 – Среднее содержание MgO в ковшевом шлаке в зависимости от номера оборота ковша «до» и «после» реализации мероприятий

На рисунке 3.31 и в таблице 3.18 представлена основность ковшевого шлака ($\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$) и химический состав шлака с 2014 по 2017 год. Представленные данные показывают хронологию стабилизации химического состава ковшевого шлака по основности шлака ($\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$) с 1,2-2,2 до 1,3-1,8 и сужение рабочей границы по содержанию в шлаке MgO с 4-12 масс. % до 4,5-8,5 масс. %.

Эффективность от снижения концентрации MgO в заданных пределах и её стабилизации «до» и «после» реализации мероприятий представлена на рисунке 3.32.

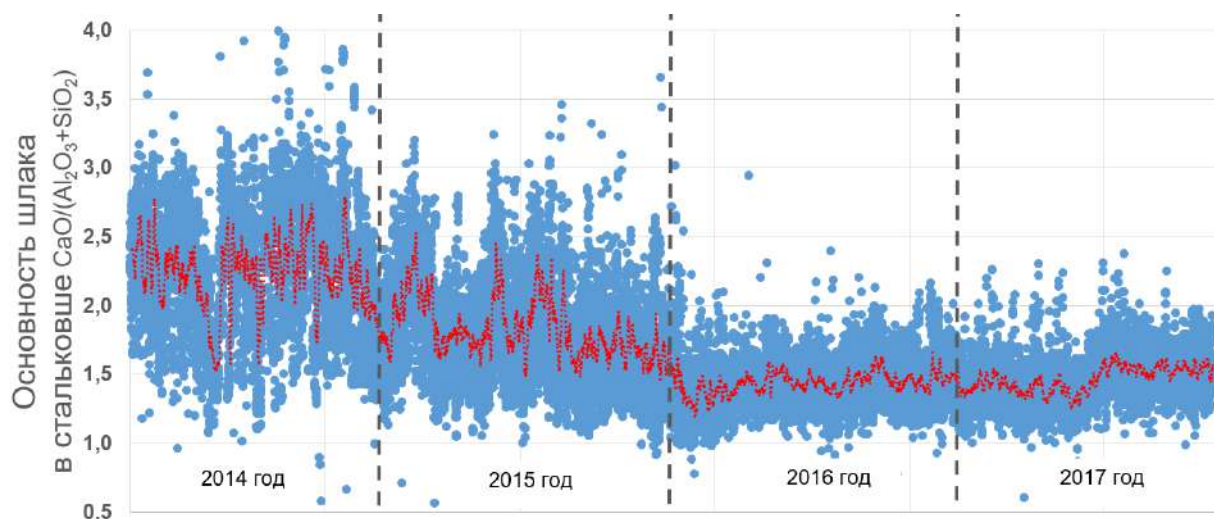


Рисунок 3.31 – Изменение основности шлака в сталеразливочном ковше с 2014 по 2017 г. (красная линия – среднее значение)

Таблица 3.18 – Содержание MgO в ковшевом шлаке и основность шлака

Год	Средняя концентрация MgO, масс. %	Доля плавков с концентрацией MgO более 8,5 масс. %, %	Доля плавков с концентрацией MgO менее 4,5 масс. %, %	Средняя основность $\text{CaO}/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$ ковшевого шлака / рабочий диапазон «от и до»
2014	5,0	1,6	40,7	2,2 / 1,2-3,4
2015	5,5	3,8	22,6	1,8 / 1,1-3,0
2016	6,5	7,7	1,4	1,4 / 1,0-2,0
2017	6,2	4,4	2,7	1,5 / 1,3-1,8

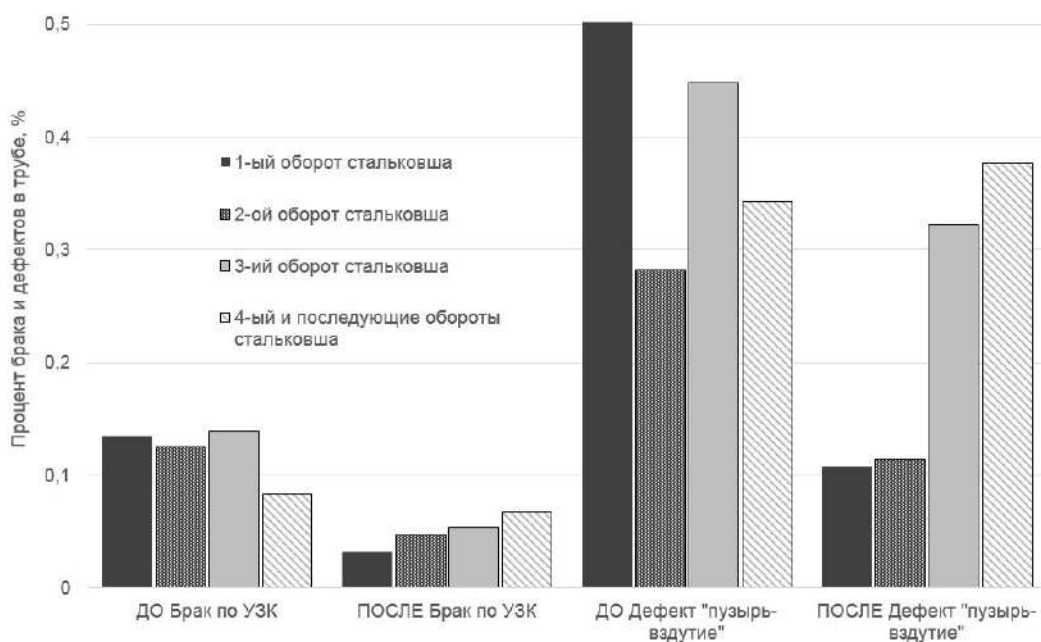


Рисунок 3.32 – Влияние номера оборота ковша на процент брака и дефектов в трубе для периода «до» и «после» реализации мероприятий в ЛПК

Для сравнительного анализа были взяты дефекты в трубе, в которых в большинстве случаев металлографическими исследованиями обнаруживались оксиды на основе MgO, то есть сюда относится индикация неметаллических включений с использованием ультразвукового метода (УЗК) и дефект «пузырь-вздутие», который выявляется визуально после формовки трубы. Значительный эффект по снижению дефектов по неметаллическим включениям был выявлен для ковшей с оборотом «1», «2» и «3» плавки. Для номера оборота ковша «4 и более» данные брать в учёт не следует, так как количество этих плавок больше и причины образования дефектов на них не связаны однозначно с содержанием MgO в ковшевом шлаке.

Перед производителями высококачественной стали остается актуальной задача по снижению в металле неметаллических включений, содержащих не только оксид алюминия, но и оксид магния, поскольку эти включения могут существенно снижать качество конечной продукции. Значительная доля включений на основе MgO поступает из сталеразливочного ковша или является следствием химического состава шлака на внепечной обработке стали.

С целью снижения в металле эндогенных и экзогенных включений, в состав которых входит магнезиальная шпинель общепринятых мероприятий недостаточно. Необходимы дополнительные мероприятия по снижению отрицательного влияния огнеупоров и шлака в ковше на качество стали. К таким мероприятиям относятся: стабилизация химического состава шлака, 100%-ный контроль химического состава шлака и используемых материалов, дополнительное оцифровывание технологических параметров сталковша, ужесточение требований к технологии применения огнеупоров сталковша, его подготовка, снижение времени нахождения металла в сталковше и др.

3.10 Выбор параметров разделения природы образования металлургических дефектов

Применение информации, полученной от конечных потребителей по характеристикам металлопродукции, необходимо для разработки и совершенствования технологии производства чистых сталей. Стереотипом на заводах является то, что в большинстве случаев все дефекты в сталеплавильном производстве связывают с содержанием в металле неметаллических включений.

Наиболее спорным вопросом становится выяснение причин образования визуально похожих дефектов на металле, связанных с неметаллическими включениями. Как пример, производство горячекатаных рулонов с применением «короткой» технологической схемы производства металлопроката в ЛПК АО «ВМЗ»: непрерывная разливка тонких слябов с толщиной 90,5-105 мм на УНРС (тип установки fTSC – flexible Thin Slab casting® – гибкая установка для отливки тонких слябов по технологии Danieli) и их прокатка в рулоны с толщиной 1,0-12,7 мм на широкополосном непрерывном стане 1950. Вся продукция ЛПК предназначена для производства труб в трубоэлектросварочных цехах Выксунского, Альметьевского трубного заводов, для производства труб малого и среднего диаметра (21-530 мм) с высокими потребительскими свойствами, а также завода «Трубодеталь» (г. Челябинск). Кроме того, ЛПК производит листовой прокат для цеха труб большого диаметра и является первым и единственным заводом в России и в странах СНГ по производству горячекатаной полосы. По такой схеме у производителя металлопроката имеется информация по качеству прокатанного рулона сразу после разливки на УНРС (через 30 минут), а не через продолжительный период времени (более нескольких суток и даже месяцев), дожидаясь, когда литая заготовка или сляб будут заданы в прокатное производство. В таком исполнении технологического оборудования решалась задача по изучению фактической чистоты металла и разрабатывался совершенно новый метод классификации и разделения дефектов стали

по результатам металлографических исследований, с учётом действующей технологии в сталеплавильном цехе, а также были установлены механизмы возникновения дефектов и определены важные технологические факторы, влияющие на образование дефектов.

Самые частые дефекты, обнаруживаемые в прокате ЛПК системой PARSYTEC¹, связанные со сталеплавильным производством и разливкой [148, 350, 385] – это трещины, плёны, раскатанные загрязнения (рисунок 3.33). Дефекты могут быть, как сверху полосы, так и снизу, но чаще всего обнаруживаются именно сверху полосы из-за растягивающих напряжений и деформации на поверхности сляба. Они возникают в двух местах технологической линии УНРС: при изгибе сляба из вертикального положения до базового радиуса и разгибе сляба с базового радиуса до горизонтального положения.



Рисунок 3.33 – Распространённые поверхностные сталеплавильные дефекты на металлопрокате ЛПК, связанные с неметаллическими включениями

¹ PARSYTEC – оптическая автоматизированная онлайн-система контроля дефектов на горячекатаной полосе с использованием 12-камер, установленных по шесть с каждой стороны полосы как сверху, так и снизу. Сбор данных осуществляется в автоматическом режиме, при этом настройка автоматического классификатора дефектов производится инженером-технологом.

Из последних публикаций имеется ряд работ [316, 324, 370], где решались сложные задачи для выработки адекватных мероприятий на литейно-прокатных комплексах в Канаде и Нидерландах. Было установлено, что значительная часть дефектов возникает из-за нестабильности разливки на УНРС, которая может быть связана с колебанием уровня металла в кристаллизаторе, затягиванием разливочных стаканов тугоплавкими включениями, неравномерными потоками металла в кристаллизаторе и др.

Процесс исследования и изучения природы дефектов металлов продолжительный, трудоёмкий и дорогой. Скорее всего он будет и дальше применяться для поиска причин возникновения дефектов и разработки мероприятий по корректировке технологии производства чистых сталей, но для более глубоких исследований. В начале образцы с дефектом изучаются визуально, невооруженным глазом, а затем исследуются под оптическим микроскопом, чтобы понять морфологию дефекта. Этого недостаточно, так как есть схожие дефекты с разной природой образования, например, плена, для которой требуется применять электронный микроскоп с целью проведения микрорентгеноспектрального анализа и поиска возможных включений. Также применяется травление образцов для детального изучения под микроскопом изменения микроструктуры и размера зерна. На основании этих исследований предложено разделять дефект «плена» на три типа согласно рисунку 3.34: тип 1 – плена из-за неметаллических включений; тип 2 – плена из-за трещин на поверхности непрерывнолитого металла; тип 3 – плена, формирующаяся в процессе деформации (проката). Данное разделение плены позволяет исключить грубые ошибки по разработке мероприятий для минимизации этого дефекта.

Плена № 1 на металлопрокате из-за неметаллических включений определяется металлографическим способом с обнаружением таких элементов, как Ca, Al, Mg, Zr, Na, K, F, Si, Ce, La, Ti. Как правило, такой дефект может располагаться хаотично на полосе и его проблематично спрогнозировать и полностью исключить во время производства.

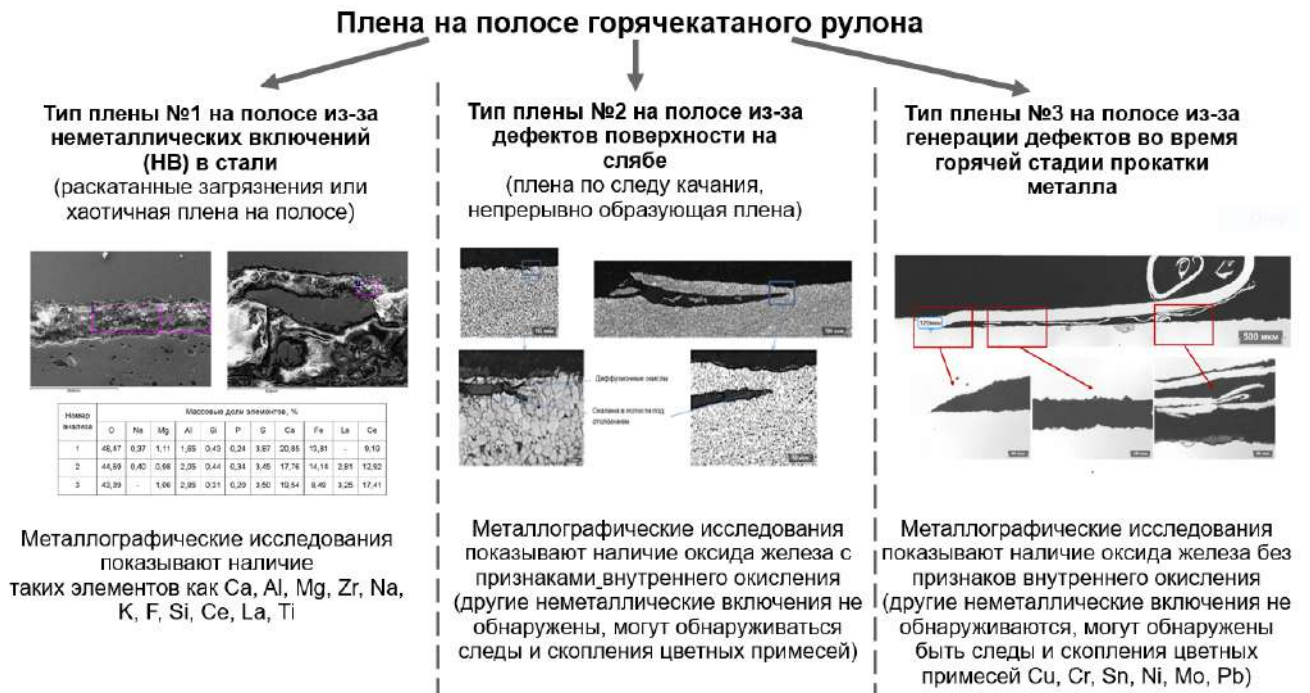


Рисунок 3.34 – Разделение дефекта плены на три типа с учётом её природы образования

Плена № 2 на металлопрокате из-за дефектов поверхности на слябе. Данный дефект связан с образованием трещин. В зоне дефекта обнаруживаются следы внутреннего окисления железа с окалиной и не обнаруживаются химические элементы как для плены № 1. Данный дефект формируется во время разливки металла на УНРС (кристаллизация слитка, охлаждение в зоне вторичного охлаждения (ЗВО), разгибе сляба с базового радиуса до горизонтального положения и пр.) и при нагреве сляба до температуры около 1150-1200 °С в туннельной печи происходит внутреннее окисление железа в трещине. Схема трансформации дефекта из литого металла в прокат представлена на рисунке 3.35. Данная плена располагается на определенном расстоянии от края полосы и имеет линейный характер или некую периодичность.

Плена № 3 образуется на металлопрокате из-за формирования дефектов во время горячей прокатки металла. Металлографическим способом может быть выявлена окалина и не обнаружены следы внутреннего окисления как для плены № 2 и химические элементы (включения) для плены № 1, то есть дефект формировался на этапе горячей прокатки. Частая причина данного типа плены – это прокат металла с оставшейся окалиной.

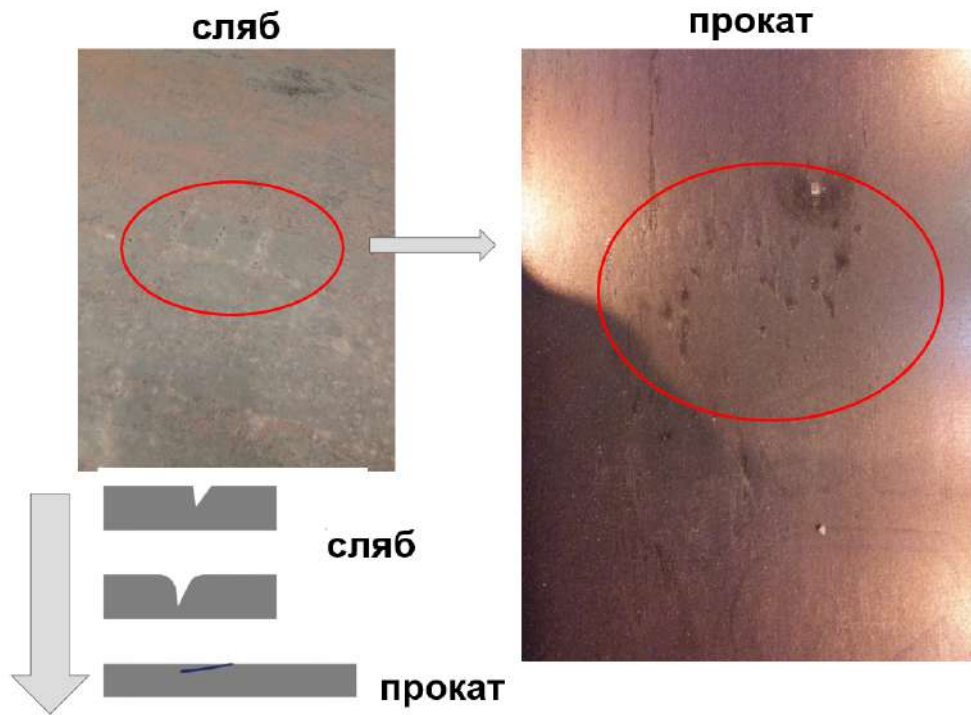


Рисунок 3.35 – Трансформация дефекта из сляба в рулонный прокат

В прокатных цехах при производстве сварных труб из горячекатаных рулонов ЛПК встречаются следующие дефекты, связанные с неметаллическими включениями: плена, пузырь-вздутие и обнаруживаемые внутри металла неметаллические включения методами неразрушающего контроля, например, УЗК (ультразвуковой контроль) или РТК (рентгеновский телевизионный контроль) и др. На рисунке 3.36 представлены общие виды дефектов в сварной трубе из-за неметаллических включений.

В работе [427] было установлено, что отсортировка непрерывнолитого металла на металлургическом предприятии по дефектам «плена» и «пузырь-вздутие» в зоне низких концентрации углерода снижается при повышении содержания водорода в стали промежуточного ковша, а уровень дефектов несплошности металла по УЗК-дефектов возрастает при повышении водорода и углерода. Показано, что для минимизации уровня дефектов и отсортировки металлопродукции на предприятии необходимо обеспечивать оптимальное соотношение концентрации водорода и углерода на этапе промежуточного ковша в соответствии с уравнением

$[H, \text{ppm}] = -68,78 \cdot [C, \text{масс.}\%] + 15,96, \text{ppm}$. Данное уравнение справедливо для низколегированных сталей с содержанием углерода от 0,13 до 0,22 масс. %. При $[C] < 0,13$ масс. % рекомендуемая концентрация $[H]$ составляет не более 7,0 ppm, а при $[C] > 0,22$ масс. % требуется минимально возможное содержание водорода в стали.



Рисунок 3.36 – Распространённые сталеплавильные дефекты в сварной трубе из-за неметаллических включений

По природе образования, по внешним и металлографическим признакам дефекты разделены на: дефекты сталеплавильного происхождения, прокатного происхождения и внутреннего строения. Установлены новые параметры разделения природы образования металлургических дефектов (сталеплавильная и прокатная) по их местам и причинам возникновения в процессе производства, которые позволили минимизировать затраты на дорогостоящие промышленные эксперименты по совершенствованию технологии.

Для сталеплавильных дефектов характерны следующие признаки:

- одиночное расположение на поверхности металлопроката дефектов, связан-

ных с качеством стали и периодическое расположение дефектов, связанных с разливкой на УНРС;

- наличие неметаллических включений в области дефекта;
- наличие широкой обезуглероженной зоны вблизи дефекта.

Для прокатных дефектов характерны следующие признаки:

- симметричное расположение дефекта на поверхности проката;
- периодичность расположения дефекта на поверхности проката;
- наличие вблизи дефектов аномального характера течения металла;
- различная степень деформации отдельных участков металла вблизи дефекта.

Исследование причин образования раскатанной поперечной трещины по следу качания кристаллизатора

Обнаружение дефекта «раскатанная поперечная трещина по следу качания» производилась с использованием оптической автоматизированной онлайн-системы контроля PARSYTEC. Съемка производилась с помощью двенадцати камер, установленных по шесть с каждой стороны полосы как сверху, так и снизу. Сбор данных осуществлялся в автоматическом режиме, при этом тщательный осмотр и обучение автоматического классификатора дефектов производил инженер-технолог.

Было установлено, что больше всего дефекта «раскатанная поперечная трещина по следу качания» образуется на стали 20. В среднем на стали 20 количество рулонов с таким дефектом может составлять 7-10 %.

Анализ показал, что, во-первых, дефект расположен только со стороны малого радиуса (верх полосы), во-вторых, в большей степени этому дефекту подвержены рулоны шириной более 1350 мм и толщиной более 5 мм. Доля таких рулонов с дефектом составляет 14-20 % от числа прокатанных на эти размеры. В меньшей степени этим дефектом поражены рулоны шириной менее 1350 мм и толщиной проката менее 5 мм. Их доля около 5 % от числа прокатанных на эти размеры. Очевидно, они выкатываются при производстве тонкого проката. Также это можно связать с более высокой температурой поверхности сляба в зоне разгиба, так и с выкатыванием дефектов при прокатке с большим коэффициентом вытяжки.

Выполненные металлографические исследования выявили у всех дефектов наличие обезуглероженного слоя и строчки диффузионных окислов. Это говорит о том, что трещина образовалась до туннельной печи, то есть на поверхности сляба до прокатки.

В сечении дефекты представляют собой тонкие разветвлённые несплошности, заполненные окалиной и распространяющиеся под углом к поверхности на глубине около 120 мкм. Вдоль дефекта микроструктура полностью обезуглерожена с ростом ферритного зерна. Аномального характера течения металла, характерного для дефектов прокатной природы происхождения, не обнаружено. По контуру дефекта расположены мелкие диффузионные окислы, определяющие высоко-температурное формирование дефекта. Скоплений неметаллических включений в дефектной зоне не наблюдается (рисунок 3.37).

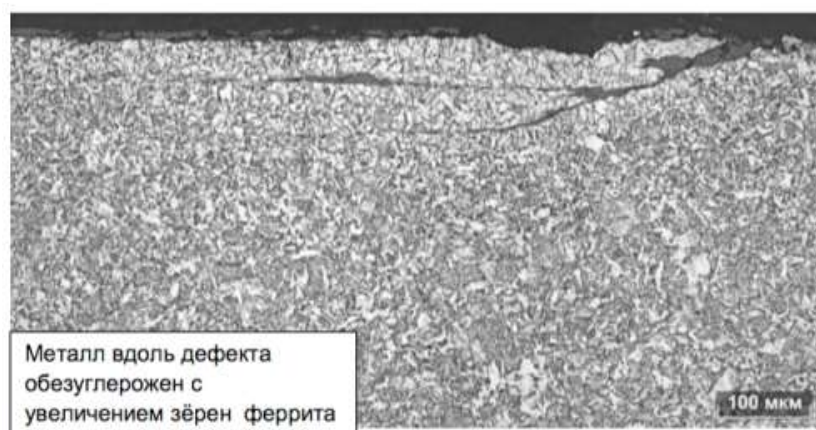


Рисунок 3.37 – Микроструктура по месту дефекта «раскатанная поперечная трещина по следу качания» на стали 20

Очевиден следующий механизм образования дефекта: след качания кристаллизатора – это концентратор напряжений. Глубина следов качания зависит от параметров качания: амплитуды и частоты, так как их соотношение определяет время опережения, от которого зависит глубина следов.

Основная причина формирования таких дефектов – это растягивающие напряжения и деформации на поверхности сляба. Они возникают в двух местах технологической линии УНРС: при изгибе сляба из вертикального положения до базового радиуса 5 м и разгибе сляба с базового радиуса 5 м до горизонтального положения. В первом случае растягивающим деформациям подвержена сторона

большого радиуса, во втором случае – сторона малого радиуса. Деформации в обоих случаях практически одинаковые, так как зависят от толщины сляба и величины базового радиуса. Однако трещин по большому радиусу нет или минимально. Разница только в одном – в температуре поверхности сляба. При изгибе она около 1200 °С, а при разгибе 850-950 °С.

Известно, что все стали имеют температурный провал пластичности, диапазон которого и по температуре, и по величине потери пластичности разный [272]. Сталь марки 20 содержит 0,025-0,035 масс. % алюминия и 0,007-0,012 масс. % азота. При таких концентрациях алюминия и азота выделение нитридов алюминия (AlN) происходит в интервале температур 950-1000 °С в зависимости от произведения [Al]X[N]. Выделение нитридов алюминия вызывает охрупчивание стали и появление температурного провала пластичности. Исследования пластичности стали 20, проведенные в ИТЦ АО «ВМЗ» (г. Выкса) на аппарате Gleeble показали, что провал пластичности происходит в интервале температур 800-970 °С. Повышение произведения [Al]X[N] сдвигает провал пластичности в сторону более высоких температур и расширяет его. Поэтому необходимо иметь содержание алюминия и азота на нижнем марочном пределе.

Металлургический анализ образования дефекта «раскатанная поперечная трещина по следу качания» проводился с использованием всех возможных источников сбора и обработки технологических параметров производства в ЛПК. Также был проведен и литературный обзор образования дефектов на тонкослябовых УНРС [144, 146, 316, 370]. Дефекты можно разделить на две группы. Первая группа дефектов, которые образуются на слябе в процессе отливки на УНРС, могут быть полностью ликвидированы на стадии горячей прокатки. Вторая группа дефектов обусловлена ненадлежащими условиями прокатки [316].

Установленные основные технологические параметры с возможным влиянием на образование дефекта на стали 20 представлены в таблице 3.19.

Таблица 3.19 – Перечень технологических параметров, влияющих на дефект «раскатанная поперечная трещина по следу качания»

Технологический параметр	Влияние на развитие дефекта «раскатанная поперечная трещина по следу качания»
1. Колебания уровня металла в кристаллизаторе (в процентах или в мм) и среднеквадратичное отклонение)	Снижение колебаний уровня металла в кристаллизаторе снижает дефект
2. Скорость и изменение скорости литья (м/мин)	Стабильная скорость разливки без изменения снижает дефект
3. Поток металла на УНРС (т/ч)	По литературным данным [316] стабильный и максимально допустимый поток металла снижает дефект
4. Положение позиции стопора (мм)	Снижение случаев затягивания разливочного стакана тугоплавкими включениями минимизирует дефект
5. Перегрев металла над температурой ликвидуса (°С)	По литературным данным [316] эффект снижения количества дефектов при перегреве менее 15 °С
6. Ширина разливаемого сечения (мм)	Снижение ширины разливаемого сляба снижает дефекты
7. Глубина погружения разливочного стакана в кристаллизаторе (мм)	По литературным данным [316] количество дефектов минимально при средних значениях погружения стакана (крайние значения верхней и нижней позиций разливочного стакана не желательны)
8. Температура поверхности сляба перед и после туннельной печи (°С)	Повышение температуры снижает дефект
9. Химический состав стали [S], [Ti], [Al], [Nb]	Количество случаев появления дефекта снижается при соблюдении следующих условий: [S] ≤ 0,0030 масс. % [Ti] ≤ 0,0015 масс. % [Al] ≤ 0,0250 масс. % Микролегирование ниобием увеличивает развитие дефекта
10. Чистота стали по оксидным неметаллическим включениям [O] _{общий}	По литературным данным производство чистых сталей дефект снижает
11. Используемый материал кристаллизатора	Применение плит кристаллизатора с никелевым или другим покрытием снижает развитие дефекта
12. Параметры качания кристаллизатора (амплитуда и частота, закон качания)	Достаточно низкое время опережения снижает дефект (менее 0,08 секунд)
13. Толщина проката (мм)	Прокат толщины менее 5 мм снижает дефект

В результате проделанной работы были внедрены следующие корректирующие мероприятия в ЛПК с целью снижения образования дефекта «раскатанная поперечная трещина по следу качания» на стали 20:

- снижена интенсивность охлаждения сляба в зоне вторичного охлаждения на 25 %;
- исключено применение глинозёмсодержащих материалов с повышенным

содержанием оксида титана (TiO₂);

- снижена концентрация в металле общего алюминия с 0,028 до 0,022 масс. %;

- повышена температура нагрева сляба в туннельной печи в среднем на 10 °С.

3.11 Поиск и подтверждение значимых технологических параметров в формировании сталеплавильных дефектов из-за неметаллических включений с применением методов углубленной аналитики и машинного обучения

3.11.1 Пример на производстве тонкого сляба

Технологическая цепочка производства трубы включает как трубные цеха, так и производство рулона в ЛПК (рисунок 3.38). Периодически в трубных цехах возникают отбраковки по дефектам металлургического (плена, пузырь-вздутие и индикации неметаллических включений внутри труб) и прокатного происхождений. В таких случаях необходимо в максимально короткие сроки найти и устранить причину для недопущения дальнейшего производства брака. Обычно такая задача решается отдельным сбором информации по браку в трубных цехах, отдельным сбором информации по параметрам в сталеплавильном и прокатном переделах, связыванием в excel-файлах всей информации и проведением анализа «глазами» на месте. Либо сбор данных несколькими обученными инженерами-технологами посредством SQL-запросов² из различных баз данных и проведение автоматизиро-

² SQL-запрос – язык программирования структурированных запросов (SQL, Structured Query Language), который используется в качестве эффективного способа сохранения данных, поиска их частей, обновления, извлечения и удаления из базы.

ванного анализа. При этом применяется лишь малая часть математических алгоритмов для анализа.

Было предложено произвести поиск значимых технологических параметров в формировании сталеплавильных дефектов с применением метода углубленной/продвинутой аналитики (Advanced Analytics) и машинного обучения (Machine learning), с использованием большого массива исходных данных и переход с рутинного ручного анализа технологических данных в принудительную обработку в течение нескольких минут.

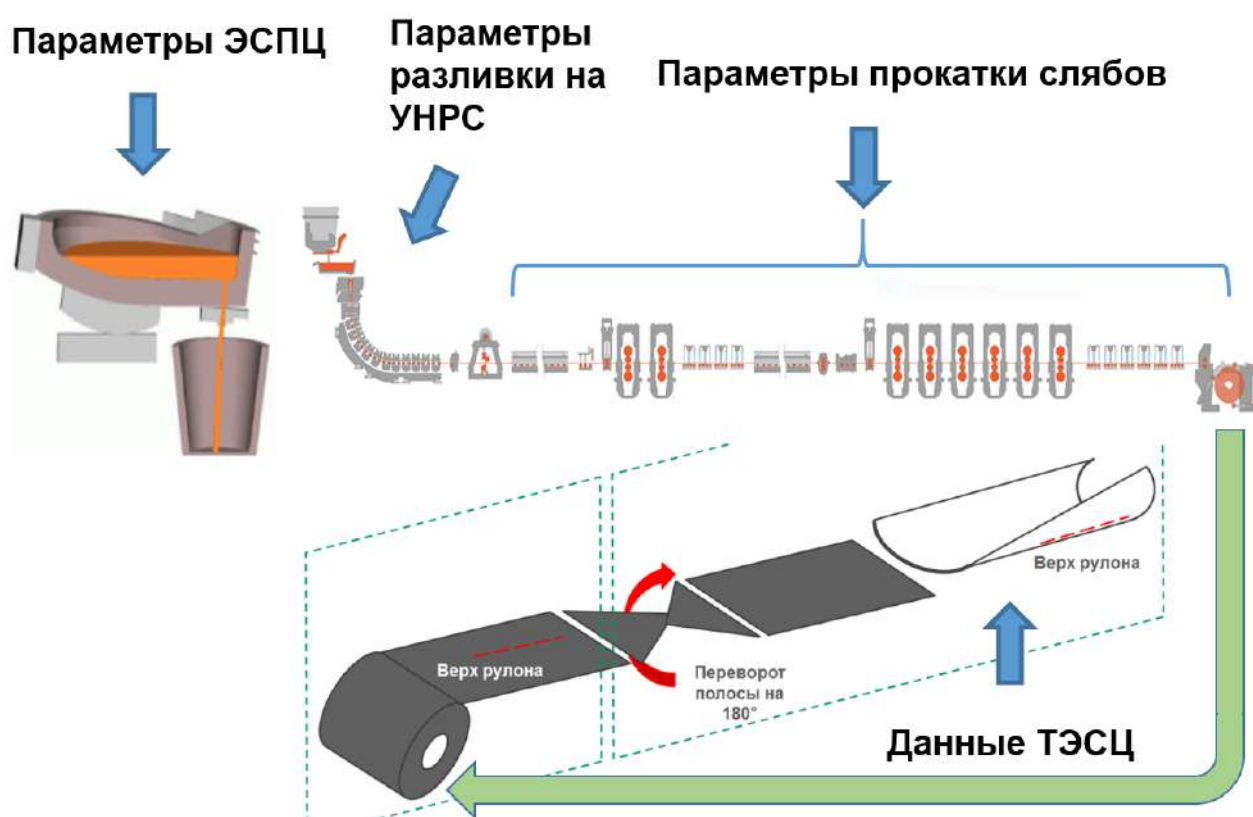


Рисунок 3.38 – Анализируемые параметры и данные из сталеплавильного, прокатного и трубного производства

Объём исследования составил 48 916 рулонов (слябов) и из них с дефектами плена и/или пузырь-вздутие было 1150 шт. За дефектный рулон принимался такой рулон, если более 15 % труб, изготовленных из него, имеют дефекты «плена» или «пузырь-вздутие». В анализе удалось одновременно охватить данные от выплавки стали до регистрации дефектов в трубном цехе (ТЭСЦ). Предварительно

данные готовились по следующей цепочке: «сбор-хранение-нормализация-анализ-применение». Также применялся структурированный подход внедрения элементов углубленной аналитики, который представлен в главе 2 в таблице 2.1.

Данные электросталеплавильного цеха (ЭСЦ) включают в себя следующее (~120 параметров): параметры плавки в печи, на установке «ковш-печь» и вакууматоре, химический состав шлак и стали, отдаваемые материалы в производство, шихтовка плавок, содержание растворенного кислорода, содержание водорода в жидкой стали, температура стали и др.

Данные разливки на УНРС (~250 параметров): размер сляба, данные по сериям, средние значения технологических параметров и среднеквадратичные отклонения параметров УНРС и др.

Данные прокатки слябов (~380 параметров): информация о рулонах (листах и штрипса), параметры охлаждения проката, данные по энергосиловым параметрам прокатки, по валкам, по туннельной печи нагрева слябов и др.

Данные трубоэлектросварочного цеха (ТЭСЦ) прежде всего включали в себя информацию о поступивших рулонах, произведенных труб, зарегистрированных дефектов в трубе, обнаруженных визуальным методом.

С целью выявления наиболее релевантных технологических параметров был применён метод углубленной аналитики и машинного обучения с применением дерева принятия решений, модели «случайный лес», регрессии и опорные вектора, а «градиентный бустинг» выбрал из них лучшие модели. Результаты применения трёх алгоритмов машинного обучения к ~ 800 технологическим параметрам литейно-прокатного комплекса представлены на рисунке 3.39.

Важность признаков. Алгоритм 1



Важность признаков. Алгоритм 2



Важность признаков. Алгоритм 3



Рисунок 3.39 – Результаты применения алгоритмов машинного обучения к ~800 технологическим параметрам сталеплавильного производства, разливки стали на УНРС и горячего проката рулонов

В результате исследования были применены методы углубленной аналитики и сформулированы следующие выводы.

1. Установлены и подтверждены влияющие технологические параметры

на дефекты: не стабильность разливки металла на УНРС (позиция стопора и уровень металла в кристаллизаторе), химический состав стали, состояние оборудования УНРС и прокатного стана, следствия от нестабильности на УНРС – это технология внепечной обработки стали, неметаллические включения в стали, применяемые материалы в технологии и др. Это говорит о том, что совершенствование технологии производства чистых сталей с низким содержанием включений является правильным и важным направлением для снижения дефектов и повышения качества металлопродукции.

2. Необходимо снижать количество «анализа глазами», а также переходить на автоматический контроль качества собираемых данных.

3. Для подготовки и обработки данных нужна дополнительная работа. С другой стороны, к анализу и интерпретации результатов необходимо привлекать как можно большее количество пользователей и специалистов (экспертов). Но для этого необходимо специальное программное обеспечение, с возможностью удобной визуализации и гибкой отчётности.

4. Анализ данных проводился лишь в направлении «технологические параметры → дефект», но в будущем рекомендуется проводить исследования «технологические параметры ↔ технологические параметры» и «дефект».

Исходя из анализа взаимосвязей были сделаны выводы по механизму образования дефектов в трубе. Ниже по степени важности в порядке уменьшения определены следующие направления работ по качеству металла для сталеплавильного производства.

Направление № 1 «оксидные включения в стали» – это снижение в металле неметаллических включений (параметры: позиция стопора-моноблока, содержание в стали кальция и $Al_{\text{окс}}$, Ti и V). Важные взаимосвязи, например, колебания уровня металла в кристаллизаторе и позиция стопора-моноблока были поставлены на оперативный контроль в действующем производстве.

Направление № 2 «режим работы оборудования» – это состояние оборудования или ограничение по работе оборудования с учётом технологии (охлаждения в кристаллизаторе, параметры расходов воды в зоне вторичного охлаждения (ЗВО),

роликовая проводка и сегменты УНРС, состояние оборудования прокатного стана и др.). К этому можно отнести формирование поперечных трещин из-за чрезмерного и неравномерного охлаждения сляба в ЗВО с целью получения плотной макроструктуры.

Направление № 3 «химический состав стали» – это подтверждение того, что вредные примеси в металле негативно влияют на качество металлопроката. Известно, что ослабление межкристаллитной прочности примесями цветных металлов, которые располагаются по границам зёрен, приводят к ухудшению горячей пластичности (Cu, Cr, Sn, Ni, Mo, V, Pb и др.) [52, 116]. В качестве шихты в ДСП следует применять чистые материалы, такие как чугун, железо прямого восстановления (ГБЖ и ПВЖ), обрезь слябов от конвертерного производства и др.

Направление № 4 «уровень металла в кристаллизаторе» – это минимизация колебаний уровня металла в кристаллизаторе. Такие колебания часто обусловлены затягиванием проходных сечений на участке между стопором и стакан-дозатором ковша. Необходимо внедрять мероприятия, которые снижают колебания уровня металла в кристаллизаторе: улучшения жидкотекучести металла и исключения в металле тугоплавких включений, совершенный дизайн разливочного стакана УНРС [278, 302, 303], более точный контроль уровня металла в кристаллизаторе, улучшенная роликовая проводка УНРС и др.

Весомость этих направлений работ на образование дефектов металлопродукции представлена следующим образом:

- направление № 1 «оксидные включения в стали» – 0,034 (40,5 %);
- направление № 2 «режим работы оборудования» – 0,034 (40,5 %);
- направление № 3 «химический состав стали» – 0,010 (11,9 %);
- направление № 4 «уровень металла в кристаллизаторе» – 0,006 (7,1 %).

С целью снижения дефектов в трубном переделе необходимо в сталеплавильном производстве интенсивно реализовывать мероприятия, снижающие влияние факторов на образование дефектов по направлениям № 1 и 2, а также параллельно совершенствовать технологию производства стали и по остальным направлениям.

Таким образом, полученные данные, которые представляются после корректной обработки «больших данных» дают полезную информацию по весомости влияния тех или иных параметров, как по отдельности, так и в сумме (комплексное влияние). Руками (или анализ глазами) одному человеку без такого инструмента обработки данных сделать это практически невозможно или это будет очень трудоёмко и занимать продолжительное время. Скорее всего, проводить такие углубленные анализы будет полезно после реализации глобальных мероприятий в производственном цехе по качеству или модернизации оборудования и производства.

Анализ «больших данных» должны делать специально обученные люди, а экспертизу специалисты, которые разбираются в деталях и видят картину по технологии и природе образования дефектов.

Обработка больших данных – это дополнительный инструмент для технологов, но не основной. Также необходимо понимать, что данные имеют ценность только в том случае, когда ими начинаешь пользоваться, а не просто собирать и архивировать. Технология «больших данных» не даст сейчас и завтра сверх эффектов, но если эту тему поддерживать и развивать, то в будущем может дать хорошие результаты по стабильности технологии и производству высококачественной стали. Следует смотреть на реальные данные, которые удалось собрать и спрогнозировать, как могла выглядеть ситуация, недоступная обычным наблюдением и мониторингом. Большие данные – это также дисциплина и возможность начать собирать те данные, которые раньше не собирались или на которые металлургические предприятия не обращали внимание. Из недостатков можно отметить следующее: «большие данные» не решают текущих проблем с качеством, но смогут быть дополнительным инструментом для правильно поставленных задач по качеству и совершенствованию технологии.

3.11.2 Пример на производстве сортовых и блюмовых заготовок

Методология проведения работы

Основная идея построения математических моделей заключалась в углублённом анализе большой базы данных, накопленной АО «ПНТЗ» за период с 2020 по 2022 г. Используемые методы машинного обучения описаны в работе [369].

Типовая технологическая схема производства изделий на АО «ПНТЗ» включает в себя выплавку стали в ДСП; внепечную обработку на УКП с возможностью вакуумирования в камерном вакууматоре; разливку стали на сортовой и блюмовой УНРС. Трубы производят из круглых непрерывнолитых заготовок диаметром от 145 до 600 мм. В настоящей работе были рассмотрены первые три этапа сталеплавильного производства: от выплавки в ДСП до разливки на УНРС.

Методология проведения работы состоит из следующих основных этапов.

1. Анализ данных выборки, включая проверку их соответствия теоретическому нормальному распределению.

2. Выявление для каждого из рассматриваемых этапов сталеплавильного производства параметров технологического процесса, наиболее влияющих на содержание неметаллических включений и случаи возникновения брака, связанного с включениями при прокате (далее – значимых признаков). Определение для каждого из выявленных признаков областей желательных значений с точки зрения снижения загрязнённости по включениям и связанного брака.

3. Разработка с помощью методов углубленного анализа данных по всей технологической цепочке предварительных моделей прогноза процессов формирования и удаления неметаллических включений и прогноза случаев брака, связанного с ними.

Анализ выборки

Объем выборки составил более 27 200 плавок. Выборка включала в себя значительное количество данных, в том числе общие паспортные данные по каждому

этапу, моменты загрузки и вес загружаемых материалов, замеры температуры, содержания растворенного кислорода, химического состава металла и шлака, расходов электроэнергии на этапах ДСП и УКП, данные сигналов при разливке на УНРС, конечный химический состав готовой продукции, количественные данные по содержанию и виду неметаллических включений, по общему браку и отдельным видам дефектов готовой продукции. Однако стоит отметить, что исследованию на включения подверглось только около 11% плавов из предоставленной суммарной выборки [434].

Основные параметры технологического процесса, планируемые к рассмотрению в качестве признаков для построения стохастических моделей и моделируемые функции в представленной выборке были проверены на соответствие теоретическому нормальному распределению. В качестве критерия использовалось сравнение формы гистограммы распределения соответствующего признака с формой теоретического нормального распределения с определением объема выборки в интервале $[\mu \pm 1.1 \sigma]$. Данный объем должен соответствовать 70-80 % от общего объема выборки. Здесь μ – среднее значение признака выборки, σ – среднеквадратическое отклонение признака выборки.

Результаты тестирования показали, что большинство параметров технологического процесса, планируемых для использования в качестве признаков в процессе моделирования, отвечают гипотезе об их нормальном распределении.

Также были сформулированы целевые границы предельных значений моделируемых функций, которые должны быть достигнуты при использовании результатов моделирования при управлении процессом (см. таблицу. 3.20). Наличие данных границ позволяет использовать при построении моделей как регрессионные, так и классификационные методы машинного обучения. Целевые границы установлены согласно выражению $[\mu \pm 1 \sigma]$. Наличие в таблице 3.20 разбиения на плавки с вакуумированием и без вакуумирования связано с различными вариантами технологии, реализуемых на предприятии, и позволяет повысить качество прогноза создаваемых моделей.

Таблица 3.20 – Целевые границы предельных значений моделируемых функций

Моделируемая функция	Плавки без вакуумирования		Плавки с вакуумированием	
	Целевая граница [$\mu \pm 1 \sigma$], % и балл	Доля выборки, за целевой границей, %	Целевая граница [$\mu \pm 1 \sigma$], % и балл	Доля выборки, за целевой границей, %
Продукция 1 сорта	90,97	14,03	89,75	16,5
Плены внутренние	4,32	7,44	4,91	11,55
Плены наружные	1,34	4,58	1,77	9,47
НВ: «силикаты»	3,3	16,7	3	16,7
НВ: «сульфиды»	0,815	17	0,94	27,4
НВ: «силикаты недеформируемые»*	3,13	12,3	3	13,6

*в таблице 3.20 под «силикатами недеформируемыми» подразумевается смесь различных неметаллических включений (НВ), в том числе алюминатов кальция и магния. В таблице 3.20 использована терминология, соответствующая ГОСТ 1778.

Выделение значимых признаков на этапе выплавки стали в ДСП

На этапе выплавки стали в ДСП были рассмотрены значимые признаки: длительность периода от момента выпуска из ДСП до окончания разливки (с), длительность выпуска стали из ДСП (с), содержание растворённого кислорода в металле перед выпуском (ppm), температура стали (°C), усвоение кремния при раскислении (кг/т и в %), удельный расход кислорода на плавку в ДСП (м³/т).

Для выявления характера влияния каждого из признаков на содержание неметаллических включений и связанных с ними дефектов был использован непараметрический способ оценки плотности случайной величины: ядерная оценка плотности (Kernel density estimate; KDE – см., например, [157, 435, 436]). Для наглядного представления влияния признака на изменение рассматриваемой функции (количества включений либо уровня дефектов) две KDE-диаграммы, построенные для выборок, соответствующих различным значениям функции (ниже и выше установленного предельного значения) были наложены друг на друга. В связи с тем, что на KDE-диаграммах по оси ординат откладывается плотность распределения функции, а не количество случаев достижения того или иного значения функцией в выборке, возможно сопоставление двух выборок, значительно отличающихся

между собой по количеству наблюдений (например, малый процент наблюдений с выявленным браком по сравнению с общим числом наблюдений). Пример наложения KDE-диаграмм для одного из признаков представлен на рисунке 3.40.

При рассмотрении влияния признаков этапа ДСП на протекания процессов на этапе УКП было показано, что состав шлака ДСП и окисленность металла на выпуске оказывают значимое влияние на процессы раскисления металла, формирование шлака и протекание процесса десульфурации на УКП. Влияние указанных признаков во многом связано с попаданием печного шлака в конце выпуска плавки из ДСП в ковш.

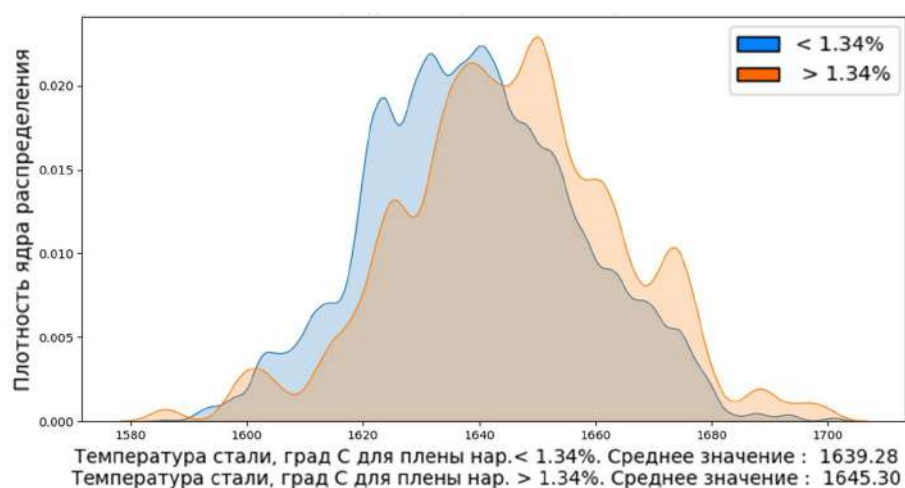


Рисунок 3.40 – Наложение KDE-диаграмм на примере влияния температуры стали (°С) на возникновения дефекта «плена наружная» (%)

Для прогноза состава шлака ДСП разработана статическая модель плавки в ДСП, включающая в себя систему линейных уравнений материального баланса по каждому компоненту металлического расплава и шлака. Для прогноза содержания оксидов железа в шлаке система дополнена уравнением баланса кислорода.

На рисунке 3.41 в качестве примера представлены результаты сравнения фактических значений с расчётными по статической модели ДСП для одного из параметров шлака. Схожие значения получены для всех рассмотренных расчётных признаков.

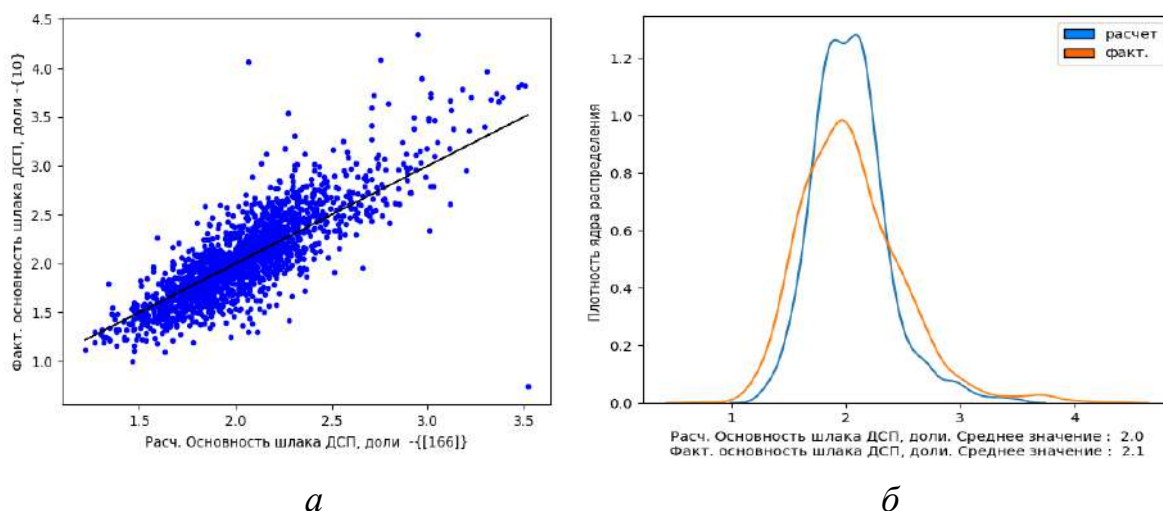


Рисунок 3.41 – Результаты сравнения фактической основности шлака с рассчитанной по статической модели ДСП, представленные в виде точек (а) и KDE-диаграмм (б)

Выделение значимых признаков на этапе обработки стали на УКП

Среди фактически измеряемых признаков были рассмотрены: максимальный расход аргона на продувочные пробки (л/мин), перегрев металла с УКП (°С), химический состав стали по окончании обработки на УКП.

Так же, как и в случае выплавки стали в ДСП, была дополнительно разработана предварительная модель обработки стали на УКП, включающая систему линейных уравнений материального баланса, которые адаптировались к реальному процессу с помощью углублённого анализа данных с использованием ЭВМ. Также система была дополнена моделью прогноза количества шлака ДСП, попавшего в ковш при выпуске металла из ДСП. Прогноз количества шлака осуществлялся на базе материального баланса по марганцу при условии его полного восстановления из печного шлака.

Для оценки природы неметаллических включений, образующихся в процессе обработки металла на установке УКП согласно методике, предложенной в работе [409], было рассчитано равновесное содержание в неметаллических включениях (Al_2O_3) и (MgO) в системе $CaO-Al_2O_3-MgO$ для данного состава металла и температуры. Также было рассчитано отношение содержания серы в металле к равновесному с включениями CaS и содержанию серы в металле (далее, $[S]/[S]_{равн.}$). Также

было рассчитано равновесное содержание растворенного кислорода в металле $[O]_{\text{раств.}}$ на различных этапах и изменение $[O]_{\text{раств.}}$ между этапами.

Полученные результаты показали, в частности, что равновесное содержание MgO в включениях лежит в пределах 0,5...3,5 %, что соответствует данным для эндогенных включений трубных заготовок, приведённых в работе [354, 431] и указывает на то, что основная масса включений с MgO представлена экзогенными включениями.

Выделение значимых признаков на этапе разливки стали на УНРС

Для оценки влияния признаков этапов ДСП и УКП на этап разливки, а также для количественной оценки влияния процесса разливки на качество металла, были рассчитаны следующие параметры процесса разливки металла.

1. Среднее значение параметра эрозии металлопроводки сталеразливочного и промежуточного ковшей E , мм/период (определяется по негативному изменению положения стопора).

2. Среднее значение параметра затягивания металлопроводки сталеразливочного и промежуточного ковшей Z , мм/период (определяется по положительному изменению положения стопора).

3. Среднее значение параметра разливаемости $\Pi = E + Z$, мм/период.

Среди признаков этапа разливки, влияющих на загрязнённость неметаллическими включениями и возникновение дефектов, связанных с включениями, были выделены: E , Z , Π , скорость разливки на УНРС, отклонение уровня металла в кристаллизаторе от среднего, изменения равновесного содержания $[O]$ при кристаллизации.

Анализируя данные, полученные для каждого из этапов, сделан вывод, что все рассматриваемые этапы металлургического передела оказывают влияние на количество неметаллических включений и возникновение дефектов из-за них.

Результаты построения предварительных моделей

Изначально была предпринята попытка осуществить построение предварительных моделей прогноза процессов формирования и удаления неметаллических

включений с помощью регрессионных методов машинного обучения. При построении модели использовался принцип построения ансамбля [369], состоящего из моделей, построенных на базе следующих регрессионных методов машинного обучения: метод построения дерева решений; метод градиентного бустинга деревьев решений; метод построения случайного леса деревьев решений. Сам ансамбль выстраивался с помощью метода на базе нейронных сетей.

Результаты, полученные с помощью регрессионных моделей, показали высокую степень достоверности на обучающем наборе данных (коэффициенты корреляции $R_{\text{train}} = 0,8 \dots 0,9$ для 80 % общей выборки), однако на тестовом наборе данных (20% общей выборки), коэффициент корреляции R_{test} составили лишь $0,1 \dots 0,2$, что говорит о переобученности моделей и об их низкой прогнозной способности.

По этой причине было принято решение о дальнейшем использовании методов классификации для построения моделей формирования и удаления включений.

При использовании методов классификации значения моделируемой величины разделяются на классы (области) и осуществляется построение моделей распределения данной величины между классами. Наличие неметаллических включений в металле было разделено на 2 класса: $0 \dots 3$ балла и $3 \dots 5$ баллов. При этом использовался тот же принцип построения ансамбля моделей с применением на конечном этапе метода на базе нейронных сетей, что и в случае регрессионных моделей.

Пример работы предварительной модели прогноза процессов формирования и удаления неметаллических включений представлен на рисунке 3.42.

Значения коэффициента детерминации моделей на обучаемых выборках (R'_{train}) лежат в пределах $0,9 \dots 1,0$, а значения коэффициентов детерминации моделей на тестовых выборках (R'_{test}): $0,76 \dots 0,8$, что свидетельствует о хороших прогнозных качествах построенных моделей. Количество корректно предсказанных плавок с неметаллическими включениями в пределах $3 \dots 5$ балла составляет свыше 90 % от фактического количества плавок с включениями в данных пределах.

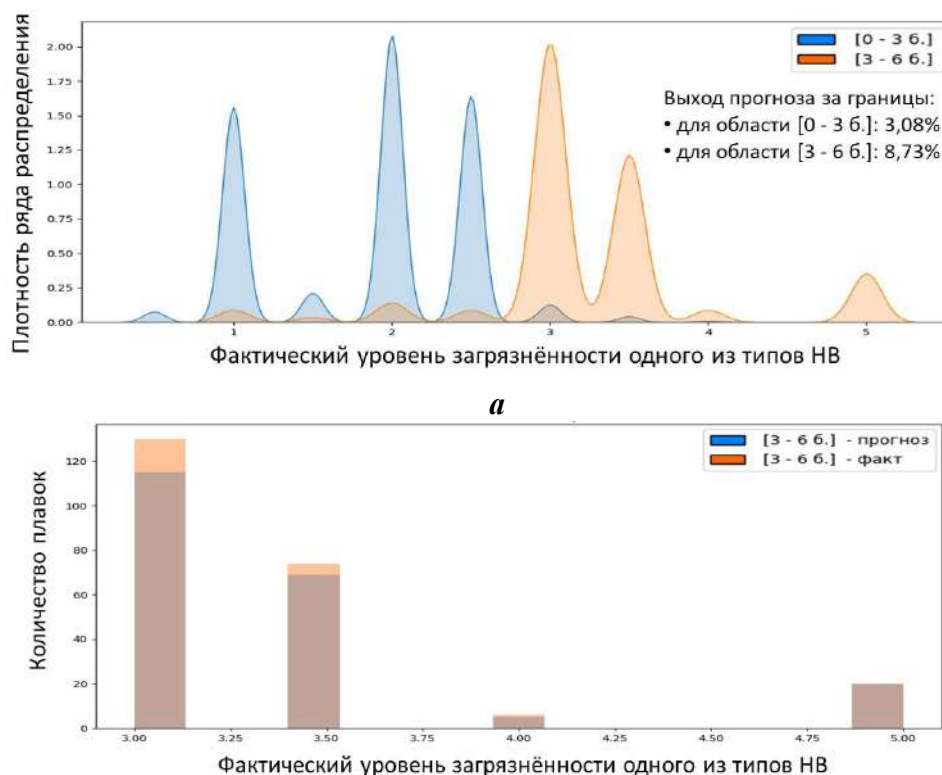


Рисунок 3.42 – Результаты работы предварительной модели на примере прогнозирования загрязнённости металла одним из типов включений, $R'_{\text{train}}=0,97$, $R'_{\text{test}}=0,78$: а) Наложение в виде KDE-диаграммы результатов прогноза распределения плавок в областях с пониженным (от 0 до 3 баллов) и повышенным (от 3 до 5 баллов) содержанием одного из типов неметаллических включений на ось фактической загрязнённости по данному типу включений; б) сопоставление результатов прогноза случаев повышенной загрязнённости металла одним из типов неметаллических включений по разработанной модели с фактическими данными (адекватно предсказано 209 из 230 плавок)

Аналогичный подход был применён и для построения предварительных моделей прогнозирования количества случаев брака готового проката, однако в данном случае разбиение моделируемых видов брака на классы происходило согласно таблице 3.21.

Таблица 3.21 – Области разбиения моделируемых видов брака на классы

Вид брака	1 область	2 область
Величина 1 сорта проката, %	90,97 – 100	50 – 90,97
Плена внутренняя, %	0 – 4,32	4,32 – 14
Плена наружная, %	0 – 1,34	1,34 – 7

Значения R'_{train} данных моделей лежат в пределах $0,9 \dots 1$, а $R'_{\text{test}} = 0,88 \dots 0,95$, что свидетельствует о хороших прогнозных качествах построенных моделей.

Разработаны предварительные модели прогноза формирования и удаления неметаллических включений и модели прогноза количеств случаев брака готового проката, отличающихся достаточно высокой прогностической способностью. Таким образом, продемонстрирована принципиальная возможность построения подобных моделей с использованием методов машинного обучения. При этом показано, что для решения поставленной задачи более целесообразным является использование классификационных методов машинного обучения.

Выявлены основные признаки технологических процессов выплавки полупродукта в ДСП, обработки стали на УКП и её разливки на УНРС, влияющие на формирование неметаллических включений и возникновение сопутствующих дефектов готового проката, определены оптимальные интервалы изменения величин признаков и пути их достижения.

С целью получения прикладного применения, представленного подхода, необходима предварительная подготовка массива данных, а также осуществление интерпретации результатов машинного обучения (углубленного анализа), основывающийся на фундаментальных законах и физико-химических процессах, протекающих в сталеплавильном производстве.

Выводы по главе 3

1. Выполненный анализ комплекса мероприятий производства высококачественных сталей от выплавки до разливки позволил применить новый подход разработки технологии производства чистых и сверхчистых сталей с применением всех доступных современных технологий и инструментов. Основные направления,

которые были охвачены сразу: выпуск плавки, раскисление, шлакообразование, десульфурация, легирование, продувка расплава инертным газом, модифицирование включений, защита от вторичного окисления металла, применяемые материалы и огнеупоры на выплавке и разливке стали.

2. Предложенный комплексный подход оценки поступления кислорода в расплав металла позволяет определять проблемные участки в технологии для разработки эффективных мероприятий и корректирующих действий в сталеплавильном цехе, а также осуществлять адекватную оценку реализованных мероприятий.

3. Установленные оптимальные расходы и виды материалов на выпуске плавки позволили улучшить технологический процесс производства стали на внепечной обработке с получением экономии материалов, ресурсов и высокого выхода годной стали.

4. Комплексный подход расчёта шлакообразования в сталеразливочном ковше позволил одновременно оптимизировать технологию на выпуске плавки и на внепечной обработке с учётом влияния на качество производимой стали.

5. С целью минимизации образования магнезиальной шпинели рекомендуется в шлаке повышать концентрацию Al_2O_3 и не использовать материалы с повышенным содержанием MgO , а в металле минимизировать концентрацию растворенного алюминия $[Al]$ и не применять материалы с повышенным содержанием магния.

6. Оценку эффективности технологии производства стали с низким содержанием включений рекомендуется осуществлять через контроль стабильности разлива металла на УНРС за счёт внедрения в работу компьютерных автоматических программ слежения за позиционированием стопора.

7. Разработаны и внедрены эффективные мероприятия, снижающие случаи попадания тугоплавких неметаллических включений с внутренней поверхности разливочного стакана промежуточного ковша в слиток. Установлено и научно обосновано предельное содержание вредных элементов в стали, раскисленной алюминием: общего кислорода – не более 0,0020 масс. %, серы – не более 0,0030 масс. % и магния – не более 0,0008 масс. %, превышение которых приводит

к значительному снижению качества готовой металлопродукции за счёт формирования избыточного количества неметаллических включений.

8. Расчёты в STM показали, что процессы вторичного окисления через шлак могут составлять от общей доли окисления от 5 до 50 % (в среднем – 25 %). Для получения низкого содержания общего кислорода исключения поступления кислорода из воздуха будет недостаточно, необходимо также обеспечить снижение концентрации SiO_2 в шлаке в промежуточном ковше до уровня ниже 40 масс. %.

9. Определена фактическая доля влияния физико-химических свойств огнеупорного материала промежуточного ковша на процесс общего вторичного окисления расплава при производстве высококачественной стали, раскисленной алюминием, которая может составлять до 10 % от общего окисления. Доля влияния была определена путём комплексного подхода учёта поступления кислорода извне от всех возможных источников, что обеспечивает будущее развитие технологий производства сталей до сверхнизкого содержания включений за счёт управления вторичным окислением стали.

10. В результате выполненных расчётов в STM дополнительно были разработаны параметры оперативной оценки вторичного окисления при разливке чистых сталей на УНРС. Оперативная оценка окисления на разливке УНРС позволяет осуществлять поиск проблем в технологии производства чистых сталей с целью быстрого и эффективного воздействия на технологию.

11. В результате проделанной работы и изучения прорывов на тонком слябе были разработаны рекомендации по их минимизации возникновения на УНРС по применяемым материалам, обслуживанию оборудования УНРС, мониторингу и контролю тепловой карты кристаллизатора, содержанию газов в металле (водород и азот) и реализации мероприятий, исключающих колебания уровня металла в кристаллизаторе путём корректировки химического состава стали и содержания в ней неметаллических включений, и снижению процессов вторичного окисления металла во время разливки, а также снижению в металле общего кислорода до уровня не более 0,0020 масс. %.

12. С целью снижения в металле эндогенных и экзогенных включений, в состав которых входит магнезиальная шпинель ($MgO \cdot Al_2O_3$), для трубного сортамента общепринятых мероприятий недостаточно. Поэтому необходимо дополнительно реализовывать мероприятия по снижению отрицательного влияния огнеупоров и шлака в ковше на качество стали. К таким мероприятиям относится стабилизация химического состава шлака, 100 % контроль химического состава шлака и используемых материалов, дополнительное оцифровывание технологических параметров сталеразливочного ковша, ужесточение требований к технологии применения огнеупоров сталеразливочного ковша, его подготовка, снижение времени нахождения металла в сталеразливочном ковше.

13. Было рекомендовано во время разливки металла на УНРС осуществлять контроль за поверхностными дефектами и за «прилипанием» корочки слитка к кристаллизатору, так как причины данных отклонений связаны с процессами вторичного окисления металла.

14. На основании исследований и изучения природы дефектов металла предложено разделять дефект «плена» на три типа: 1 – плена из-за неметаллических включений; 2 – плена из-за трещин на поверхности непрерывнолитого металла; 3 – плена, формирующаяся в процессе деформации. Добавлена новая информация о факторах и технологических параметрах, влияющих на образование и развитие дефектов, а также их трансформацию в процессе прокатки. Кроме этого, учтён дефект плена «прокатная» с целью однозначного разделения дефектов, не связанных со сталеплавильным производством и неметаллическими включениями. Таким образом, исключены разногласия по источнику возникновения дефекта из-за неметаллических включений, что позволит выйти на необходимые мероприятия для конкретного случая или металлургического предприятия.

15. В результате исследования влияющих параметров на дефекты в трубе «плена» и «пузырь-вздутие» с применением прогнозной аналитики большого массива данных, были установлены и подтверждены значимые технологические параметры образования сталеплавильных дефектов: влияние нестабильности разливки

металла на УНРС через параметр «позиция стопора» и «уровень металла в кристаллизаторе», химический состав стали и содержание в ней вредных примесей, работа оборудования УНРС и стана горячей прокатки. Для более глубоких аналогичных исследований следует проводить анализы данных не только в направлении «технологические параметры → дефект», но и взаимовлияющих направлениях: «технологические параметры ↔ технологические параметры» и «дефект».

16. Методом углубленного анализа данных выявлены основные признаки технологических процессов выплавки полупродукта в ДСП, обработки стали на УКП и её разливки на УНРС, влияющие на формирование неметаллических включений и возникновение сопутствующих дефектов готового проката, определены оптимальные интервалы изменения величин признаков и пути их достижения. С целью получения прикладного применения представленного подхода необходима предварительная подготовка массива данных, а также осуществление интерпретации результатов машинного обучения, основывающийся на фундаментальных законах и физико-химических процессах, протекающих в сталеплавильном производстве.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ В МЕТАЛЛЕ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ, ВКЛЮЧЕНИЙ И ГАЗОВ НА СВОЙСТВА ШОС В КРИСТАЛЛИЗАТОРЕ

В главе 1 было представлено, что задача оптимального подбора шлакообразующей смеси (ШОС) для кристаллизатора и разливки чистых сталей полностью не решена. В данном случае путь совершенствования технологии производства высококачественных чистых сталей может быть продолжительным и экономически нецелесообразным без решения этой задачи. Можно предположить, что если эти задачи и проблемы до кристаллизатора были решены, включая промежуточный ковш, то следует переходить к решению следующих задач: разработка комплекса технологических мероприятий производства чистых сталей с учётом влияния ШОС кристаллизатора, создание нового алгоритма, определяющего значимые технологические параметры, которые уменьшат содержание в металле неметаллических включений и повысят качество металлопродукции.

4.1 Технологические особенности свойства шлака в кристаллизаторе для разливки чистых сталей

При рассмотрении в главе 3 дефекта «плена» было упоминание, что содержание в дефекте Ca, Si, Na и K (а именно, силикаты кальция с флюсами CaF_2 и Na_2O) указывает на возможный источник включений из шлакообразующей смеси (ШОС) кристаллизатора. Если поступление неметаллических включений в достаточно тонкий жидкий слой ШОС в кристаллизаторе будет существенным, то физико-химические свойства расплавленного ШОС изменятся и приведут к возникновению поверхностных дефектов на непрерывнолитом металле. Далее в процессе прокатки такого металла возможно формирование «плёны» или других

раскатанных поверхностных дефектов [240, 299].

В настоящее время при непрерывной разливке стали применяют смеси (ШОС), которые расплавляются и образуют шлаковый расплав за счёт тепла от металла и частично за счёт горения углерода. Для обеспечения стабильной разливки и высокого качества поверхности заготовки ШОС должна формировать устойчивый гарнисаж, с оптимальной толщиной жидкой шлаковой прослойки по всей зоне контакта корочки металла и кристаллизатора, максимально выравнять теплоотвод по периметру и высоте кристаллизатора, обеспечивать снижение его в применисковой зоне, а также надёжно защищать мениск от вторичного окисления и обеспечивать его теплоизоляцию, и в некоторых случаях ассимилировать неметаллические включения [240]. Способность ШОС реализовать все необходимые функции зависит от трёх физических свойств: способность плавления слоя смеси; вязкость образующего жидкого шлака; температура кристаллизации жидкого шлака.

К свойствам ШОС для кристаллизатора согласно [184, 240, 259, 310] относят следующее:

- вязкость (Па·с);
- интервал и скорость плавления (кг/мин);
- толщина жидкого шлака (мм);
- просачивание шлака в зазор и его расход (кг/т);
- основность (CaO/SiO_2);
- кристаллизация и формирование шлаковой плёнки;
- теплоперенос ($\text{Вт}/\text{м}^2$);
- др.

Свойства плавления ШОС

ШОС не имеет определенной температуры плавления и смесь постепенно переходит из твёрдого в жидкое состояние. Для количественной оценки плавления ШОС измеряют три температуры: размягчения, плавления и растекания. Для определения этих температур используется стандартная процедура, согласно которой пробу цилиндрической формы диаметром 3 мм из спрессованной смеси

(ШОС) нагревают со скоростью $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в микроскопе с подогреваемым столиком и регистрируют температуры, при которых происходят физические изменения формы пробы (рисунок 4.1). При определении температуры плавления ШОС на высокотемпературном микроскопе фиксируют также продолжительность расплавления (от момента образования полусферы до растекания шлакового расплава) [240, 259].

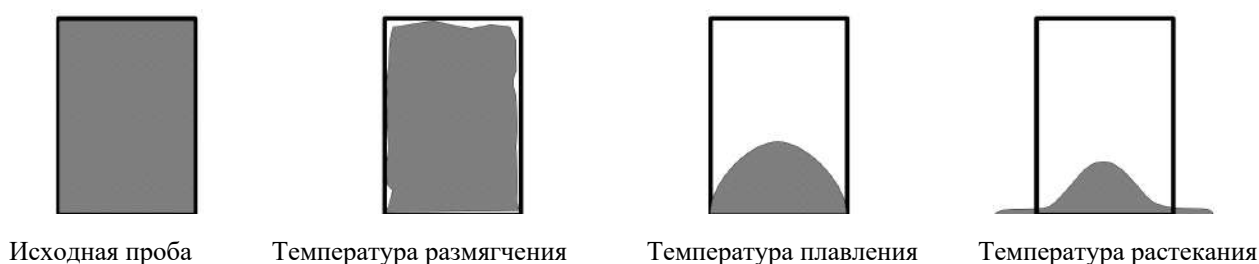


Рисунок 4.1 – Изменения формы пробы ШОС в процессе её нагрева

Эти температуры зависят от химического состава ШОС. Минералогический состав компонентов смеси оказывает значительное влияние на плавления, поэтому две ШОС с одинаковым химическим составом могут при нагреве вести себя по-разному.

Важным параметром является скорость плавления ШОС. Как правило, с уменьшением температурного интервала плавления скорость плавления возрастает. Наиболее важным фактором, определяющим скорость плавления, является содержание в смеси углерода. Повышение содержания углерода уменьшает скорость плавления, потому что частицы углерода окружают минеральные частицы, и они выгорают, прежде чем к минеральным частицам поступит достаточно тепла для их расплавления. По этой причине важную роль играет и форма углерода. Малые частицы углерода снижают скорость плавления сильнее, чем крупные частицы. Содержание углерода в ШОС не влияет на состав жидкого шлака, но углерод может растворяться в жидкой стали. Если нерасплавленная смесь вступит в непосредственный контакт с жидкой сталью, то возможно повышение содержания углерода в ней.

Вязкость ШОС

Под вязкостью понимается сопротивление жидкости течению под влиянием внешнего воздействия. Свыше определенной температуры большинство жидких шлаков в кристаллизаторе ведут себя как ньютоновские жидкости.

Вязкость имеет критическое значение, поскольку определяет способность ШОС создавать слой жидкого шлака над жидкой сталью и способность шлака проникать в зазор между корочкой слитка и стенкой кристаллизатора. От этого зависит эффективность защиты металла от вторичного окисления, ассимиляции включений, способности оптимальной смазки и теплопередачи одновременно. Вязкость жидкого шлака определяет его химическим составом, в который входят как компоненты, образующие сетку или структурообразователи (Al_2O_3 и SiO_2) и повышающие вязкость, так и компоненты, разрушающие сетку или модификаторы структуры (CaO , MgO , BaO , SrO , Na_2O , Li_2O и K_2O) и понижающие вязкость [80]. Оксид бора B_2O_3 является компонентом, который образует сетку, но снижает вязкость, поскольку снижает температуру плавления ШОС. Потребление ШОС на тонну разлитой стали обычно составляет от 0,20 до 0,60 кг/т и оно зависит от марки стали и разливаемого профиля непрерывнолитого металла (сляб, блюм, сорт и фасон).

На рисунке 4.2 представлена типичная структура фаз и слоёв шлака в кристаллизаторе УНРС в процессе разливки [184, 200]. Слой шлака, прилегающий к стенке кристаллизатора, охлаждается достаточно быстро и имеет повышенную вязкость, таким образом, действуя как повторно затвердевший твёрдый слой с аморфной (стекловидной) структурой. Его толщина значительно увеличивается чуть выше мениска, где его называют «коркой шлака» или «шлаковым гарнижем». В зависимости от его состава и режима охлаждения, микроструктура этого слоя может быть аморфной, кристаллической (куспидин – $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$) или их смесью одновременно. Шлак проникает в зазор слиток-кристаллизатор кратковременным и неоднородным образом. Твёрдый слой часто остается прилипшим к стенке кристаллизатора (толщина 1-2 мм), но иногда периодически перемещается вниз при колебательных движениях кристаллизатора. Толщина жид-

кого слоя шлака еще меньше, и она составляет около 0,1-0,3 мм. Также известно, что плёнка шлака играет решающую роль в процессе литья, поскольку толщина жидкого слоя контролирует смазку, а толщина твёрдого слоя регулирует отвод тепла от корочки слитка [184, 310]. В процессе стабильного литья на УНРС шлак со стороны корочки стали имеет кристаллическое состояние (куспидин), а со стороны кристаллизатора – аморфное. До сих пор достаточно глубоко не изучен механизм течения, разрушения и налипания слоя шлака в кристаллизаторе. В этом направлении данные исследования в мировой практике продолжают свое развитие [110, 149, 190, 259, 310].

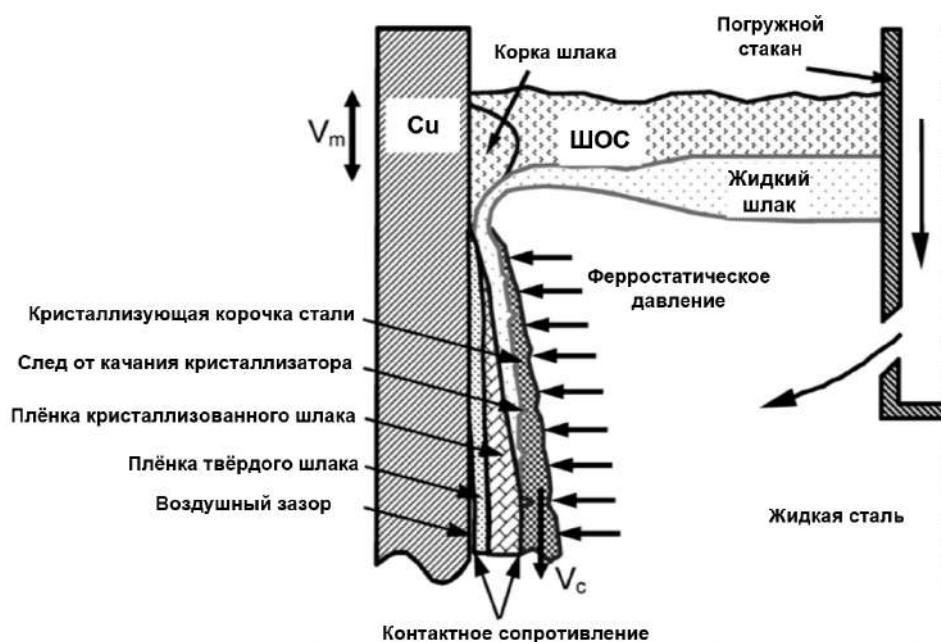


Рисунок 4.2 – Типичная структура слоя шлака в кристаллизаторе в процессе непрерывной разливки на УНРС (V_c – направление вытягивания слитка; V_m – колебательные движения кристаллизатора) [184]

Со стороны мениска в верхней части кристаллизатора ШОС состоит из трёх слоёв: порошок ШОС (~ 200-600 °С), спеченный (~ 650-1000 °С) и жидкий слой шлака (~ 1050 °С и более). Влага из ШОС испаряется в верхней части слоя, а затем при температуре около 500 °С карбонаты (CaCO_3 и Na_2CO_3) разлагаются с образованием оксидов и CO_2 . Далее углерод в ШОС сгорает с образованием CO и CO_2 для области, где температура в слое составляет от 500 до 900 °С. В этом температурном диапазоне частицы минералов начинают спекаться. Далее,

твёрдый шлак начинает плавиться при температурах от 900 до 1100 °С, после чего формируется шлаковый расплав с оставшимися частицами углерода. Шлаковый жидкий расплав важен для процесса литья на УНРС. Для традиционной слябовой УНРС, с целью обеспечения удовлетворительного проникновения шлака в зазор слиток-кристаллизатор, глубина шлакового расплава должна составлять не менее 10 мм.

Из-за более плотной упаковки молекул примерно в 2 раза, теплопроводность кристаллических шлаков выше, чем у аморфных [190]. Однако, эффективная теплопроводность плёнки шлака снижается из-за наличия пор, границ зёрен, образования различных твёрдых фаз и т.д. На рисунке 4.3 показаны примеры передачи тепла для аморфного и кристаллического шлаков, а также внешний вид и структурное состояние этих шлаков, извлеченных из кристаллизатора УНРС.

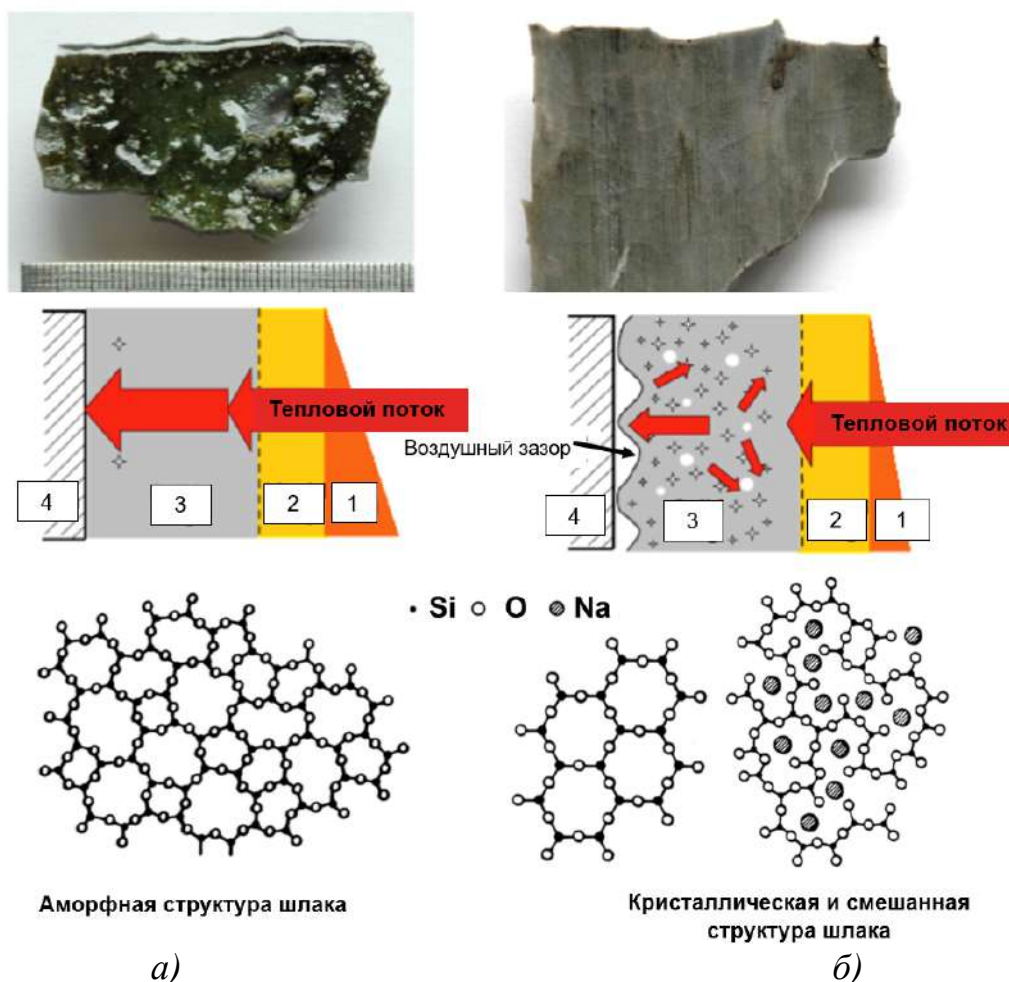


Рисунок 4.3 – Схема передачи тепла для аморфного (а) и кристаллического (б) шлаков и внешний вид твёрдых шлаков; 1 – затвердевшая оболочка слитка; 2 – жидкий слой шлака; 3 – твёрдый слой шлака; 4 – медный кристаллизатор УНРС

На рисунке 4.4 представлена схема шлакового гарнисажа (слоёв) и изменение температурного профиля в кристаллизаторе УНРС. Интервал скоростей охлаждения шлака может составлять 10-30 °C/c [200].

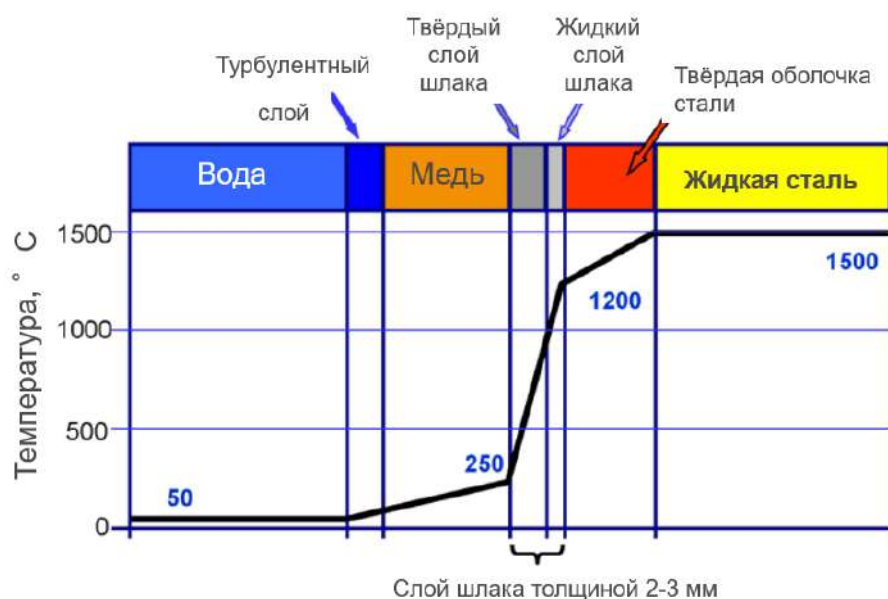


Рисунок 4.4 – Схема шлаковых слоёв и изменение температурного профиля в кристаллизаторе УНРС [184, 310]

Зависимость плотности теплового потока (q) от величины поперечного сечения слоя (d) шлакового гарнисажа для основности 0,875 и 1,500 представлена на рисунке 4.5. [200]. Пунктирными линиями нанесены критические величины интенсивности теплоотвода от слитка в кристаллизаторе УНРС для обеспечения бездефектной непрерывной разливки низкоуглеродистых (верхняя пунктирная линия) и среднеуглеродистых (нижняя пунктирная линия) сталей.

В настоящее время к ШОС для кристаллизатора УНРС в сертификатах качества устанавливают следующие физико-химические свойства, которые должны соответствовать разливаемой стали и формату заготовки или сляба на УНРС:

- основной химический состав ШОС по содержанию $C_{\text{общ}}$, $C_{\text{своб}}$, F, Al_2O_3 , R_2O , Li_2O , MnO , Fe_2O_3 , MgO должен гарантироваться с высокой точностью и обеспечивать указанную основность $CaO/SiO_2 \pm 0,05$;
- влажность ШОС не должна превышать 0,5 масс. % при 105 °C;
- температура размягчения, начала плавления и течения (разжижения) ШОС должна указываться с точностью $\pm (20-30)$ °C;

- вязкость ШОС в интервале температур от 1200 до 1400 °С (Па·с);
- фракционный состав ШОС.

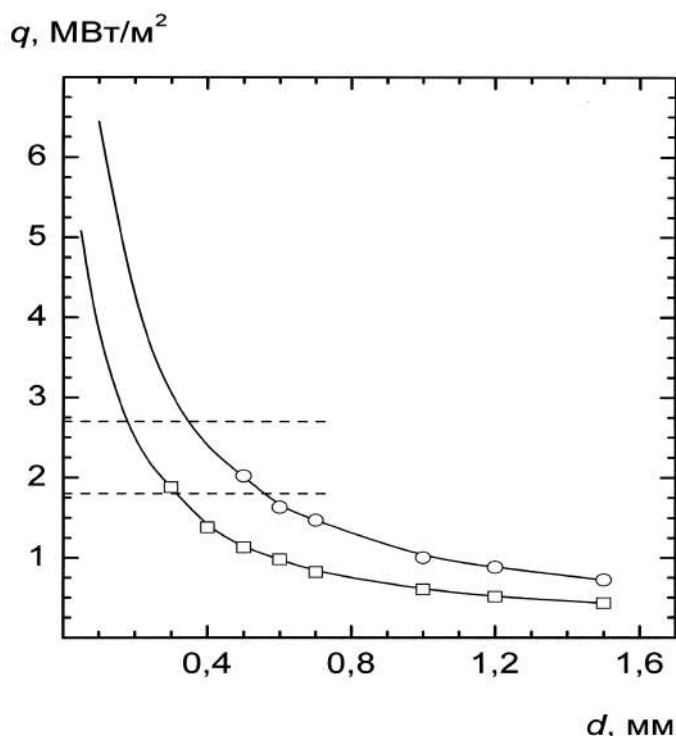


Рисунок 4.5 – Зависимость плотности теплового потока q от величины поперечного сечения слоя d шлакового гарнисажа $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ с $x(\text{CaF}_2)=0,2$, $x(\text{Al}_2\text{O}_3)=0,075$; ○ – $x(\text{CaO})/x(\text{SiO}_2)=0,875$ и □ – $x(\text{CaO})/x(\text{SiO}_2)=1,5$ [200]

Действие ШОС на мениске металла характеризуется способностью жидкого шлака проникать в зазор между слитком и стенками кристаллизатора. Плохая смачиваемость металлом гарнисажа в применисковой зоне вызывает появление шлаковых включений, науглероживание поверхности, а также формирует грубые метки от качания кристаллизатора на поверхности слитка и высокий риск прорыва жидкого металла через кристаллизующуюся корочку.

Проникновение шлака непосредственно в зазор между слитком и кристаллизатором и формирование в нём шлаковой прослойки является наиболее важной функцией ШОС, так как этот процесс фактически определяет возможность образования поверхностных и подповерхностных дефектов металла, а также влияет на вероятность прорывов на УНРС. На процесс проникновения шлака в зазор влия-

яет следующее: вязкость и температура затвердевания шлака, поверхностное натяжение на границах «шлак – твёрдый металл» и «шлак – кристаллизатор», величина теплового потока от слитка к кристаллизатору, а также стабильность поступления жидкого шлака с поверхности расплавленного металла через участок мениска [190].

Тип ШОС в большей степени зависит от марки стали (низкоуглеродистые, высокоуглеродистые, перитектические, низкоуглеродистые низколегированные, нержавеющие и др.) и технологии её раскисления (алюминием или кремнием), разливаемого сечения и типа УНРС (сляб, тонкий сляб, сортовые, блюмовые, фасонные типа «собачья кость»), скорости вытягивания слитка из кристаллизатора, типа качания (от низко до высоко частотного). Примеры критериев выбора ШОС для кристаллизатора УНРС в зависимости от марки стали представлены в таблице 4.1 [259].

Таблица 4.1 – Критерии выбора ШОС кристаллизатора в зависимости от марки стали и возможные проблемы на УНРС

Марка стали	Температура ликвидус	Скорость разливки	Образующая фаза при кристаллизации стали	Прочность корочки металла	Типовые проблемы на УНРС
ULC / IF-сталь (сверхнизкий углерод ~ 30 ppm)	Высокая	Высокая	Феррит	Низкая	Науглероживание
Низкоуглеродистая	Высокая	Высокая	Феррит	Высокая	Теплоизоляция и смазывание
Среднеуглеродистая (перитектическая)	Средняя	Средняя	Феррит + Аустенит	Неявная	Продольные трещины
Высокоуглеродистая	Низкая	Медленная	Аустенит	Низкая	Прорыв корочки

ШОС для кристаллизаторов современных УНРС является смесью оксидов системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с добавками углерода различных флюсов (Na_2CO_3 , Na_2O , K_2O , Li_2O , CaF_2 и др.). В таблице 4.2 представлен типичный состав различных ШОС для кристаллизаторов УНРС, применяемых в металлургической практике в настоящее время.

В некоторые ШОС могут входить такие оксиды как TiO_2 и ZrO_2 , для обеспечения наиболее лучшего затвердевания у стенок кристаллизатора и они являются центрами начала процесса кристаллизации. С целью снижения эрозии погружного разливочного огнеупорного стакана, ШОС может содержать ZrO_2 до 2 масс. %. Однако, TiO_2 и ZrO_2 имеют тенденцию повышать температуру плавления смеси и таким образом снижают смазочные свойства шлака. Добавляемые флюсы с высокой вязкостью применяются для минимизации затягивания ШОС в тело слитка, но при этом возможно негативное воздействие на смазывающие и теплопередающие свойства шлаковой плёнки в кристаллизаторе, то есть негативное влияние на качество поверхности непрерывнолитого металла.

Таблица 4.2 – Типичный состав шлакообразующей смеси для кристаллизаторов УНРС

Наименование	Содержание элементов и фаз в ШОС, масс. %	
	Главные компоненты	Сопутствующие компоненты
Стеклообразующие	SiO_2 – от 17 до 56 Al_2O_3 – от 0 до 13	Fe_2O_3 – от 0 до 6
Основные оксиды	CaO – от 22 до 45	MgO – от 0 до 10
Щелочи	Na_2O – от 0 до 17	K_2O – от 0 до 5 LiO_2 – от 0 до 5
Флюсы	F – от 0 до 15	MnO – от 0 до 5
Контроль скорости плавления	$C_{своб}$ – от 2 до 20	–

Как видно из таблицы 4.2 в основу ШОС для кристаллизатора входит кислый оксид SiO_2 , который негативно сказывается на чистоте стали по оксидным включениям из-за активного процесса окисления алюминия в жидкой стали до Al_2O_3 . Несмотря на это, в мировой практике разливки чистого металла отсутствуют способы отказа от оксида кремния. Например, в начале 90-х годов прошлого века была попытка разработать ШОС, не содержащую SiO_2 , которая не окисляла бы металл, содержащий алюминий и титан. Было предложено использовать относительно стабильные оксиды – BaO , Al_2O_3 , MgO , SrO и CaO . Система этой ШОС была $CaO-Al_2O_3-SrO(-MgO)$ с добавками различных фторидов и углерода. Но широкого применения эти ШОС на практике не нашли, так как

были существенные проблемы с теплопередачей (теплопереносом) в кристаллизаторе и аварийными ситуациями на УНРС [166].

Согласно рисунку 4.6 по температуре плавления ($T_{пл}$) и вязкости ШОС, можно подобрать оптимальную смесь для 80-90 % типов размеров и марочного сортамента [149]. Значения температуры плавления ШОС для марок стали, чувствительных к трещинам (МС – среднеуглеродистая) расположены над верхней кривой. Значения температуры плавления ШОС для марок стали, чувствительных к «прилипанию» слитка в кристаллизаторе (НС - высокоуглеродистая) лежат под нижней кривой. Значения других марок стали расположены между двумя этими кривыми. Корочка металла, формирующаяся из высокоуглеродистой стали (НС), имеет тенденцию к прочности и склонна к формированию поперечных трещин из-за процесса «подвисания» слитка в кристаллизаторе, вследствие меньшей усадки металла.

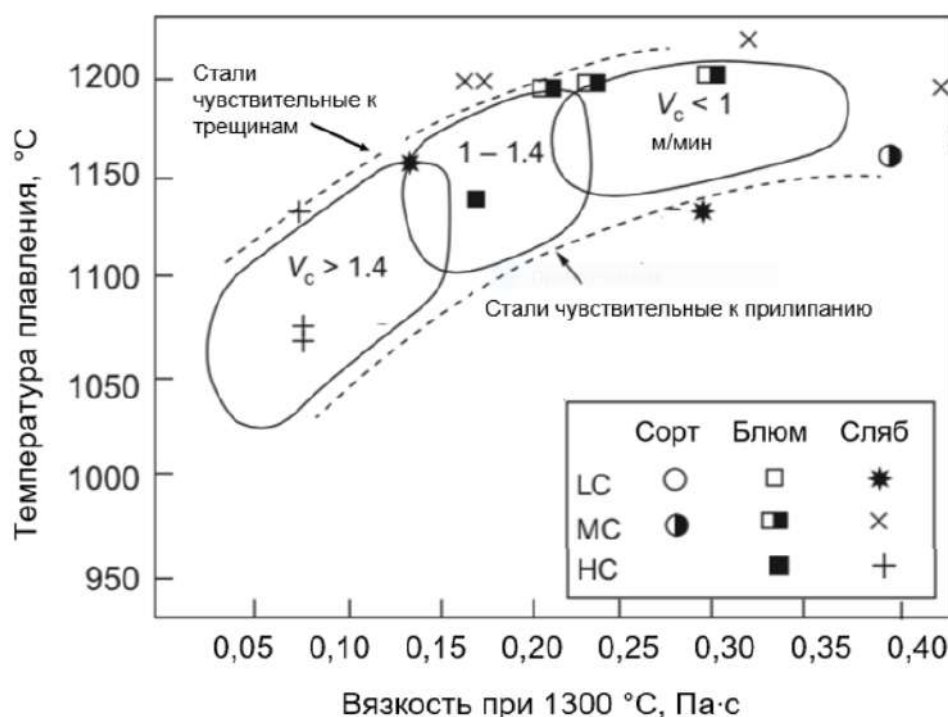


Рисунок 4.6 – Температура плавления ШОС, как функция вязкости шлака для литья слябов, блюмовых и сортовых заготовок различного марочного сортамента (LC – низкоуглеродистые стали; MC – среднеуглеродистые и перитектические стали; HC – высокоуглеродистые стали) [149]

На рисунке 4.6 представлена схема выбора ШОС, которая будет обеспечивать формирование толстой оболочки слитка путём увеличенного горизонтального теплового потока (теплопереноса). Это обеспечивается за счёт создания тонкой аморфной плёнки шлака с низкой температурой плавления смеси.

Существуют и другие параметры, которые следует учитывать для оптимального выбора ШОС, например, нестабильный поток металла в кристаллизаторе, колебания уровня металла в кристаллизаторе, попадание неметаллических включений из промежуточного ковша в кристаллизатор, процессы вторичного окисления металла в кристаллизаторе и др. Поэтому все эти влияющие параметры (факторы) следует минимизировать и исключать на производстве.

Изменение свойств ШОС основывается на трёх свойствах, определяющих оптимальную смазку и теплопередачу для соответствующих условий разливки (скорость вытягивания слитка и размер заготовки), а именно – вязкость, температура плавления и кристаллическое состояние шлаковой пленки между слитком и кристаллизатором.

В металлургической практике свойства ШОС для кристаллизатора не всегда прогнозируемые, как запроектировано в технологии из-за различных, меняющихся условий во время разливки. К ним относят различные условия, возникающие на уровне мениска и в зазоре слиток-кристаллизатор, из-за особенностей конструкций кристаллизаторов УНРС, различной практики подготовки металла к разливке на внепечной обработке и различного содержания в металле связанного алюминия с кислородом (Al_2O_3) в жидкой стали, а также неравномерности подачи ШОС в кристаллизатор. Например, ручная подача или не использование электромагнитного датчика для точной регулировки скорости подачи ШОС и контроля уровня металла [209], применения порошкообразных смесей вместо гранулированных.

Использование гранулированных ШОС имеют следующие преимущества: более однородный химический состав, обеспечивающий гомогенное формирование шлака; лучшая текучесть ШОС, что способствует более равномерному распределению гранулята по зеркалу металла в кристаллизаторе; возможность авто-

матической подачи ШОС в кристаллизатор; меньшую гигроскопичность и др.

К параметрам возникновения неустойчивости разливки стали относят [200, 299, 310, 329]:

- характеристики качания кристаллизатора;
- не прогнозируемые колебания уровня металла в кристаллизаторе (влияние оборудования и метод контроля уровня металл);
- меняющийся и неустойчивый профиль потоков металла в кристаллизаторе;
- образование и удаление шлаковых корок из кристаллизатора;
- не устойчивый и меняющийся расход ШОС;
- различная скорость плавления ШОС;
- динамическое изменение химического состава шлака;
- толщина стенки кристаллизатора и конструкция первичного охлаждения;
- конусность или внутренний профиль кристаллизатора;
- ручная подача ШОС в кристаллизатор;
- и др.

Исходя из такого множества влияющих параметров, следует установить значимые параметры, которые будут обеспечивать стабильное производство чистых сталей с учётом возможного влияния ШОС на качество металлопродукции.

На практике ЛПК после реализации мероприятий производства «чистой стали» в сталеразливочном и промежуточном ковшах было зафиксировано влияние физико-химических свойств ШОС кристаллизатора на формирование дефектов поверхности на слябе. К таким дефектам относят поперечные и продольные трещины, а также захват шлака в поверхность слитка. Была поставлена задача решить проблему формирования этих дефектов путём поиска причин, корректировки технологических параметров производства чистых сталей и физико-химических свойств ШОС. На рисунке 4.7 представлена схема влияния чистоты стали на свойства ШОС в кристаллизаторе, установленной на практике в ЛПК, которая на прямую влияет на формирование дефектов.

В результате проведения диссертационного исследования были отмечены следующие краевые моменты в технологии разливки чистых сталей. Для «чистой

стали» формируются продольные дефекты на слябе, а для стали с повышенным содержанием включений и газов, то есть для «грязной стали» образуются поперечные трещины, грубые метки качания от кристаллизатора и шлаковые включения на поверхности сляба (раскатанные загрязнения). Цифровым инструментом фиксирования и установления дефектов на металлопрокате в режиме реального времени была система PARSYTEC (параграфа 3.10 главы 3). Определением природы дефектов являлись металлографические исследования.

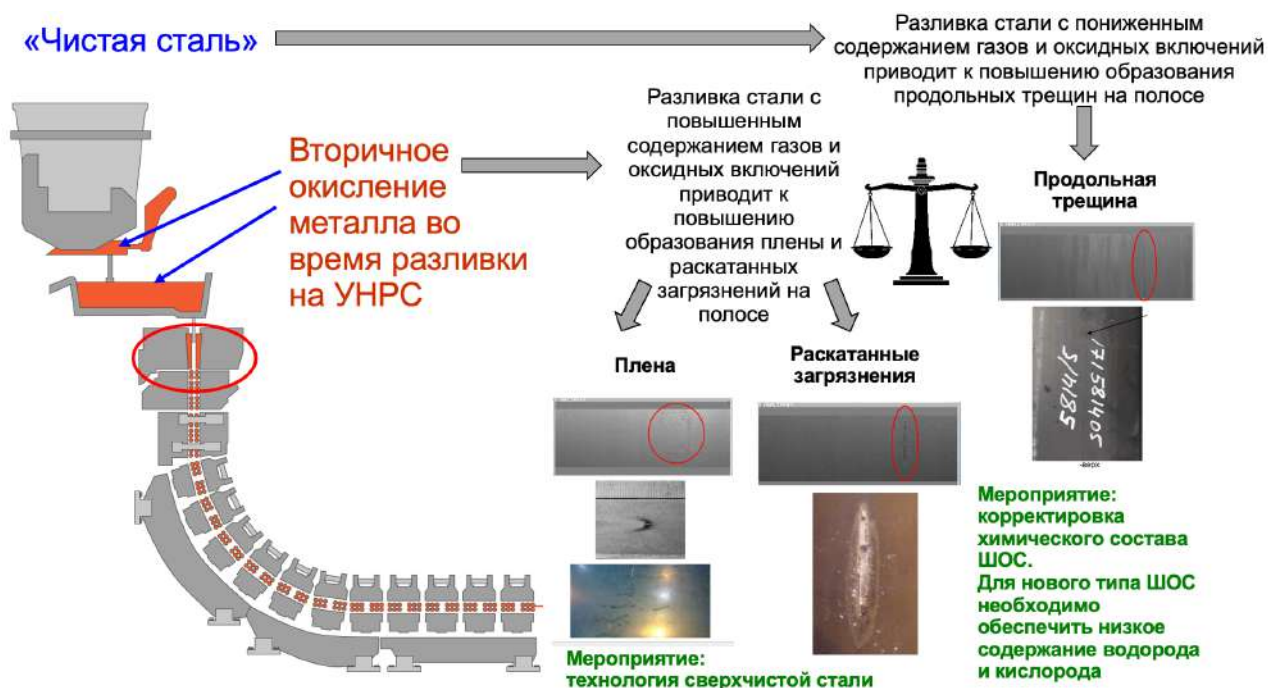


Рисунок 4.7 – Влияние чистоты стали на изменение свойства ШОС в кристаллизаторе и поверхностные дефекты на горячекатаной полосе

Значительное количество продольных трещин было выявлено на среднеуглеродистых и перитектических сталях, у которых содержание углерода находилось в диапазоне 0,08-0,16 масс. %, к данным сталям относится сталь 3, 20КСХ, 20, 22ГЮ. При углеродном эквиваленте 0,07-0,15 масс. % выявлялись продольные трещины на стандартных (штатных) ШОС и в большей степени при разливке «чистой стали» с низким содержанием включений и газов. Принимались не корректные выводы о преимуществах технологии «чистой стали», что не приводило к комплексному совершенствованию технологии и повышению её качества на всей технологической цепочке.

Поперечные трещины формировались на всех марках стали, но в большей степени выявлялись на среднеуглеродистых и высокоуглеродистых сталях. Необходимо отметить, что ШОС для разливки низкоуглеродистой стали отличалась физико-химическими свойствами по сравнению с ШОС для среднеуглеродистой стали по основности и вязкости. Для низкоуглеродистой и среднеуглеродистой стали основность (CaO/SiO_2) составляла 1,00 и 1,04 и вязкость – 0,08 и 0,12 Па·с соответственно.

Корректировка условий смазки и теплопередачи в кристаллизаторе путём изменения физико-химических свойств ШОС с целью минимизации дефектов

С целью минимизации поверхностных дефектов при производстве тонких слябов с толщиной от 40 до 90 мм в работе [110, 259] представлены общие принципы корректировки условий смазки и теплопередачи в кристаллизаторе. Как показал мировой опыт производства тонкого сляба по различным технологиям (CSP, ISP, Conroll, QSP, FTSP, DSP и др.), следует внедрять мероприятия по снижению вероятности образования дефектов поверхности и прорывов на УНРС [153, 174, 259, 310, 393]. К одним из таких мероприятий относится разработка специальных ШОС для кристаллизатора тонкослябовых УНРС. С появлением разливки «тонких» слябов, в мире стала актуальна реализация мероприятия по подбору ШОС, так как дефекты выявляются сразу после разливки и прокатки тонких слябов по сравнению с традиционной технологией разливки на УНРС (без совмещенной прокатки). Данное мероприятие следует рассматривать в комплексе с корректировкой потоков металла в кристаллизаторе, с целью обеспечения равномерности распределения тепловых потоков, исключения формирования поверхностных дефектов и захвата шлака в слиток.

Большинство дефектов, обнаруживаемых на поверхности непрерывнолитого металла, а особенно при разливке тонких слябов (толщиной менее 105 мм), могут быть вызваны явлениями, происходящими во время прохождения металла через кристаллизатор, образуя неблагоприятные динамические потоки металла. В свою очередь это приводит к неравномерным условиям теплопередачи между сталью и кристаллизатором, смазке на границе раздела между кристаллизатором

и твёрдой корочкой металла. С целью минимизации поверхностных дефектов необходимо достаточное количество жидкого шлака в кристаллизаторе, которое регулируется путём подачи ШОС с определенной скоростью, и при этом смесь должна иметь соответствующую скорость плавления. Кроме этого, жидкий шлак должен иметь соответствующую вязкость, которая обеспечивает проникновение шлака в образующийся зазор, с целью выполнения функций смазки и теплопереноса. К другим параметрам, влияющим на смазку в кристаллизаторе, относится структура шлака (аморфная или кристаллическая) около стенки кристаллизатора, которая обычно твёрдая (температура затвердевания шлака) и поверхностное натяжение жидкого шлака. Эти факторы важны для высокоскоростной разливки металла на УНРС, для которых шлак должен иметь низкое поверхностное натяжение, чтобы исключить поступления шлака в металл за счёт меньшей адгезии между растущей корочкой металла и жидким шлаком.

На практике разливки металла на УНРС проблематично обеспечить стабильность всех процессов, происходящих в кристаллизаторе, из-за действия множества производственных факторов, например, смена сталеразливочного ковша, снижение уровня металла в промежуточном ковше, попадание ковшевого шлака и шиберной засыпки в промежуточный ковш, неконтролируемые процессы вторичного окисления и др. Предлагается не рассматривать нестационарные процессы начала и конца серийной разливки на УНРС, так как в эти периоды времени получить непрерывнолитой металл, с минимальным количеством дефектов и неметаллических включений, на практике не представляется возможным.

Важные физико-химические характеристики ШОС для разливки на тонкослябовых УНРС были установлены в работе [110]: скорость плавления ШОС (мг/с), конечная и начальная температура плавления ($^{\circ}\text{C}$), вязкость (Па·с), температура кристаллизации шлака и основность (CaO/SiO_2). Необходимо учитывать, что чем ниже температура стали и скорость разливки металла на УНРС, тем ниже должна быть конечная температура плавления и вязкость ШОС, и тем выше должна быть скорость плавления ШОС. Проведенное исследование [110] по увеличению основности ШОС с 0,93 до 1,00 показало, что снижается удельный теп-

ловой поток (теплоперенос) в кристаллизаторе на 25 % (с 1415 до 1060 кВт/м²), что в конечном итоге заметно снизило количество дефектов на слябе из-за влияния свойств ШОС. Аналогичные результаты получили японские исследователи [111, 393] с измерением теплового потока для разной основности смесей. Увеличение основности ШОС с 1,40 до 2,00 привело к снижению удельного теплового потока с 1490 до 1280 кВт/м² или на 14 %.

Совместное влияние конструкции кристаллизатора и ШОС

Интенсивность теплоотвода через стенки кристаллизатора характеризуется величиной среднего удельного теплового потока. Установлено, что наибольшее количество тепла в кристаллизаторе передается вблизи зеркала металла (рисунок 4.4). Передаваемое тепло существенно зависит от химического состава стали, в частности от содержания углерода, то есть от величины доперлитной усадки. Минимальная плотность теплового потока (кВт/м²) наблюдалась при содержании углерода 0,14 масс. %, а максимальная при 0,6-0,7 масс. %. Это также объясняет механизмы формирования дефектов в кристаллизаторе, связанных с природой кристаллизации различных марок стали или концентрации углерода в металле.

Различные сведения о влиянии шлакового гарнисажа на величину теплоотвода по высоте кристаллизатора объясняются тем, что при исследованиях не учитывали изменение физико-химических характеристик шлака [310].

Для беспрепятственного проникновения жидкого шлака в зазор слиток-кристаллизатор и формирования жидкой прослойки на всей контактной поверхности шлака, расплавленная смесь должна быть жидкотекучей при температурах поверхности слитка. Определяющими характеристиками шлака являются: вязкость при температурах зеркала металла (около 1300 °С) и поверхности слитка на выходе из кристаллизатора, поверхностное натяжение, адгезия к разливаемому металлу и к медным стенкам, плотность расплава, его ассимилирующая способность по отношению к основному типу включений в разливаемой стали.

Основность промышленных ШОС для кристаллизаторов УНРС могут варьироваться от 0,70 до 1,35 [299, 310], в зависимости от скорости вытягивания слитка, размеров кристаллизаторов и марки стали. ШОС обычно содержит около

5 масс. % Al_2O_3 и во время разливки может происходить поглощение около 4 масс. % оксида алюминия из включений, которые содержатся в жидкой стали и формируются при окислении алюминия через шлак. Повышение Al_2O_3 в шлаке приводит к увеличению его вязкости.

Контроль теплопередачи в кристаллизаторе и основность ШОС

В работе [259] представлено, что поиск баланса между смазкой в кристаллизаторе и контролем теплопередачи осуществляется с целью оптимального плавления ШОС и проникновения расплавленного шлака в зазор слиток-кристаллизатор, что определяет стабильность разливки на УНРС. В этой же работе было отмечено главный параметр для ШОС – основность.

Повышенное значение основности CaO/SiO_2 более 1,00 обычно приводит к более кристаллической и грубой плёнке шлака, и, следовательно, к снижению теплопередачи к кристаллизатору (высокая вероятность «прилипания» и прорыва на УНРС). С другой стороны, низкая основность менее 1,00 приводит к образованию аморфной плёнки шлака и, как следствие, к лучшей смазке и повышенной теплопередаче к кристаллизатору (формирование продольных трещин). Это является подтверждением того, что разливка чистых сталей на ШОС, которая обеспечивает удовлетворительную разливку на стали с повышенным содержанием включений и газов, может приводить к формированию продольных трещин на непрерывнолитом металле. Поэтому последующие шаги повышения качества получения чистых сталей следует направлять на корректировку физико-химических свойств ШОС для кристаллизатора УНРС.

Дефекты металла из-за конструкций кристаллизатора и ШОС

В настоящее время на многих слябовых УНРС используются плиты в зоне мениска без никелевого покрытия. Основная цель данных плит – это увеличение ресурса и ремонтпригодность с возможностью восстановления плит и многократное использование в производстве.

Покрытие медного кристаллизатора никелем (Ni) имеет ту же роль что и ШОС для кристаллизатора. Покрытие Ni является хорошим средством для уменьшения теплового потока, которое позволяет получить мягкое и сбалан-

сированное охлаждение и тем самым обеспечивает постепенную усадку стали для исключения продольных трещин на слитке. Существующий мировой тренд перехода на плиты кристаллизатора слябовых УНРС без Ni говорит о необходимости применения других ШОС – с высокой склонностью к кристаллизации.

При разливке тонких слябов следует учитывать, что тепловой поток в кристаллизаторе будет выше, чем на традиционных слябовых УНРС из-за более высокой скорости литья (линейная скорость), то есть означает увеличение вероятности образования трещин для восприимчивых к охлаждению марок стали. При высоких скоростях литья тонкая корочка, существующая в начальный период кристаллизации, почти всегда подвержена к образованию продольных трещин.

На практике тепловой поток на всех типах УНРС всегда повышается из-за увеличения скорости разливки. Образование трещин на поверхности сляба становится заметным, когда тепловой поток превышает определённого критического значения.

Механизмом захвата шлака в слиток можно управлять путём изменения технологических параметров УНРС, таких как скорость потока металла, глубина погружения стакана, дизайн погружного стакана и выходных отверстий. Для ШОС к таким параметрам можно отнести: вязкость и межфазное натяжение шлака. Повышение их приводит к изменению расхода ШОС и получению более глубоких меток от качания кристаллизатора с фрагментами захваченного шлака [259]. На практике работы УНРС ЛПК было установлено, что тепловой поток может зависеть как от физико-химических свойств ШОС, так и от конструкции и состояния кристаллизатора. Данное влияние следует разграничивать с целью исключения ошибочных решений по корректировке и совершенствованию технологии разливки чистых сталей на УНРС и оптимальному подбору ШОС. Было установлено, что влияние физико-химических свойств ШОС и кристаллизатора на теплопередачу может составлять от 6 до 14 %, а только кристаллизатора до 4 % (толщина плиты до 2,3 % и покрытие до 1,7 %). Экспериментальные данные по кристаллизатору приведены в таблице 4.3. То есть необходимо разделять их влияние на теплопередачу. Так как еще не разработаны и не внедрены в произ-

водство кристаллизаторы, которые могут регулировать и контролировать тепловой поток, то следует продолжать рассматривать ШОС для выполнения двух функций, как регулирование тепловым потоком, так и обеспечение необходимой смазки.

В таблице 4.3 представлены данные по 115 плавков, где были учтены сечение сляба, толщина широкой медной плиты и наличие никелевого покрытия. Для исключения влияния ШОС была принята одна марка стали – сталь 20.

Таблица 4.3 – Влияние кристаллизатора на тепловой поток при разливке стали 20 для различных разливаемых ширин тонкого сляба (90,5 мм) и толщины широкой медной плиты

Ширина сляба, мм	Скорости разливки, м/мин	Тип покрытия медной плиты кристаллизатора	Толщина широкой медной плиты, мм	Расстояние от рабочей поверхности медной плиты до водяного канала, мм	Количество плавков попавшие в анализ данных	Тепловой поток по широкой плите, кВт/м ²
1 090	2,8-3,7	Без покрытия	96,1	15,1	10	2 082
1 105	2,8-3,7	Без покрытия	96,1	15,1	8	2 090
1 090	3,9-4,1	Ni-покрытие	104,8	23,8	13	2 012
1 310	2,8-3,7	Ni-покрытие	105,2	24,2	10	1 967
1 410	2,8-3,4	Без покрытия	96,6	15,6	19	2 002
1 410	2,8-3,7	Без покрытия	104,3	23,3	10	1 962
1 745	2,8-3,1	Без покрытия	104,3	23,3	16	1 899
1 765	2,8-3,1	Без покрытия	96,1	15,1	16	1 944
1 775	2,8-3,0	Ni-покрытие	105,2	24,2	13	1 904

Удельный тепловой поток в кристаллизаторе по широкой плите рассчитывался по формуле (4.1).

$$Q = M \cdot C_p \cdot \Delta T / S \quad (4.1)$$

где,

Q – удельный тепловой поток, Вт/м²

M – массовый расход воды, кг/мин

C_p – удельная теплоемкость воды 1,16 Вт·ч/(кг·К) для температуры 30 °С;

ΔT – разница между температурами воды на выходе и входе в плиту, К

S – площадь широкой плиты кристаллизатора, м²

Плотность воды в расчётах была принята 992 кг/м³ для температуры 30 °С.

Механизмы образования трещин на слябовых УНРС начали описывать в 80-х годах. Например, это был Brimacombe J.K. [33, 40] в 1979 год, в СССР в 1986 году Моисеев Б.П. и в 1994 японский металлург Накажима К. [77]. Исходя из их работ можно сформулировать следующие три основные причины образования продольных трещин на слябе.

1. Продольные трещины вызваны быстрым охлаждением в зоне мениска (влияние кристаллизатора).

2. Высокая концентрация серы и углерода (перитектические марки стали) в комплексе с неравномерным охлаждением слитка в зоне вторичного охлаждения [91].

3. Увеличение удельного теплового потока (выше критического значения) на широкой плите кристаллизатора.

Механизм образования продольных трещин в кристаллизаторе выглядит следующим образом. Трещина образуется, когда напряжения превышают сопротивление на разрыв для первичных зёрен в корочке слитка. Продольные трещины образуются в большей степени на широких сторонах сляба и ближе к центру в направлении разливки и могут тянуться по всей длине сляба, при этом, прервавшись, они продолжают, как правило, с некоторым смещением в сторону в виде более коротких трещин. Любая неравномерность трения между корочкой слитка и плитой кристаллизатора опасна, и она увеличивает локальные деформации – образуются трещины.

Современные исследования и публикации по тонкому слябу отвечают на вопрос «почему трещин больше образуется в переходной зоне воронкообразной формы». Ниже на рисунке 4.8 отмечены жёлтым цветом участки, где трещины могут формироваться больше всего. По ранее проведенным исследованиям установлено, что в зоне воронки искажение корочки составляет 0,25 мм, а в прямой зоне всего 0,22 мм [138, 259, 372]. Такое малое отличие и приводит к тому, что именно в этих зонах образуются продольные трещины. Также было доказано, что трещины на тонкослябовых УНРС возникают в зоне воронки из-за перехода по температурам и различным напряжениям в формирующейся корочке слитка.

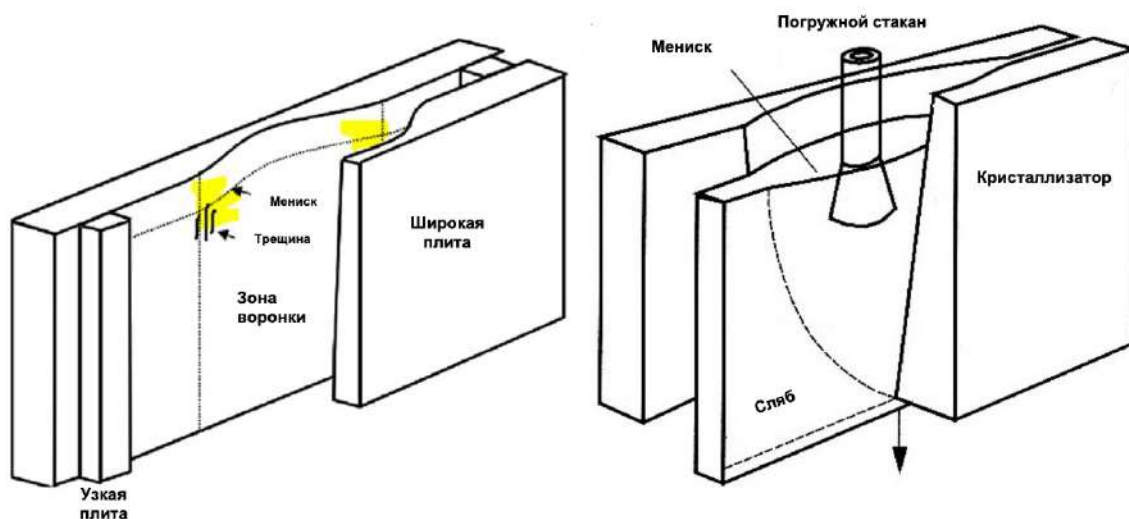


Рисунок 4.8 – Схема воронкообразного кристаллизатора тонкослябовой УНРС с отмеченными участками формирования продольных трещин на слитке [138, 259, 372]

Существует большое отличие тонкого сляба от традиционного тем, что на тонком слябе скорость разливки выше и удельный тепловой поток в кристаллизаторе всегда больше. Например, удельный тепловой поток на тонком слябе может быть в среднем $2400-2600 \text{ кВт/м}^2$, а пиковый может достигать до 7000 кВт/м^2 . Чтобы производить сталь без трещин нужны специальные решения по кристаллизатору и необходимо использовать высокоосновные ШОС.

Влияние ШОС для кристаллизатора на продольный дефект на полосе

ШОС для кристаллизатора выполняет важную функцию по регулированию удельного теплового потока в кристаллизаторе [110, 184, 310].

Вязкость, является ключевым свойством ШОС и определяет следующее:

- смазываемость корочки стали;
- глубину меток качания кристаллизатора;
- скорость эрозии погружного стакана.

С целью снижения удельного теплового потока и минимизации образования продольных трещин на непрерывнолитом металле следует вносить корректировку по физико-химическим свойствам ШОС: повышение основности и снижение вязкости. Эти дополнительные технологические параметры для производства чистых сталей могут значительно изменять содержание в металле неметаллических включений и повышать качество металлопродукции.

Таким образом, толщина плиты в среднем на 2% снижает тепловой поток (чем толще, тем меньше поток идёт через кристаллизатор) и никелевое покрытие в среднем на ~1,5% снижает по сравнению без покрытия. В целом общее влияние на тепловой поток от плит кристаллизатора может достигать до 3,5-4,0 %. Влияние ШОС в среднем 4-5 % и более в зависимости от физико-химических свойств шлака. Также разливка чистого металла с низкой концентрацией оксидов, водорода и азота на низкоосновной смеси может привести к увеличению теплового потока в кристаллизаторе еще на 3-5 %. Также на это влияет скорость вытягивания слитка из кристаллизатора, то есть скорость разливки, например, для «узкого» сечения, удельный тепловой поток будет увеличиваться значительно. В итоге суммарное влияние на теплопередачу может достигать до 14 %. С целью снижения удельного теплового потока и минимизации образования продольных трещин на непрерывнолитом металле следует вносить корректировку по физико-химическим свойствам ШОС: повышение основности и снижение вязкости.

4.2 Влияние содержания водорода и оксидов в металле на изменение параметров теплопередачи через шлак в кристаллизаторе

В главе 3 при рассмотрении причин дефектов и прорывов на УНРС было рассмотрено влияние водорода в жидкой стали на свойства ШОС в кристаллизаторе. Водород воздействует на изменения физико-химических свойств ШОС, в частности при критическом его содержании и выделении из кристаллизатора может происходить снижение теплопередачи через шлак. Этот процесс можно наблюдать во время разливки металла на УНРС по тепловой карте на кристаллизаторах с установленными термопарами. Например, при содержании водорода более 0,00070 масс. % фиксировался процесс «прилипание» (подвисание) слитка, формировались поперечные трещины и в том числе происходил захват шлака в корочку слитка, а в некоторых случаях возникали прорывы металла.

Присутствие паров воды изменяет температуру кристаллизации ШОС в сторону высоких температур за более короткое время по сравнению с инертной атмосферой аргона (без паров воды) [147]. Эта реакция усиливается наличием твёрдых оксидных неметаллических включений, которые действуют как центры зародышеобразования. Кроме того, как это было подтверждено в данном исследовании, наличие крошечных пузырьков газа в шлаковой пленке кристаллизатора изменяют физико-химические свойства ШОС. Например, пузырьки газа снижают теплопередачу, что приводит к формированию более тонкой корочки слитка. Следовательно, более тонкая корочка слитка и большие трения в кристаллизаторе могут привести к прорыву из-за «прилипания» слитка.

Избыточное содержание в стали оксидов и водорода нарушают стабильную разливку из-за возникновения дефектов и аварийных ситуаций на УНРС [329]. С другой стороны, низкая концентрация оксидов и водорода, то есть разливка чистых сталей, может привести к формированию продольных трещин на перитектических и среднеуглеродистых сталях и в меньшей степени на низкоуглеродистой стали. Это явление проявлялось при содержании в металле водорода менее 0,0002-0,0005 масс. % и общего кислорода менее 0,0020 масс. %. При этом, чем ниже содержание в металле общего кислорода и водорода, тем вероятнее образование продольных трещин. При проведении данного диссертационного исследования было установлено, что эффект снижения теплопередачи в кристаллизаторе начинает проявляться при содержании водорода в расплаве металла более 0,0005 масс. %.

При низком содержании в металле водорода, теплопередача от корочки металла через шлаковую прослойку увеличивается, то есть возрастает удельный тепловой поток (теплоперенос). С целью исключения повышения удельного теплового потока в кристаллизаторе выше критического, для разливки стали с низким содержанием водорода, необходимо использовать шлакообразующие смеси с высокой вязкостью.

В случае высокого содержания $Al_{окс}$ в стали (обычно на практике более 0,0020-0,0030 масс. %), возможно формирование большого количества гарнисажа

(грубой корки шлака) в кристаллизаторе с изменением его физико-химических свойств. Из-за изменения физико-химических свойств ШОС обычно увеличивается количества Al_2O_3 в шлаке (повышается вязкость) кристаллизатора, что приводит к заметному снижению теплопередачи от слитка к стенкам кристаллизатора. На практике при увеличении количества Al_2O_3 в шлаке происходит изменение удельного теплового потока в кристаллизаторе по причине увеличения вязкости шлака и изменения физико-химических свойств ШОС.

Необходимо рассматривать отдельное влияние водорода и оксидов в металле, а также их совместное влияние на изменение параметров теплопередачи через шлак в кристаллизаторе. В целях исключения влияния водорода на формирование поперечных трещин для чистых сталей рекомендуется осуществлять вакуумирование металла ($[H] \leq 0,00020$ масс. %) и получать в металле низкое содержание оксидов ($[O]_{\text{общий}} \leq 0,0020$ масс. %), которые не будут изменять физико-химические свойства шлака в кристаллизаторе. В случае различного содержания в металле как водорода, так и общего кислорода получить стабильные свойства шлака в кристаллизаторе на практике не представляется возможным, то есть в сталеплавильном цехе необходимо иметь широкую линейку различных ШОС для кристаллизатора, что является неэффективным для современного производства стали.

4.3 Сравнения параметров свойств шлака в кристаллизаторе для различного уровня чистоты стали по оксидам и газам

Разливка стали на УНРС с повышенным содержанием включений

На рисунке 4.9 представлена спечённая смесь ШОС с двухкальциевым силикатом и формирующие псевдо-менисковые следы в зоне мениска со стороны стенки кристаллизатора УНРС. Формирующие шлаковые корки и плёнки влияют на давление в зазоре и в итоге могут изменять глубину меток качания кристалли-

затора. Такой контакт шлака со слитком может приводить к поперечным трещинам (при прокатке – это пленки), а в критических ситуациях к прорыву на УНРС. Как было сказано ранее, шлаковая корка и формирующийся гарнисаж шлака также приводят к ухудшению регулировки уровня стали в кристаллизаторе для радиометрического контроля с использованием источников ионизирующего излучения (Co_{60} или Cs_{137}). На УНРС, где применяется электромагнитный контроль уровня металла, формирующийся шлак не будет влиять на регулирование уровня металла в кристаллизаторе, то есть данная система лучше предыдущей.

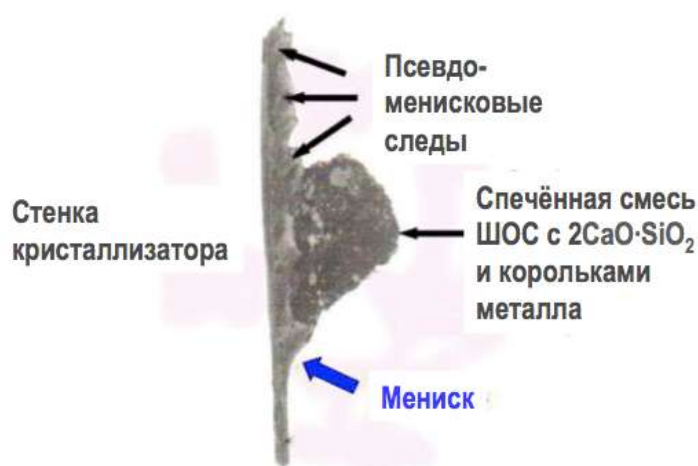


Рисунок 4.9 – Шлаковые корки и плёнки, формирующиеся в кристаллизаторе УНРС

Исследование свойств ШОС для разливки среднеуглеродистой стали

ШОС марки «В» испытана на тонкослябовой УНРС в качестве альтернативы стандартной смеси «А» для среднеуглеродистых сталей с целью улучшения качества поверхности и снижения продольных трещин (таблица 4.4). Испытания показали, что новая смесь «А» обеспечивает снижение теплообмена между сталью и стенками кристаллизатора на 12-15 %, что сказалось на улучшении качества поверхности сляба по продольным трещинам.

Данные из таблицы 4.4 показывают, что смесь «В» обладает следующими характеристиками:

- более высокой основностью (CaO/SiO_2), означающей её высокую склонность к кристаллизации, что обеспечивает большее снижение удельного теплового потока от стали к стенке кристаллизатора;

- низкая вязкость гарантирует проникновение кристаллического шлака в зазор слиток-кристаллизатор;

- низкое содержание свободного углерода и низкая температура плавления увеличивает скорость расплавления смеси, что обеспечивает необходимый расход ШОС.

Таблица 4.4 – Физико-химические свойства стандартной ШОС «А» и экспериментальной ШОС «В»

Параметр ШОС	ШОС «А» «Стандартная»	ШОС «В» «Опытная»
C _{своб} , масс. %	13,0	3,3
CaO/SiO ₂	1,04	1,25
T _{разм} , °C	1020	980
T _{пл} , °C	1100	1000
T _{теч} , °C	1130	1025
Вязкость при 1300 °C, Па·с	0,12	0,03

Таким образом, физико-химические свойства опытной ШОС «В» позволяют снизить теплообмен между сталью и стенками кристаллизатора по сравнению со штатной смесью ШОС «А», что обеспечивает лучшее качество поверхности непрерывнолитого металла. Несмотря на это, свойства смеси «В» на первой плавке в серии были неудовлетворительными, когда сталь содержит более высокое количество неметаллических включений из вторичного окисления металла и обмыва футеровки промежуточного ковша на первой плавке в серии, что могло привести к аварийным ситуациям.

Рассмотрим ассимиляцию неметаллических включений в представленных смесях. С одной стороны, свойства смеси ШОС «В» были неудовлетворительными на первой плавке в серии, когда сталь содержала большее количество неметаллических включений (оксидов). С другой стороны, данная ШОС обеспечивает лучшее качество поверхности, начиная с 2-й или 3-й плавки в серию. Стандартная ШОС «А» показывает обратные свойства: смесь позволяет разливать первые

плавки без каких-либо проблем, которые зачастую содержат больше включений и без негативных последствий на качество металла.

С целью сравнения ассимиляции включений для каждой смеси (таблица 4.5) были проведены термодинамические вычисления с использованием программного пакета Thermo-Calc [254]. Для расчёта приняли среднюю температуру разливки металла на УНРС 1530 °С в кристаллизаторе и ассимиляцию следующих распространённых неметаллических включений для стали, раскисленной алюминием: Al_2O_3 , MgO и $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.

Таблица 4.5 – Физико-химические свойства ШОС для термодинамических расчётов и оценки ассимиляции неметаллических включений

Параметр ШОС	ШОС «А»	ШОС «С»	ШОС «D»	ШОС «В»
SiO_2 , масс. %	27,5	33,6	30,0	26,1
CaO , масс. %	28,5	35,3	33,0	32,6
MgO , масс. %	1,0	4,2	1,0	6,9
Al_2O_3 , масс. %	5,8	3,5	4,3	5,8
$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, масс. %	6,8	4,8	8,8	9,0
Li_2O , масс. %	0,6	–	0,5	0,7
Fe_2O_3 , масс. %	1,3	2,6	1,0	0,7
MnO , масс. %	2,8	–	3,0	–
F^- , масс. %	7,0	9,2	7,8	9,5
$\text{C}_{\text{своб}}$, масс. %	13,0	4,6	5,8	3,3
$\text{C}_{\text{общ}}$, масс. %	15,5	5,5	8,3	5,1
CaO/SiO_2	1,04	1,05	1,10	1,25
$T_{\text{разм}}$, °С	1020	1050	1020	980
$T_{\text{пл}}$, °С	1100	1075	1100	1000
$T_{\text{теч}}$, °С	1130	1100	1130	1025
Вязкость при 1300 °С, Па·с	0,12	0,10	0,07	0,03

Результаты расчёта в Thermo-Calc показали следующие закономерности:

- после добавления Al_2O_3 более 30 масс. %, первые три ШОС («А», «С» и «D») остаются полностью жидкими, в то время как добавление лишь 8 масс. % Al_2O_3 в ШОС «В» приводит к формированию твёрдой фазы в виде шпинели $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, распределённой в жидком шлаке;

- насыщение оксидом магния (MgO) происходит при добавлении 20 масс. % MgO к первым трём ШОС («А», «С» и «D»), в то время как добавление лишь

5 масс. % MgO в ШОС «В» приводит к образованию твёрдого MgO, распределённого в жидком шлаке;

- насыщение магнезиальной шпинелью $MgO \cdot Al_2O_3$ достигается при добавлении около 27,5 масс. % $MgO \cdot Al_2O_3$ к первым трём ШОС, в то время как добавление лишь 10 масс. % $MgO \cdot Al_2O_3$ в ШОС «В» приводит к образованию твёрдой $MgO \cdot Al_2O_3$, распределённой в жидком шлаке.

Первые три ШОС («А», «С» и «D») обладают гораздо большей способностью ассимилировать неметаллические включения, так как остаются однофазными жидкостями, которые не ухудшают смазывающие свойства. ШОС «В», вследствие своего химического состава, при поглощении малого количества неметаллических включений превращается в двухфазную систему, теряя свои изначальные свойства. Улучшения качества поверхности сляба при использовании ШОС «В» можно объяснить эффектом экранирования теплового потока в сравнении со стандартной ШОС «А».

Полученная в ходе исследования информация указывает на то, что ШОС «D» обладает промежуточными характеристиками экранирования теплового потока, в сравнении со штатной «А» и опытной «В». ШОС «D» обладает теми же свойствами, что и ШОС «А» относительно ассимиляции неметаллических включений и при этом сохраняются смазочные свойства в начале серии. Поэтому однозначно выбрать ту или иную ШОС для всех производственных случаев не представляется возможным без специальных технологических и организационных мероприятий, которые будут рассмотрены далее в диссертации.

Анализ шлаковой корки, образовавшейся в кристаллизаторе для ШОС «А»

Для исследования изменения химического состава ШОС «А» во время разливки на УНРС, был проведён сравнительный анализ смеси со шлаковой коркой в кристаллизаторе. Содержание углерода в обоих случаях не учитывалось, так как углерод сгорает при температурах разливки и он не участвует в свойствах жидкого шлака.

Химический состав шлаковой корки определяли на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV, оснащённом рентгеновской трубкой с железным ано-

дом и высокоскоростным детектором D-teX Ultra. Напряжение и ток трубки составляли 40 кВ и 30 мА. Сканирование проводили в диапазоне углов 2θ ($10\dots 100$) $^\circ$ со скоростью $2^\circ/\text{мин}$ и шагом $0,02^\circ$. Расшифровку дифрактограмм и количественную оценку фазового состава методом Ритвельда выполняли в программе PDXL с использованием баз кристаллографических данных COD-2013 и PDF2-2009. Образцы содержали аморфную фазу шлака в количестве около 10-15 масс. %. Для определения химического состава шлака был проведён микро-рентгеноспектральный анализ (МРСА) при помощи сканирующего электронного микроскопа Ultra-55, оснащенного спектрометром энергетической дисперсии INCA Energy 450X-xMAX.

Проба шлаковой корки, образованной смесью «А», была взята при разливке среднеуглеродистой стали 20 на тонкослябовой УНРС (размер сляба 1215X90,5 мм и скорость разливки 3,9 м/мин), которая имела следующий химический состав, представленный в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Химический состав разливаемой стали 20 на УНРС (масс. %)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	Al _{окс}	Cu	N	Ca
0,18	0,22	0,40	0,0053	0,0013	0,07	0,0196	0,0006	0,20	0,0094	0,0011

Сумма компонентов взята за 100 %, как показано в таблице 4.7, вместе с разницей в составе.

Из таблицы 4.7 видно снижение фтора на 0,8 масс. %, что считается нормальным для условий непрерывной разливки УНРС, так как при высокой температуре всегда снижается концентрация летучих веществ, к которым относится фтор. Содержание оксидов SiO₂, Fe₂O₃ и MnO снижается в следствии того, что они являются окислителями для металла. Последствием вышеуказанного снижения является то, что содержание других компонентов в шлаке (Al₂O₃, MgO, CaO) наоборот возрастает. Самым главным здесь является увеличение отношения CaO/SiO₂ от 1,04 до 1,18. Повышение отношения CaO/SiO₂ означает склонность к кристаллизации, вместе с относительно большей вязкостью (0,12 Па·с), что приводит к увеличению образования шлаковой корки. Чтобы исключить данное от-

рицательное свойство в промышленных условиях, необходимо выполнять «тонкую» корректировку химического состава ШОС через основность и вязкость шлака. Например, ШОС марки «D» имеет больше преимуществ по сравнению со стандартной смесью марки «A» для текущей технологии производства стали, когда проводились испытания.

Таблица 4.7 – Сравнение химического состава ШОС «A» и корки шлака из кристаллизатора УНРС в пересчете на 100 %

Параметр ШОС	ШОС «A»	Шлаковая корка из кристаллизатора	Разница
SiO ₂ , масс. %	34,0	33,0	-1,0
CaO, масс. %	35,6	39,0	3,4
MgO, масс. %	1,0	1,2	0,2
Al ₂ O ₃ , масс. %	7,2	8,0	0,8
Na ₂ O+K ₂ O, масс. %	8,4	9,0	0,6
Fe ₂ O ₃ , масс. %	1,6	0,7	-0,9
MnO, масс. %	3,5	1,2	-2,3
F, масс. %	8,7	7,9	-0,8
Сумма (Σ):	100	100	0
CaO/SiO ₂	1,04	1,18	–

Разливка чистых сталей на УНРС

Разливка чистых сталей с применением ШОС низкой основностью (менее 1,1), которая применялась для условно «грязной стали», может приводить к образованию продольных трещин. Практика разливки на тонкослябовой УНРС показала, что при содержании в расплаве общего кислорода $\leq 0,0020$ масс. % и водорода $\leq 0,00050$ масс. % количество продольных трещин на слябе увеличивается (таблица 4.8).

Были получены зависимости образования продольных трещин от содержания водорода и косвенно от азота. Анализ данных был выполнен по 11,1 тыс. слябов. Коэффициент парной корреляции составил 0,42 на металле без вакуумной обработки и 0,98 на металле с вакуумной обработкой. Чем ниже содержание в металле водорода и общего кислорода, тем выше вероятность возникновения продольных трещин на слябе. Уровень образования продольных трещин был всегда выше на вакуумированном среднеуглеродистом металле (таблица 4.9).

Таблица 4.8 – Влияние содержания водорода в жидкой стали на образование продольных трещин для среднеуглеродистого сортамента

Содержание водорода в промежуточном ковше УНРС, масс. %	Процент слябов с трещинами, %
< 0,0001	4,4
0,0001 – 0,0002	3,2
0,0002 – 0,0003	1,7
0,0003 – 0,0004	0,9
0,0004 – 0,0005	0,5
> 0,0005	0

На рисунке 4.10 представлены промышленные данные по исследованию влияния технологического маршрута производства стали (с вакуумированием и без) на процент образования продольных трещин на поверхности сляба.

Таким образом, выявлена зависимость образования продольных трещин на поверхности непрерывнолитого металла от технологического маршрута. Пришли к выводу, что для условий разливки тонкого сляба вероятность образования продольных трещин выше на вакуумированном металле для текущей технологии производства стали.

Ниже представлены три примера разливки серии плавков с разным содержанием водорода и один пример с общим кислородом. На всех сериях плавков скорость вытягивания слитка и ширина сляба не менялись, то есть оценка влияния выполнялась максимально по содержанию в металле газов и включений. На данных сериях плавков, в режиме реального времени, осуществлялось автоматическое вычисление удельного теплового потока отдельно по каждой из широких плит кристаллизатора УНРС. В расчётах были приняты фактические данные по разнице температур воды, выходящей из плиты и входящей в плиту кристаллизатора, расход воды (л/мин), площадь плиты в зависимости от ширины разливаемого сляба (м²), а также была принята плотность воды 992 кг/м³ и удельная теплоёмкость воды 1,16 Вт·ч/(кг·К) для температуры воды около 30 °С.

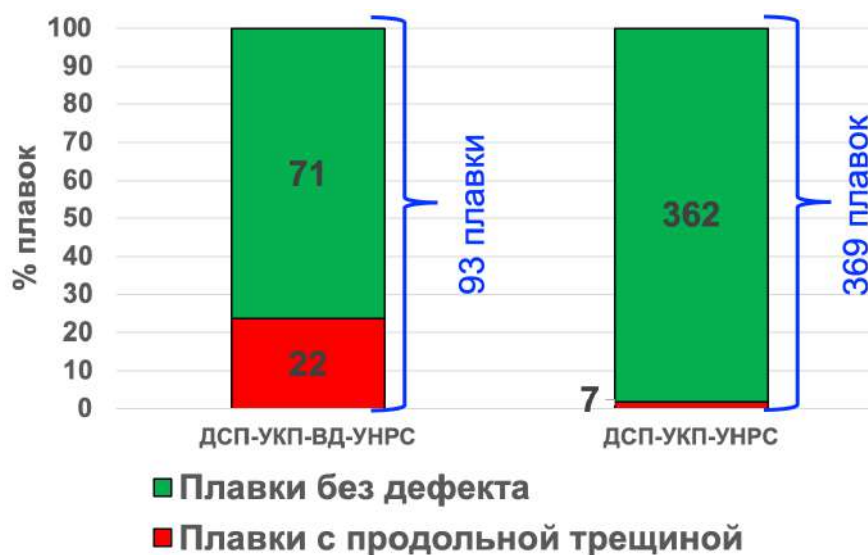


Рисунок 4.10 – Плавки с продольными трещинами в зависимости от технологического маршрута производства стали

Таблица 4.9 – Влияние вакуумирования среднеуглеродистой стали на образование продольных трещин на слябе толщиной 90,5 и 105 мм

Технологический маршрут	Уровень доработки металлопроката по продольной трещине			
	Толщина сляба 90,5 мм		Толщина сляба 105 мм	
	Количество слябов в выборке	% слябов с трещинами	Количество слябов в выборке	% слябов с трещинами
ДСП-УКП-УНРС	4937	0,7	1647	0,7
ДСП-УКП-ВД-УНРС	2554	3,9	2018	2,6
Всего:	7491	1,8	3665	1,7

Пример А. Влияние содержания водорода для стали без вакуумной обработки

На рисунке 4.11 представлен пример снижения теплопередачи в кристаллизаторе через уменьшения теплового потока на 13,5 % на широких плитах. Снижение теплового потока было отмечено с третьей плавки до седьмой с 1703 до 1472 кВт/м² (чёрная линия – по малому радиусу), которое было обусловлено увеличением водорода с 6,1 до 8,5 ppm. Первую и вторую плавку не брали в анализ, так как первая плавка была вакуумированная (Н – 0,00020 масс. % или 2,0 ppm), а на второй плавке выполнено снижение скорости вытягивания слитка с 3,2 до 3,0 м/мин.

Пример Б. Влияние содержания водорода в жидкой стали с вакуумной обработкой

На рисунке 4.12 представлен другой пример снижения теплопередачи через уменьшение удельного теплового потока на 8,3 % в кристаллизаторе на широких плитах. Снижение удельного теплового потока было отмечено в конце серии с четвертой на пятую плавку с 1974 до 1810 кВт/м², которое было обусловлено увеличением водорода с 2,0 до 7,4 ppm в жидком металле.

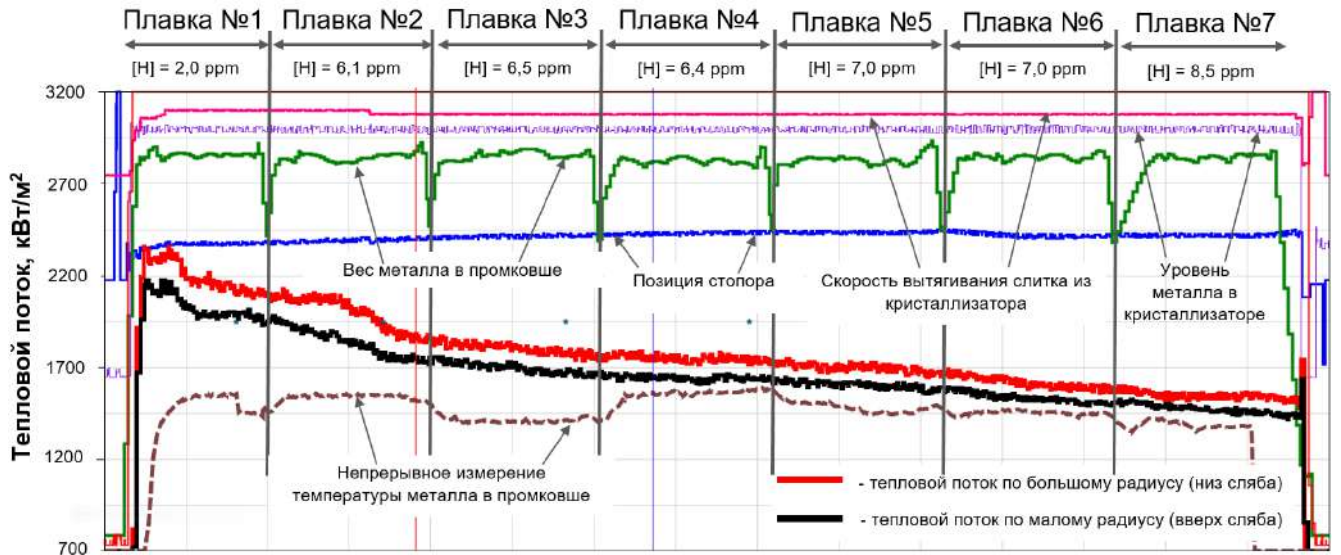


Рисунок 4.11 – Тренд технологических параметров разливки на тонкослябовой УНРС среднеуглеродистой стали KE155 ([C] – 0,30 масс. %; [Mn] – 1,29 масс. %; [Si] – 0,32 масс. %; [Al] – 0,027 масс. %); скоростью вытягивания слитка 3,0 м/мин; размер сляба 1630X105 мм²

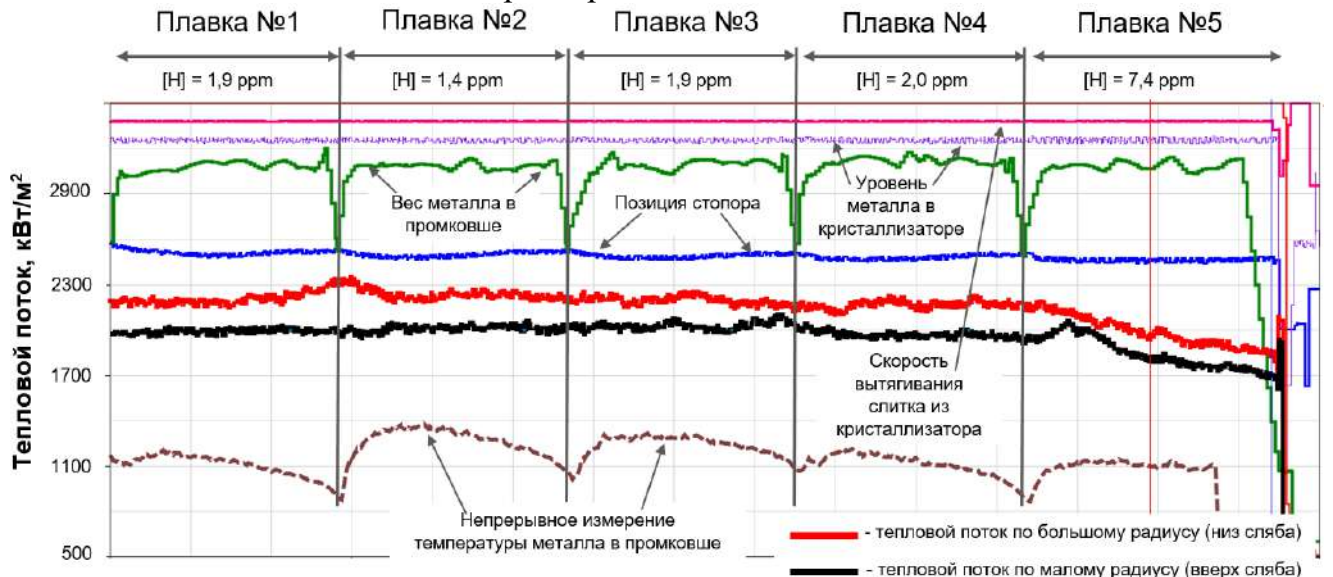


Рисунок 4.12 – Тренд технологических параметров разливки на тонкослябовой УНРС низкоуглеродистой стали 09Г2С ([C] – 0,06 масс. %; [Mn] – 1,35 масс. %; [Si] – 0,53 масс. %; [Al] – 0,026 масс. %); скоростью вытягивания слитка 3,2 м/мин; размером сляба 1410X105 мм²

Пример В. Влияние содержания водорода в жидкой стали с вакуумной обработкой

На рисунке 4.13 представлен пример изменения теплопередачи во время серии плавков на УНРС из-за различного содержания водорода в металле промежуточного ковша. Установлено увеличение удельного теплового потока в кристаллизаторе по широкой плите в первом случае с 2166 до 2346 кВт/м² на ~8,3 % (снижение концентрации водорода 7,5 до 1,8 ppm). Во втором случае было увеличение удельного теплового потока с 2065 до 2358 кВт/м² на ~14,2 % (снижение водорода 2,9 до 1,6 ppm за счёт более продолжительной обработки плавки № 7 на вакууматоре, чем на плавке № 6 на 9 минут).

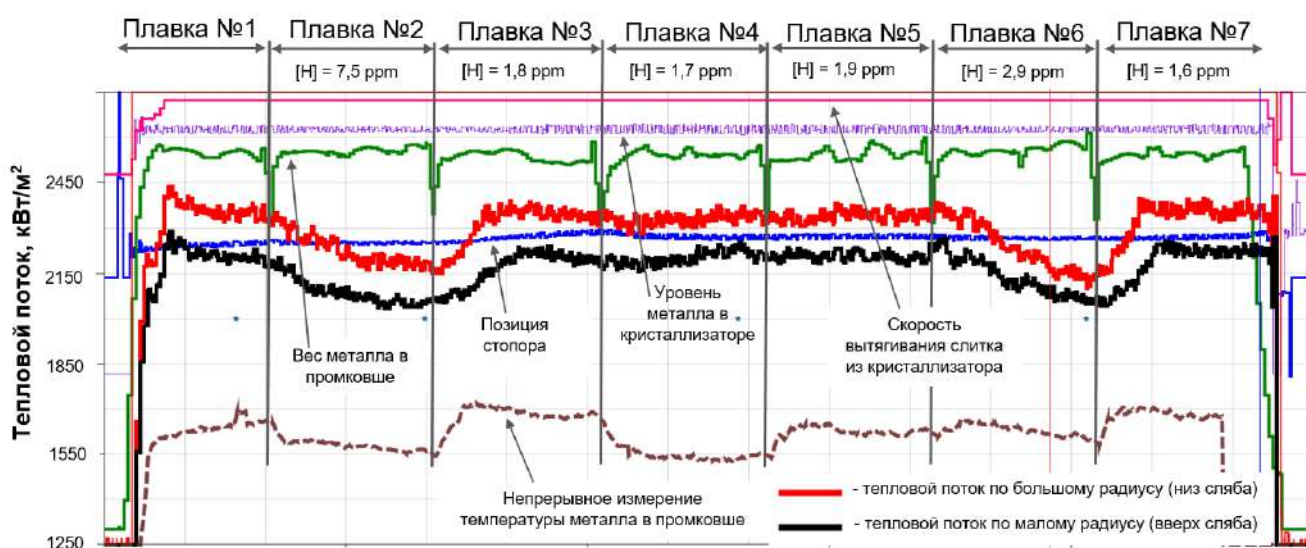


Рисунок 4.13 – Тренд технологических параметров разливки на тонкослябовой УНРС низкоуглеродистой стали Ст2ПС ([C] – 0,06 масс. %; [Mn] – 0,08 масс. %; [Si] – 0,08 масс. %; [Al] – 0,022 масс. %); скорость вытягивания слитка 3,7 м/мин; размер сляба 1290X90,5 мм²

Пример Г. Влияние содержания общего кислорода в жидкой стали

На рисунке 4.14 представлен пример изменения удельного теплового потока в кристаллизаторе во время серии плавков на УНРС из-за различного содержания общего кислорода и связанного алюминия (Al_2O_3) в металле промежуточного ковша. Отмечено увеличение теплового потока в кристаллизаторе по широкой плите на ~7,5 % (увеличение с 1870 до 2010 кВт/м²), когда после условно «грязной стали» (плавка № 2) осуществлена разливка «чистой стали» (плавка № 3). Влияние было выражено по общему кислороду 0,0004 масс. % (снижение с 0,0018 до 0,0014 масс. %) и по связанному алюминию ($Al_{окс}$)

0,0025 масс. % (снижение с 0,0033 до 0,0009 масс. %). На всех плавках содержание водорода было одинаковым, то есть его влияние в этом примере было не решающим.

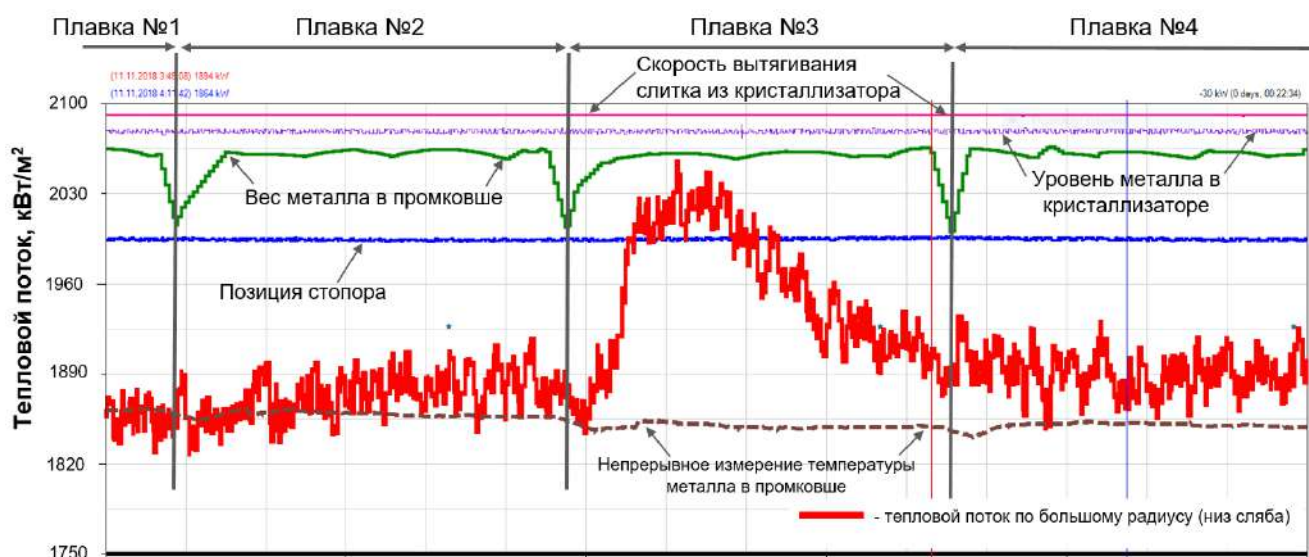


Рисунок 4.14 – Тренд технологических параметров разливки на тонкослябовой УНРС среднеуглеродистой стали KEI55 ([C] – 0,30 масс. %; [Mn] – 1,29 масс. %; [Si] – 0,29 масс. %; [Al] – 0,025 масс. %; скорость вытягивания слитка 3,2 м/мин; размер сляба 1580X90,5 мм²

Представленные сравнения параметров свойств шлака для всех примеров (А, Б, В и Г) в кристаллизаторе для различного уровня чистоты стали по оксидам и водороду следует учитывать при разработке и совершенствованию технологии производства чистых сталей на этапе её разливки.

4.4 Разработка алгоритма подбора шлакообразующей смеси кристаллизатора для разливки чистых сталей на УНРС

На рисунке 4.15 представлена схема поиска оптимума в свойствах ШОС кристаллизатора через трение и теплоперенос для разливки чистых сталей на УНРС с целью обеспечения минимального количества дефектов на поверхности металла и аварийных ситуаций на разливке. В случаях получения «чистой

стали» как в сталеразливочном, так и в промежуточном ковшах следует осуществлять оптимальный подбор соответствующих ШОС, а чаще всего незначительное изменение таких показателей шлака как вязкость, основность и скорость плавления будет решающими в успехе производства чистых сталей на действующих УНРС.

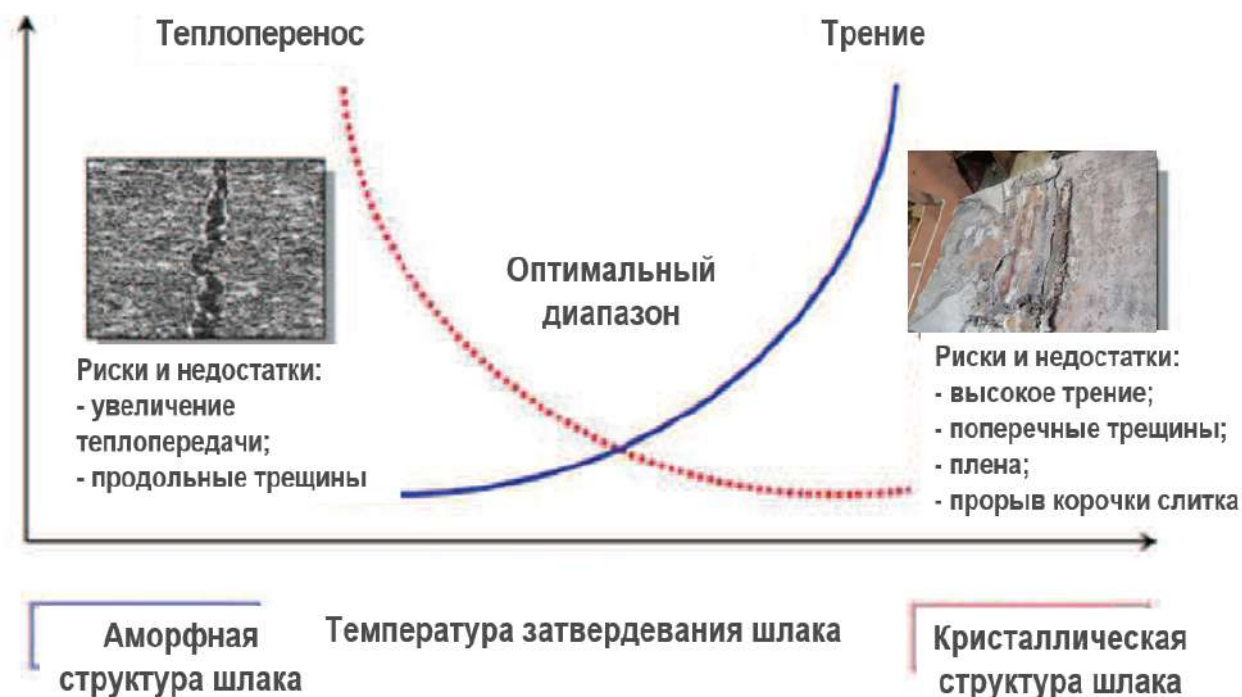


Рисунок 4.15 – Влияние химического состава и свойств ШОС на температуру кристаллизации шлака в кристаллизаторе и возможные риски на УНРС

С целью оптимального выбора ШОС для разливки чистых сталей на УНРС необходимо выполнить следующее. Во-первых, стабилизировать процесс на выплавке и внепечной обработке по получению металла с низким содержанием оксидов и газов в сталеразливочном ковше. Во-вторых, решить задачи, связанные со вторичным окислением между сталеразливочным и промежуточным ковшами и в самом промежуточном ковше. Улучшить технологию шлакового режима в промежуточном ковше, исключить попадание ковшевого шлака и шибера засыпки в промежуточный ковш, а также открытия шибера кислородом в периоды смен сталеразливочных ковшей. Далее следует осуществлять подбор оптимального ШОС из существующих или при необходимости выполнять соответствующую

корректировку физико-химических свойств ШОС по выбору оптимального плавления смеси и проникновению шлака в зазор слиток-кристаллизатор. Новая улучшенная ШОС для кристаллизатора будет на производственной практике обеспечивать одновременно оптимальную смазку и теплоперенос.

Посредством расширенного и улучшенного мониторинга составов разливаемых средне- и низкоуглеродистых марок сталей, их газонасыщенности, чистоты по наличию Al_2O_3 , технологии и технологичности процесса разливки, применительно к диапазону исходных физико-химических свойств, а именно: основности ШОС 1,04-1,25 и вязкости 0,03-0,12 Па·с, величин теплового потока через стенки кристаллизатора и их изменений в процессе разливки, были установлены условия образования продольных дефектов непрерывнолитого металла, определен механизм их формирования и предложен алгоритм корректировки сквозной технологии для минимизации образования дефектов и аварийности на УНРС.

Выводы по главе 4

1. Опытным путём было установлено, что влияние физико-химических свойств ШОС и кристаллизатора на теплопередачу может составлять от 6 до 14 %, а только кристаллизатора до 4 % (толщина плиты до 2,3 % и покрытие до 1,7 %). При этом следует разделять и рассматривать отдельное влияние на теплопередачу как ШОС, так и кристаллизатора. Так как еще не разработаны и не внедрены в производство кристаллизаторы, которые могут регулировать и контролировать удельный тепловой поток, то следует продолжать рассматривать ШОС для выполнения следующих двух функций: регулирование тепловым потоком и обеспечение смазкой.

2. Изучен механизм образования продольных и поперечных дефектов на непрерывнолитом металле при определённых физико-химических свойствах,

структуре шлака в кристаллизаторе и теплопереноса от корочки слитка к кристаллизатору, а также предложен алгоритм корректировки технологии.

3. Установлены дополнительные значимые технологические параметры производства чистых сталей, которые могут значительно менять содержание неметаллических включений в металле и его качество – вязкость и основность ШОС для кристаллизатора УНРС.

4. Необходимо рассматривать как отдельное влияние водорода и оксидов в металле, так и их совместное комплексное влияние на изменение параметров теплопередачи через шлак в кристаллизаторе. В целях исключения влияния водорода и общего кислорода рекомендуется выполнять вакуумирование металла и поддерживать в нём содержание включений на низком уровне, которые снижают и исключают воздействие на физико-химические свойства шлака в кристаллизаторе. В случае повышенного содержания в металле газов, получить стабильные и воспроизводимые свойства шлака в кристаллизаторе не представляется возможным.

5. С целью оптимального выбора ШОС кристаллизатора для разливки чистых сталей на любых УНРС необходимо стабилизировать процесс на выплавке и внепечной обработке по получению металла с низким содержанием оксидов и газов в сталеразливочном ковше, а также решить задачи, связанные со вторичным окислением стали между сталеразливочным и промежуточным ковшами и в самом промежуточном ковше. Далее следует осуществлять подбор оптимального ШОС по плавлению смеси и проникновению шлака в зазор слиток-кристаллизатор с целью достижения минимизации поверхностных дефектов на непрерывнолите металле.

6. Представленный в этой главе разработанный комплекс технологических мероприятий производства чистых сталей для всей технологической цепочки обеспечивает стабильный и достаточно высокий выход годной продукции, вследствие исключения невоспроизводимых результатов по качеству стали, то есть поверхностных и внутренних сталеплавильных дефектов в металле из-за неметаллических включений и газов.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА КЛАССИФИКАЦИИ ЧИСТОТЫ СТАЛИ

5.1 Влияние содержания в металле общего кислорода, азота, водорода, серы, фосфора на чистоту стали и качество металлопродукции

Термин «чистая сталь» опирается на содержание в ней следующих примесей и газов: $[O]_{\text{общий}}$, $[H]$, $[N]$, $[S]$ и $[P]$. Основное внимание уделяется чистоте стали по содержанию общего кислорода, который определяет концентрацию оксидных включений. Также на некоторых марках сталей углерод является вредной примесью, который ухудшает качество стали по глубокой вытяжке и электромагнитным свойствам. Небольшое содержание неметаллических включений в стали (~0,01-0,03 об. %) оказывают существенное влияние на её свойства [162, 272]: предел прочности, пластичность, вязкость, предел усталости, коррозионная стойкость, свариваемость, полируемость и обрабатываемость резанием и др.

На рисунке 5.1 представлена общая схема влияния примесей и газов на эксплуатационные свойства стали [328].

В настоящее время во всем мире очень серьезно относятся к повышению прочности (вязкость) и пластичности стали (особенно одновременно), а также к уменьшению металлоёмкости конечных изделий [310]. Решающую роль играет снижение концентрации неметаллических элементов в стали [231].

Влияние серы и кислорода проявляется через оксидные и сульфидные неметаллические включения, которые негативно влияют на усталостную прочность, пластичность, способность к холодной деформации, уровень низкотемпературной вязкости и коррозионную стойкость. Об негативном влиянии оксидов и сульфидов подробно описано в первой главе диссертации. На некоторых марках стали серу специально добавляют в металл для повышения обрабатываемости резанием. Однако, радикальным способом уменьшения вредного влияния серы на свойства стали является понижение её содержания [181, 182].

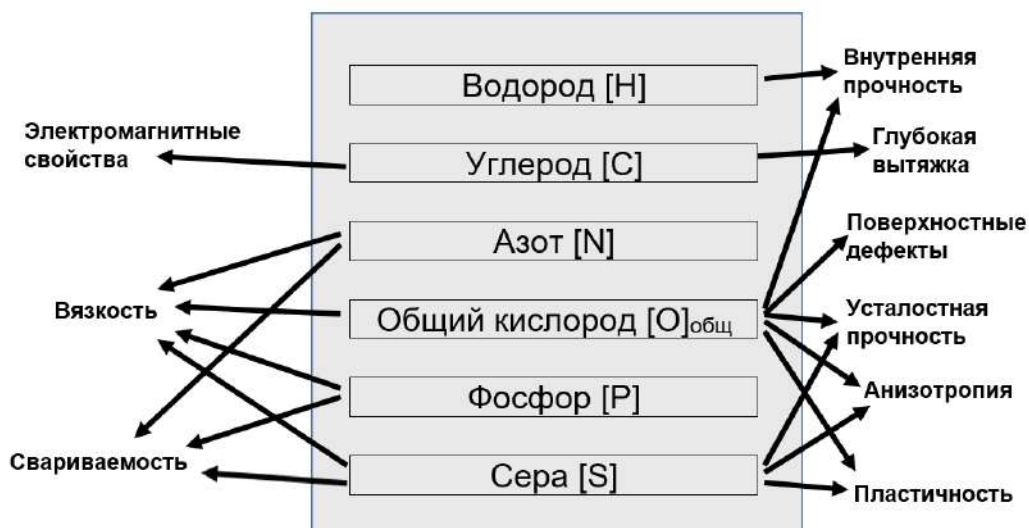


Рисунок 5.1 – Влияние неметаллических элементов на свойства стали

Фосфор с железом образует твёрдый раствор, приводя к повышению закаливается и склонности к охрупчиванию (понижает ударную вязкость), а также способствует отпускной хрупкости, то есть вызывает хладноломкость стали. За счёт образования твёрдого раствора фосфор интенсивно упрочняет и ослабляет межфазные границы вследствие образования сегрегаций [52, 272], то есть имеет значительное влияние для высокоуглеродистых марок стали. Сталь для трубопроводов является одной из самых требовательных к низкому содержанию фосфора. Для транспортировки агрессивных газов необходимо иметь фосфора не более 0,02 масс. %, а желательно не более 0,01 масс. %. Содержание фосфора менее 0,01 масс. % будет незаменимым для эксплуатации металла при низких температурах. Следует отметить, что в некоторых случаях фосфор желательный элемент, так как он, создавая хрупкость, облегчает обрабатываемость стали режущим инструментом, а в присутствии меди повышает сопротивление коррозии.

Влияние азота проявляется через повышение закаливаемости со снижением пластических и вязких свойств стали, формирование перлита и цементита со снижением пластичности, совместное влияние с углеродом для трансформаторных сталей проявляется через увеличение потерь на гистерезис, охрупчивания стали из-за выделения карбидов и нитридов по границам зёрен (излишняя карбонитридная фаза). Азот существенно снижает сопротивление хрупкому разруше-

нию стали [272]. Сталь, раскисленная алюминием, не склонна к старению, то есть падению ударной вязкости с течением времени хранения или эксплуатации стальных изделий из-за возможного расположения нитридов железа по кристаллографическим плоскостям [116, 181]. Совместное влияние азота и алюминия на качество стали было рассмотрено для температурного провала пластичности во время охлаждения непрерывнолитого металла на УНРС в параграфе 3.10 главы 3. Рекомендуется иметь содержание азота в стали на низком уровне с учётом возможности технологии и сырьевых материалов.

Кроме негативного влияния азот применяется как легирующий элемент для повышения прочностных свойств (нитридное упрочнение) и измельчение зерна, коррозионной стойкости и немагнитных свойств, а также стабилизации γ -фазы аустенитной коррозионностойкой стали (замена дорогостоящему Ni). Улучшение механических свойств выражено формированием раствора, пересыщенного азотом. Присутствие атомов азота, внедренных в решётку аустенита, вызывает её искажение, вследствие чего повышается прочность и не ухудшаются другие свойства. Стабилизируется γ -фаз вследствие расширения области её существования [181].

Водород не образует соединений с железом (гидридов), поэтому он может выделяться из металла. Водород растворяется в железе и его сплавах в атомарном (ионном) состоянии. Атомы (ионы) водорода из-за своих малых размеров распределяются в промежутках между атомами железа, образуя растворы внедрения [180, 181]. При этом водород снижает пластичность, увеличивает хрупкое разрушение, формирует флокены, светлые пятна, свищи, расслои, снижает коррозионную стойкость стали (водородная коррозия), снижает сопротивление деформации [48, 126, 180, 248, 439].

В высокотемпературной области выделение водорода происходит из немаллических включений. Данный процесс может служить причиной образования дефектов непрерывнолитого металла: подкорковые и поверхностные пузыри, плёны, вздутия (блистеринг) и др. К низкотемпературной области относятся дефекты готового проката: флокены, холодные трещины, образование которых обу-

словлено выделением водорода из металлической матрицы. Поэтому водород может косвенно влиять и на качество поверхности металла и его содержание не желательно для технологии непрерывной разливки стали на современных УНРС, так как в процессе выделения из металла влияет на физико-химические свойства шлака в кристаллизаторе (глава 4). Удаление водорода из жидкого металла в процессе плавки и после неё является важной задачей в сталеплавильном производстве.

Известно, что водород в стали связан с образованием в ней дефектов и может влиять на выход годной металлопродукции [13, 45, 142, 439]. В сталь водород попадает из атмосферы и с материалами. При этом влажность атмосферы и осадки могут влиять на общее количество водорода в стали. Таким образом, должна существовать зависимость качества стали от погодных условий, влажности, температуры воздуха. Поэтому если не учитывать влияние погодных условий, то можно получить неожиданный рост дефектов стали практически при одних и тех же параметрах технологии.

Исследования, проведенные применительно к условиям конкретных предприятий, позволят оценить влияние особенностей климата и погодных условий на уровень качества металла и выход годной металлопродукции.

К сожалению, традиционно влиянию влаги на выход годного на металлургических предприятиях уделяется недостаточное внимание. В частности, влияние влажности шлакообразующих смесей на образование дефектов в стали или полностью игнорируется [225, 238, 274, 357] или при этом рассматриваются лишь пороки металла, порождаемые водородом в совокупности с ликвационными процессами (газовые и подкорковые пузыри, трещины, флокены, перфорированные отверстия, ликвация и др.) [240, 248, 326, 357, 374].

Согласно данным источникам [13, 45, 142, 186, 339] известны следующие дефекты стали, связанные с отрицательным влиянием водорода:

- снижение пластичности при растяжении с малыми скоростями;
- трещины, флокены, светлые пятна;
- первичная пористость;

- поверхностные микроямки;
- коррозионное растрескивание;
- поверхностные пузыри, вздутия (блистеринг);
- хрупкость в среде молекулярного водорода;
- повышение сопротивления деформации;
- снижение ударной вязкости и вязкости разрушения;
- вторичная пористость;
- замедленное разрушение;
- водородная коррозия;
- и др.

Спектр негативного влияния водорода на качество стали очень широк. Кроме того, помимо вреда, наносимого конечному продукту, водород осложняет технологический процесс в сталеплавильном цехе. Это выражается в увеличении частоты прорывов металла УНРС [196] и снижении скорости разливки стали [244].

В соответствии с данными работ [45, 142, 280] потенциальными источниками водорода, как правило, являются: атмосфера окружающей среды, вносимые в систему «металл-шлак-газ» материалы и футеровка сталеплавильных и внепечных агрегатов.

Сегодня сложилось деление сталей на чувствительные и нечувствительные к водородным дефектам (чаще говорят о «флокеночувствительных» и «флокено-нечувствительных» сталях). Однако это деление не стоит абсолютизировать – оно относительное и зависит от условий производства, также как и критическая концентрация водорода 0,0002 масс. %, ниже которой не стоит опасаться водородных дефектов. Водородные дефекты многолики. Проявление влияния водорода на дефекты металла и отсортировку может быть совершенно неожиданным. При этом представленные выше данные по дефектам из-за водорода заимствованы из литературы, которая основывается на широком экспериментальном и практическом материалах. В частности, из него следует, что содержание водорода в металле, дефекты стали, выход годной продукции и погодные условия (влажность, температура), в принципе, должны быть тесно связаны. Так, по данным ис-

точника [19], примеси шлаковых частиц в металле на теле непрерывнолитой заготовки часто сопровождаются общеизвестными «водородными» дефектами: волосянами, пузырями-вздутиями, флокенами.

Основным источником водорода является влага воздуха. Влага воздуха может попадать в металл напрямую из атмосферы, либо косвенно – вначале она попадает в материалы, а затем с материалами вносится в металл и шлак. То есть на качественном уровне связь между отсортировкой, водородом и влагой воздуха должна присутствовать всегда. Как уже было сказано, эту связь подтверждают многочисленные глубокие и полные исследования: Н.М. Чуйко, А.Н. Морозов, В.И. Явойский, В.А. Бигеев и др.

В современных условиях все активнее используются различные инструменты интенсификации выплавки полупродукта в дуговых сталеплавильных печах (ДСП): повышение удельной мощности трансформатора ДСП, вспенивание шлака для экранирования дуги, корректировка удельного расхода шлакообразующих материалов, подбор чистой шихты с минимальным уровнем замусоренности и необходимой насыпной плотностью, наращивание и поддержание жидкого остатка металла и шлака от предыдущей плавки на подине печи – «болота» [237, 317, 335] и т.д.

Все эти меры позитивно сказываются на технико-экономических показателях плавки стали. Однако то, как они влияют на содержание водорода в получаемой стали, в литературе раскрыто недостаточно полно. В связи с этим, целью проведенного исследования [427] является количественное описание этого влияния. Ориентиром в данном случае выступит содержание водорода в стали на этапе промежуточного ковша УНРС. Это связано с целым спектром дефектов, порождаемых водородом в стали. Высокие концентрации водорода в металле могут приводить к возникновению раковин, трещин, горячих разрывов корочки слитка на этапе разливки, а в худших случаях и к прорыву металла [13, 142, 351, 359, 375].

В связи с этим, если у металлургов будет возможность управлять содержанием водорода в жидкой стали (начиная от выплавки полупродукта в ДСП),

это позволит снизить затраты времени и ресурсов (газ, электроэнергия, сжатый воздух) на выпечную обработку жидкой стали (в частности, на вакуумирование).

От данной проблемы не защищены даже металлургические предприятия, которые находятся в достаточно благоприятных климатических условиях, обеспечивающих изоляцию от влаги окружающей среды.

Например, в условиях металлургического завода EZZ Flat Steel, расположенного в индустриальной зоне Аин Сохна (Египет) климатические условия можно считать не в полной мере благоприятными: на протяжении всего года наблюдается высокая абсолютная влажность воздуха; наиболее опасным временем года с точки зрения вероятности возникновения водородных дефектов и снижения выхода годного является зима (максимальное количество осадков при достаточно высокой абсолютной влажности воздуха).

В настоящее время на большинстве металлургических предприятий масса «болота» оценивается визуально. Недостатком такой оценки является то обстоятельство, что по ходу эксплуатации печи сложно учесть снижение уровня подины из-за износа футеровки. Это приводит к затруднениям при расчёте шихты для последующей плавки, размывает необходимые ориентиры для формирования энергетического режима и других параметров плавки. Ситуацию здесь улучшит хотя бы примерная расчётная оценка массы «болота» после каждой плавки в серии этих плавков. Если более точно оценивать массу «болота» в печи, то можно эффективнее управлять процессами рафинирования, материальными и энергетическими потоками при работе с металлическим расплавом.

Металлургическое предприятие EZZ Flat Steel занимается производством горячекатаного стального низкоуглеродистого листа толщиной 1,2–12,7 мм и шириной 0,8–1,6 м [440]. На предприятии были произведены замеры содержания водорода в полупродукте с помощью системы HydriS при варьировании массы «болота» в сталеплавильной печи вместимостью 220 т. Упрощенно массу «болота» можно оценить как разность между номинальной вместимостью ДСП (220 т) и суммарной массой загруженной твёрдой шихты с первой и второй корзиной (подвалка), умноженной на средний выход годного (~0,91).

Для снижения массы шлака в ДСП целесообразно сокращать расход шлакообразующих материалов и газообразного кислорода. Это приводит к снижению концентрации водорода в готовой стали. Из работы следует [427], что снижение расхода извести с 10,5 до 8,4 т (с 48 до 38 кг на тонну завалки) сокращает массу шлака в ДСП на 2,2 т, или на 10 кг на тонну завалки, что, соответственно, снижает содержание водорода на 0,5 ppm (0,00005 масс. %). Видно также, что сокращение расхода кислорода в ДСП с 6,6 до 4,4 тыс. м³ (с 30 до 20 м³ на тонну завалки) приводит к снижению массы шлака на 3,5 т (16 кг/т завалки). Это отвечает снижению содержания водорода в стали на 0,8 ppm (0,00008 масс. %). Отметим, что сокращение расхода извести и кислорода имеет определенные пределы, в связи с тем, что возможен перегрев водоохлаждаемых элементов печи, могут возрасти затраты на огнеупоры в ДСП или возникнуть сложности с дефосфорацией металла.

Таким образом, для того чтобы снизить содержание водорода в готовой стали, необходимо предусмотреть выполнение следующих мероприятий по совершенствованию технологии выплавки полупродукта в ДСП.

1. Замена 10% твёрдой шихты в составе завалки на жидкий остаток снижает содержание водорода на 2,8 ppm (0,00028 масс. %) в полупродукте ДСП и на 1,6 ppm (0,00016 масс. %) – в стали промежуточного ковша УНРС.

2. Снижение массы шлака в ДСП со 110 до 80 кг на тонну завалки приводит к уменьшению содержания водорода в стали промковша МНРС на 1,5 ppm (0,00015 масс. %). Иными словами, уменьшение массы шлака на 10 кг/т снижает концентрацию водорода на 0,5 ppm (0,00005 масс. %).

3. Управлять массой шлака можно также за счёт количества отдаваемой извести и объёма кислорода, вдуваемого в ванну печи. Снижение расхода извести с 48 до 38 кг на тонну завалки сокращает массу шлака в ДСП на 10 кг/т. Уменьшение расхода газообразного кислорода в ДСП с 30 до 20 м³/т приводит к снижению массы шлака на 16 кг/т завалки.

В ходе предварительного анализа влияния содержания водорода в стали на образование дефектов стали было обнаружено, что расплав металла с различным содержанием углерода по-разному реагирует на снижение концентрации во-

дорода в металле промежуточного ковша. В одних случаях это приводит к повышению выхода годного, в других – к понижению, в остальных – к образованию своего рода экстремумов. В связи с этим можно сделать вывод, что не существует единой для всей металлургии рекомендуемой концентрации водорода в стали и должно иметь место его некоторое оптимальное содержание, которое может зависеть от концентрации углерода [430].

Образованные азотом и кислородом хрупкие неметаллические включения ухудшают свойства металла. Углерод, кислород и азот – это примеси внедрения, потому что их растворимость в α -железе (феррите) незначительна, но с понижением температуры эта растворимость резко уменьшается и в условиях обычного охлаждения стали, после деформации металла, образуется пересыщенный твёрдый раствор этих элементов в α -железе. Все эти элементы влияют на вязкие свойства, уменьшая ударную вязкость и резко повышая порог хладноломкости [52, 272].

Таким образом, учитывая применение готовой металлопродукции, содержание в металле общего кислорода, азота, водорода, серы, фосфора следует снижать и регламентировать по максимально допустимой их концентрации. Исключение относится к водороду, так как в некоторых случаях его следует ограничивать не только по верхней, но и по нижней границе.

5.2 Разработка дифференцированного подхода к требованиям технологии производства чистых сталей и необходимому набору оборудования сталеплавильного производства

Термин «чистая сталь» включает в себя множество концепций, основанных на выполнении запросов потребителей. «Чистую сталь» можно производить разными способами в зависимости от имеющегося оборудования, материалов и ресурсов. Общей чертой производства «чистой стали» является жесткий контроль

процесса наряду с постоянным контролем. Обеспечение необходимого качества металлопродукции требует значительных улучшений в современной металлургии. Отсутствуют препятствия для получения чистых сталей, так как промышленные процессы доступны, достаточно изучены и контролируются. Основными проблемами, которые необходимо решить, остаются отклонения (нарушения) в промышленной действительности (люди, документация, материалы, технология не учитывает происходящую действительность в сталеплавильном цехе) [235, 236, 293, 298, 300, 301, 304-308, 321, 330-332]. Это требует постоянного, непрерывного совершенствования процессов и оборудования, а также дальнейшего развития систем обеспечения качества для достижения контроля возможных воздействий [153].

В случае производства «чистой стали» в сталеплавильном цехе должно быть предусмотрено сталеплавильное оборудование, которое сможет без особых усилий произвести данную сталь в сталеразливочном ковше, а также разлить сталь на УНРС с сохранением чистоты в непрерывнолитом металле.

В настоящее время в современном производстве применяются два способа выплавки стали – это в кислородном конвертере и в дуговой сталеплавильной печи (ДСП). Производство мартеновской стали не берётся в учёт, так как данная технология в ближайшее время будет полностью вытеснена электросталью или конвертерной сталью. Качество стали, выплавленной на чистой шихте в кислородном конвертере (жидкий чугун и металлолом), может быть сопоставимо с выплавкой стали в электродуговых печах (металлолом, DRI (ПВЖ), ГБЖ, твёрдый чугун и пр.). Еще 30 лет назад считалось, что самая качественная сталь может производиться только в электропечах, но в настоящее время, из-за развития технологии и техники в металлургии, качество стали сопоставимо для всех способов производства, за исключением случаев работы сталеплавильного агрегата на вторичном сырье (металлолом) из-за повышенного содержания цветных примесей.

Считается, что есть возможность производить сталь с низким содержанием включений, с помощью современного процесса выплавки и внепечной обработки стали, улучшения качества огнеупоров и оптимизированного управления произ-

водством [61, 305, 330-332]. «Чистая сталь» уже является конкурентоспособным материалом и сохраняет свое превосходство в индустрии материалов. Чистота стали является важным фактором её качества, а потребность в более чистой стали растёт с каждым годом. Требования к «чистой стали» включают следующее: низкое содержание серы, фосфора, общего кислорода, водорода (включая иногда углерод), азота, минимальное количество микровключений и макровключений. В меньшей степени «чистая сталь» также может включать в себя низкие концентрации посторонних элементов, таких как свинец, цинк, селен и т.д. [61].

Таким образом, повышение чистоты стали становится важной задачей в развитии технологии чёрной металлургии. Основным направлением в сталеплавильном производстве является производство марок стали особой чистоты для различных ответственных применений. В основном это связано с жесткими требованиями к составу и качеству со стороны конечных потребителей.

Борьбу за чистую и надежную (вязкую) сталь проводят традиционно с помощью разных способов выплавки и внепечной обработки стали. Вакуумные процессы в ковше направлены на удаление газов (водород и азот) и их применяют в комплексе к обычным приемам раскисления и рафинирования стали от вредных примесей. Современные шлаковые процессы позволяют глубоко очищать металл от серы, например, наведение шлака с повышенной сульфидной ёмкостью или обработка металла синтетическими шлаками. Второе мероприятие теряет свою актуальность в современной металлургии, поскольку технология выплавки и внепечной обработки стали достигла больших успехов в процессах десульфурации металла без использования синтетического шлака. В случае необходимости получения стали с низким и ультранизким содержанием серы, применяются установка ковш-печь и вакууматор, а также набор других видов агрегатов внепечной обработки в зависимости от исходного качества и вида металлошихты, из которой выплавляется сталь (металлолом, чугун, горячебрикетированное железо (ГБЖ) или прямовосстановленное железо (ПВЖ) и др.) [310, 317, 371].

Таким образом, современная сталь производится по двум основным технологическим маршрутам: доменная печь – кислородный конвертер и металлошихта

– дуговая сталеплавильная печь (рисунок 5.2). Существуют также варианты комбинации этих маршрутов. Основное различие между ними – это вид сырья, которое потребляется. Для первого маршрута – это преимущественно железная руда, уголь и металлолом, а на маршруте ДСП сталь в основном выплавляется на вторичном сырье, то есть на металлоломе [235, 293, 298]. В зависимости от конфигурации завода и наличия соответствующего железного сырья, на маршруте с ДСП могут использоваться и другие источники металлического железа: железо прямого восстановления (ПВЖ и ГБЖ) и чугун. По процессу внепечной обработки стали могут быть применены различные варианты с оборудованием для обоих технологических маршрутов.

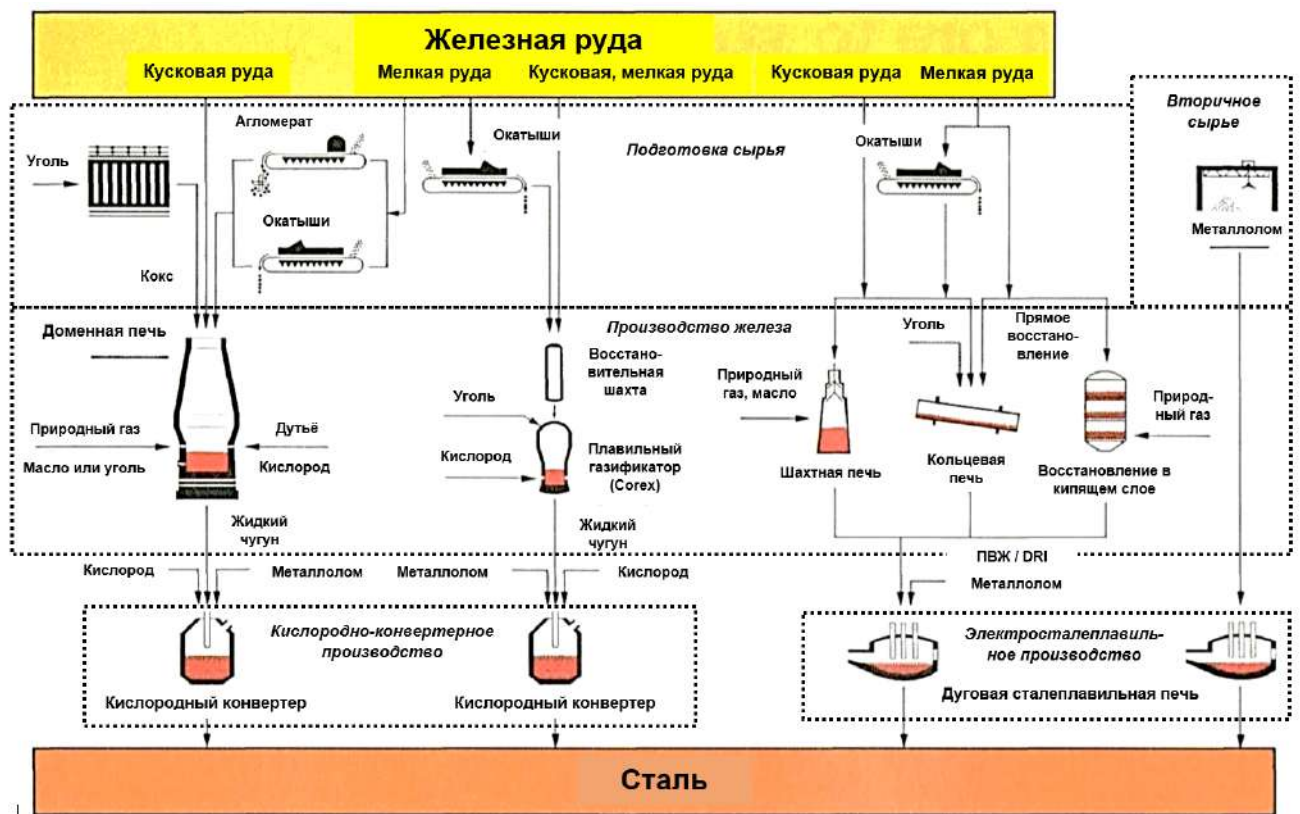


Рисунок 5.2 – Основные технологические маршруты производства железа и стали [202]

По последним данным Ассоциации World Steel [424] примерно 70,7 % мировой стали производится с использованием доменной печи и кислородно-конвертерного производства. Около 28,9 % стали производится электросталеплавильным способом, в том числе с использованием технологии прямого восстанов-

ления железа. Стоит отметить, что мировое увеличение производства металлургического продукта (ПВЖ и ГБЖ) с 1970 по 2018 год увеличилось с 1 до 100 млн. тонн в год [424]. В 2018 году по технологии MIDREX в мире было произведено 63,5 % металлургического продукта, по технологии HYL (Energiron) – 15,5 %, по процессу использования кольцевой печи – 20,2 % и оставшиеся 0,8 % по другим технологиям. Продолжающийся тренд роста производства металлургического продукта будет наблюдаться и в будущем. Третья технология производства стали – это выплавка стали в мартеновской печи, которая составляет около 0,4 % от мирового производства стали. Мартеновское производство энергоёмкое и находится на стадии ликвидации из-за экологических и экономических недостатков.

Фосфор частично удаляется металлургическими приемами и при этом не достигается высокая степень очистки металла от него. Высокая чистота стали по фосфору получается при использовании высокочистой шихты [52, 371].

В таблице 5.1 представлены данные по лучшим доступным практикам работы металлургических заводов в мире [100, 116, 310, 329, 371, 381, 411] по низкому содержанию в металле фосфора и азота.

Таблица 5.1 – Сравнение содержания фосфора и азота в жидком полупродукте, получаемого после выпуска плавки в сталеразливочный ковш из сталеплавильных агрегатов, с учётом химического состава ферросплавов, содержащих фосфор и азот

Химический элемент в стали	Технологический маршрут производства железа и стали		
	Доменная печь – кислородный конвертер	Прямое восстановление железа (100 %) – ДСП	Металлом (не менее 80 %) с учётом твёрдого чугуна и/или ГБЖ – ДСП
[N], масс. %	< 0,005	< 0,005	< 0,010
[P]*, масс. %	< 0,020	< 0,008	< 0,012

*восстановление фосфора из сталеплавильного шлака не учитывается, то есть принято, что количество шлака попадает в ковш не более 2,0 кг на тонну жидкой стали

Другие вредные примеси (кислород, сера, водород) легко могут быть понижены в процессе дальнейшей внепечной обработки стали с использованием соответствующих агрегатов (ковш-печь и вакууматор и др.) и известных технологических приёмов рафинирования стали.

В основном фосфор в конвертерном производстве поступает из железной руды и в незначительных количествах из-за шлакообразующих материалов и добавок. В этом маршруте содержание фосфора в чугунах может быть от 0,010 до 0,150 масс. % [381]. В электросталеплавильном производстве основной источник фосфора – это металлолом, металлизированное железо, чугуны и различные шлакообразующие материалы. Металлолом может содержать фосфор от 0,010 до 0,040 масс. %. В продуктах прямого восстановления (ПВЖ и ГБЖ) высокого качества фосфора может быть около 0,010-0,015 масс. % и низкого качества до 0,035 масс. %. В передельном твёрдом чугунах для ДСП содержание фосфора ограничивается до 0,080 масс. % (среднее – 0,050 масс. %). В итоге, суммарное содержание фосфора в металлошихте для ДСП может быть от 0,010 до 0,070 масс. %, то есть ниже, чем по маршруту доменная печь – кислородный конвертер.

Дополнительный положительный эффект по чистоте стали при работе ДСП на 100 % ПВЖ (DRI) – это снижение азота по верхней границе с 0,0080 до 0,0040 масс. %. Согласно представленного обзора [411] использование в шихте 100 % ПВЖ в жидком полупродукте, выплавленного в ДСП, возможно получать азот около 0,0030 масс. %.

В маршруте для конвертерного производства дефосфорация вызывает трудности из-за высокой зависимости от качества железной руды и минимального удаления его в доменной печи. У предприятий, работающих на чугунах, имеются трудности с получением низкой концентрации фосфора в металлопродукции, но есть исключения, когда используется высококачественная низкофосфористая руда. В таком случае, содержание фосфора может быть для всех технологических маршрутов примерно одинаковое – до 0,070 масс. %.

Исходя из таблицы 5.1 видно, что сверхчистую сталь по фосфору и азоту следует производить по маршруту с использованием металлизированного железа, а также, в некоторых случаях, в зависимости от качества исходного сырья по другим маршрутам. Следует также отметить, что в электросталеплавильном производстве возможно получить чистый жидкий полупродукт по азоту и фосфору только с применением металлизированного железа.

Далее в процессе внепечной обработки стали возможно осуществлять рафинирование стали от серы и газов с применением различных агрегатов внепечной обработки [61, 310, 329, 411]. Вакуумированный металл обладает более высокими свойствами вследствие повышенной чистоты по газам – водород и азот.

Первоначально вакуумирование в основном использовалось для удаления водорода. Однако позже вакуумирование стало применяться для производства сверхнизкоуглеродистых марок стали типа ULC с содержанием углерода 30 ppm (0,0030 масс. %) или менее. Кроме этого, вакуумная обработка металла крайне необходима для производства IF-стали с содержанием углерода и азота 30 ppm или меньше. В настоящее время практически каждый производитель высококачественной стали и чистых сталей применяет вакуумирование [100, 135].

В процессе вакуумирования снижается содержание водорода до уровня 0,5-1,5 ppm, удаляется 20-50 % начального содержания азота. Вакуумирование возможно производить как в камерном вакууматоре (VD), так и в циркуляционном (RH). В настоящее время гораздо более распространены комбинированные (гибридные) установки для вакуумной обработки и нагрева, то есть установка ковш-печь в вакуумной камере (VAD – vacuum arc degasser). Данные установки предназначены для производства «сверхчистой стали».

Важный момент, который следует учитывать на агрегатах внепечной обработки стали – это обеспечение эффективной модифицирующей обработки металла в сталеразливочном ковше и одновременное соблюдение продувки расплава инертным газом (параграфы 3.1, 3.4 и 3.5 главы 3), которая исключает поступление кислорода в расплав более 0,20-0,40 кг/т. Для этого необходимо в технологию и логику работы сталеплавильного цеха заложить продолжительность всех

этих операций, как минимум 20 минут на установке ковш-печь и вакууматоре. Для 160-тонной плавки с двумя продувочными пробками время между вводом алюминия и кальция в металл не менее 12 минут, и от ввода кальция и отключения продувки в ковше – не менее 8 минут [422].

Сравнение камерного и циркуляционного вакууматоров

Решение, какой тип вакууматора следует установить в данном сталеплавильном цехе, во многом определяется производимым сортаментом и производственными условиями. Если требуется производить большое количество плавок с обезуглероживанием до очень низкого уровня, например, для производства сталей ULC или IF, то следует устанавливать циркуляционный вакууматор (RH) или его различные модификации с подачей кислорода в расплав (RH-OB, КТВ, TOP и др.). Например, содержание углерода 25 ppm (0,0025 масс. %) может быть легко получен в циркуляционном вакууматоре с подачей кислорода RH-OB (КТВ), тогда как в камерном вакууматоре с подачей кислорода (VOD) такое низкое содержание углерода не может быть достигнуто за аналогичный промежуток времени (потребуется на 10-15 минут больше). Нет большой разницы между циркуляционным и камерным вакууматором с точки зрения эффективности удаления водорода. Таким образом, если основной функцией вакууматора является удаление водорода, а иногда и азота, выбор системы будет определяться, в первую очередь, необходимой согласованностью работы сталеплавильного агрегата (конвертере или дуговая печь) и УНРС, а также с учётом капитальных и эксплуатационных затрат.

На основании литературного обзора и применяемой текущей практики на металлургических предприятиях составлена сравнительная таблица 5.2 двух различных типов вакууматоров. Удаление серы в циркуляционном вакууматоре не представляется возможным из-за отсутствия взаимодействия шлака с металлом по сравнению с камерным вакууматором. Из-за конструкции RH-вакууматора, в процессе его эксплуатации существует недостаток – натекание атмосферного воздуха, что ухудшает процесс удаления азота по сравнению с камерным вакууматором, у которого наиболее меньше объём попадания воздуха в вакуум-камеру.

Таблица 5.2 – Сравнение камерного и циркуляционного вакууматоров по технологическим возможностям получения чистых сталей

Параметр	Циркуляционный вакууматор (RH – recirculation degasser)	Камерный вакууматор (VD – tank degasser)
Схема вакууматора		
Удаление водорода [H]	От 6,0 до 1,0 ppm и ниже	От 6,0 до 1,0 ppm и ниже
Удаление азота [N]	От 0 до 20 % от начального значения	До 40-50 %* от начального значения
Удаление серы [S]	Не удаляется	До 50 % от начального значения при условии достаточной сульфидной ёмкости шлака
Удаление оксидных включений или снижение общего кислорода [O] _{общий}	Средняя эффективность при условии минимального натекания воздуха в вакуумную камеру	Высокая эффективность из-за активных условий всплытия включений в шлак и взаимодействия металл-шлак (площадь), ассимиляций включений шлаком и с одновременным минимальным поступлением кислорода в расплав извне

* при определенных требованиях к содержанию серы и кислорода

Из основных недостатков камерного вакууматора следует отметить его необходимость иметь большой свободный борт от верха ковша до шлака, с целью исключения выплеска шлака в начальный период набора вакуума. Данное расстояние должно быть не меньше 900 мм. Есть практика работы и с меньшим

бортом 500-600 мм, но она осложнена тем, что требуется пристальное внимание за набором вакуума и обеспечения необходимой толщины шлака в комплексе с его химическим составом (минимальное содержание FeO, MnO и SiO₂) с целью минимизации выплесков шлака в камеру. Практика строительства и работы этих вакууматоров показала, что самые большие капитальные и эксплуатационные затраты относятся к циркуляционным вакууматорам. Для получения «чистой стали» по кислороду, сере и азоту, за исключением углерода и достаточности свободного борта в ковше, выбор должен быть сделан в пользу именно камерного вакууматора.

Наиболее эффективные технологии получения чистых сталей на участке внепечной обработки должны быть сосредоточены на контроле поступления кислорода извне (воздуха, шлака, футеровки и отдающих материалов в ковш).

Предприятия, производящие чистые стали, раскисленную алюминием, не используют «кислые процессы». Применяемые огнеупоры для футеровки тепловых агрегатов не должны содержать ведущие кислые оксиды, например, кремнезём (SiO₂). Для улучшения процесса удаления фосфора и серы, сталеплавильный агрегат и сталеразливочный ковш должны состоять из основной футеровки (MgO, MgO-C и др.). Все эти условия обязательны для того, чтобы обеспечить процессы удаления фосфора как в сталеплавильном агрегате, так и серы в сталеразливочном ковше на агрегатах внепечной обработки стали.

Кроме набора оборудования, качества применяемых материалов и огнеупоров следует учитывать также логистический поток в сталеплавильном цехе. Он не должен быть разрозненным и хаотичным, а также технологическая цепочка от выплавки до разливки стали должна быть последовательная, с разделением технологии производства рядовой и «чистой стали». Например, на японских заводах Aichi Steel производят «сверхчистую сталь» для деталей автомобилей TOYOTA [425] и Sumitomo Metal's (нынешнее Nippon Steel) в г. Вакаяме [426] «чистую сталь» для трубного производства нефтяного сортамента в нефтегазовой промышленности с высокими эксплуатационными свойствами.

На заводе Sumitomo Metal's обеспечивается содержание фосфора менее 0,01 масс. % за счёт внедрения специальных мер по набору оборудования получения «чистой стали» в конвертере и рафинированию стали от фосфора и удаления углерода из чугуна, упрощения последовательности, выполняемой технологии на участках внепечной обработки стали по разделению потоков и выстроенной простой логистики в цехе. Это позволило сократить продолжительность времени внепечной обработки металла и времени нахождения расплава в ковше от выпуска с конвертера до начала разливки на УНРС. В итоге разграничение потоков и не смешивание сталеразливочных ковшей для «чистой стали» (низкая концентрация включений) и стали с функциональными свойствами (рассредоточенное и контролируемое содержания включений) было выполнено за счёт дифференцированного подхода к выбору набора и состава оборудования в сталеплавильном цехе (рисунок 5.3).

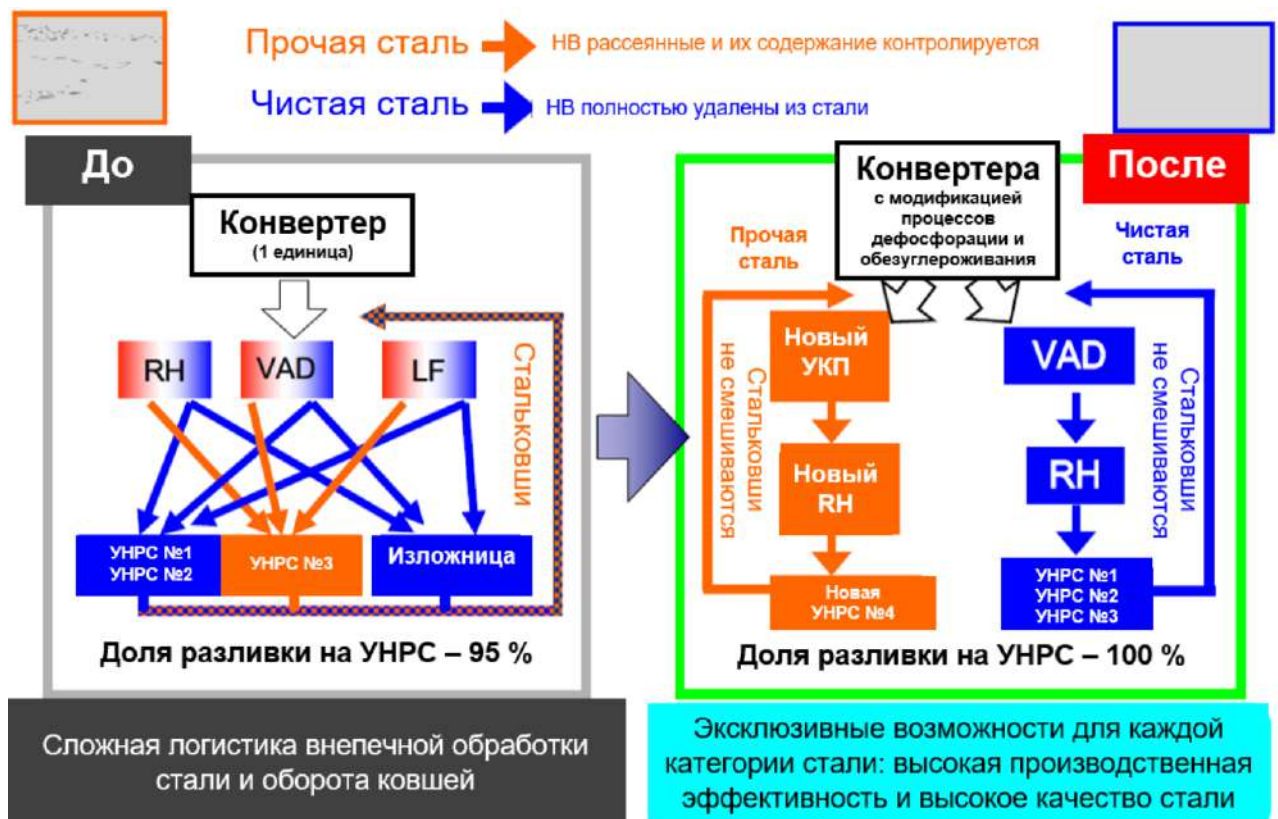


Рисунок 5.3 – Внедренные улучшения на заводе Sumitomo Metal's (Япония) в наборе сталеплавильного оборудования и разделение технологических процессов для «чистой» и прочих сталей (НВ – неметаллические включения; RH – циркуляционный вакууматор; VAD (vacuum arc degasser) – камерный вакууматор с возможностью дугового нагрева расплава; LF – установка ковш-печь или УКП)

До реализации этого проекта на заводе Sumitomo Metal's уже существовало традиционное производство, но было решено выполнить масштабный инвестиционный проект, с целью установки требуемого набора сталеплавильного, внепечного и разливочного оборудования для возможности производить высококачественную «сверхчистую сталь» с низкой концентрацией включений.

Производство стали по улучшенной схеме позволяет производить в промышленных масштабах «чистую сталь» с разливкой на УНРС со следующими показателями: содержание серы менее 10 ppm (0,0010 масс. %), фосфора менее 50 ppm (0,0050 масс. %), кислорода менее 15 ppm (0,0015 масс. %) и не более 1,5 ppm (0,00015 масс. %) водорода.

Таким образом, для действующих цехов, в случае необходимости производить «чистую сталь», следует обращать внимание на технологические возможности оборудования, выстроенную логистику и «узкие места», которые могут критично сказываться на качестве выпускаемой стали по содержанию неметаллических включений и газов. Такие показатели, как снижение в расплаве вредных примесей, включений, газов и как действующая (принятая) логистика передачи ковшей и их одновременное использование для сталей различного качества, должны быть учтены в будущей концепции совершенствования и развития сталеплавильного передела. В ином случае производить чистую и сверхчистую высококачественную и конкурентоспособную сталь не представляется возможным.

Сталеплавильное оборудование должно обеспечивать гибкость технологического процесса и возможность применения нестандартных технологических воздействий. Исходя из требований к сортаменту готовой продукции, технологии, сталеплавильному и разливочному оборудованию следует разрабатывать простую последовательность операций и соответствующие параметры технологии производства чистых сталей. К таким параметрам относят: раскисление, легирование, шлакообразование, вакуумирование, продувка инертным газом, электродуговой нагрев расплава, контроль за поступлением кислорода извне, надежность работы системы сыпучих материалов и трайб-аппаратов для ввода проволок, места расположения продувочных пробок и ввода материалов в ковш, мониторинг

и контроль технологического процесса с использованием современных цифровых камер, мониторинг за ходом ведения плавки и автоматические советчики для персонала цеха, ритмичный оборот сталеразливочных ковшей, исключение применения одних и тех же сталеразливочных ковшей для «чистой» и рядовой стали, быстро меняющаяся и адаптивная технология в случае изменения качества применяемых материалов.

Борьбу за чистую и надежную (вязкую) сталь проводят традиционно с помощью разных способов выплавки и внепечной обработки стали. Раскисление снижает кислород в стали, а при вакуумировании удаляется водород и азот. Химический состав шлака с достаточной сульфидной емкостью позволяет получать сталь с низким и ультранизким содержанием серы ($S \leq 0,0030$ масс. %). Фосфор удаляется металлургическими приёмами лишь частично и при этом не достигается высокая степень очистки стали от него. Высокая чистота стали по фосфору получается при использовании высокочистой шихты, например, железа прямого восстановления ($P \leq 0,0060$ масс. %). Кроме этого, оборудование внепечной обработки стали и логистика работы цеха должны учитывать все технологические операции, которые следует выполнять по получению низкой концентрации неметаллических включений.

Автором диссертации разработан и представлен дифференцированный подход к требованиям технологии производства чистых сталей и необходимому набору оборудования сталеплавильного производства.

5.3 Оценка чистоты металла прямыми методами исследований

Кроме химического состава стали следует применять металлографические прямые методы исследования включений (оксидов и сульфидов), например, определяя объёмную долю, размер включений в микронах, характер распределения в металле и количество включений в мм^2 , химический состав и их морфологию.

Это позволяет понять их источник образования и их содержание в стали. Для этого следует анализировать специально подготовленные шлифы образцов с применением оптической металлографии [367, 390, 397].

Из одной многотонной плавки делается попытка отбора одной или нескольких проб металла весом около 100 грамм, из которых в зону исследователя металловеда попадает всего 1-2 грамма металла. Поэтому сделать адекватные выводы по содержанию неметаллических включений в стали или найти недостатки производства стали будет проблематично. Прямой контроль содержания включений в стали – это дополнительный способ оценки качества стали, и он должен дополняться другими косвенными методами оценки чистоты стали, например, разливаемость стали на УНРС (параметры позиции стопора и наличие отложений включений на разливочном стакане), механические свойства стали, поверхностные и внутренние дефекты в металле, связанные с неметаллическими включениями, изменяющийся химический состав металла и шлака и др.

Шлифы оценивают баллом по худшему из полей зрения на нём, плавку – по среднему, худшему из этих баллов или по некоторому вычисленному из них «индексу включений». С позиции математической статистики некоторые из подобных оценок заведомо несостоятельны («чем больше просмотришь, тем хуже найдешь») [162].

Количественная металлографическая оценка загрязнённости стали неметаллическими включениями, с помощью автоматического анализа изображений

Разработана специальная методика прямой оценки загрязнённости неметаллическими включениями стали, отобранной из сталеразливочного или промежуточного ковшей (размер пробы: диаметр 35 мм и толщина 12 мм; вес пробы ~ 100 грамм). Данная методика устанавливает порядок отбора исследовательских проб металла и описывает процедуру металлографических измерений с определением объёмного содержания и размеров включений. Также возможно осуществлять оценку содержания включений в непрерывнолитом металле (в заготовке или слябе). Выполнялись металлографические измерения количества, линейных размеров, площади элементов микроструктуры выбранного сечения в пространстве

структуры. Также определялся средний диаметр включений, который усреднялся по всем возможным ориентировкам частиц. Был применен ГОСТ 1778 «Сталь. Металлографические методы определения неметаллических включений» и ASTM E1245-03 «Стандартное практическое руководство по определению содержания включений или компонентов вторичной фазы в металлах при помощи автоматического анализа изображений». К качеству пробы для контроля неметаллических включений предъявляются следующие требования: проба металла должна быть плотной, без трещин, раковин, видимых шлаковых включений; на поверхности пробы не допускаются заусенцы, плёны, пояса, наплывы. При наличии дефектов проба браковалась и повторно отбиралась.

Подготовка шлифов

Металлографический шлиф из пробы промежуточного или сталеразливочного ковшей изготавливают на расстоянии $2/3$ высоты пробы согласно требованиям ГОСТ 1778. Металлографический шлиф вырезается от проката в продольном направлении. Направление исследуемой поверхности на пробах, отобранных от сляба, зависит от целей исследования. Площадь поверхности образца должна обеспечивать изготовление шлифа площадью не менее 200 мм^2 . Плоскую поверхность подготавливают шлифованием и полированием до зеркального блеска в соответствии с методом ASTM E1245. Процесс приготовления шлифов обеспечивает высокое качество поверхности, необходимое для получения изображений, которые были обработаны анализатором изображения. На полированной поверхности не должно быть точечной коррозии, выкрашивания, грубых царапин толщиной более 1 мкм . Отполированная поверхность должна быть большей областью, требуемой для проведения измерений. Для оценки неметаллических включений травление шлифов не требовалось.

Металлографические измерения

Исследование проводили с применением металлографического микроскопа Axio Observer.D1m, оснащённого моторизованным предметным столом и аттестованного автоматического анализатора изображения. При работе с микроскопом использовали зелёный светофильтр для повышения контрастности изображения.

Программное обеспечение анализатора изображения обладало следующими метрологическими характеристиками: относительная погрешность измерений объёмной доли включений при доверительной вероятности $P=0,95$ % не более 10 %.

Выбранная площадь оценки плоскости шлифа была представительной для оценки включений и она составляла не менее 160 мм^2 , либо не менее 100 полей зрения при необходимом увеличении.

Анализ исследуемой плоскости проводился на сохранённом панорамном изображении, сформированном «склеиванием» смежных полей зрения в ходе движения предметного столика или оценивалось каждое поле зрения в ходе движения предметного столика (от поля к полю).

С целью корректной идентификации неметаллических включений измерения проводились при увеличении большем, чем $\times 100$ и был принят размер пикселя $0,5\text{-}0,6 \text{ мкм}$.

Распознавание и выделение включений основывалось на разнице в уровне серого тона при их сравнении друг с другом и нетравленной матрицей. Установку порогов определения по уровню серого тона производили таким образом, чтобы распознавались все включения, в том числе мелкие, без увеличения размеров крупных включений. Для этого использовался автоматический анализатор изображений, с несколькими порогами дискриминации, для одновременного распознавания в одном поле зрения нескольких типов включений. Для точного распознавания включений использовался способ, состоящий в попеременном переключении между действительным изображением включений и распознанным. Измерения включений проводились в соответствии с требованиями ASTM E1245. С применением автоматического анализа изображений измерялся средний диаметр частиц и площадь всех распознанных включений на исследуемой площади. Объёмная доля включений была равна доле включений по площади и вычисляется делением суммы площадей всех распознанных включений на площадь панорамы. Результатами оценки загрязнённости неметаллическими включениями являлись: объёмная доля включений (об. %) и размер включений (мкм).

Также данной методикой можно было определить общую измеренную пло-

щадь (мм^2) и удельное количество включений (шт./мм^2). В зависимости от целей исследования, относительное содержание включений различного размера может приводиться в диапазонах по двум вариантам: вариант № 1 для рядовых сталей < 10 мкм, от 10 до 50 мкм, от 50 до 100 мкм и >100 мкм и вариант № 2 для сверхчистой стали < 2 мкм, от 2 до 5 мкм, от 5 до 10 мкм и >10 мкм.

Содержание включений в промежуточном и сталеразливочном ковшах

Исследование проводилось на общем массиве из 37 плавов низкоуглеродистых ($C < 0,08$ масс. %), среднеуглеродистых ($0,14 \leq C \leq 0,25$ масс. %), коррозионностойких и полуспокойных ($Si < 0,18$ масс. %) марок стали. Пробы металла для оценки неметаллических включений отбирались в сталеразливочном ковше перед передачей плавки на УНРС (после модифицирующей и очистительной обработки расплава) и во время разливки в середине плавки из промежуточного ковша (факты нестационарного режима разливки из-за смены сталеразливочных ковшей были исключены). В ходе исследования была изучена объёмная доля всех наблюдаемых неметаллических включений без учёта экстремальных значений – экзогенных включений, которые были связаны с отбором пробы, захвата шлака в пробу и вторичного окисления. Также было принято условие, что включения размером менее 2 мкм не учитываются, так как такой размер не влияет на конечное качество исследуемого металла. Второй вариант оценки включений размером менее 2 мкм следует применять для исследования «сверхчистой стали».

Химический состав включений определялся методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на сканирующем электронном микроскопе Ultra-55.

Объёмное содержание включений в пробах из сталеразливочного ковша на всем марочном исследуемом сортаменте находится в диапазоне от 0,0043 до 0,0230 об. % (среднее значение – 0,0092 об. %). Содержание включений в пробах из промежуточного ковша находится в диапазоне от 0,0063 до 0,0210 об. % (среднее значение – 0,0129 об. %). Погрешность определения этих значений для включений размером более 2 мкм (включительно) составила $\pm 0,002$ об. %. Установлено, что объёмная доля включений в промежуточном ковше в среднем повышается на 40 % по сравнению со сталеразливочным ков-

шом. Ранее в литературном обзоре в параграфе 1.2 главы 1 было представлено, что для «чистой стали» объёмная доля включений не должна превышать 0,020 об. % [26]. В нашем исследовании данную сталь относим к «чистой».

Увеличение неметаллических включений в промежуточном ковше УНРС было представлено в параграфах 3.1 и 3.6 главы 3 при рассмотрении вопроса оценки процесса вторичного окисления во время разливки. Такое возрастание загрязнения металла в промежуточном ковше можно объяснить реакциями вторичного окисления, эрозией футеровки, захватом шлака и др.

Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) включений при производстве тонкого сляба толщиной 90,5 показал (рисунок 5.4), что в пробах из сталеразливочного ковша большинство включений являются сложными оксидами (алюминаты кальция и магния) с сульфидами кальция. В пробах из промежуточного ковша (рисунок 5.5) большинство включений содержат те же оксиды, но более крупных размеров и продукты реакций вторичного окисления, в состав которых входит марганец и кремний. В таблице 5.3 представлено распределение включений по размерам (вариант № 1) в сталеразливочном и промежуточном ковшах, отобранных от исследуемых плавов.

Исследовано было 37 плавов и 74 пробы металла. В сталеразливочном ковше обнаружены преимущественно многофазные сложные алюминаты кальция, также присутствуют сульфиды кальция (CaS) и незначительное количество алюминатов магния. Размер этих включений малый и основная их доля с размером менее 10 мкм преобладает над размером от 10 до 50 мкм.

Неметаллические включения в пробе, отобранной из промежуточного ковша, в основном представляют собой укрупненные сложные оксиды алюминатов кальция и магния размером до 50 мкм. При этом обнаружено увеличение доли включений с магнием в промежуточном ковше УНРС и количество включений размером более 50 мкм и выше, чем в сталеразливочном ковше (таблица 5.3). Также обнаружены включения продуктов реакций вторичного окисления металла шлаком, в которых присутствуют кремний и марганец (крупные включения 50-100 мкм и более 100 мкм). В некоторых пробах металла из промежуточного ков-

ша были обнаружены сульфиды кальция (оболочка) на поверхностях включений алюминатов.

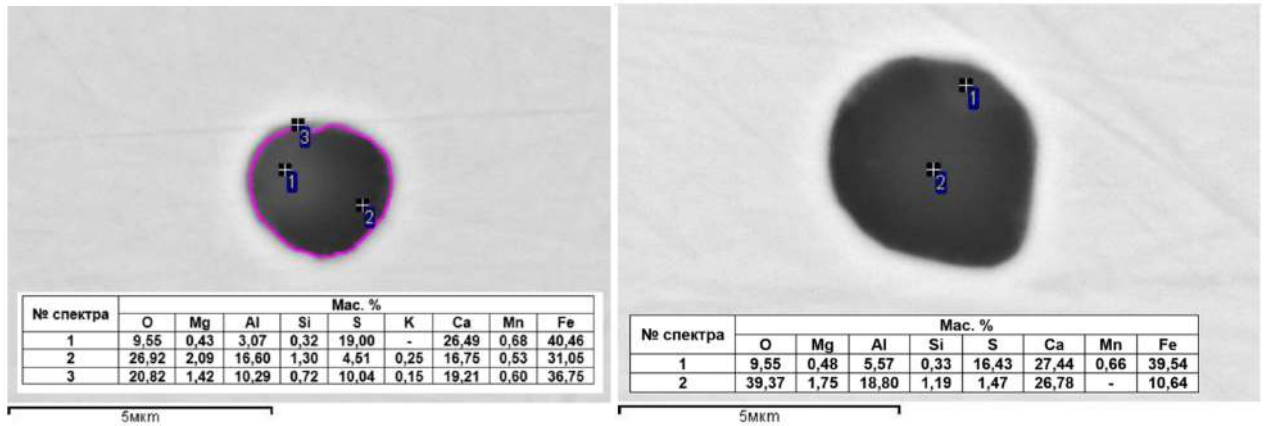


Рисунок 5.4 – Результат микрорентгеноспектрального анализа неметаллических включений в пробах металла из сталеразливочного ковша для низкоуглеродистой стали при производстве тонкого сляба толщиной 90,5 мм для сварных труб

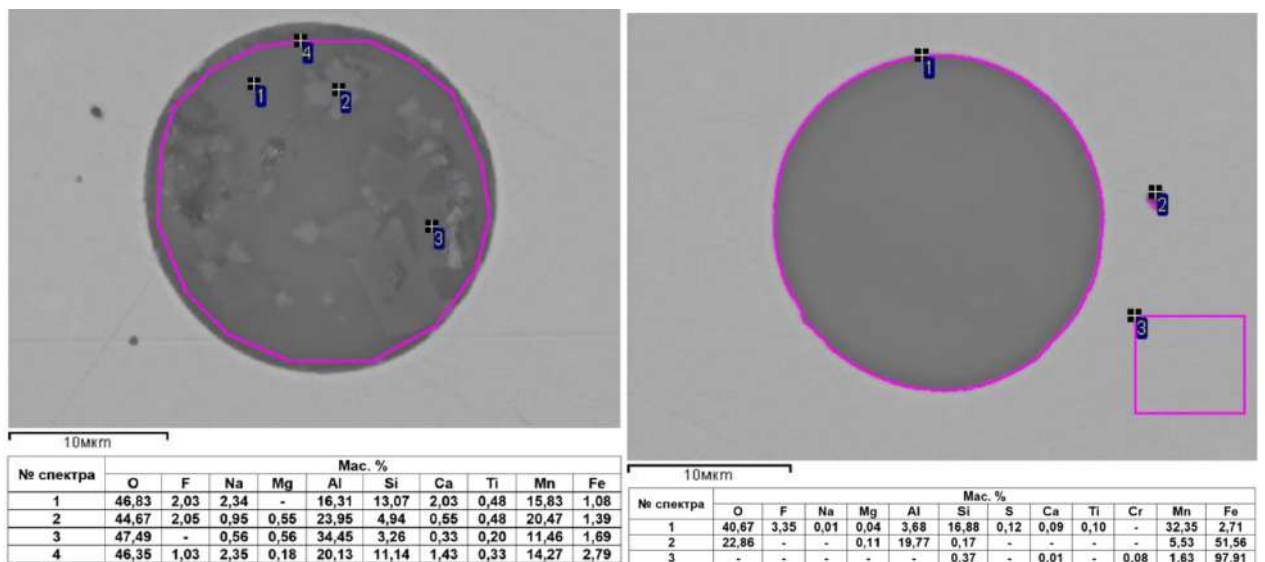


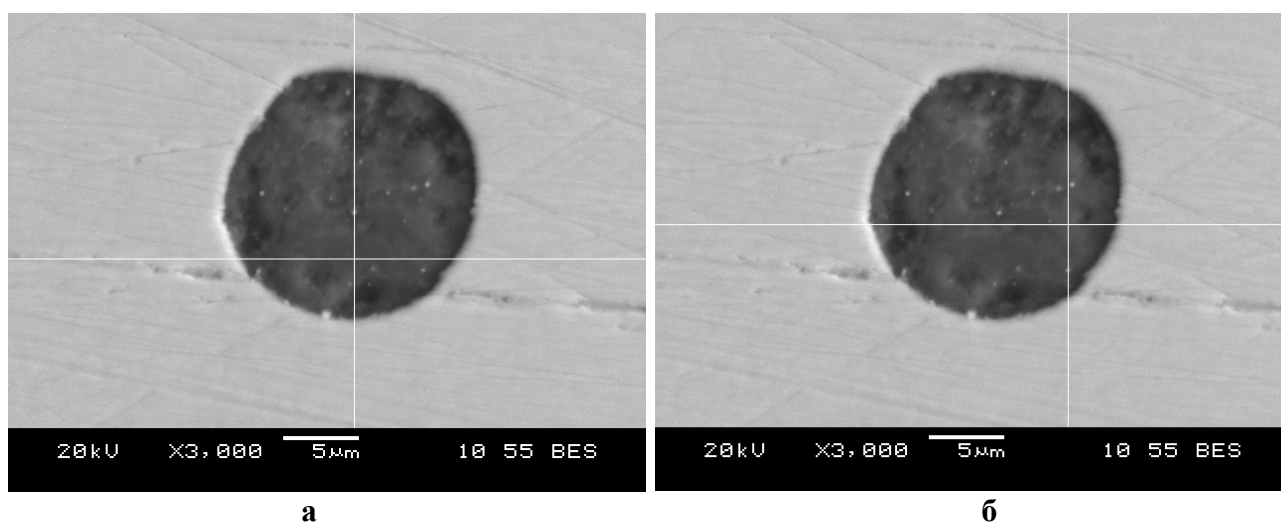
Рисунок 5.5 – Результат микрорентгеноспектрального анализа неметаллических включений в пробе из промежуточного ковша для низкоуглеродистой стали при производстве тонкого сляба толщиной 90,5 мм для сварных труб

Таблица 5.3 – Размеры неметаллических включений в сталеразливочном и промежуточном ковшах

Место отбора проб	Распределение неметаллических включений по размерам, %			
	От 2 до 10 мкм	От 10 до 50 мкм	От 50 до 100 мкм	Более 100 мкм
Сталеразливочный ковш	58,0	31,2	8,0	2,8
Промежуточный ковш	64,0	20,0	11,4	4,6

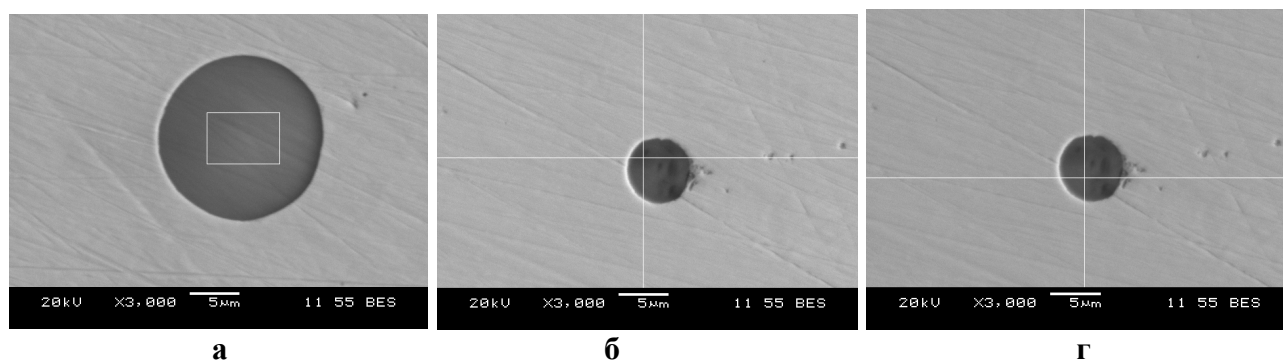
Данные из таблицы 5.3 говорят о том, что преобладают включения не макроскопических размеров (более 100 мкм), а преимущественно включения малых размеров (менее 10 мкм), а на втором месте размеров от 10 до 50 мкм. На это следует обратить внимание для того, чтобы можно было оценивать текущую чистоту стали как в сталеразливочном, так и в промежуточном ковшах, и в случае проведения каких-либо работ (мероприятий) по снижению в металле включений оценивать получаемые результаты.

Анализ включений методом МРСА при производстве сортовой и блюмовой непрерывнолитой заготовок (диаметр 150 и 460 мм соответственно) представлен на рисунках 5.6-5.9. Выявлена аналогичная тенденция ухудшения чистоты стали в промежуточном ковше, как и на производстве тонкого сляба – в большинстве случаев увеличивался размер включений от 10-40 мкм до размеров более 40 мкм, а также количество включений в исследуемых образцах из промежуточного ковша сортовых и блюмовых УНРС становилось больше. Основные включения, обнаруженные на производстве сортовых и блюмовых заготовок: оксид алюминия, алюминаты кальция и магния, оксид титана, частицы огнеупоров, сульфид кальция, оксид кремния и марганца.



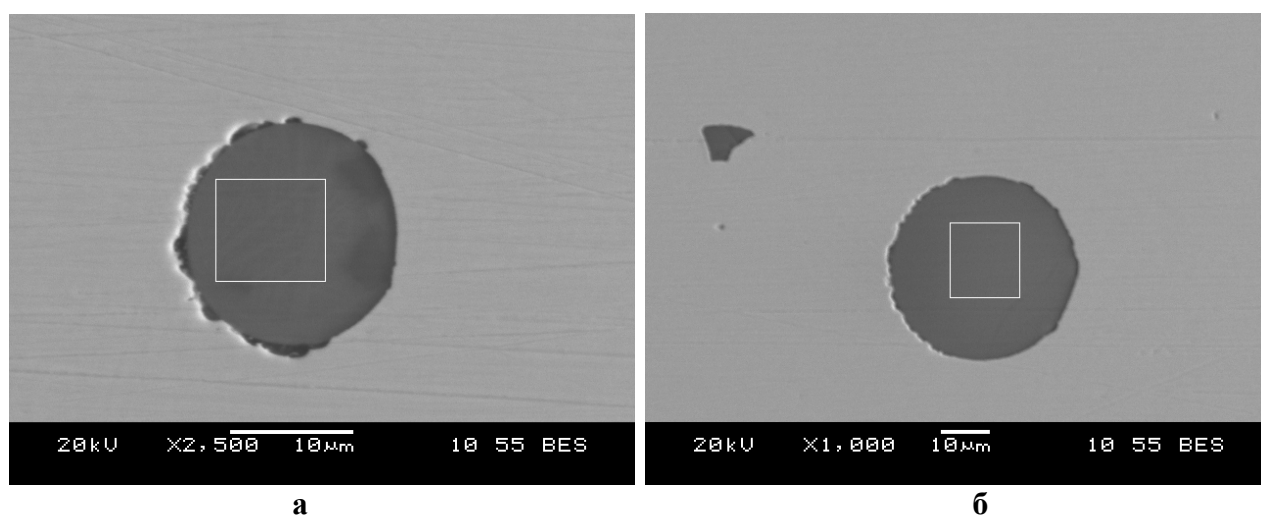
№ спектра	масс. %								
	Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Ti	Mn	Fe
а)	41,45	0,55	27,91	5,61	18,35	0,60	0,87	0,37	1,44
б)	42,29	1,77	12,98	23,02	11,16	2,36	2,48	0,61	1,89

Рисунок 5.6 – Результат микрорентгеноспектрального анализа неметаллических включений в пробах металла из сталеразливочного ковша для среднеуглеродистой стали при производстве сортовой трубной заготовки диаметром 150 мм



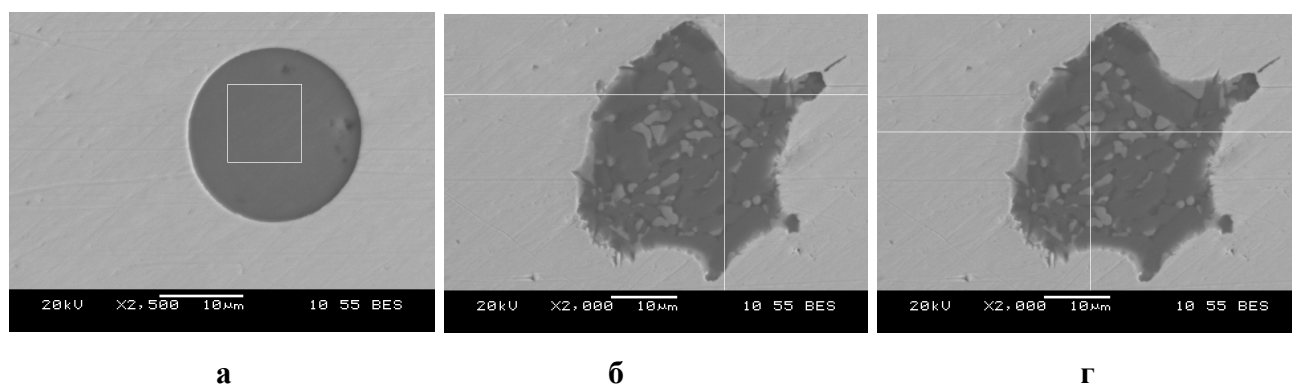
№ спектра	Масс. %							
	Na	Al	Si	S	Ti	Mn	K	Fe
а)	40,68	1,00	11,70	18,46	0,32	1,17	-	25,14
б) тёмная область	35,85	6,85	33,04	1,12	17,59	-	0,37	-
г) светлая область	40,06	13,00	30,95	0,41	7,40	-	-	-

Рисунок 5.7 – Результат микрорентгеноспектрального анализа неметаллических включений в пробах металла из промежуточного ковша для среднеуглеродистой стали при производстве сортовой трубной заготовки диаметром 150 мм



№ спектр	масс. %					
	Mg	Al	Si	S	Ca	Ti
а)	38,25	3,93	30,38	0,91	0,96	22,83
б)	40,76	3,14	28,67	1,30	0,57	24,41

Рисунок 5.8 – Результат микрорентгеноспектрального анализа неметаллических включений в пробах металла из сталеразливочного ковша для низкоуглеродистой стали при производстве блюмовой трубной заготовки диаметром 460 мм



№ спектра	масс. %					
	Mg	Al	Si	S	Ca	Ti
а)	36,09	3,05	31,14	1,41	1,04	23,08
б) тёмная область	40,76	3,14	28,67	1,30	0,57	24,41
г) светлая область	42,48	-	55,46	-	-	-

Рисунок 5.9 – Результат микрорентгеноспектрального анализа неметаллических включений в пробах металла из промежуточного ковша для низкоуглеродистой стали при производстве блюмовой трубной заготовки диаметром 460 мм

5.4 Разработка классификации высококачественных сталей по содержанию вредных примесей и газов

Содержание загрязняющих примесей при выражении их в процентах (по массе) невелико и поэтому не сигнализирует об опасности ухудшения качества стали. Влияние оказывает атомное содержание примесей, а не содержание элемента в процентах, которое выражается по массе (то есть определяется количеством нейтронов и протонов в ядре). Многие элементы, загрязняющие металл, имеют малую атомную массу [26, 52]. В литературном обзоре в главе 1 было отмечено, что оценку загрязненности стали выражают в единицах, которые показывают число атомов примесей, приходящихся на 1 миллион атомов железа.

На заводе Baosteel (КНР) производят «чистую сталь» для трубопроводов и IF-сталь со следующими средними показателями [163]: общий кислород 24 ppm (лучший показатель 16-19 ppm), сера 16 ppm (лучший показатель – 9 ppm), азот 30 ppm (15 ppm) и фосфор 89 ppm (54 ppm). Для массового производства стали

на данном заводе были внесены следующие ограничения для IF-сталь: $[O]_{\text{общий}} \leq 20 \text{ ppm}$, $[N] \leq 20 \text{ ppm}$; для трубной стали: $[O]_{\text{общий}} \leq 20 \text{ ppm}$, $[N] \leq 30 \text{ ppm}$; $[P] \leq 50 \text{ ppm}$; $[S] \leq 10 \text{ ppm}$; $[H] \leq 1,5 \text{ ppm}$.

Фактически достигаемое содержание нежелательных примесей составляет по данным автора [272]: фосфора 80-100 ppm, серы ~ 10 ppm, азота ~ 30 ppm, водорода 1-2 ppm. Для производства чистых сталей, высококачественных труб в зависимости от эксплуатационных характеристик, ограничиваются следующими содержаниями вредных примесей и газов: $[S] \leq 50$ или 10 ppm , $[P] \leq 150 \text{ ppm}$ или 100 ppm , $[H] \leq 1,5 \text{ ppm}$ и $[N] \leq 40 \text{ ppm}$. При этом однозначного ограничения по общему кислороду нет, а лишь присутствуют формулировки о низком содержании неметаллических включений.

Во всех случаях определенная классификация высококачественной стали по содержанию этих примесей и газов отсутствует.

Термин «чистая сталь» является неточным, поэтому некоторые авторы вводят различные формулировки по чистоте стали [416]. «Высокочистая сталь» – сталь с низким уровнем растворимых примесей. «Сталь с низким содержанием примесей» – примесей, которые возникают при переплавке металлошихты. «Чистая сталь» – сталь с низким уровнем дефектов, которые связаны с присутствием оксидных включений. В зависимости от области применения (машиностроение, энергетика, автомобилестроение и др.) чистые стали могут иметь разную степень чистоты.

В таблице 5.4 представлен обзор содержания в стали вредных примесей и газов с 1960 года по настоящее время [26, 52, 99, 199, 201, 234, 310, 328, 337, 381] и прогноз до 2050 г. по оценке автора диссертации. Кроме этого, были учтены термодинамические ограничения получения низких концентраций этих элементов, и будущая практика производства стали на металлургических заводах, где учтено доступное качество будущих материалов для сталеплавильного производства и возможности цифрового контроля и мониторинга технологических операций. Прогресс повышения чистоты стали за последние 50 лет был определяющим для современной металлургии.

Ранее в публикации [117] был представлен прогноз получения стали, которая содержит следующее: $[O]_{\text{общий}} - 10 \text{ ppm}$, $[H] - 0,8 \text{ ppm}$, $[N] - 18 \text{ ppm}$, $[S] - 5 \text{ ppm}$, $[P] - 30 \text{ ppm}$, то есть производство так называемой «сверхчистой стали». В настоящее время существуют трудности получения данной стали в массовом производстве по содержанию кислорода, фосфора и азота. В мировой практике технология в сталеплавильном производстве уже достигла высоких показателей по чистоте стали и может обеспечивать потребителей металлопродукции, представленной чистоты (таблица 5.4).

Чистоту сталей предлагается описывать объёмной долей неметаллических включений и содержанием общего кислорода, водорода, азота, серы и фосфора. Также чистоту стали следует рассматривать через максимальный размер неметаллических включений в стали, который следует ограничивать и контролировать.

Таблица 5.4 – Хронология изменения вредных примесей и газов в «чистой стали» (ppm), а также прогноз будущего их содержания

Вредная примесь и газ	1960 г.	1985 г.	Настоящее время	Прогноз до 2050 г.
$[O]_{\text{общий}}$	30	15	5	5 - 10
	120	30	10	
	300	40	20	
$[H]$	6	3	< 1	< 1
		6	1	
			2	
$[N]$	100	20	10	< 30
	150	50	30	
		100	80	
$[S]$	300	50	< 10	< 10
		100	10	
		150	30	
$[P]$	300	100	50	< 70
		150	100	
		250		

За чистую сталь следует принимать сталь, в которой сумма всех загрязняющих примесей (S, P) и газов ($O_{\text{общий}}$, N, H) не превышает 1500 атомов на 1 млн. атомов железа, то есть согласно Гуляеву А.П. [26]. В настоящее время

промышленные технологии позволяют производить сталь в разы чище, чем 50 лет назад и применение единственного термина «чистая сталь» считается неверным.

В качестве практического положительного опыта, в настоящее время в ЛПК достигается значение суммы всех загрязнений, атомов на 1 млн. атомов железа менее 700, что уже можно отнести к классу «чистой стали» [359, 375]. Таким образом, в отечественной практике возможно производить «чистую сталь» в массовом производстве без применения средств специальной электрометаллургии (электрошлаковый, вакуумный дуговой и индукционный переплавы).

Если ранее содержание общего кислорода в «чистой стали» было 0,0020-0,0050 масс. %, то сейчас имеется техническая возможность производить сталь с содержанием не более 0,0020 масс. %. По сере было 0,0300-0,0400 масс. %, то сейчас это менее 0,0100 масс. % и даже менее 0,0030-0,0050 масс. %. По фосфору – 0,0200-0,0300 масс. %, то сегодня это менее 0,0100 масс. %. По водороду было не более 0,0005-0,0006 масс. %, то сегодня не более 0,0002 масс. %. По азоту было до 0,010-0,050 масс. %, а сегодня не более 0,005 масс. %.

Исходя из этого следует ориентироваться на современные достигнутые показатели чистоты стали. Новая классификация чистоты стали – это «суперчистая сталь» (патент на изобретение №2740949 [422], Приложение Е) с суммой всех загрязнений атомов на 1 млн. атомов железа не более 500 или в 3 раз меньше, чем для «чистой стали» по Гуляеву А.П. [26]. В таблице 5.5 представлены ограничения по содержанию примесей, газов и объёмной доли включений в «суперчистой стали». Предлагается разделить высококачественную сталь по содержанию вредных примесей (концентрация общего кислорода, серы, водорода, азота, фосфора и объёмная доля включений) на две группы.

«Чистая сталь» содержит вредных примесей и газов не более 1500 атомов на 1 млн. атомов железа, без учёта содержания в металле цветных примесей. В «чистой стали» следует ограничивать следующее содержание примесей и газов: $[O]_{\text{общий}} \leq 50 \text{ ppm}$; $[S] \leq 250 \text{ ppm}$; $[H] \leq 6,0 \text{ ppm}$; $[N] \leq 100 \text{ ppm}$; $[P] \leq 250 \text{ ppm}$.

Таблица 5.5 – Содержание вредных примесей, газов и объёмной доли неметаллических включений для «суперчистой стали»

Содержание примесей и газов		«Суперчистая сталь»
[O] _{общий}	ppm	≤ 15
	масс. %	≤ 0,0015
	атомов на 1 млн. атомов железа	~ 50
[H]	ppm	≤ 1,5
	масс. %	≤ 0,00015
	атомов на 1 млн. атомов железа	~ 60
[N]	масс. %	≤ 0,005
	атомов на 1 млн. атомов железа	~ 160
[S]	масс. %	≤ 0,0015
	атомов на 1 млн. атомов железа	~ 20
[P]	масс. %	≤ 0,008
	атомов на 1 млн. атомов железа	~ 145
Сумма всех загрязнений, атомов на 1 млн. атомов железа		< 500

«Суперчистая сталь» содержит вредных примесей и газов не более 500 атомов на 1 млн. атомов железа, без учёта содержания в металле цветных примесей. В «суперчистой стали» следует ограничивать следующее содержание примесей и газов: $[O]_{\text{общий}} \leq 15$ ppm; $[S] \leq 15$ ppm; $[H] \leq 1,5$ ppm; $[N] \leq 50$ ppm; $[P] \leq 80$ ppm.

Данная классификация позволяет дифференцировано подходить как к требованиям технологии, так и к требованиям необходимого набора оборудования сталеплавильного производства, и в том числе впервые к техническим требованиям применяемых материалов в производстве стали (металлошихта, ферросплавы и раскислители, шлакообразующие, флюсы, углеродосодержащие материалы, огнеупоры и др.).

Следует также отметить, что показатель по содержанию общего кислорода менее 15 ppm (0,0015 масс. %) для стали, раскисленной алюминием, в отечественной практике труднодостижим, а если и достигим, то невоспроизводим в массовом производстве стали. О причинах недостижения низкого содержания общего кислорода было описано в параграфе 1.4 главы 1.

Суперчистую сталь по оксидным включениям можно получить за счёт раскисления алюминием. Кремний и марганец не обеспечивает глубокого раскисления. Даже комплексное раскисление не позволяет обеспечить условия для получения суперчистой стали. Производство суперчистой стали также подразумевает определенный набор оборудования и качество применяемых материалов (химический состав), которые могут обеспечивать стабильный и достаточно высокий выход годной продукции, вследствие исключения невозпроизводимых результатов по качеству стали, то есть поверхностных и внутренних сталеплавильных дефектов в металлопрокате из-за неметаллических включений.

Выводы по главе 5

1. Производство чистых сталей следует осуществлять с помощью современных способов выплавки и внепечной обработки, разливки стали на УНРС. Раскисление снижает кислород в стали, а вакуумирование удаляет водород и азот. Шлаковый режим с достаточной сульфидной ёмкостью позволяет получать сталь с низким и ультранизким содержанием серы ($S \leq 0,0030$ масс. %). Фосфор удаляется металлургическими приёмами лишь частично и при этом не достигается высокая степень очистки стали от него. Высокая чистота стали по фосфору получается при использовании высокочистой шихты, например, железа прямого восстановления ($P \leq 0,0060$ масс. %).

2. Разработан и представлен дифференцированный подход к требованиям технологии производства чистых сталей и необходимому набору оборудования сталеплавильного производства. Сталеплавильное оборудование должно обеспечивать гибкость технологического процесса и возможность применения нестандартных технологических воздействий. Исходя из требований к сортаменту готовой продукции, технологии, сталеплавильному и разливочному оборудованию

следует разрабатывать простую последовательность операций, выстроенную логистику процесса с учётом параметров технологии производства чистых сталей.

3. Разработана и предложена металлографическая методика оценки включений в сталеразливочном и промежуточном ковшах для осуществления сравнительной оценки таких показателей как объёмная доля, размер включений и распределение неметаллических включений по размерам: для рядовых сталей < 10 мкм, от 10 до 50 мкм, от 50 до 100 мкм и >100 мкм и для сверхчистой стали < 2 мкм, от 2 до 5 мкм, от 5 до 10 мкм и >10 мкм.

4. Было представлено, что в настоящее время в отечественной практике уже возможно производить чистые стали в массовом производстве без применения средств специальной электрометаллургии.

5. Разработана новая интерпретация классификации чистоты раскисленной алюминием стали и введен новый термин «суперчистая сталь» для промышленного применения и содержащая сумму менее 500 атомов кислорода, серы, водорода, азота и фосфора на 1 млн. атомов железа (масс. %): $[O]_{\text{общий}} \leq 0,00150 \%$, $[S] \leq 0,00150 \%$, $[H] \leq 0,00015 \%$, $[N] \leq 0,00500 \%$, $[P] \leq 0,00800 \%$. Данная классификация позволяет дифференцировано подходить одновременно как к требованиям технологии, так и к требованиям необходимого набора оборудования сталеплавильного производства, и в том числе впервые к техническим требованиям материалов, применяемых в производстве стали.

ГЛАВА 6. РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА КОРРЕКТИРОВКИ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЧИСТЫХ СТАЛЕЙ

6.1 Производственные потери из-за неметаллических включений

Существует востребованность разработки и внедрения алгоритма корректировки технологии производства стали, связанной со снижением содержания в металле неметаллических включений с учётом негативных элементов производства чистых сталей. Как ранее рассматривали в диссертации к ним можно отнести: неуправляемые процессы вторичного окисления металла во время разливки, попадание ковшевого шлака в промежуточный ковш, ухудшение технологических и физико-химических свойств шлака в кристаллизаторе УНРС и ограничение серийности разливки на УНРС.

Несмотря на то, что современное сталеплавильное производство обеспечивает высокий выход годного металла, разливаемого на УНРС (от 90 до 99,5 % зависит от марочного сортамента и разливаемого профиля), время от времени могут возникать существенные производственные потери из-за неметаллических включений, связанных со снижением выхода годной продукции: брак металла из-за неметаллических включений; поверхностные и внутренние дефекты в непрерывнолитом металле; отрицательное влияние неметаллических включений на механические свойства (временное сопротивление разрыву δ_b и предел текучести δ_t в Н/мм² и др.) и другие эксплуатационные характеристики металла; ухудшение разливаемости стали на УНРС до прерывания серии или образования прорывов кристаллизующейся корочки металла. Ранее в диссертации были рассмотрены примеры этих негативных влияний, которые на прямую отражаются на производительности сталеплавильного цеха, на себестоимости стали и таким образом ухудшают технико-экономические показатели предприятия.

В связи с этим была сформулирована задача по разработке и внедрению алгоритма корректировки технологии производства чистых сталей на всей технологической цепочке.

6.2 Создание нового метода мониторинга и контроля производства чистых сталей в сталеплавильном производстве

Прежде всего требуется создать систему автоматизированного мониторинга и контроля технологии производства высококачественной стали на базе средств и систем автоматизированного управления технологического процесса, уже имеющегося в цехе или вводя в эксплуатацию совершенно новую. Целью данной системы является управление технологией и качеством производимого металла за счёт автоматизированного контроля параметров технологии выплавки, внепечной обработки, непрерывной разливки стали, определяющих качество непрерывнолитого металла и её стабильности разливки. Кроме этого, следует повышать оперативность контроля технологии и качества продукции за счёт перехода с пассивного (контроль качества готовой продукции) на активный метод: контроль соблюдения технологии производства (специальный перечень параметров), исключение, минимизация количества продукции, производимой с отклонениями от заданной технологии.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи.

1. Ввести в эксплуатацию систему автоматизированного контроля технологии выплавки, внепечной обработки, непрерывной разливки стали.
2. Стандартизировать технологию производства чистых сталей: выпуск плавки, внепечная обработка и непрерывная разливка стали.
3. Внедрить в работу автоматический анализ причин отклонения технологии по всем агрегатам в сталеплавильном цехе.
4. Объединить всю технологическую цепочку от выплавки стали до кри-

сталлизатора УНРС и рассмотреть это как единое целое. Для этого необходимо интегрировать разрозненные данные в эту систему. Например, данные по сбору и оцифровки факта отклонений на выпуске плавки, по огнеупорам сталеразливочного ковша, данные, которые собираются локально не базовой системой автоматизации цеха, замечания по изменению свойств ШОС в кристаллизаторе УНРС, наличие поверхностных дефектов в режиме реального времени и др.

5. Отчёты по анализу причин отклонений должны быть доступны на уровне персонала цеха по итогам работы смены в сравнении с другими сменами и отклонениями от целевых показателей. Также следует внедрять в работу автоматические алгоритмы расследования нештатных ситуаций в сталеплавильном цехе, связанных с технологией и качеством продукции (примеры расследования причин отклонений технологии производства высококачественной стали приведены в параграфе 3.8 главы 3).

Текущая ситуация на металлургических предприятиях

На рассматриваемых металлургических предприятиях осуществляется несистематизированный мониторинг и контроль технологии от подготовки металлошихты до отгрузки непрерывнолитого металла. В недостаточно в полной мере реализованы модули контроля соблюдения технологии за счёт использования штатной автоматизации цеха и отдельно работающих систем контроля качества, а также ведения записей в локальных в таблицах excel и в том числе в бумажном варианте. Многие информационные системы не в полной мере поддерживаются в надлежащем состоянии для последующего их анализа. Это ограничивает в оперативном принятии оптимальных решений по корректировке технологий.

Технологи цехов часто используют внутренние системы сбора технологических данных и оперативную веб-аналитику со всех агрегатов для поиска отклонений в технологии. Данные системы используются в «пост» режиме с задержкой по времени, то есть продукция уже произведена. Также активно используются различные системы соблюдения ключевых технологических параметров (стандартные системы автоматизации от основного оборудования или оперативная веб-

аналитика). В некоторых случаях эти системы не настроены на необходимый сбор и обработку технологических параметров.

При этом у технологов в цехе отсутствует единый и полный инструмент оперативного мониторинга за отклонениями в технологии, которые могут приводить к дефектам сталеплавильного производства. При использовании пользователем всего доступного инструментария в разрезе всей технологической цепочки приводит к тому, что затрачиваются значительное время и ресурсы по сбору и обработке данных по производимым слябам, заготовкам, плавкам или сериям плавок. Другим словами, для проведения сквозного мониторинга требуется значительный инженерный штат сотрудников на предприятиях. Эту функцию необходимо консолидировать в одно лицо или единый центр ответственности для принятия окончательных решений в разрезе баланса: «качество-себестоимость-производительность».

При возникновении отклонений технологии или ключевого технологического параметра в цехе необходимо оповестить сменный персонал. К концу смены старший рабочий должен владеть всей информацией о работе, включая отклонения. Далее эту информацию следует оперативно (сразу) расследовать дневным персоналом предприятия для выявления первопричин отклонений (нарушений). В данном случае можно выходить на новые уровни как развития технологии, так и минимизации отклонений, связанных с работой оборудования, качества применяемых материалов и работой персонала, который является исполнителем разработанной (действующей) технологии. В таком варианте будут исключены возможные неверные технологические и организационные вопросы производства высококачественной металлопродукции.

Требования к системе автоматизированного контроля технологии

Программа должна быть универсальной и оптимальной для применения специалистами и экспертами в металлургии, а не для математиков и «дата-аналитиков». Программа также должна иметь возможность масштабироваться. Например, при появлении новых систем возможна интеграция в систему оперативного контроля параметров. Следует предусмотреть создание еди-

ных/универсальных условий по подключению агрегированных (подготовленных и вычищенных) данных.

Как было рассмотрено в главе 2, несмотря на высокую автоматизацию всех процессов и полной автоматизации сталеплавильных агрегатов, следует начать внедрять в работу надежные и адаптированные модели, способные предсказать конечный результат плавки и качество металлопродукции. Для получения успеха работы АСУ ТП в цехе следует рассматривать одновременное применение статической и динамической моделей (термодинамический подход). Такой новый комбинированный подход совершенствования технологии производства стали, в том числе с применением и внедрением методов углубленной аналитики и машинного обучения, позволит быстрее выявлять первопричины проблем и наиболее релевантные технологические параметры.

Ожидаемая эффективность системы автоматизированного контроля технологии

Использование большого массива исходных данных и переход с рутинного ручного анализа технологических данных в непринужденную обработку в течение нескольких секунд. Для всех специалистов будет представлена единая информация. В таком случае эффективно разбирать нештатные ситуации или отклонения в технологии. Возможно реализовать функцию обучения персонала в сталеплавильном цехе. Будет обеспечена единообразная работа всех смен и повышение качества, а также стабильности выпускаемой металлопродукции. В том числе, будет обеспечен поиск узких мест в действующей технологии и используемых материалов.

В результате проведенных работ по совершенствованию технологии производства высококачественной стали и разработке способа получения «суперчистой стали» был создан новый метод мониторинга и контроля этих технологий в сталеплавильном производстве. Были определены ключевые технологические параметры, которые следует непрерывно мониторить (следить) в режиме реального времени. В случае каких-либо отклонений осуществлять соответствующие воздействия и корректировку на технологию. Например, в случае индикаций увеличения прироста фосфора в сталеразливочном ковше или высокой концентрации

оксидов железа и марганца в ковшевом шлаке, следует осуществить оперативную коррекцию по недопущению повторного попадания шлака в будущем. Для этого осуществляется поиск первопричин с последующей разработкой корректирующих мероприятий различной направленности (оборудование, технология, персонал, применяемые материалы и др.). Другой пример, выполняемый мониторинг за технологическими параметрами разливки металла на УНРС по параметрам позиции стопора и колебаниям уровня металла можно косвенно судить о чистоте стали по тугоплавким неметаллическим включениям. В таком случае коррекция и совершенствование технологии могут быть осуществлены по двум направлениям: технология внепечной подготовки стали для разливки на УНРС и снижение негативных процессов вторичного окисления металла во время перелива расплава из сталеразливочного в промежуточный ковш. Таких примеров можно привести множество.

В некоторых случаях следует инициировать не только организационные, но и инвестиционные проекты. Для этого необходимо готовить экономические расчёты текущих потерь (фактическое состояние) и будущую прибыль в случае снижения потерь из-за качества и производительности оборудования. Решающим в этом деле является как снижение себестоимости стали, так и получаемый эффект, которые в комплексе могут быть определяющими в принятии положительного решения запуска инвестиционного проекта на металлургическом предприятии для получения в будущем лучших технико-экономических показателей.

Уточненный перечень контролируемых параметров технологии производства «суперчистой стали»

Чистота стали контролируется на всей технологической цепочке «выплавка-выпуск-внепечная обработка-разливка». В результате проведённого диссертационного исследования и решения задачи по мониторингу и контролю производства «чистой стали» был создан перечень из 26 ключевых контролируемых параметров (таблица Ж.1 в Приложении Ж), которые влияют на качество, производительность и себестоимость стали. Эти ключевые параметры охватывают следующие важные технологические блоки производства «чистой стали» от выплавки до разливки:

- раскисление полупродукта на выпуске плавки;
- шлакообразование в сталеразливочном ковше;
- отсечка сталеплавильного окисленного шлака на выпуске плавки;
- продувка расплава инертным газом в сталеразливочном ковше;
- вакуумирование стали;
- модифицирование неметаллических включений кальцием;
- оценка защиты металла от вторичного окисления на УНРС;
- косвенный контроль разливаемости стали на УНРС;
- организация процесса по технологии «плавка на плавку»;
- организация работы со сталеразливочными ковшами;
- чистота применяемых материалов по вредным примесям.

Представленный перечень не исчерпывающий и при определенных производственных условиях может быть дополнен и скорректирован. Например, в параграфе 3.1 главы 3 был представлен пример оперативной оценки защиты металла от вторичного окисления на УНРС, где было рекомендовано во время разливки металла осуществлять контроль за поверхностными дефектами на непрерывнолитом металле, в частности за поперечными трещинами. Кроме этого, во время разливки чистых сталей на УНРС следует в режиме реального времени контролировать индикаторы процесса вторичного окисления по таким показателям как прирост азота в металле, изменение содержания химических элементов в стали (Al, Si, Mn, Al) и в промежуточном ковше, связанного алюминия ($Al_{\text{окс}}$).

В качестве практического применения данного мониторинга и контроля параметров производства можно привести разобранные примеры, представленные в главе 3.

Первый пример – расследование причин колебаний уровня металла в кристаллизаторе и прорывов на УНРС (параграф 3.8).

Второй пример – решение задачи по минимизации включений на основе MgO через непрерывный мониторинг за технологическими параметрами работы сталеразливочных ковшей (параграф 3.9). Третий пример – расследование причин образования «раскатанной поперечной трещины по следу качания» на среднеуг-

леродистых марках стали и других поверхностных дефектов (параграф 3.10). Осуществление факторного анализа в сталеплавильном цехе обеспечивает сокращение времени на выявление и поиск отклонений технологии в 2-5 раз по сравнению с ручным сбором данных.

Остановимся на втором примере, где в рамках сталеразливочного ковша были выявлены следующие значимые технологические аспекты (рисунок 6.1).

1. Влияние истории работы ковша: ввод в работу после ремонта футеровки или длительного нахождения ковша под горелкой без металла. На данных ковшах отмечалось повышенное содержание оксидных включений в готовой металлопродукции.

2. Время нахождения металла в сталеразливочном ковше (от выпуска плавки до начала разливки) должно минимизироваться (чем меньше, тем лучше для чистоты металла по включениям).

3. Контроль и управление химическим составом ковшевого шлака и сужение границы по концентрации MgO. Шлак в ковше не должен быть сверхжидким и сверхвязким (густым).

4. Контроль за состоянием огнеупоров сталеразливочного ковша (формирование шлакового гарнисажа на футеровке ковша и его своевременная очистка, недопущение локального износа шлакового пояса, контроль температуры футеровки сталеразливочного ковша перед выпуском плавки из сталеплавильного агрегата, остаточная толщина огнеупоров и др.).

5. Контроль за работой продувочных фурм (при неудовлетворительной продувке выявлялись причины этих отклонений, которые оперативно устранялись).

Таким образом, внедренный улучшенный мониторинг и контроль за сталеразливочными ковшами выдвинул на совершенно новый уровень организацию производства чистых сталей с учётом фактического обслуживания и оборота ковшей. В итоге это привело к следующим результатам: процент открытия шибера сталеразливочного ковша без кислорода увеличился с 97,0 до 99,5 %, стабилизация химического состава шлака по содержанию MgO (с 4-12 до 4,5-8,5 масс. %) и снижению доли дефектов, связанных с оксидом магния в металлопрокате.

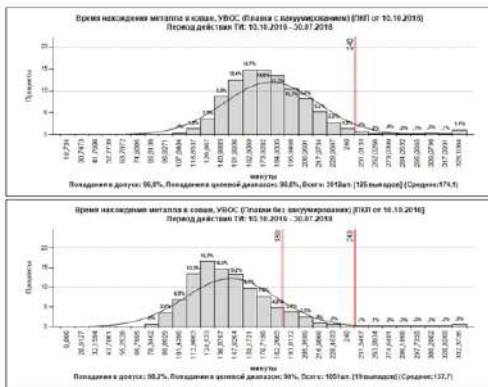
Мониторинг и контроль указанных параметров в таблице Ж.1 (Приложение Ж) осуществляет выдвигание организации производства чистых сталей в сталеплавильном производстве на совершенно новый уровень.

Номер оборота ковша после ремонта футеровки или отстоя ковша более 5 часов без металла

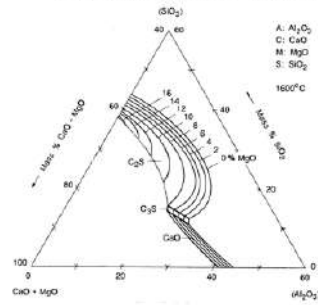
№1 №2 №3 №4



Время нахождения металла в ковше не более 240 мин (цель не более 180 мин)



Оптимум по концентрации в шлаке MgO и CaO с целью исключения получения сверх вязкого или сверх жидкого шлака



Контроль за состоянием огнеупоров сталеразливочного ковша



Контроль за работой продувочным фурм



Рисунок 6.1 – Выявленные технологические аспекты по снижению неметаллических включений на основе оксида магния (MgO) в сталеразливочном ковше, путём внедренного улучшенного мониторинга и контроля производства чистых сталей

Таким образом, с учётом установленных технологических параметров производства чистых сталей от выплавки до разлива, с внедрением мониторинга и контроля ключевых технологических параметров, позволяют поднять общий уровень технологии до показателей лучших мировых практик за счёт оптимального пути совершенствования технологии. В итоге на практике возможно осуществлять корректировку технологии производства стали, связанной со снижением содержания в металле неметаллических включений на всей технологической цепочке (исключается точечная и не эффективная корректировка), а также учитываются дополнительные мероприятия, которые могут минимизировать нежелательные элементы производства чистых сталей (вторичное окисление металла, попадание

ковшевого шлака в промежуточный ковш и ухудшение технологических свойств работы шлака в кристаллизаторе УНРС), на которые ранее не обращали внимание или не были включены в комплекс решаемых задач.

6.3 Комплекс технологических мероприятий производства высококачественной стали с низким содержанием неметаллических включений

В главе 3 была представлена практическая польза от применения комплексного подхода разработки технологии подготовки чистых сталей к разливке на УНРС, что позволило снизить содержание в металле тугоплавких неметаллических включений и повлияло на стабилизацию разливки металла на УНРС. Также в главе 3 было отмечено, что одновременная комплексная реализация мероприятий по раскислению, шлакообразованию, продувки расплава аргоном и модифицированию неметаллических включений кальцием приводит к снижению удельного расхода огнеупорных материалов для сталеразливочных ковшей, снижению удельного числа прорывов на УНРС, уменьшению содержания включений и дефектов в трубе, связанных с включениями (плена и пузырь-вздутие).

В литературном обзоре главы 1 было рассмотрено, что пути совершенствования технологии производства чистых сталей, связанных со снижением в металле включений на металлургических предприятиях, имеют различные направления и мероприятия. При этом мероприятия для промежуточного ковша и кристаллизатора УНРС считаются малоэффективными и на них не обращают внимания, а также не развивают на необходимом уровне. При создании универсального подхода к масштабируемости технологии чистых сталей это было учтено.

Комплекс технологических мероприятий производства чистых сталей

Рассматривая одну из традиционных технологических цепочек производства чистых сталей (например, ДСП (или конвертер) → УКП → вакууматор →

УНРС), важно обратить внимание на обеспечение стабильности температуры металла в промежуточном ковше УНРС (должна быть не низкой и не высокой). В главе 2 был представлен один из инструментов прогнозирования температуры металла в сталеразливочном и промежуточном ковшах с применением прогнозной аналитики, который также следует применять и внедрять в сталеплавильном цехе.

Комплекс базовых мероприятий на внепечной обработке стали

В результате выполненной работы был сформулирован следующий комплекс базовых мероприятий для внепечной обработки высококачественной стали.

1. Первичное раскисление должно проводиться с минимально необходимым количеством алюминия.

2. Перед началом обработки на ковше-печи (УКП) содержание алюминия не должно превышать 0,055 масс. %.

3. Начальная температура расплава в сталеразливочном ковше перед внепечной обработкой стали должна быть не ниже 1550 °С.

4. Раскисление алюминием во время выпуска плавки из сталеплавильного агрегата должно выполняться с использованием литого алюминия или гранул (дробь).

5. Раскисление шлака в ковше на установке ковш-печь должно выполняться с использованием алюминиевых гранул (дробь).

6. Точная регулировка содержания алюминия в металле на УКП или вакууматоре должна выполняться с помощью алюминиевой катанки (проволоки).

7. Для лучшего раскисления, десульфурации и чистоты стали, суммарное содержание оксида железа (FeO) и марганца (MnO) в шлаке должно быть снижено до значений не более 1,0 масс. %.

8. Химический состав шлака в сталеразливочном ковше должен быть отрегулирован так, чтобы соответствовал пункту 3 таблицы Ж.1 в Приложении Ж. Агрегатное состояние шлака должно оставаться жидким в течение всего времени обработки в ковше, поэтому следует избегать длительных пауз без электродугового нагрева на УКП.

9. Процесс раскисления шлака должен регулярно проверяться путём визуального контроля цвета шлака или при наличии экспресс-анализа состава шлака каждые 10 минут. Раскисленный (восстановленный) шлак имеет белый цвет или с оттенками зелёного.

10. Для достижения чистоты стали по неметаллическим включениям требуется выдерживать время очистительных и усредняющих продувок расплава аргоном в течение ~20 минут (не меньше 12 минут) после последней добавки алюминия и перед началом обработки кальцием.

11. Скорость нагрева или остывания расплава в сталеразливочном ковше должна быть отрегулирована так, чтобы температура жидкой стали была на 8-10 °С выше температуры, с которой ковш будет отправлен на УНРС перед началом модифицирующей обработки металла кальцием.

12. После достижения содержания серы в расплаве менее 0,0100 масс. % следует интенсивность продувки расплава снижать до уровней, чтобы поступление кислорода из воздуха было менее 0,20-0,40 кг/т.

13. По завершению обработки плавки следует скорректировать содержание алюминия до уровня 0,028-0,045 масс. % или значений, которые будут гарантировать получение алюминия требованиям заказа в промежуточном ковше УНРС.

15. Модифицирование кальцием осуществляется согласно представленной схеме в изобретении [422]. Модифицирующая обработка кальцием должна осуществляться при содержании в металле, связанного алюминия ($Al_{окс}$) менее 0,0020 масс. % и серы менее 0,0030 масс. %. Это достигается путём мягкой продувки без оголения зеркала металла в течение не менее 15 минут (чем больше, тем лучше). После ввода кальция должно быть исключено включение дугового нагрева или сильная продувка расплава инертным газом с оголением зеркала расплава.

Контроль технологического процесса производства чистых сталей

Для эффективного управления внепечной обработкой стали в сталеразливочном ковше требуется контролировать на каждой плавке следующее:

- планируемое время прибытия сталеразливочного ковша на УНРС;
- требуемая температура жидкой стали в конце внепечной обработки

или перед подъёмом сталеразливочного ковша на УНРС;

- химический состав стали по всем ключевым химическим элементам и их допуски (максимум и минимум);

- фактический химический анализ всех отдающих материалов в металл и на шлак (ферросплавы, раскислители, проволоки, шлакообразующие и флюсы);

- тепловое состояние футеровки и стойкости элементов огнеупоров сталеразливочного ковша (шлаковый пояс, стены, дно и продувочные пробки);

- данные по выпуску плавки: содержание растворенного кислорода в полупродукте и температура перед самым выпуском, технология предварительного раскисления, легирования и шлакообразования (вес и время ввода соответствующих материалов в ковш), количество попадающего сталеплавильного шлака, химический анализ сталеплавильного шлака и шлака в сталеразливочном ковше после выпуска.

Ключевым контролем выпуска плавки является содержание растворенного кислорода, углерода в расплаве и температура металла.

Контроль этих технологических данных позволяют производить высококачественную сталь с низким содержанием неметаллических включений.

Контроль за продувкой расплава в сталеразливочном ковше

Контроль за продувкой расплава в сталеразливочном ковше является одним из ключевых элементов производства чистых сталей. По продувке расплава инертным газом необходимо реализовывать следующие мероприятия.

1. Продувку расплава в сталеразливочном ковше следует начинать одновременно с началом выпуска стали. Во время выпуска, а также через ~ 2-3 минуты после выпуска требуется сильная интенсивность продувки с диаметром пятна продувки > 400 мм.

2. В начале внепечной обработки стали на УКП шлак должен быть разжижен за счёт сильной продувки расплава (таблица 3.4 в главе 1). Диаметр продувочного пятна более 400 мм.

3. В период раскисления шлака и десульфурации металла следует осуществлять продувку со средней интенсивностью. Диаметр продувочного пятна около 150-300 мм (таблица 3.4).

4. После добавления алюминия, а также после обработки расплава кальцием, интенсивность продувки расплава должна быть снижена до исключения визуального пятна продувки с оголёнными участками зеркала металла. Необходимо исключить прямой контакт между поверхностью жидкой стали (через пятно продувки) и атмосферой воздуха.

5. Пятна продувки не должны быть визуально видны для очистительного периода перед отправкой ковша на УНРС. Отключение продувки должно выполняться после ввода кальция через 8 минут или более (зависит от ёмкости ковша).

Промежуточный ковш и кристаллизатор УНРС

С целью получения низкого содержания общего кислорода ($\leq 0,0020$ масс. %) в промежуточном ковше и исключения поступления кислорода из воздуха, необходимо обеспечить снижение концентрации SiO_2 в шлаке. Термодинамические расчёты в STM (параграф 3.6) подтвердили, что при высоких концентрациях SiO_2 в шлаке (> 60 масс. %) возможен активный процесс окисления металла, который может привести к изменению физико-химических свойств шлака в кристаллизаторе, который приведёт к образованию грубых поверхностных дефектов поперечного вида, а в худших случаях до возникновения прорыва кристаллизующейся корочки металла на УНРС. Главные мероприятия по исключению и минимизации вторичного окисления металла, раскисленного алюминием, должны быть направлены на снижение процессов подсосов воздуха в металл, переход на работу ШОС для промежуточного ковша с пониженным содержанием SiO_2 и минимизацию турбулентного перемешивания металл/шлак в промежуточном ковше. Также следует применять рабочую футеровку для промежуточного ковша с низким содержанием кислых оксидов (SiO_2 и Fe_2O_3) и при этом не допускается содержание оливинов $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ (см. параграф 3.7 в главе 3).

В главе 4 были установлены дополнительные значимые технологические параметры производства чистых сталей, которые могут значительно менять содер-

жание в металле неметаллических включений и качество металла – это вязкость и основность ШОС для кристаллизатора УНРС. Необходимо рассматривать как отдельное влияние водорода и оксидов в металле, так и их совместное комплексное влияние на изменение параметров теплопередачи через шлак в кристаллизаторе. Для высокоосновного и вязкого шлака в кристаллизаторе, необходимый для чистых сталей с целью минимизации образования продольных трещин на поверхности непрерывнолитого металла, в целях исключения влияния водорода и чистоты стали по оксидам на поперечные трещины, рекомендуется осуществлять вакуумирование металла (водород $\leq 0,0002$ масс. %) и поддерживать в нём содержание включений (общий кислород $\leq 0,0020$ масс. %) на низком уровне. В случае повышенного содержания в металле как водорода, так и общего кислорода, получить стабильные и воспроизводимые свойства шлака в кристаллизаторе не представляется возможным. В параграфе 4.4 главы 4 представлен алгоритм подбора шлакообразующей смеси кристаллизатора для разливки чистых сталей на УНРС.

Представленный комплекс технологических мероприятий производства высококачественной стали, с низким содержанием неметаллических включений, является не исчерпывающим для применения его в других производственных условиях. Поэтому следует, исходя из текущих условий производства и действующей технологии, проводить аудит состояния технологии и определять значимые и эффективные мероприятия для последующей корректировки технологии производства с учётом повышенных требований к нему.

6.4 Разработка и внедрение алгоритма корректировки технологии производства чистых сталей на базе комплексного учёта повышенных требований к производству

В литературном обзоре было показано, что отсутствует общая концепция производства чистых сталей с учётом всех происходящих процессов в единой

технологической цепочке: «выплавка – выпуск плавки – внепечная обработка – разливка стали». Такое положение на практике приводит к ошибочному принятию решений по совершенствованию и корректировке технологии без учёта качества металлопродукции [420].

На некоторых предприятиях отсутствует исходное понимание, где сейчас находится технология и какой её уровень, что не даёт уверенных шагов в сторону реализации необходимых мероприятий, связанных со снижением включений в стали. Часто не анализируются первопричины отклонений, не выявляются на должном уровне «узкие места» и действующие ограничения, которые следует устранять и исключать. Также на практике производительность цеха преобладает над качественными показателями металлопродукции. Одновременно не прорабатываются в полной мере главные и второстепенные мероприятия.

Следует также учесть различные взгляды исследователей на процессы раскисления и вакуумной обработки стали, несмотря на то что данные вопросы в мировой металлургии уже были решены и исследованы достаточно глубоко. Как ключевой момент можно отнести важность организации и логистики производства в сталеплавильном цехе на всех переделах, с принятием решений одним лицом с целью поиска адекватного баланса и оптимума по таким показателям как себестоимость, производительность и качество непрерывнолитого металла или готовой металлопродукции. В данном случае освоение и внедрение технологии производства чистых сталей может привести к успеху с оптимальными результатами повышения чистоты стали по включениям, с одновременным обеспечением высокой производительности и низкой себестоимости стали.

Следует также рассмотреть негативные элементы производства чистых сталей, к которым можно отнести: активизация вторичного окисления, попадание ковшевого шлака в промежуточный ковш, изменяющиеся физико-химические свойства шлаков в промежуточном ковше и в кристаллизаторе УНРС как на протяжении серии плавов, так и на одной плавке. Как пример, может возникнуть пересекающаяся проблема на слябовых УНРС – это образования продольных и по-

перечных трещин, плён, захват шлака в корочку слитка из-за нестабильности физико-химических свойств ШОС в кристаллизаторе из-за включений в стали.

Исходя из диссертационной работы был исследован сложный комплекс мероприятий, который позволяет снизить общее содержание в металле неметаллических включений, вредных примесей и газов. Далее следует решить задачу по разработке и внедрению алгоритма корректировки технологии производства чистых сталей на базе комплексного учёта повышенных требований к производству. Также необходимо учесть установленные негативные элементы производства чистых сталей, которые были описаны выше.

Прежде всего, необходимо осуществить аудит текущего состояния технологии по следующим элементам: выплавка и выпуск жидкого полупродукта в сталеразливочный ковш (ввода материалов на выпуске), внепечная обработка металла в сталеразливочном ковше и вакуумирование (продувка, шлакообразование, ввод алюминия и кальция в расплав), процесс перелива металла из сталеразливочного ковша в промежуточный ковш, металлургия шлака в промежуточном ковше и в кристаллизаторе УНРС. Дополнительно следует установить и выявить текущие проблемы по качеству металла, связанных с содержанием в стали неметаллических включений: брак металла из-за неметаллических включений (прямая и косвенная оценка качества металла по оксидам и сульфидам); поверхностные и внутренние дефекты; разливаемость на УНРС, удельное число прорывов на УНРС (шт./т) и др. Также требуется учесть уровень содержания в стали общего кислорода как в промежуточном, так и в сталеразливочном ковшах, а в случае отсутствия такого контроля необходимо осуществить организацию его внедрения на постоянную основу. Следует собрать и изучить данные по металлографическим исследованиям природы образования дефектов из-за неметаллических включений (важно знать источник неметаллических включений: шлак, огнеупоры, раскисление и др.).

Отдельно следует перепроверить качество и химический состав всех применяемых без исключения материалов, соприкасающихся с металлом и шлаком в сталеразливочном, промежуточном ковшах и в кристаллизаторе: ферросплавы,

раскислители, шлакообразующие, модификаторы, флюсы, углеродосодержащие материалы, ШОС для промежуточного ковша и кристаллизатора УНРС.

Также необходимо провести аудит по применяемым огнеупорам в сталеплавильном производстве, соприкасающихся с металлом и шлаком на всех производственных участках (сталеплавильный агрегат, ковши и металлопроводка для разливки стали). Далее оценить на данных участках возможные процессы окисления металла и неблагоприятное воздействие шлака по ключевым оксидам на применяемый огнеупор.

После собранных данных выявляются «узкие» места в технологии производства высококачественной стали. Прежде всего следует отталкиваться от снижения качества металлопродукции (дефекты из-за включений как прямого, так и косвенного влияния) и возникающих аварийных и нештатных ситуаций, из-за неметаллических включений по разливке металла на УНРС (затягивания металлопроводки, колебаний уровня металла в кристаллизаторе, прорывы). Лучший косвенный индикатор чистоты стали – общий кислород в металле, который следует контролировать на постоянной основе. Содержание общего кислорода в металле даёт общее представление об эффективности внепечной обработки, непрерывной разливке стали и отражает чистоту металла по оксидам. На сегодняшний день это один из лучших инструментов для регулярного мониторинга плавки стали на предмет их загрязнения оксидными включениями. Целесообразность контроля общего кислорода в промежуточном ковше подтверждается общепринятой практикой на других предприятиях в мире, производящих высококачественную сталь с низким содержанием общего кислорода – «clean steel». Например, на одном из японских сталеплавильных заводов, производящих листовую прокат, применяется анализ содержания общего кислорода на каждой плавке [150]. Индикатор общего кислорода позволяет оперативно определить качество листового проката, установить необходимость дополнительного контроля листа или перевода продукции в низкий сорт (брак). Следует отметить, что данное требование по общему кислороду выставил потребитель металла – фирма Kawasaki [150].

В случае с проблемами производства стали, когда происходят изменения физико-химических свойств шлака в кристаллизаторе УНРС, необходимо поступать следующим образом. В первую очередь, следует стабилизировать процесс на выплавке и внепечной обработке стали по получению низкого содержания оксидов в сталеразливочном ковше, и во вторую очередь, решить задачи по получению суперчистой стали в промежуточном ковше. И после этого осуществляется корректировка шлака в кристаллизаторе УНРС. Данный алгоритм корректировки технологии производства чистых сталей был разработан и применен автором диссертации в АО «ВМЗ» (Приложение Д).

Перед выполнением корректировки технологии следует исключить текущие отклонения (нарушения) в производстве, не связанных с неметаллическими включениями, которые могут ошибочно приводить к неверным выводам в случае ухудшения качества металла при реализации мероприятий. Например, как было показано в главе 4, могут формироваться дефекты на непрерывнолитом металле из-за разливки сверхчистой стали, при работе оборудования УНРС на неоптимальных режимах, то есть тепловой поток в кристаллизаторе выше критического из-за его конструкции и условий эксплуатации медных плит или гильз.

Параллельно в этом алгоритме корректировки должны быть внедрены мониторинг и контроль ключевых технологических параметров, которые представлены в Приложении Ж. В таком случае, в режиме реального времени будут выявляться негативные элементы в действующей технологии и организации производства. В зависимости от условий производства, в некоторых случаях могут выявляться и устанавливаться совершенно новые ключевые технологические параметры, которые следует вводить на постоянный мониторинг и контроль.

Ключевой момент – это поиск баланса: качество-себестоимость-производство. Принятие окончательного решения, что и как изменять в технологии, должно осуществляться одним лицом или единственным центром. Например, экономист, менеджер или другие специалисты не смогут посчитать оптимальный (лучший) процесс раскисления и использования тех или иных материалов, в итоге будут сделаны выводы только по стоимости материала (самый дешевой или доро-

гой). Это приводит к ухудшению качества стали и производительности цеха, которые на металлургическом предприятии могут проявиться не сразу, а через определенный период времени (месяц, квартал, полугодие), когда будет произведено и отгружено достаточное количество металлопродукции. Часто на практике не учитывается баланс из этих трёх составляющих «качество-себестоимость-производство», который можно объяснить следующим образом. Во-первых, спецификой металлургических предприятий, которые основное внимание уделяют снижению себестоимости стандартного продукта по стандартной технологии. Во-вторых, концепцией, ориентированной на снижение затрат, что показывают свою экономическую эффективность еще со времен Ф.У. Тейлора [400], результат их внедрения ясен и очевиден, в то время как результат, связанный с повышением функциональности, производимой стали, проявляется только через значительный промежуток времени. Необходимо видеть общую картину и в масштабе всей технологической цепочки, с учётом получаемой прибыли и фактических потерь из-за процессов, происходящих в технологии, что по итогу влияет на конечные технико-экономические показатели предприятия. Существуют примеры реализации проектов за рубежом (Япония, Швеция, Германия, Австрия и др.) по непрерывному поиску баланса «качество-себестоимость-производство», где выбор оптимума диктуется технологией производства высококачественной стали, а затем производительностью и снижением себестоимости. Этот путь капиталоемкий по затратам на оборудование, его модернизацию и расходы на чистые материалы. Все это ориентировано на получение заказов с большей добавленной стоимостью на будущее производство высококачественной стали, которая востребована на рынке металлопродукции в настоящее время и тем более в будущем.

Необходимо также активно использовать методы автоматизированного управления производством, включая элементы математических и термодинамических моделей, а также алгоритмические подходы для построения статических моделей с применением технологии машинного обучения с целью исключения текущих неэффективностей в действующих технологиях. Другими словами, необходимо использовать все доступные современные инструменты и технологии для

корректировки получения чистых сталей, а также рационально использовать их на практике, как было представлено в параграфе 3.11 главы 3.

В результате диссертационного исследования, с применением всех доступных современных инструментов и технологий, были сформулированы следующие дополнительные мероприятия, которые исключают или снижают негативные элементы в технологии производства «суперчистой стали»:

- необходимо выполнять вакуумирование всей производимой стали с целью снижения растворенного водорода ($[H] < 0,00020$ масс. %);

- применять специальные ШОС для промежуточного ковша, которые исключают или снижают процесс вторичного окисления через шлак ($SiO_2 < 40$ масс. %) и с учётом применяемого огнеупорного рабочего слоя футеровки промежуточного ковша (содержание примеси SiO_2 в торкрет-массе должно быть < 5 масс. %, $Fe_2O_3 < 1,0$ масс. % и в составе огнеупорного материала не должны содержаться оливины $(Mg, Fe)_2SiO_4$) с минимальным износом в шлаковом поясе (не более 3,5 мм/ч) или применять футеровку на основе глинозёма с содержанием Al_2O_3 более 92,5 масс.% (в настоящее время такой материал не оправдано дорог для рабочего слоя). Рекомендуется применять как двухслойную технологию: первый слой, соприкасающийся с жидким металлом через алюминат кальция (Al_2O_3-CaO), химический состав которого схож со шлаком в сталеразливочном ковше, но без сульфида кальция (CaS) и второй слой – теплоизолятор с пониженным содержанием SiO_2 или однослойная технология с применением универсального ШОС для промежуточного ковша с низкой концентрацией кислых оксидов. Направление развития теплоизолирующих или универсальных смесей для промежуточного ковша должно идти в сторону гранулированной ШОС;

- осуществлять технологию автоматической отсечки ковшевого шлака в комплексе с профилированным дном сталеразливочного ковша в период доливания плавки на УНРС, которая может быть сбалансирована как по качеству (минимальное количество попавшего шлака в промежуточный ковш: от 0 до 20 кг/т за одну плавку), так и по производительности (минимальный остаток металла в сталеразливочном ковше: не более 2-4 кг/т на плавку).

С целью получения положительного результата, данные мероприятия необходимо внедрять одновременно. При реализации только одного мероприятия, например, отсечки ковшевого шлака, может привести к усилению процесса вторичного окисления через «кислый» шлак ($\text{SiO}_2 > 60$ масс. %, параграф 3.6), который не будет разбавляться попадающим шлаком ковша (количество ковшевого шлака стремится к нулю) перед каждой новой стыковкой плавки во время серийной технологии «плавка на плавку». В таком случае возможно увеличение поверхностных дефектов на непрерывнолитом металле из-за формирования большого количества включений в промежуточном ковше за счёт вторичного окисления. Или реализация только применения специальных ШОС для промежуточного ковша может привести к тому, что попадающий ковшевой шлак будет формировать твёрдый шлак в промежуточном ковше, который приведёт к трудностям на разливке – схватывание стопоров и нарушение нормального истечения жидкого металла из ковша в кристаллизаторы, получение трудноудаляемого твёрдого гарнисажа из ковша, невозможности скачать шлак из промежуточного ковша и др. На основании полученных неудовлетворительных результатов, из-за отдельной реализации мероприятий, могут быть сделаны неверные выводы об эффективности этих мероприятий, что приводит к невозможности производства чистых сталей в сталеплавильном цехе, а также прекращения всех работ в этом направлении.

В результате применения разработанного комплекса технологических мероприятий производства высококачественной стали на всей технологической цепочке, начиная от выплавки жидкого полупродукта в сталеплавильном агрегате и до отгрузки высококачественного непрерывнолитого металла (заготовка или сляб), были достигнуты низкие уровни содержания общего кислорода и серы (не более 0,0020 и 0,0015 масс. % соответственно), а также получен суммарный экономический эффект 269,1 млн. рублей за счёт снижения расхода ферросплава и повышенного выхода годной стали (Приложение И).

Представленный комплекс технологических мероприятий производства высококачественной стали с низким содержанием неметаллических включений является не исчерпывающим для применения его в других производственных усло-

виях. Поэтому следует, исходя из текущих условий производства и действующей технологии, возможности оборудования, наличия ресурсов и доступных материалов для сталеплавильного производства проводить аудит и определять значимые и эффективные мероприятия для последующей корректировки технологии производства с учётом повышенных требований к металлопродукции.

Алгоритм корректировки технологии производства «чистой стали»

Блок 1. Первый этап корректировки заключается в стабилизации технологического процесса выплавки и внепечной обработки стали, связанный с получением низкого содержания оксидов и сульфидов ($[O]_{\text{общий}} < 0,0010-0,0015$ масс. %, $[S] < 0,0015$ масс. % и $[Mg] < 0,0008$ масс. %), вредных примесей и газов в сталеразливочном ковше, а также ключевое – вся сталь должна проходить вакуумную обработку ($[H] < 0,00015$ масс. %). Второй этап – решение задачи по получению «чистой стали» в промежуточном ковше ($[O]_{\text{общий}} < 0,0015-0,0020$ масс. % и $[H] < 0,00015-0,00020$ масс. %).

Блок 2. После получения стабильной чистоты стали в промежуточном ковше выполняется корректировка и подбор физико-химических свойств ШОС для кристаллизатора УНРС по вязкости и основности. Ключевой момент корректировки технологии производства «суперчистой стали» – это реализация трёх мероприятий одновременно: вакуумирование металла; применение специальных ШОС для промежуточного ковша, которые не будут окислять металл и чрезмерно изнашивать футеровку промежуточного ковша; выполнение технологии автоматической отсечки ковшевого шлака.

После стабилизации технологии производства стали на всей технологической цепочке имеет место быть совершенствование технологии модифицирования за счёт поиска оптимума по расходу кальция. То есть необходимо опытным путём определить уровень поступления кислорода в расплав на разливке (в кг/т), тем самым можно определить правильную отдачу кальция для любых производственных условий.

Для поиска баланса по корректировке и оценке текущей ситуации следует внедрить мониторинг и контроль ключевых технологических параметров (ранее

было установлено, что таких параметров должно быть 26), а также следует применять все доступные цифровые технологии для работы цеха в целевом оптимуме: методы автоматизированного управления производством, включая элементы математических и термодинамических моделей, прогнозные и статические модели, построенные с применением физико-химических основ, технологии машинного обучения, больших данных, нейронных сетей и пр. Конкретные рекомендации зависят от производственных условий и набора оборудования.

Принятие решения по корректировке и изменению технологии должно осуществляться одним лицом или единым ответственным центром, то есть вносить какие-либо изменения без его участия никто не может. Таким образом, имеется возможность гораздо быстрее выявлять несовершенства технологии, которые можно эффективно и адекватно скорректировать и улучшить. Следует выполнять аудит технологии на постоянной основе в виде подготовки ежедневных и еженедельных отчётов, в которых необходимо осуществлять поиск первопричин, как ухудшения, так и улучшения производства чистых сталей. Также в этих отчётах могут быть определены значимые и эффективные мероприятия для последующей их реализации на производстве.

На рисунке 6.2 представлена схема описанного выше алгоритма корректировки технологии производства «суперчистой стали» на базе комплексного учёта повышенных требований к производству. Предлагаемый алгоритм охватывает все процессы производства чистых сталей, логистику организации и подходы к созданию новых методов, способов и средств совершенствования сталеплавильного процесса, носит общий характер и может служить инструментом для оперативного поиска высокоэффективных технологических решений практических задач для технологии выплавки, внепечной обработки и разливки стали. В этом случае содержание и наполнение представленной схемы алгоритма на рисунке 6.2, которая обеспечивает наглядность и быстрый доступ к взаимосвязям всех составляющих её элементов, конкретизируются с учётом специфики рассматриваемого производства или завода.

Предлагаемый алгоритм охватывает все процессы производства чистых сталей, логистику организации и подходы к созданию новых методов, способов и средств совершенствования сталеплавильного процесса, носит общий характер и может служить инструментом для оперативного поиска высокоэффективных технологических решений практических задач для технологии выплавки, внепечной обработки и разливки стали. В этом случае содержание и наполнение представленной схемы алгоритма на рисунке 8, которая обеспечивает наглядность и быстрый доступ к взаимосвязям всех составляющих её элементов, конкретизируются с учётом специфики рассматриваемого производства или завода. На практике применение данного алгоритма корректировки технологии изменяет весь технологический процесс и получаемые результаты, с применением информации от дополнительных инструментов, можно считать прообразом новой технологии.

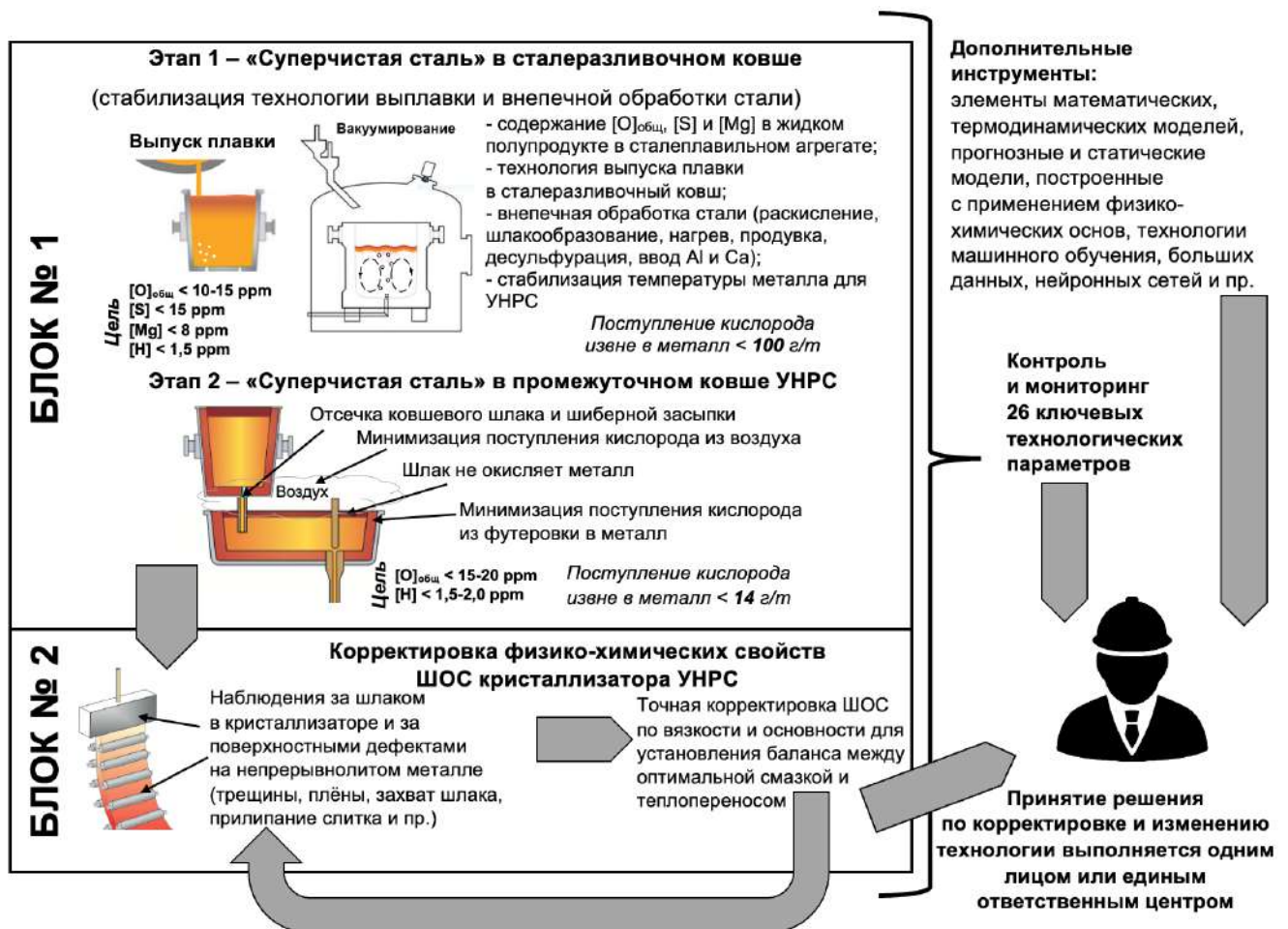


Рисунок 6.2 – Схема алгоритма корректировки технологии производства «суперчистой стали» на базе комплексного учёта повышенных требований к производству

Поддержание достигнутой технологии производства «чистой стали»

После разработки и внедрения технологии производства чистых сталей следует решить задачу по поддержанию достигнутой технологии в сталеплавильном производстве. Это задача носит организационный подход, так как следует разработать соответствующие стандарты как самой технологии, так и способы её соблюдения и контроля. Данный вопрос начинает своё решение уже после внедрения мониторинга и контроля ключевых технологических параметров, которые следует отслеживать на постоянной и регулярной основе. При этом внедренный мониторинг и контроль ключевых технологических параметров уже является работающим инструментом для поддержания достигнутой технологии. Внутренняя непрерывная коммуникация со всеми источниками поступления информации, по качеству стали и получаемых дефектов из-за неметаллических включений на последующих переделах, является важным для поддержания достигнутой технологии.

Кроме создания технологии и её контроля, важной составляющей всей этой работы является обучение и воспитание эффективного технологического персонала, который будет исполнять технологию производства чистых сталей в сталеплавильном цехе.

Разработанная технология «суперчистая сталь» обладает следующими признаками: воспроизводимостью, масштабируемостью, тиражируемостью, обоснованной себестоимостью. Квалификация персонала для исполнения технологии чистых сталей не требует особых глубоких знаний, так как разработаны простые последовательности выполняемых операций и все технологические элементы максимально учтены; логистика и организация производства строится от технологии, а не наоборот.

Выводы по главе 6

1. Разработан и внедрён алгоритм корректировки технологии производства чистых сталей, который учитывает негативные элементы производства данной стали: вторичное окисление металла во время разливки, попадание ковшевого шлака в промежуточный ковш, ухудшение физико-химических свойств шлака в кристаллизаторе УНРС.

2. Создан новый метод мониторинга и контроля технологии производства чистых сталей в сталеплавильном производстве. Были определены 26 ключевых технологических параметров, которые необходимо контролировать непрерывно в режиме реального времени и в случае каких-либо отклонений следует осуществлять соответствующую корректировку на технологию.

3. Установленные важные технологические блоки производства чистых сталей от выплавки до разливки и с внедрением мониторинга и контроля 26 ключевых технологических параметров, позволяют поднять общий уровень технологии до показателей лучших мировых практик за счёт оптимального пути совершенствования технологии (организационный или инвестиционный). В итоге, на практике возможно осуществлять корректировку технологии производства стали, связанной со снижением содержания в металле неметаллических включений на всей технологической цепочке (исключается точечная и не эффективная корректировка), а также учитывать и обосновывать дополнительные мероприятия, которые могут исключать нежелательные элементы производства чистых сталей, на которые ранее не обращали внимание или они не были включены в комплекс решаемых задач.

4. Представленный комплекс технологических мероприятий производства высококачественной стали с низким содержанием неметаллических включений является не исчерпывающим для применения его в других производственных условиях. Поэтому, исходя из текущих условий производства и действующей

технологии, проводить аудит и определять значимые и эффективные мероприятия для последующей корректировки технологии производства с учётом повышенных требований к нему. При этом следует активно применять методы автоматизированного управления производством, включая элементы математических и термодинамических моделей, а также алгоритмические подходы для построения статических моделей с применением технологии машинного обучения и искусственного интеллекта.

5. Впервые было обращено внимание на важность организации производства в сталеплавильном цехе на всех переделах, с принятием решений в одном лице или единым ответственным центром, с целью поиска адекватного баланса и оптимума по таким показателям как себестоимость, производительность и качество непрерывнолитого металла.

6. Разработанный алгоритм корректировки технологии производства стали, связанный со снижением в металле неметаллических включений на всей технологической цепочке «выплавка-выпуск-внепечная обработка-разливка», позволяет сократить негативное воздействие на окружающую среду, так как получаемые результаты имеют прямое влияние на ресурсо- и энергоэффективность, а также на экономику работы металлургического предприятия, производящего высококачественную сталь. Алгоритм корректировки технологии производства высококачественной стали совместно с предлагаемым способом получения «чистой» и «суперчистой стали», раскисленной алюминием, позволяют получать гарантировано высококачественную сталь в зависимости от набора оборудования и качества применяемых материалов, а также обеспечить стабильный и достаточно высокий выход годной продукции, вследствие исключения невоспроизводимых результатов по качеству стали, то есть поверхностных и внутренних сталеплавильных дефектов в металлопрокате из-за неметаллических включений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационное исследование, связанное с разработкой комплексной технологии получения стали с повышенными требованиями по содержанию неметаллических включений, примесей и газов в условиях современных сталеплавильных цехов с учётом всей технологической цепочки, включающее разработку новых подходов и методов промышленного производства, позволило существенно снизить расходы материальных и энергетических ресурсов и решить важную народно-хозяйственную проблему повышения эффективности деятельности металлургических предприятий, производящих высококачественную сталь для машиностроения, энергетики, транспорта и др.

Внедрение результатов обеспечивает значительный вклад в развитие экономики России за счёт снижения дефектов из-за неметаллических включений и повышения выхода годного металла. Разработка новых сверхчистых сталей позволит производить металлопродукцию с повышенными эксплуатационными и потребительскими свойствами.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Выполнен анализ современного состояния технологии производства высококачественных сталей с низким содержанием неметаллических включений, примесей и газов. Рассмотрены современные представления о чистоте стали и приведен обзор ранее опубликованных результатов получения и производства данной стали. Рассмотрены требования, предъявляемые к сталям различного назначения по чистоте металла по примесям и неметаллическим включениям; методы снижения содержания этих включений в стали и в сталеплавильном производстве; применяемые технологии на предприятиях для улучшения эксплуатаци-

онных свойств металла за счёт обеспечения производства чистых сталей; существующие проблемы производства чистых сталей в современных сталеплавильных цехах.

2. Развита уникальная комплекс интеллектуальных и аппаратных средств (программа SyTherMa или STM), позволяющий разрабатывать инновационные технологии получения чистых и сверхчистых сталей и обеспечивать их стабильное, эффективное функционирование в условиях современного сталеплавильного производства. В качестве основной научной идеи развитого комплекса, эффективно работает положение о ведущей роли окислительного потенциала в системе «металл-шлак-газ» и контроле внешнего поступления кислорода из атмосферы, материалов, шлака и футеровки. Эта идея обеспечивает быстрое определение критических точек в разрабатываемых и действующих технологиях, помогает в определении эффективных способов решения возникающих проблем качества чистых и сверхчистых сталей.

3. Выполненный анализ комплекса мероприятий производства высококачественных сталей от выплавки до разливки позволил применить новый подход разработки технологии «суперчистой стали» с применением всех доступных современных технологий и инструментов. Основные направления, которые были охвачены сразу: выпуск плавки, раскисление, шлакообразование, десульфурация, легирование, продувка расплава инертным газом, модифицирование включений, защита от вторичного окисления металла, применяемые материалы и огнеупоры на выплавке и разливке стали.

4. Разработаны и внедрены эффективные мероприятия, снижающие случаи попадания тугоплавких неметаллических включений с внутренней поверхности разливочного стакана промежуточного ковша в слиток. Установлено и научно обосновано предельное содержание вредных элементов в стали, раскисленной алюминием: общего кислорода – не более 0,0020 масс. %, серы – не более 0,0030 масс. % и магния – не более 0,0008 масс. %, превышение которых приводит к значительному снижению качества готовой металлопродукции за счёт формирования избыточного количества неметаллических включений.

5. Определена фактическая доля влияния физико-химических свойств огнеупорного материала промежуточного ковша на процесс общего вторичного окисления расплава при производстве высококачественной стали, раскисленной алюминием, которая может составлять до 10 % от общего окисления. Доля влияния была определена путём комплексного подхода учёта поступления кислорода извне от всех возможных источников, что обеспечивает будущее развитие технологий производства сталей до сверхнизкого содержания включений за счёт управления вторичным окислением стали.

6. Разработан и внедрен комплекс технологических мероприятий производства чистых сталей на всей производственной цепочке: от выплавки до кристаллизации металла на основе изучения механизма образования продольных и поперечных дефектов на непрерывнолите металле при определенных физико-химических свойствах, структуре шлака в кристаллизаторе и теплопереноса от корочки слитка к кристаллизатору, а также предложен алгоритм корректировки технологии для промышленного применения.

7. С целью оптимального выбора ШОС кристаллизатора для разливки чистых сталей на любых УНРС необходимо стабилизировать процесс на выплавке и внепечной обработке по получению металла с низким содержанием оксидов и газов в сталеразливочном ковше, а также решить задачи, связанные со вторичным окислением стали между сталеразливочным и промежуточным ковшами и в самом промежуточном ковше. Далее следует осуществлять подбор оптимального ШОС по плавлению смеси и проникновению шлака в зазор слиток-кристаллизатор с целью достижения минимизации поверхностных дефектов на непрерывнолите металле.

8. Опытным путём было установлено, что влияние ШОС на теплопередачу от металла к кристаллизатору может составлять от 6 до 14 %, а конструкция кристаллизатора до 4 %. Так как еще не разработаны и не внедрены в производство кристаллизаторы, которые могут регулировать и контролировать тепловой поток, то следует продолжать рассматривать ШОС для выполнения следующих двух функций: регулирование тепловым потоком и обеспечение смазкой.

9. Разработана новая интерпретация классификации чистоты раскисленной алюминием стали и введен новый термин «суперчистая сталь» для промышленного применения, содержащая сумму менее 500 атомов кислорода, серы, водорода, азота и фосфора на 1 млн. атомов железа (масс. %): $[O]_{\text{общий}} \leq 0,00150 \%$, $[S] \leq 0,00150 \%$, $[H] \leq 0,00015 \%$, $[N] \leq 0,00500 \%$, $[P] \leq 0,00800 \%$. Данная классификация позволяет дифференцировано подходить одновременно как к требованиям технологии, так и к требованиям необходимого набора оборудования сталеплавильного производства, и в том числе впервые к техническим требованиям материалов, применяемых на производстве стали.

10. Предложен новый метод мониторинга и контроля технологии производства чистых сталей, заключающийся в создании уникального комплекса интеллектуальных и аппаратных средств, позволяющий быстро разрабатывать инновационные технологии получения чистых сталей и обеспечивать их стабильное функционирование. Разработан и применён новый алгоритм корректировки технологических режимов производства высококачественной стали, базирующийся на непрерывном мониторинге и контроле параметров отдельных элементов всей технологической цепочки, учитывающий взаимосвязанность работы отдельных агрегатов.

11. Разработан алгоритм корректировки технологии производства чистых сталей на всей технологической цепочке «выплавка-выпуск-внепечная обработка-разливка», который позволяет сократить негативное воздействие на окружающую среду, так как получаемые результаты имеют прямое влияние на ресурсо- и энергоэффективность, а также экономику работы металлургического предприятия, производящего высококачественную сталь. Алгоритм корректировки технологии производства высококачественной стали совместно с предлагаемым способом получения «суперчистой стали» позволяют гарантировано получать высококачественную сталь в зависимости от набора оборудования и качества применяемых материалов, а также обеспечить стабильный и достаточно высокий выход годной продукции, вследствие исключения невоспроизводимых результатов по качеству

стали, то есть поверхностных и внутренних сталеплавильных дефектов в металлопрокате из-за неметаллических включений.

12. Предложен подход к организации промышленного производства, охватывающий все переделы получения высококачественной стали, который обеспечивает внедрение единой системы автоматизированного управления производством и позволяет решать задачи оптимального управления по таким показателям как себестоимость, темп производства и качество получаемой стали.

13. Разработана комплексная технология получения стали высокой чистоты для современных сталеплавильных цехов. Определены ключевые технологические параметры производства чистых сталей, от выплавки до разливки металла и с внедрением мониторинга и контроля 26 ключевых технологических параметров, которые позволяют поднять общий уровень технологии до показателей лучших мировых практик за счёт оптимального пути совершенствования технологии.

14. Внедрение разработанной технологии производства чистых сталей на других отечественных предприятиях может привести к снижению удельных суммарных затрат около 155,1 рублей и более на 1 тонну непрерывнолитого металла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Benedicks, C. Non-metallic inclusions in iron and steel / C. Benedicks, H. Lofquist – London: Chapman and Hall, 1930. – 331 p.
2. Гильдебранд, Дж. Растворимость неэлектролитов / Дж. Гильдебранд; пер. с англ. под ред. М.И. Темкина. – М.: ГОНТИ, 1938. – 166 с.
3. Richardson, F.D. The Ellingham diagram for metal oxides / F.D. Richardson, J. H. E. Jeffes // Iron and Steel Inst. – 1948. – Vol. 160. – P. 261-270.
4. Кожеуров, В.А. Термодинамика металлургических шлаков / В.А. Кожеуров. – Свердловск: Гос. н.-т. изд-во литературы по черной и цветной металлургии, 1955. – 163 с.
5. Плекингер, Е.// Проблемы современной металлургии / Е. Плекингер, М. Вальстер // 1960, № 6 (54). – С. 82-107.
6. Fuwa, T. Carbon-Oxygen Equilibria in Liquid Iron / T. Fuwa, J. Chipman // Transactions of AIME, 1960. – V. 218. – P.887-891.
7. Plocringer, E. – Iron and Steel Inst. – 1963. – Vol. 201. – № 7. – 576 p.
8. Чегринов, М.Г. Выплавка электростали для непрерывной разливки / М.Г. Чегринов. – М.: Металлургия, 1964. – 84 с.
9. Шульте, Ю.В. Неметаллические включения в электростали / Ю.В. Шульте. – М.: Металлургия, 1964. – 207 с.
10. Muan, A. Phase Equilibria Among Oxides in Steelmaking / A. Muan, E.F. Osborn // Reading, Mass., USA: Addison Wesley, 1965. – P. 4.
11. Хан, Б.Х. Раскисление, дегазация, легирование стали / Б.Х. Хан, Н.Я. Ишук – М.: Металлургия, 1965 – 254 с.
12. Кислинг, Р. Неметаллические включения в стали // Р. Кислинг, Н. Ланге. – М.: Металлургия, 1968. – 121 с.
13. Морозов, А.Н. Водород и азот в стали / А.Н. Морозов – М.: Металлургия, 1968 – 281 с.

14. Нарита, К. Кристаллическая структура и свойства неметаллических включений / К. Нарита; пер. с японского. – М.: Metallurgiya, 1969 – 190 с.
15. Явойский, В.И. Раскисление углеродистых и низколегированных сталей / В.И. Явойский, Выног Тьюнг, Л.Ф. Горохов // Сталь. – 1970. – №3. – С. 228-233.
16. Манохин, А.И., Носоченко, О.В., Матевосян, Е.П. и др. // Сталь, 1970, № 2. – С. 1081-1084.
17. Войнов, С.Г. Рафинирование стали синтетическими шлаками / С.Г. Войнов, А.Г. Шалимов, Л.Ф. Косой и др. – М.: Metallurgiya, 1970 – 461 с.
18. Линчевский, Б.В. Вакуумная металлургия стали и сплавов / Б.В. Линчевский – М.: Metallurgiya, 1970 – 258 с.
19. Spähn, H. Stahlfehleratlas. Herausgegeben von einem Autorenkollektiv der Stahlberatungsstelle Freiberg / H. Spähn // VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1971. 260 S., 365 Abb., Ln. M 48. Нем.
20. Harkegard, G.A. // Jernkontorets Annaler, 1971, v. 155, № 6. – P. 289-297.
21. Виноград, М. И. Включения в легированных сталях и сплавах / М.И. Виноград, Г.П. Громова. – М.: Metallurgiya, 1972. – 214 с.
22. Литвинова, Т.И. Петрография неметаллических включений / Т.И. Литвинова, В.П. Пирожкова, А.К. Петров. – М.: Metallurgiya, 1972. – 184 с.
23. Непрерывная разливка стали. Науч. тр./МЧМ СССР. М.: Metallurgiya. – 1974. – № 2. – 208 с.
24. Ohno, T. Study of Large Nonmetallic Inclusions in Continuous Cast Al-Si Killed Steel // T. Ohno, T. Ohashi, H. Matsunaga, T. Hiromoto, and K. Kumai: Trans. ISIJ. – 1974. – Vol. 15. – P. 407-416.
25. Sigworth, G.K. The Thermodynamics of Liquid Dilute Iron Alloys / G.K. Sigworth, J.F. Elliott // Metal Science. 1974. V. 8. P. 298-310.
26. Гуляев, А.П. Чистая сталь / А.П. Гуляев. М.: Metallurgiya, 1975. 184 с.
27. Кожеуров, В.А. Статистическая термодинамика / В.А. Кожеуров. – М.: Metallurgiya, 1975. – 175 с.

28. Поволоцкий, Д.Я. Образование и поведение оксидных включений. в жидком железе / Д.Я. Поволоцкий, В.Е. Рошин // Изв. АН СССР. Металлы. – 1975. – № 1. – С. 15-21.
29. Куликов, И.С. Раскисление металлов / И.С. Куликов – М.: Metallургия, 1975. – 504 с.
30. Пономаренко, А.Г. Термодинамика металлургических шлаков с учётом их электронного строения.: дисс...докт. техн. наук: 05.16.02 / Пономаренко Александр Георгиевич. – М., –1976. – 139 с.
31. Ландау, Л.Д. Статистическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц. – М.: Наука, 1976. – 584 с.
32. Куслицкий, А.Б. Неметаллические включения и усталость стали / А.Б. Куслицкий – Киев, Техника, 1976. – 125 с.
33. Brimacombe, J.K. Crack formation in the continuous casting of steel // J.K. Brimacombe, K. Sorimachi. Metallurgical Transaction B. – Vol. 8B. – 1977. – P. 489-505.
34. Kiessling, R. Non-Metallic Inclusions in Steel / R. Kiessling, N. Lange. – London: The Institute of Materials, 1978. – P. 13–50.
35. Лемпицкий, В.В., Шалимов, А.Г., Фульмахт, В.В. и др. // Сталь. – 1978. – № 5. – С. 398-405.
36. Мчедлишвили, В.А. Термодинамика и кинетика раскисления стали / В.А. Мчедлишвили – М.: Metallургия, 1978 – 288 с.
37. Самарин, А.М. Вакуумная металлургия / А.М. Самарин – М.: Государственное научно-техническое изд. Литературы по чёрной и цветной металлургии, 1978 – 36 с.
38. Shinohara, Y. Metallurgical design of UOE line pipe for sour service // Y. Shinohara, T. Hara, H. Nakasugi. Nippon Steel Technical Report. – 1979. – № 14. – 66 p.
39. Фомин, С.Я. Математическое моделирование металлургического производства. Курс лекций / С.Я. Фомин. – М.: МИСиС, 1979. – 64 с.

40. Brimacombe, J.K. Formation of longitudinal, midface cracks in continuously-cast slabs / J.K. Brimacombe, F. Weinberg, E.B. Hawbolt // Metallurgical Transaction B, 1979. – Vol. 10. – P.279-292.

41. Баум, Б.А. Металлические жидкости / Б.А. Баум. – М.: Наука, 1979. – 120 с.

42. Kiessling, R. Clean Steel - a debatable concept / R. Kiessling // Metal Science. – 1980. – Vol. 15 (5). – P. 161–172.

43. Вишкарев, А.Ф. Теоретические основы комплексного раскисления стали / А.Ф. Вишкарев, А.С. Близнюков, В.И. Явойский // В сб. научн. тр. МИСиС «Влияние комплексного раскисления на свойства сталей». – М.: Metallurgy, 1982. – С. 4-11.

44. Синярев, Г.Б. Применение ЭВМ для термодинамических расчётов металлургических процессов / Г.Б. Синярев, Н.А. Ватолин, Б.Г. Трусов, Г.К. Моисеев. – М.: Наука, 1982. – 263 с.

45. Чуйко, Н.М. Теория и технология электроплавки стали / Н.М. Чуйко, А.Н. Чуйко. – Киев; Донецк: Головное издательство, 1983.-248 с.

46. Лейтес, А.В. Защита стали в процессе непрерывной разливки / А.В. Лейтес. – М.: Metallurgy, 1984. 200 с.

47. Неуймин, Я.Г. Модели в науке и технике / Я.Г. Неуймин. – Л.: Наука, 1984. – 189 с.

48. Новокщенова, С.М. Дефекты в стали / С.М. Новокщенова, М.И. Виноград, Б.А. Клыпин и др. // Справочник. – М.: Metallurgy, 1984. – 200 с.

49. Туркдоган, Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов / Е.Т. Туркдоган. – Пер. с англ. – М.: Metallurgy, 1985. – 344 с.

50. Gaye, H. Slag and Inclusion Control in Secondary Steelmaking / H. Gaye, C. Getellir, M. Nadif // Clean Steel. – Balatonfured: Hungary. – 1986.

51. Новиков, В.К. Полимерная модель бинарных силикатных расплавов, учитывающая переменную функциональность мономера / В.К. Новиков,

Г.А. Топорищев // I Всесоюзн. конференция по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов, Свердловск, 17–19 сентября 1986 г.: Тезисы науч. сообщений, ч. 3. – Свердловск: ИМЕТ УНЦ АН СССР, 1986. – С. 17-19.

52. Гуляев, А.П. *Металловедение* / А.П. Гуляев. – М.: *Металлургия*, 1986. 544 с.

53. Nakamura, T. A new development of the optical basicity / T. Nakamura, Y. Ueda, J.M. Toguri // *Journal of the Japan of Metals and Materials*. – 1986. – Vol.50. – № 5. P. 456-461. DOI:10.2320/jinstmet1952.50.5_456.

54. Григорян, В.А. *Теоретические основы электросталеплавильных процессов* / В.А. Григорян, Л.Н. Белянчиков, А.Я. Стомахин. – М.: *Металлургия*, 1987. 272 с.

55. Морозов, А.Н. *Современное производство стали в дуговых печах* / А.Н. Морозов – Челябинск: *Металлургия*, 1987. – 175 с.

56. Балковой, Ю.В. *Параметры взаимодействия первого порядка в расплавах на основе железа: обзор. информ.* / Ю.В. Балковой, Р.А. Алеев, В.К. Баканов – М.: Ин-т «Черметинформация», 1987. – 42 с.

57. Малиночка, Я.Н. *Сульфиды в сталях* / Я.Н. Малиночка, Г.З. Ковальчук. – М.: *Металлургия*, 1988. – 246 с.

58. *Steelmaking Data Sourcebook*, Japan Society for the Promotion of Science. The 19th Committee on Steelmaking. – New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1988. – 325 p.

59. Глазов, В.М., Павлова, Л.М. *Химическая термодинамика и фазовые равновесия* / В.М. Глазов, Л.М. Павлова – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: *Металлургия*, 1988. – 560 с.

60. Пономаренко, А.Г. *Термодинамическая модель для машинных экспериментов при оптимизации сталеплавильных и ферросплавных процессов* / А.Г. Пономаренко, Е.Н. Иноземцева, С.А. Храпко // *Сб. тезисов*. – Днепропетровск: ВИНТИ, ИЧМ – 1988. – С. 147-153.

61. Svoboda, J.M. Clean steel technology. 1988. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: https://www.researchgate.net/publication/298689733_Clean_steel_technology (дата обращения: 18.02.2021).

62. Обработка стали кальцием: Материалы международного симпозиума по обработке стали кальцием / Пер. с англ.: под ред. и с предисловием Б.И. Медовара. – Киев: ИЭС им. Е.О. Патона АН УССР, 1989. – 216 с.

63. Храпко, С.А. Термодинамическая модель системы металл-шлак для АСУ и машинных экспериментов по оптимизации технологии сталеплавильного процесса: дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / Храпко Сергей Александрович. – Донецк, 1990. – 173 с.

64. Соммервиль, И.Д. Измерение, прогноз и применение емкостей металлургических шлаков / Тр. IV Междунар. конф. «Инжекционная металлургия 86» (11–13 июня 1986 г., г. Лулеа, Швеция). – М.: Металлургия, 1990. С. 107–120.

65. Эренберг, Х.-Ю. Литье и обжатие с разливки тонких слябов на заводе фирмы «Маннесман ререн-верке АГ» / Х.-Ю. Эренберг // Металлургическое производство и технология металлургических процессов. М., 1990. С. 46–56.

66. Hogan, W. Thin slab casting – progress and potential / W. Hogan // Steel technology international. 1990/91. – P. 195-197.

67. Еберле, А. Непрерывная разливка и прокатка тонких слябов / А. Еберле, Г. Воллнер, Д. Габел // Сталь и железо. 1990. – №1. – С. 81–88.

68. Куберский, С.В. Изменение активности кислорода по ходу разливки стали на УНРС / С.В. Куберский, Ю.М. Нечкин, О.И. Зубрев, Н.Н. Перевалов // Научные сообщения Десятой Всесоюзной Конференции. Физико-химические основы металлургических процессов М.: Черметинформация. – 1991. – Часть III. – С. 128-129.

69. Югов, П.И. Технологические основы производства чистых сталей в конвертерах / П.И. Югов // Сборник трудов I Международного конгресса сталеплавателей. – Москва, 1993. – С. 48-50.

70. Рамонович, Д.А. Фильтрация низкоуглеродистой стали / Д.А. Рамонович, А.Г. Свяжин, В.В. Рябов и др. // Сборник трудов I Международного конгресса сталеплавателей. – Москва, 1993. – С. 224-227.

71. Кэтуняну, Н. Рафинирование подшипниковой стали путём обработки жидкой стали в ковше с применением синтетических шлаков и вакуума / Н. Кэтуняну, М. Добреску // Сборник трудов I Международного конгресса сталеплавателей. – Москва, 1993. – С. 242-243.

72. Паршин, В.М. Анализ состояния и основные направления развития непрерывной разливки стали / В.М. Паршин // Сталь. – 1993. – № 1. – С.22-24.

73. Плешиутшницг, Ф. Первый мини-завод с технологиями производства полосы в линии (I.S.P.) в сопоставлениях с другими схемами производства горячекатаной полосы / Ф. Плешиутшницг // МРТ. 1993. – С.64-83.

74. Ватолин, Н.А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах / Н.А. Ватолин, Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусов. – М.: Metallurgy, 1994. – 352 с.

75. Агарышев, А.И. Влияние технологических параметров на качество низкосернистой стали для обсадных труб / А.И. Агарышев, Б.Н. Катенин, С.М. Чумаков, В.Д. Кулешов и др. // Сборник трудов II Международного конгресса сталеплавателей. – Липецк: НЛМК, 1994. – С. 66-69.

76. Ганошенко, В.И. Семенченко и др. Оптимизация технологии раскисления металла алюминием / В.И. Ганошенко, О.В. Носоченко, А.В. Лакунцов, П.М. // Сборник трудов II Международного конгресса сталеплавателей. – Липецк: НЛМК, 1994. – С. 97-98.

77. Nakajima, K. Influence of mold heat flux on longitudinal surface cracks during high-speed continuous casting of steel slab / K. Nakajima, S. Hiraki, M. Kawamoto and T. Kanazawa. – The Sumitomo Search, 1994, №5. – P.32-39.

78. Патон, Б.Е. Мировые тенденции развития сталеплавильного производства в 21 веке / Б.Е. Патон // Труды Международной конференции «Черная металлургия России и стран СНГ в 21 веке». – М: Metallurgy. – 1994. – т. 2. – 160 с.

79. Коассин, Дж. Гибкая машина для непрерывного литья тонких слябов / Дж. Коассин, У. Мерони // МРТ. 1995. – С. 40-53.

80. Slag Atlas. 2nd Edition. Edited by Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh). – Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995. – 616 p.

81. Bannenberg, N. Inclusion modification to prevent nozzle clogging / N. Bannenberg // ISS Steelmaking Conference Proceedings, 1995. – P.457-463.

82. Dimitrov, S. Control of the Manganese-Oxygen Reaction in Pure Iron Melts / S. Dimitrov, A.Weyl, D. Janke. // SteelResearch, 1995. – V. 66. № 3. – P. 87-92. DOI:10.1002/srin.199501092.

83. Chakraborty, S. Improvement in Steel Cleanliness at Great Lakes / S. Chakraborty, W. Hill // 78th Steelmaking Conference Proceedings. – 1995. – Vol. 78. – P. 401-413.

84. Лякишев, Н.П. Некоторые проблемы современного сталеплавильного процесса / Н.П. Лякишев // Сборник трудов III Международного конгресса сталеплавильщиков. – Москва, 1996. – С. 11-15.

85. Сальников, В.Д. Вторичное окисление при внепечной обработке за счёт атмосферы и шлака / В.Д. Сальников, А.Г. Свяжин, Д.А. Романович, В.Н. Хребин и др. // Сборник трудов III Международного конгресса сталеплавильщиков. – Москва, 1996. – С. 245.

86. Ганошенко, В.И. Особенности технологии производства низкокремнистой стали / В.И. Ганошенко, О.В. Носоченко, А.В. Гнедаш и др. // Сборник трудов III Международного конгресса сталеплавильщиков. – Москва, 1996. – С. 290-292.

87. Лузгин, В.П. Исследование процесса формирования неметаллических включений в кристаллизующемся металле / В.П. Лузгин, С.А. Близнюков, А.С. Близнюков // Сборник трудов III Международного конгресса сталеплавильщиков. – Москва, 1996. – С. 344-348.

88. Ковалев, А.Н. Совершенствование шлакообразующих смесей различного состава при непрерывной разливке стали на АО «НЛМК» / А.Н. Ковалев,

С.М. Чиграй, В.Н. Пестов и др. // Сборник трудов III Международного конгресса сталеплавателей. – Москва, 1996. – С. 354-359.

89. Turkdogan, E.T. Fundamentals of Steelmaking / E.T. Turkdogan. – London: The institute of materials, 1996. – 331 p.

90. Григорович, К.В. Применение метода фракционного газового анализа для контроля качественного и количественного состава оксидных неметаллических включений / К.В. Григорович, В.И. Кашин, Д.И. Бородин // Сборник трудов III Международного конгресса сталеплавателей. – Москва, 1996. – С. 277-279.

91. Kim, K.-H. Effect of carbon and sulfur in continuously cast strand on longitudinal surface cracks / K.-H. Kim, T.-J. YEO, K.-H. OH and D.N. Lee // ISIJ International. – 1996. – №3 (36). – P. 284-289.

92. Развитие технологии непрерывной отливки тонких слябов / Новости черной металлургии за рубежом. – 1996. – №3. – С.64.

93. Ohta, H. Activities in Al, Mg, and CaO–MgO–Al₂O₃ Slags and Deoxidation Equilibrium of Al, Mg, and Ca / H. Ohta, H. Suito // ISIJ International. – 1996. – V. 36, № 8. P. 983-990. URL: [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: https://www.jstage.jst.go.jp/article/isijinternational1989/36/8/36_8_983/_pdf/-char/ja (дата обращения: 02.11.2021).

94. Prox, H. Assessment of Al Deoxidation Equilibrium in Liquid Iron / H. Prox, M. Hino, S. Ban-Ya // Tetsu-to-Hagane. – 1997. – V. 83, № 12. – P. 773-778.

95. Cramb, A.W. High Purity, Low Residual and Clean Steels: Continuous Casting of Steel Billets, Blooms and Slabs / A.W. Cramb // ISIJ International. – 1997. – Vol. 1. – P. 841–878.

96. Пономаренко, А.Г. Управление сталеплавленными процессами на основе современных физико-химических представлений / А.Г. Пономаренко, П.И. Окоукони, С.А. Храпко, Е.Н. Иноземцева // Сборник трудов IV Международного конгресса сталеплавателей. – М.: ОАО «Черметинформ», 1997. – С. 35-40.

97. Дагман, А.И. Комплексная технология производства стали для автолиста / А.И. Дагман, Ю.Ф. Суханов, В.Н. Хребин, А.Ф. Копылов, И.В. Сафонов // Сбор-

ник трудов IV Международного конгресса сталеплавильщиков. – М.: ОАО «Черметинформ», 1997. – С. 46-48.

98. Ганошенко, В.И. Исследование изменения содержания алюминия на различных этапах технологии производства / В.И. Ганошенко, О.В. Носоченко, Л.С. Лепихов, В.П. Крутиков и др. // Сборник трудов IV Международного конгресса сталеплавильщиков. – М.: ОАО «Черметинформ», 1997. – С. 92-95.

99. Kor, G.J. Ladle Refining and Vacuum Degassing, in The Making, Shaping, and Treating of Steel // G.J. Kor, P.C. Glaws / Steelmaking and Refining Volume, 11th ed., R.J. Fruehan, Ed. Pittsburgh, PA: The AISE Steel Foundation. – 1998. – P.661-714.

100. Fruehan, R.J. The making, shaping and treating of steel, 11th edition Steelmaking and refining Volume / R.J. Fruehan. – Pittsburgh: AISE Steel Foundation, 1998. – 759 p.

101. Высокоскоростная непрерывная разливка стали на тонкие слябы на установке, созданной фирмой «Даниели» / Пер. с англ. Ж21442. – М: АО «Черметинформация», 1998.

102. Itoh, H. Thermodynamics on the Formation of Non-Metallic Inclusion of Spinel ($MgO \cdot Al_2O_3$) in Liquid Steel / H. Itoh, M. Hino, S. Ban-Ya // Tetsu-to-Hagane – 1998. – V. 84, № 2. – P. 85-90.

103. Miki, Y. Mathematical Modeling of Inclusion Separation in Tundish / Y. Miki, B.G. Thomas // CAMP-Iron and Steel Institute of Japan. – 1998. – Vol. 11 (4). – P. 807. DOI:10.1007/s11663-999-0025-6.

104. Чумаков, С.М. Направления развития сталеплавильного производства на ОАО «Северсталь» / С.М. Чумаков // Сборник трудов V Международного конгресса сталеплавильщиков. – Рыбница: ММЗ, 1999. – С. 34-35.

105. Лоза, В.В. Особенности выплавки в открытых дуговых печах стали, удовлетворяющей требованиям зарубежных стандартов / В.В. Лоза, С.С. Казаков, В.А. Лейбензон, В.С. Грунин // Сборник трудов V Международного конгресса сталеплавильщиков. – Рыбница: ММЗ, 1999. – С. 199-201.

106. Чумаков, С.М. Комплексная технология производства толстого листа с использованием установки ковш-печь / С.М. Чумаков, А.А. Смирнов,

А.Л. Мясников, Н.Н. Крапивин, В.Б. Жиленков, Ю.Н. Кишкин // Сборник трудов V Международного конгресса сталеплавильщиков. – Рыбница: ММЗ, 1999. – С. 328-329.

107. Фетисов, А.А. Влияние внепечной обработки на качество рельсового металла / А.А. Фетисов, Л.К. Федоров, Л.В. Минаева, В.В. Матвеев, А.В. Куклев // Сборник трудов V Международного конгресса сталеплавильщиков. – Рыбница: ММЗ, 1999. – С. 331-333.

108. Хаазе, Р. Современные шлакообразующие смеси для непрерывной разливки стали / Р. Хаазе, Г. Шарф // Сборник трудов V Международного конгресса сталеплавильщиков. – Рыбница: ММЗ, 1999. – С. 426-429.

109. Федоров, Л.К. Технология получения непрерывнолитых заготовок для производства рельсов в условиях НТМК / Л.К. Федоров, А.Я. Кузовков, В.В. Матвеев, А.А. Фетисов и др. // Сборник трудов V Международного конгресса сталеплавильщиков. – Рыбница: ММЗ, 1999. – С. 468-470.

110. Spaccarotella, A., Cimorelli, T., Capotosti, R. Process for the continuous casting of steel // European patent № 99107972.4 Date of publication 27.10.1999 Bulletin 1999/43.

111. Tsutsumi, K. Surface roughness of solidified mold flux in continuous casting process / K. Tsutsumi, T. Tagasaka, M. Hino // ISIJ International, Vol. 39. 1999. – № 11. – P. 1150-1159. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: https://www.jstage.jst.go.jp/article/isijinternational1989/39/11/39_11_1150/_pdf/char/en (дата обращения: 04.02.2021).

112. Ghosh, A. Secondary Steelmaking: Principles and Applications / A. Ghosh. – CRC Press., USA, 2000. – 344 p. DOI:10.1201/9781420042313.

113. Eijk, C. van der. Effects of deoxidation practice on the inclusion formation in low alloy structural steels / C. van der Eijk, O. Grong, J. Walmsley // Proceedings 6th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts. – Finland, 12–17 June 2000. – P. 67–73. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://www.pyrometallurgy.co.za/MoltenSlags2000/pdfs/131.pdf> (дата обращения: 19.01.2022).

114. Burty, M. Methodology of Steel Cleanliness Assessment / M. Burty, C. Louis, P. Dunand // *La Revue de Metallurgie*. – 2000. – Vol. 97 (6). – P. 775–782. DOI:10.1051/metal/200097060775.

115. Anderson, C.W. The precision of methods using the statistics of extremes for the estimation of the maximum size of inclusions in clean steels / C.W. Anderson, G. Shi, H.V. Atkinson, C.M. Sellars // *Acta Materialia*. – 2000. – № 48. – P. 4235–4246. DOI:10.1016/S1359-6454(00)00281-0.

116. Бигеев, А.М., Бигеев, В.А. *Металлургия стали. Теория и технология плавки стали* / А.М. Бигеев, В.А. Бигеев. – Учебник для вузов, 3-е изд. перераб. и доп. Магнитогорск: МГТУ, 2000. – 544 с.

117. Bannenberg, N. *Metallurgie von Eisen und Stahl* / N. Bannenberg. – 06-07 April 2000 Mainz Wissenschaftsverlag, Aachener Stahlkolloquium. – 2000. – P. 179-188.

118. Maes, R. *Application of Celox hoods in steel making* / R. Maers, 2000.

119. Hansen, T. Some ideas of Determining the Macro Inclusion Characteristic during Steelmaking / T. Hansen, P. Jonsson // *Electric Furnace Conference Proceedings*. – 2001. – Vol. 59. – P. 71–81.

120. Филяшин, М.К. Оптимизация технологии производства особонизкоуглеродистой стали / М.К. Филяшин, А.И. Дагман, В.Н. Хребин, Ю.Ф. Суханов // *Сборник трудов VI Международного конгресса сталеплавильщиков*. – Череповец: Северсталь, 2001. – С. 77-79.

121. Свяжин, А.Г. Удаление неметаллических включений при внепечной обработке стали / А.Г. Свяжин, Д.А. Романович, Е.Х. Шахпазов // *Сборник трудов VI Международного конгресса сталеплавильщиков*. – Череповец: Северсталь, 2001. – С. 333-337.

122. Григорович, К.В. Раскисление и шлаковое рафинирование кордовой стали / К.В. Григорович, В.Я. Дашевский, Н.Н. Макарова, В.И. Кашин, Н.П. Лякишев // *Сборник трудов VI Международного конгресса сталеплавильщиков*. – Череповец: Северсталь, 2001. – С. 405-411.

123. Кренделев, В.Н. Освоение технологии производства вакуумированной подшипниковой стали ОАО «ДНЕПРОСПЕЦСТАЛЬ» / В.Н. Кренделев, С.С. Казаков, Л.Н. Король, А.Е. Коваль и др. // Сборник трудов VI Международного конгресса сталеплавателей. – Череповец: Северсталь, 2001. – С. 401-404.

124. Несвет, В.В. Повышение качества трубных заготовок из непрерывнолитого металла, отлитого на криволинейных МНЛЗ конвертерного цеха Днепровского металлургического комбината / В.В. Несвет, М.И. Пикус, А.В. Гресс, Л.М. Учитель, А.Н. Смирнов и др. // Сборник трудов VI Международного конгресса сталеплавателей. – Череповец: Северсталь, 2001. – С. 494-506.

125. Ahindra, G. Secondary steelmaking: Principles and Applications / G. Ahindra. – Washington: CRC Press, 2001. – 308 p.

126. Ежов, А.А. Дефекты в металлах: справочник-атлас / А.А. Ежов, Л.П. Герасимова – М.: Русский университет, 2002. – 359 с.

127. Дюдкин, Д.А. Внепечная обработка расплава порошковыми проволоками / Д.А. Дюдкин, С.Ю. Бать, С.Е. Гринберг и др. – Донецк: ООО «Юго-Восток», 2002. – 296 с.

128. Дюдкин, Д.А. Новые технологические решения при внепечной обработке расплавов порошковыми проволоками / Д.А. Дюдкин, В.П. Оншук, С.Ю. Бать // Сталь. – 2002. – № 8. – С. 31-33.

129. Белов, Г.В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы / Г.В. Белов. – М: Научный Мир, 2002. – 184 с.

130. Григорович, К.В. Фракционный анализ кислорода в металлах - особенности и возможности метода / К.В. Григорович // Аналитика и контроль. – 2002. – Т. 6, № 2. – С. 151-158.

131. Yates, J.R. Fatigue tolerant design of steel components based on the size of large inclusions / J.R. Yates, G. Shi, H.V. Atkinson [et al.] // Blackwell Science Ltd. Fatigue Fract Engng Mater Struct 25. – 2002. – P. 667–676. DOI:10.1046/j.1460-2695.2002.00523.x.

132. Dekkers, R. Non-metallic inclusions in aluminum killed steels / R. Dekkers, B. Blanpain, P. Wollants // *Ironmaking and Steelmaking*. – 2002. – № 6. – P. 437–445. DOI:10.1179/030192302225004584.

133. Davies, R.H. CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem / R.H. Davies, A.T. Dinsdale, J.A. Gisby, J.A.J. Robinson, S.M. Martin. – 26. – 2002. – 229 p. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0364591602000366> (дата обращения: 19.10.2019).

134. Andreson, J.-O. Thermo-Calc and Dictra, Computation tools for Materials Science // J.-O. Andreson, T. Helander, L. Houglund. – CALPHAD – 2002. – v.26. – № 2. – P.273-322 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0364591602000378> дата обращения: 19.10.2019).

135. Stole, G. Secondary metallurgy. Fundamentals processes applications / G. Stole. – Düsseldorf: Steel Institute VDEh, 2002. – 216 p.

136. Gaskell, J. Slag carry over control / J. Gaskell, V. Boisdequin // 7th European Electric Steelmaking Conference, 2002. – Venice. – P. 129–140.

137. Johann, K.-P. Fuchs advanced slagfree tapping system and its operational results at BUDERUS Edelstahl AG (Germany) / K.-P. Johann, H. Knapp // 7th European Electric Steelmaking Conference, Venice. –2002. – P. 71–78.

138. Yoon, U.-S. Mold crack formation of the funnel shaped mold during thin slab casting / U.-S. Yoon, J.K. Park, B.G. Thomas, I. Samarasekera // 85th Steelmaking Conference Proceedings, 2002. – Warrendale, PA. – P. 245-257.

139. Мельник, С.Г. Снижение содержания неметаллических включений в стали для толстолистового проката / С.Г. Мельник, Л.С. Носоченко, О.Б. Лепихов // *Металлург*. – 2003. – № 8. – С.42-43.

140. Виноградов, С.В. Улучшение качества и разливаемости металла путем совершенствования технологии его раскисления при внепечной обработке / С.В. Виноградов, А.А. Фетисов, В.И. Жучков // *Металлург*. – 2003. – № 10. – С.45-47.

141. Dressel, G.L. High carbon silicon-killed steels nozzle clogging / G.L. Dressel // *Iron and Steelmaking*. – 2003. – № 12. – P. 26-29.

142. Касаткин, Г.Н. Водород в конструкционных сталях / Г.Н. Касаткин – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 336 с.

143. Anderson, C.W. Interrelationship between statistical methods for estimating the size of the maximum inclusion in clean steels / C.W. Anderson, G. Shi, H.V. Atkinson // *Acta Materialia*. – 2003. – № 51. – P. 2331–2343. DOI:10.1016/S1359-6454(03)00041-7.

144. Zhang, L. Inclusions in Continuous Casting of Steel // L. Zhang, B.G. Thomas / XXIV National Steelmaking Symposium, Morelia, Mich, Mexico, 2003. – P. 138-183.

145. Fuhr, F. Relationship between nozzle deposits and inclusions composition in the continuous casting of steels / F. Fuhr, C. Cicutti, G. Walter // *Iron and Steelmaking*. – 2003. – № 12. – P. 53-58.

146. Thomas, B.G. On-line detection of quality problems in continuous casting of steel // B.G. Thomas / *Materials science & technology symposium*, Chicago, TMS, 2003. – P. 29-45.

147. Cramb, A.W. Quantifying the Thermal Behavior of Slags / A.W. Cramb, // United States: Pittsburgh. – 2003. – 71 p.

148. Camisani-Calzolari, F.R. A review on causes of surface defects in continuous casting / F.R. Camisani-Calzolari, I.K. Craig, P.C. Pistorius // *IFAC Proceedings Volumes*. – 2003. – 36(24). – P.113-121 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1474667017376139?via%3Dihub> (дата обращения: 18.01.2021).

149. Mils, K.C. The role of mould fluxes in continuous casting – so simple yet so complex / K.C. Mils, A.B. Fox // *ISIJ International*. – Vol. 43. – 2003. – № 10. – P. 1479-1486. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: https://www.jstage.jst.go.jp/article/isijinternational1989/43/10/43_10_1479/_pdf/char/en (дата обращения: 02.02.2021).

150. Zhang, L. State of the Art Evaluation and control of steel cleanness / L. Zhang, B.G. Thomas // *ISIJ International*, Vol. 43. – 2003. – № 3. – P. 271-291. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: https://www.jstage.jst.go.jp/article/isijinternational1989/43/3/43_3_271/_article (дата обращения: 14.08.2015).

151. Zhang, J. Numerical modeling of nucleation and growth of inclusions in molten steel based on mean processing parameters / J. Zhang, H.G. Lee // *ISIJ International*. – 2004. – № 10. – P. 1629-1638. DOI:10.2355/isijinternational.44.1629.

152. Jahanshahi, S. Sun, L. Zhang, J.S. *Afr. Inst. Min. Metall.* 104. – 2004. – P. 529.

153. Wännenberg, K. Study on Clean Steel: State of the Art and Process Technology in Clean Steelmaking / K. Wännenberg. – Brussels: IISI. 2004. – 504 p.

154. Толстолицкий, А.А. Анализ и оптимизация технологии выплавки и внепечного рафинирования стали с использованием обобщенной термодинамической модели сталеплавильных процессов: дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / Толстолицкий Алексей Александрович – Москва, 2004. – 189 с.

155. Виноградов, С.В. Эффективность различных способов раскисления стали при внепечной обработке / С.В. Виноградов, В.В. Кромм, В.И. Жучков // *Электрометаллургия*. – 2004. – № 6. – С. 21-23.

156. Pires, J.C. Modification of oxide inclusions presents in aluminum-killed low carbon steel by addition of calcium / J.C. Pire, A. Garcia // *Rem Revista Escola de Minas* Vol. 3. – №. 57. – 2004. – P. 183-189. DOI:10.1590/S0370-44672004000300008.

157. Антонов, А.В. Системный анализ. / А.В. Антонов – Учеб. для ВУЗов. – М.: Высш. шк., 2004.– 454 с.

158. Zhang, J. Numerical modeling of nucleation and growth of inclusions in molten steel based on mean processing parameters / J. Zhang, H.G. Lee // *ISIJ International*. – 2004. – № 10. – P. 1629–1638. DOI:10.2355/isijinternational.44.1629.

159. Dubuisson, C. Characterisation of Inclusions in Clean Steels via Laser Ablation-ICP Mass Spectrometry / C. Dubuisson, A.G. Cox, C.W. McLeod // *ISIJ International*. – 2004. – № 11. – P. 1859–1866. DOI:10.2355/isijinternational.44.1859.

160. Sutcliff, N. Slag/refractory and metal/refractory interactions during the production of stainless steels / N. Sutcliff // VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy. – 2004. – P. 423-436. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://www.pyrometallurgy.co.za/MoltenSlags2004/423-Sutcliffe.pdf> (дата обращения: 28.12.2021).

161. Cabalin, L.M. Large area mapping of non-metallic inclusions in stainless steel by an automated system based on laser ablation / L.M. Cabalin, M.P. Mateo, J.J. Laserna // Spectrochimica Acta. – 2004. – Part B 59. – P. 567-575. DOI:10.1016/j.sab.2004.01.014.

162. Бокштейн, Б.С. Металловедение и термическая обработка стали и чугуна: Справочник. Т.1 – Методы испытаний и исследования / Б.С. Бокштейн, Ю.Г. Векслер, Б.А. Дроздовский и др.; Под общ. ред. А.Г. Рахштадта, Л.М. Капуткиной и др. – М.: Интермет Инжиниринг, 2004. – 688 с.

163. Cui, J. Progress of production technology of clean steel in Baosteel // J. Cui, Y. Zheng, L. Zhu / Baoshan Iron and Steel Co., LTD. Technical Report. – 2004. – 10 p. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: https://www.baosteel.com/english_n/e07technical_n/021402e.pdf (дата обращения: 14.02.2021).

164. Emi, T. Improving steelmaking and steel properties, Fundamentals of Metallurgy / T. Emi. – Ed. S. Seetharaman, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, Inst. Of Mater., Minerals & Mining. – 2005. – P. 503-554. DOI:10.1533/9781845690946.2.503.

165. Степанов, А.А. Комплексное освоение технологии производства автолистовых сталей типа IF в конвертерном производстве ОАО «Северсталь» / А.А. Степанов, С.Д. Зинченко, А.М. Ламухин и др. // Сборник трудов VIII Международного конгресса сталеплавильщиков. – Нижний Тагил: НТМК, 2005. – С. 90-94.

166. Добужская, А.Б. Исследование состава и источников поступления неметаллических включений, вызывающих образование контактно-усталостных дефектов в рельсах производства НТМК / А.Б. Добужская, А.А. Дерябин,

В.Е. Семенов, В.А. Рейхарт. // Сборник трудов VIII Международного конгресса сталеплавателей. – Нижний Тагил: НТМК, 2005. – С. 156-159.

167. Казаков, С.В. Принципы регулирования количества неметаллических включений в стали на примере кордового металла / С.В. Казаков, В.Ю. Гуненков, И.В. Кушнерев, П.В. Бизюков и др. // Сборник трудов VIII Международного конгресса сталеплавателей. – Нижний Тагил: НТМК, 2005. – С. 306-310.

168. Смирнов, Н.А. Внепечная обработка при производстве стали с особым содержанием серы / Н.А. Смирнов // Сборник трудов VIII Международного конгресса сталеплавателей. – Нижний Тагил: НТМК, 2005. – С. 376-383.

169. Зинченко, С.Д. Теория и технология удаления водорода, азота и серы на установках ковшевого вакуумирования стали большой емкости / С.Д. Зинченко, С.В. Ефимов, М.В. Филатов, А.В. Дуб, С.В. Гошкадера // Сборник трудов VIII Международного конгресса сталеплавателей. – Нижний Тагил: НТМК, 2005. – С. 423-427.

170. Зинченко, С.Д. Совершенствование технологии разлива стали типа IF / С.Д. Зинченко, С.В. Ефимов, С.В. Никонов, А.Л. Мясников, В.П. Загорулько, В.В. Смирнов // Сборник трудов VIII Международного конгресса сталеплавателей. – Нижний Тагил: НТМК, 2005. – С. 423-427.

171. Суханов, Ю.Ф. 10 лет совершенствования технологии производства низкоуглеродистой стали в ОАО «НЛМК» / Ю.Ф. Суханов, А.И. Дагман, В.Н. Хребин, М.К. Филяшин // Сборник трудов VIII Международного конгресса сталеплавателей. – Нижний Тагил: НТМК, 2005. – С. 423-427.

172. Григорович, К.В. Неметаллические включения в чистых сталях и методы их контроля / К.В. Григорович // Сборник трудов VIII Международного конгресса сталеплавателей. – Нижний Тагил: НТМК, 2005. – С. 609.

173. Майер, Л. Инновационные сталеплавильные технологии, осуществляемые на оборудовании фирмы СМС ДЕМАГ / Л. Майер, Г. Кляйншмидт, В. Лаубах и др. // Сборник трудов VIII Международного конгресса сталеплавателей. – Нижний Тагил: НТМК, 2005. – С. 619-626.

174. Thomas, B.G. Flow dynamics and inclusion transport in continuous casting of steel // B.G., Thomas, L. Zhang, Q. Yuan, S.P. Vanka / Design, Manufacture and Industrial Innovation Grantees Conf. Proceedings (Jan. 3-6, 2005, Scottsdale, AZ, USA). 2005. – 24 p. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: http://ccc.illinois.edu/PDF%20Files/Publications/05_NSF_Gr_2005_BGThomas_v916.pdf (дата обращения: 01.07.2015).

175. Kjellqvist, L. Studies of Steel/Slag Equilibria using Computational Thermodynamics / L. Kjellqvist – KTH Royal Institute of Technology, Stockholm. – 2006. – P.19.

176. Zhang, L. Large Inclusions in Plain-Carbon Steel Ingots Cast by Bottom Teeming / L. Zhang, B. Rietow, B.G. Thomas, K. Eakin // ISIJ International. – 2006. – № 5. – P. 670–679. DOI:10.2355/isijinternational.46.670.

177. Beretta, S. Extreme value models for the assessment of steels containing multiple types of inclusion / S. Beretta, C. Anderson, Y. Murakami // Acta Materialia. – 2006. – № 54. – P. 2277–2289. DOI:10.1016/j.actamat.2006.01.016.

178. Wang, L. Prediction of reoxidation inclusion composition in casting of steel / L. Wang, C. Beckermann // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2006. – № 8. – P. 571–588. DOI:10.1007/s11663-006-0041-8.

179. Shakhpazov, E.Kh. Physicochemical prediction of the types of nonmetallic inclusions: complex deoxidation of steel with aluminum and calcium / E.Kh. Shakhpazov, A.I. Zaitsev, N.G. Shaposhnikov, I.G. Rodionova, N.A. Rybkin // Russian Metallurgy (Metally). – 2006. – № 3-4. – P. 99–107. DOI:10.1134/S0036029506020017.

180. Павлов, В.В. Дефекты и качество рельсовой стали: Справ. изд. / В.В. Павлов, М.В. Темлянцев, Л.В. Корнева и др. – М.: Теплотехник, 2006. – 218 с.

181. Поволоцкий, Д.Я. Физико-химические основы процессов производства стали: Учебное пособие для вузов / Д.Я. Поволоцкий. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2006. – 183 с.

182. Гудим, Ю.А. Обработка основными шлаками при внепечном рафинировании металла и её влияние на неметаллические включения в стали / Ю.А. Гудим, И.Ю. Зинуров // *Электротехнология*. – 2006. – № 6. С. 5-11.

183. Белов, Г.В. Моделирование равновесных состояний многокомпонентных гетерогенных систем и информационное обеспечение термодинамических расчетов: дисс. ... док. тех. наук. 05.13.18 / Белов Глеб Витальевич. – Москва, 2006. – 265 с.

184. Meng, Y. Simulation of microstructure and behavior of interfacial mold slag layers in continuous casting of steel / Y. Meng, B.G. Thomas // *ISIJ Int.* – 2006. – 46. – P. 660-669.

185. Zhang, L. State of the art in the control of inclusions during steel ingot casting / L. Zhang, B.G. Thomas // *Metallurgical and materials transactions.* – 2006. – 37B (10). – P. 733-761. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11663-006-0057-0> (дата обращения: 12.01.2021).

186. Расщупкин, В.П. Дефекты металла: учебное пособие по дисциплине «Материаловедение и ТКМ» для механических специальностей вузов / В.П. Расщупкин, М.С. Корытов. – Омск: Изд-во СибАДИ, 2006. – 37 с.

187. Чистов, В.П. Экспертные системы металлургических агрегатов с использованием законов нечёткой логики и неравновесной термодинамик / В.П. Чистов, А.Е. Пареньков, Е.Б. Иванов, В.Д. Малюгин, Ф.Л. Скуридин, Л.Ф. Серженко, Л.А. Залозная, С.Н. Падерин, А.В. Заводянный и др. // *Наука и производства Урала.* – 2006. – № 2. – С. 114-118.

188. Adolfi, S. Slag inclusion formation during solidification of steel alloys and in cast iron / S. Adolfi // *Materials processing department of material science and engineering school of industrial engineering and management. Royal Institute of Technology SE-10044, Stockholm.* – 2007. – P. 31. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://www.dissertations.se/dissertation/0d31b73f9c/> (дата обращения: 30.12.2021).

189. Kang, Y. Some aspects of non-metallic inclusions during vacuum degassing in ladle treatment- with emphasize on liquid CaO-Al₂O₃ inclusions / Y. Kang. – Stockholm, Sweden: Royal Institute of Technology, 2007. – 54 p. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <http://kth.diva-portal.org/smash/get/diva2:11641/FULLTEXT01> (дата обращения: 28.12.2021).

190. Смирнов, А.Н. Свойства шлакообразующих смесей для непрерывной разливки стали с повышенной скоростью / А.Н. Смирнов, С.П. Макуров., М.Б. Епишев., А.Ю. Цупрун // *Электротеталлургия*. – 2007. – № 3. – С. 13-16.

191. Морозов, Ю.Д. Сталеплавильные проблемы и решения по модернизации технологии производства стали для газонепроводных трубопроводов / Ю.Д. Морозов, Б.Ф. Зинько // *Сборник трудов IX Международного конгресса сталеплавильщиков*. – Старый Оскол: ОЭМК, 2007. – С. 135-139.

192. Шахпазов, Е.Х. Современные направления развития ковшевой металлургии и проблема неметаллических включений в стали / Е.Х. Шахпазов, А.И. Зайцев, А.А. Немтинов, С.Д. Зинченко, И.Г. Родионова, С.В. Ефимов, Н.А. Рыбкин, Н.Г. Шапошников // *Сборник трудов IX Международного конгресса сталеплавильщиков*. – Старый Оскол: ОЭМК, 2007. – С. 398-409.

193. Степанов, А.А. Разработка и освоение технологии производства штрипсового прокат с ограниченными требованиям по УЗК в условиях ОАО «Северсталь» / А.А. Степанов, С.Д. Зинченко, С.В. Ефимов, Е.А. Савинов, А.Б. Мальцев, М.В. Филатов, А.Б. Лятин // *Сборник трудов IX Международного конгресса сталеплавильщиков*. – Старый Оскол: ОЭМК, 2007. – С. 438-444.

194. Черепнев, А.С. Процессы вторичного окисления в сталеплавильном производстве / А.С. Черепнев, Г.И. Котельников, К.Л. Косырев // *Сборник трудов IX Международного конгресса сталеплавильщиков*. – Старый Оскол: ОЭМК, 2007. – С. 462-466.

195. Немтинов, А.А. Основные направления развития и достижения непрерывной разливки конвертерного производства ОАО «Северсталь» / А.А. Немтинов, С.Д. Зинченко, С.В. Никонов, Е.А. Савинов, А.Л. Мясников,

С.В. Ефимов, А.Г. Лунев, В.Г. и др. // Сборник трудов IX Международного конгресса сталеплавателей. – Старый Оскол: ОЭМК, 2007. – С. 615-619.

196. Смирнов, А.Н. Влияние водорода на частоту прорывов металла при непрерывной разливке стали. А.Н. Смирнов, М.В. Епишев, В.В. Кислица, С.А. Нагорный. Донецкий национальный технический университет. // Наукові праці. «Металургія». 2007. Випуск 9 (122). – С. 80-85.

197. Аксельрод, Л.М. Разработка и внедрение комплекса мероприятий по снижению интенсивности формирования отложений в сталеразливочном тракте при непрерывной разливке металла на МНЛЗ: дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / Аксельрод Лев Моисеевич – Москва, 2007. – 187 с.

198. Mapelli, C. Non-metallic inclusions and clean steel / C. Mapelli // *La-metallurgia Italiana*. – 2008. – № 5. – P. 43–52.

199. Sahai, Y. Tundish technology for clean steel production / Y. Sahai, T. Emi. – New Jersey: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2008. – 316 p.

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

201. Fandrich, R. Actual review on secondary metallurgy / R. Fandrich, H.-B. Lungen, C.-D. Wuppermann // *Rev. Met. Paris*, 2008. – P. 364–374. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://dx.doi.org/10.1051/metal:2008053> (дата обращения: 12.01.2021).

202. Degner, M. Steel Manual / M. Degner et. al. – Düsseldorf: Steel Institute VDEh, 2008. – 189 p.

203. Kirschen, M. Steel flow characteristics in CFD improved EAF bottom tapping system / M. Kirschen, C. Rahm, J. Jeitler, G. Hackl // *Archives of metallurgy and materials*. 2008. – Vol. 53. – P. 365–371.

204. Sahai, Y. Tundish technology for clean steel production / Y. Sahai, T. Emi // World Scientific. – 2008. – P. 1–15. DOI:10.1142/6426.

205. Prillhofer, B. Nonmetallic inclusions in the secondary aluminum industry for the production of aerospace alloys/ B. Prillhofer, H. Antrekowitsch, H. Böttcher, P. Enright // The Minerals, Metals and Materials Society. – 2008. – № 4. – P. 603–608. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: https://www.researchgate.net/publication/237596295_Nonmetallic_inclusions_in_the_secondary_aluminum_industry_for_the_production_of_aerospace_alloys (дата обращения: 28.12.2021).

206. Peng, C. Inclusion characterization in high strength low alloy steel / C. Peng, P. Wu. – Master of Applied Science Graduate Department of Materials Science and Engineering University of Toronto, 2009. – 88 p. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://dokumen.tips/download/link/wu-chao-peng-paul-200911-msc-thesis.html> (дата обращения: 11.10.2021).

207. Hekkanen, M. Inclusion rating of clean steels / M. Hekkanen // Maskiningenjörprogrammet 180 högskolepoäng For the Bachelor of Science degree with a major in Mechanical Engineering 180 HEC Örebro Vårterminen. – 2009. – 16 p.

208. Song, M.H. Study of the formation of non-metallic inclusions by ladle glaze and the effect of slag on inclusion composition using tracer experiments / M.H. Song, M. Nzotta, S.C. Du // Steel Research International. – 2009. – № 10. – P. 753–760. DOI:10.2374/SRI09SP063.

209. Клачков, А.А. Исследование закономерностей образования оксидных включений и совершенствование на этой основе технологии выплавки трубной котельной стали: дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / Клачков Анатолий Александрович – Москва, 2009 – 162 с.

210. Михайлов, Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем / Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонович, ЮС. Кузнецов – М.: Изд. Дом МИСиС, 2009. – 520 с.

211. Шахпазов, Е.Х. Современные проблемы металлургии и материаловедения стали / Е.Х. Шахпазов, А.И. Зайцев, И.Г. Радионова // Сборник трудов X Международного конгресса сталеплавателей. – Магнитогорск: ММК, 2009. – С. 25-34.

212. Нагуманов, Р.Ф. Исследование причин образования листа малоуглеродистой низкокремнистой стали с регламентируемым содержанием алюминия / Р.Ф. Нагуманов, В.П. Комшуков, Н.Г. Матвеев, А.В. Амелин, АА. Алексеенко, Е.В. Байбекова // Сборник трудов X Международного конгресса сталеплавателей. – Магнитогорск: ММК, 2009. – С. 183-193.

213. Шахпазов, Е.Х. Современные физико-химические подходы к моделированию и управлению процессам ковшовой обработки стали / Е.Х. Шахпазов, А.И. Зайцев, Б.В. Потапкин, Н.Г. , И.Г. Родионова // Сборник трудов X Международного конгресса сталеплавателей. – Магнитогорск: ММК, 2009. – С. 425-434.

214. Юрьев, А.Б. Технология вакуумирования рельсовой электростали / А.Б. Юрьев, Л.А. Годик, Н.А. Козырев, Н.Н. Тиммерман, Т.П. Захарова и др. // Сборник трудов X Международного конгресса сталеплавателей. – Магнитогорск: ММК, 2009. – С. 456-459.

215. Ровнушкин, В.А. Исследование поведения неметаллических включений при вакуумуглеродном раскислении колесной стали / В.А. Ровнушкин, В.В. Кром, С.А. Спирин, Н.В. Мухранов и др. // Сборник трудов X Международного конгресса сталеплавателей. – Магнитогорск: ММК, 2009. – С. 463-466.

216. Григорович, К.В. Влияние способа раскисления рельсовой стали на содержание и природу неметаллических включений / К.В. Григорович, А.С. Карпова, Б.В. Линчевский // Сборник трудов X Международного конгресса сталеплавателей. – Магнитогорск: ММК, 2009. – С. 484-487.

217. Дюдкин Д.А. Влияние различных факторов на усвоение кальция из порошковой проволоки с комплексным наполнителем СК40 / Д.А. Дюдкин, В.В. Кисиленко // Сборник трудов X Международного конгресса сталеплавателей. – Магнитогорск: ММК, 2009. – С. 500-506.

218. Дюдкин, Д.А. Производство стали. Том 4. Непрерывная разливка металла. / Д.А. Дюдкин, В.В. Кисиленко, А.Н. Смирнов – М.: Теплотехник, 2009. – 528 с.

219. Комшуков, В.П. Особенности продуктов вторичного окисления малоуглеродистой стали с регламентированным содержанием алюминия, образующихся на разных этапах обработки и разлива / В.П. Комшуков, Н.Г. Матвеев, А.А. Алексеенко, Е.В. Байбекова // Сборник трудов X Международного конгресса сталеплавателей. – Магнитогорск: ММК, 2009. – С. 513-522.

220. Шахпазов, Е.Х. Комплексное исследование влияния параметров ковшевой обработки, непрерывной разлива и последующих переделов стали на уровень отсортировки штрипсового металла по дефектам поверхности и УЗК / Е.Х. Шахпазов, А.И. Зайцев, И.Г. Радионова, А.А. Немтинов и др. // Сборник трудов X Международного конгресса сталеплавателей. – Магнитогорск: ММК, 2009. – С. 629-637.

221. Ряшин, В.В. Эффективное применение торкрет-масс ООО «Группа Магнезит» в рабочей футеровки промежуточных ковшей ОАО «ММК» / В.В. Ряшин, Е.И. Поспелова, С.А. Перфильев, В.Ф. Дьяченко, И.М. Захаров, С.В. Шевченко // Сборник трудов X Международного конгресса сталеплавателей. – Магнитогорск: ММК, 2009. – С. 739-745.

222. Bale, C.W. FactSage thermochemical software and databases – recent developments / C.W. Bale, E. Belisle, P. Chartrand, S.A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, I.H. Jung, Y.B. Kang, J. Melancon, A.D. Pelton, C. Robelin, S. Petersen. – CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. Petersen 33. – 2009 – 295 p. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2008.09.009>.

223. Heaslip, L.J. Principles of clean steel production from furnace to mould / L.J. Heaslip, J.D. Drott. – VCR, 2009. – 222 p.

224. Алпатов, А.В. Термодинамические модели жидких многокомпонентных металлических расплавов / А.В. Алпатов, С.Н. Падерин // Электротехнология. – 2009. – № 9. – С. 28-36.

225. **Ботников, С.А.** Влияние химического состава и технологии рафинирования низкоуглеродистой и среднеуглеродистой стали на параметры разлива

сортовой МНЛЗ: дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / **Ботников Сергей Анатольевич** – Челябинск, 2009. – 171 с.

226. Satoh, N. Prediction of Nonmetallic Inclusion Formation in Fe–40mass%Ni–5mass%Cr Alloy Production Process / N. Satoh, T. Taniguchi, S Mishima etc. // *Tetsu-to-Hagane*. 2009. – V. 95, № 12. – P. 827-836.

227. Song, M.H. Study of the formation of non-metallic inclusions by ladle glaze and the effect of slag on inclusion composition using tracer experiments / M.H. Song, M. Nzotta, S.C. Du // *Steel Research International*. – 2009. – № 10. – P. 753–760. DOI:10.2374/SRI09SP063.

228. Ragnarsson, L. Formation of non-metallic inclusions and the possibility of their removal during ingot casting / L. Ragnarsson // Materials Processing Department of Material Science and Engineering School of Industrial Engineering and Management Royal Institute of Technology (KTH) SE-10044. – Stockholm, Sweden, 2010. – 48 p. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://www.dissertations.se/dissertation/56e1adf83c/> (дата обращения: 20.01.2022).

229. Ende, M.-A. van. Formation and morphology of non-metallic Inclusions in aluminum killed steels / M.-A. Van Ende. – Belgium, Leuven, 2010. – 240 p. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://dial.uclouvain.be/pr/boreal/object/boreal:29072> (дата обращения: 20.01.2022).

230. Park, J.H. Control of MgO·Al₂O₃ Spinel Inclusions in Stainless Steels / J.H. Park, H. Todoroki // *ISIJ International*. –2010. V.50, № 10. – P. 1333–1346. DOI:10.2355/isijinternational.50.1333.

231. Sastry, KY. Inclusion rating of clean steels: a study on role of steel cleanliness on fatigue performance of forged steel components used in marine propulsion / KY. Sastry, J.O. Nokleby, M. Hekkanen, M. Jarl // Conseil International des Machines a Combustion) Congress 2010, Bergen. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://oru.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A543378&dswid=5887> (дата обращения: 19.01.2022).

232. Mazumdar, D. Modeling of steelmaking processes / D. Mazumdar, J.W. Evans. – New York: CRC. Press Taylor & Francis Group, 2010. – 463 p.

233. Abraham, S. On-line superheat control model for continuously cast slabs and billets / S. Abraham, S. Chen // Iron & Steel Technology. – 2010. – Vol. 7. – № 7. – P. 89-96.

234. Holappa, L. On physico-chemical and technical limits in clean steel production / L. Holappa // Steel Research int. – 2010. – № 10. – P. 869-874. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/srin.201000203> (дата обращения: 14.06.2019).

235. Чикалов, С.Г. Современный электросталеплавильный комплекс по производству качественной трубной непрерывнолитой заготовки / С.Г. Чикалов, В.И. Газетдинов, А.Г. Ряполов, **С.А. Ботников**, С.В. Соломин // ЭлектрOMETаллургия. – 2010. – № 2. – С. 23-26.

236. Chikalov, S.G. Modern electric furnace plant for the production of a high-quality tube continuous billet / S.G. Chikalov, V.I. Tazetdinov, A.G. Ryapolov, **S.A. Botnikov**, S.V. Solomin // Russian Metallurgy (Metally). – 2010. – Vol. 2010, № 12. – P. 1107-1109. DOI:10.1134/S0036029510120050.

237. Тулуевский, Ю.Н. Инновации для дуговых сталеплавильных печей. Научные основы выбора: Монография / Ю.Н. Тулуевский, И.Ю. Зинуров – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2010. – 346 с.

238. Анищенко, Н.Ф. Разработка шлакообразующих смесей для разливки стали на МНЛЗ МК «Азовсталь» / Н.Ф. Анищенко, В.В. Кислица, О.Б. Исаев, Д.А. Галиков, А.П. Еривенко, Ю.Г. Мороз // Металл и литье Украины. – № 9–10. – 2010. – С. 44-48.

239. Bielefeldt, W.V. Thermodynamic study of non-metallic inclusion formation in SAE 1141 steel / W.V. Bielefeldt, A.C.F. Vilelall // Revista Matéria. – 2010. – № 2. – P. 275–282. DOI:10.1590/S1517-70762010000200027.

240. Куклев, А.В. Практика непрерывной разливки стали / А.В. Куклев., А.В. Лейтс. – М.: Metallurgizdat, 2011. – 432 с.

241. Yang, S. Formation and Modification of MgO·Al₂O₃-based inclusions in alloy steels / S. Yang, L. Zhang, J. Li, L. Sun, K.D. Peaslee, Y. Chen // AISTech. – 2011 Proceedings – Vol. II. – P. 591-606.

242. Chung, S.D. Stopper Rod Dithering Trials at ArcelorMittal Dofasco's № 1 Continuous Caster // S.D. Chung / AISTech. – 2011. – P. 1557-1566.

243. Torga, G. Development and Application of a Quantitative Tool to Assess Casting Behavior // G. Toga, D.G. Atchabahian, J. Scoccia / AISTech. – 2011. – P. 433-439.

244. Thomas, J. P. The effect of hydrogen on mold heat removal in continuous casting / J.P. Thomas, M.S. Samuel // Iron and Steel Technology. –2011. V.41, № 7. – С. 75-82.

245. Котельников, Г.И. Термодинамика и кинетика металлургических процессов: физико-химические расчёт распределения компонентов между металлом, шлаком и газом с использованием компьютерной программы «ГИББС – МИСиС»: Учебное пособие / Г.И. Котельников, А.В. Павлов, А.А. Толстолицкий и др. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2011. – 49 с.

246. Bruggman, C. Contribution to the slagging of MgO in secondary metallurgical slags // C. Bruggman // Refractories worldforum. – 2011. – Vol. 3. – Issue 1. – P. 105-109.

247. Lyonsl, . Inclusion characterization of titanium stabilized ultra low carbon steels: impact of oxygen activity before deoxidation / C. Lyonsl, P. Kaushik // Steel research international. – 2011. – № 12. – P. 1394–1403. DOI:10.1002/srin.201100163.

248. **Ботников, С.А.** Современный атлас дефектов непрерывнолитой заготовки и причины возникновения прорывов кристаллизующейся корочки металла / **С.А. Ботников** // справочное изд. 2-е. Волгоград: Панорама, 2011. – 82 с.

249. Шахпазов, Е.Х. Ключевые направления развития металлургической технологии по обеспечению растущих требований к уровню, стабильности свойств и эксплуатационной надёжности массовых высококачественных сталей / Е.Х. Шахпазов, А.И. Зайцев, И.Г. Радионова // Сборник трудов XI Международного конгресса сталеплавателей. – Нижний Тагил: НТМК, 2011. – С. 37-51.

250. Фомичев, М.С. Особенности производства транспортного металла на ОАО «НТМК» / М.С. Фомичев // Сборник трудов XI Международного конгресса сталеплавильщиков. – Нижний Тагил: НТМК, 2011. – С. 64-70.

251. Аксельрод, Л.М. Качественные и количественные изменения в производстве огнеупорных материалов в СНГ в 2000-2020 гг. / Л.М. Аксельрод // Сборник трудов XI Международного конгресса сталеплавильщиков. – Нижний Тагил: НТМК, 2011. – С. 77-90.

252. Кисиленко, В.В. Регулирование разливаемости на МНЛЗ раскисленных алюминием марок стали / В.В. Кисиленко, Д.А. Дюдкин // Сборник трудов XI Международного конгресса сталеплавильщиков. – Нижний Тагил: НТМК, 2011. – С. 660-666.

253. Фатеев, В.И. Система раннего обнаружения шлака при сливе металла из сталковша в промковш с использованием электромагнитного датчика / В.И. Фатеев, А.М. Формакидов // Сборник трудов XI Международного конгресса сталеплавильщиков. – Нижний Тагил: НТМК, 2011. – С. 443-447.

254. Дерябин, А.А. Улучшение условий удаления оксидных включений из рельсовой стали в промежуточном ковше / А.А. Дерябин, В.В. Могильный // Сборник трудов XI Международного конгресса сталеплавильщиков. – Нижний Тагил: НТМК, 2011. – С. 501-504.

255. Kaushik, P. How to evaluate a process for clean steelmaking and quality control / P. Kaushik, H. Yin, H. Piolet, M. Lowry // AISTech, Proceedings. – Volume II. – 2011. – P.493-505.

256. Morales, R. Process diagnosis on ULS steel cleanliness and redesign of the tundish at ArcelorMittal LC / R. Morales, J. Delgado-Pureco, R. Lule, S. Morales, F. Lopez // AISTech Proceedings. – Volume II. – 2011. – P. 681-695.

257. Kirschen, M. Optimum lining performance for particular process slags in metallurgical vessels supported by thermochemical modeling / M. Kirschen, R. Lanzenberger, B. Petritz, T. Prietl // AISTech Proceedings. – Volume II. – 2011. – P. 1289-1298.

258. Nafisi, S. Breakout Prevention Challenge / S. Nafisi, C.D. Souza, L. Collins, E.S. Szekeres // AISTech 2011 Proceedings. – Vol. I. – P. 1609-1617.

259. Kromhout, J.A. Mould powder for high-speed continuous casting of steel / J.A. Kromhout. – Enschede, Nederland: Gildeprint drukkerijen, 2011. – 195 p.

260. Warzecha, M. CFD modelling of non-metallic inclusions removal process in the T-type tundish / M. Warzecha, T. Merder, // Nat of achievements in materials and manufacturing engineering. – 2012. – № 12. – P. 590–595.

261. Liu, H. Effect of total oxygen content on the machinability of low carbon re-sulfurized free cutting steel / H. Liu, W. Chen // Steel Research International. – 2012. – № 3. – P. 1172–1179. DOI:10.1002/srin.201200053.

262. Popa, E. Identifying the main defects appeared in the structure of continuous blanks / E. Popa, T. Neput, E. Ardelean, A. Socalici // International journal of systems application, engineering and development. – 2012. – № 6. – P. 36–43. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: https://scholar.google.com/citations?view_op=view_citation&hl=en&user=id6KUxYAAAAJ&citation_for_view=id6KUxYAAAAJ:fPk4N6BV_jEC (дата обращения: 11.10.2021).

263. Ge, S. Progress of strip casting technology for steel; historical developments / S. Ge, M. Isac // ISIJ international. – 2012. – № 12. – P. 2109–2122. DOI:10.2355/isijinternational.52.2109.

264. Zhao, D.G. Analysis of Inclusion Microstructure in Material Engineering of Steel / D.G. Zhao, S.H. Wang, M.J. Guo // Advanced Materials Research. – 2012. – № 9. – P. 324–327. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.568.324.

265. Jönsson, P. Macro inclusion research: detection and evaluation of macro inclusions in special steels / P. Jönsson, I. Kasimagwa. – Stockholm, Sweden: Royal Institute of Technology, 2012. – 52 p. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:547762/FULLTEXT01.pdf> (дата обращения: 28.12.2021).

266. Wang, X. Study on formation of non-metallic inclusions with lower melting temperatures in extra low oxygen special steels / X. Wang, M. Jiang, B. Chen, H. Li //

Science China Technological Sciences. – 2012. – № 7. – P. 1863–1872. DOI:10.1007/s11431-012-4874-x.

267. Bielefeldt, W.V. Thermodynamic study of non-metallic inclusion formation in SAE 1141 steel / W.V. Bielefeldt, A.C.F. Vilelall // *Revista Matéria*. – 2010. – № 2. – P. 275–282. DOI:10.1590/S1517-70762010000200027.

268. Коренная, К.А. Интегрированные информационные системы промышленных предприятий: монография / К.А. Коренная, О.В. Логиновский, А.А. Максимов; под ред. А.Л. Шестакова. – Челябинск: Изд. Центр ЮУрГУ, 2012. – 314 с.

269. Mandal, K. Development and implementation of an online process model for the control of steel chemistry and superheat during secondary steelmaking / K. Mandal, E. Miller, D. Pierce, P. Loomis, J. Novotny, G. Gurley, M. Pole // *AISTech Proceedings*. – 2012. – P. 1045-1053.

270. Chen, S. Continuous enhancement of the Evraz superheat model control for slab casting / S. Chen, C. D'souza, D. Evans, K. Dunnett, J. Burns, G. Sylvestre, C. Cannon // *AISTech Proceedings*. – 2012. – P. 1303-1315.

271. Holappa, L. Active tundish slag // L. Holappa, M. Kekkonen, S. Louhenkilpi, R. Hagemann, C. Schröder, P. Scheller / *Ninth International Conference on Molten Slags*. – Beijing: MOLTEN12, 2012 [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.pyrometallurgy.co.za/MoltenSlags2012/W167.pdf> (дата обращения: 04.01.2017).

272. Эфрон, Л.И. *Металловедение в «большой» металлургии. Трубные стали* / Л.И. Эфрон – М.: Металлургиздат, 2012. – 696 с.

273. Abraham, S. Hydrogen and Nitrogen control and breakout warning model for casting non-degassed steel / S. Abraham, Sh. Chen, J. Asante, C. D'Souza // *Iron & Steel Technology*. – 2012. – October. – P. 54-64.

274. Шебаниц, Э.Н. Разработка шлакообразующих смесей на основе плавящихся флюсов для МНЛЗ № 1–2 ПАО «ММК им. Ильича» / Э.Н. Шебаниц, А.А. Ларионов, Н.Ф. Анищенко, А.В. Цюцюра, О.А. Горинич, Д.А. Галинков, Ю.Г. Мороз // *Металл и литье Украины*. – № 2-3. – 2012. – С. 225- 226.

275. Nakashima, J. Improvement of Continuously Cast Slabs by Decreasing Nonmetallic Inclusions / J. Nakashima, T. Ton // Nippon steel technical report. – 2013. – № 8. – P. 42–47. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://www.nipponsteel.com/en/tech/report/nsc/pdf/104-08.pdf> (дата обращения: 10.10.2021).

276. Wang, Y. Precipitation and control of BN inclusions in 42CrMo steel and their effect on machinability / Y. Wang, N. Bao, Y.P. Wang, M. Zhang // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – 2013. – № 2. – P. 842–849. DOI:10.1007/s12613-013-0805-5.

277. Warzecha, M. Experimental and numerical investigations on non-metallic inclusions distribution in billets casted at a multi-strand continuous casting tundish / M. Warzecha, T. Merder, P. Warzecha, G. Stradomski // ISIJ International. – 2013. – № 11. – P. 1983–1992. DOI:10.2355/isijinternational.53.1983.

278. **Ботников, С.А.** Влияние геометрии металлопроводки промежуточного ковша и технологических параметров разливки на работу сортовых УНРС / **С.А. Ботников** // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2013. – Т. 13, № 2. – С. 38-43.

279. Белов, Г.В. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем / Г.В. Белов, Б.Г. Трусов. – М.: МГТУ, 2013. – 96 с.

280. Семин А.Н. Выпускная работа магистранта. Исследование влияния водорода на выход годного при производстве трубных марок стали на ЛПК г. Выкса. – НИТУ «МИСиС», Москва. – 2013. – 124 с.

281. Ende, M. Evolution of non-metallic inclusions in secondary steelmaking: Learning from Inclusion size distributions / M. Ende, M. Guo, E. Zinngrebe, B. Blanpain // ISIJ International. – 2013. – № 11. – P. 1974–1982. DOI:10.2355/isijinternational.53.1974.

282. Abraham, S. Development of an inclusion characterization methodology for improving steel product cleanliness / S. Abraham, J. Raines, R. Bodnar // AISTech. – 2013. – P.1069-1089.

283. Pretorius, E.B. An overview of steel cleanliness from an industry perspective / E.B. Pretorius, H.G. Oltmann., B.T. Schart // Proc. AISTech Conf. – 2013. – P. 993-1026.

284. Аксельрод, Л.М. Развитие огнеупорной отрасли – отклик на запросы металлургии / Л.М. Аксельрод // Сборник трудов XII Международного конгресса сталеплавильщиков. – Выкса: ВМЗ, 2013. – С. 11-18.

285. Чичкарев, Е.А. Раскисление и внепечная обработка кислородно-конвертерной рельсовой стали / Е.А. Чичкарев, О.Б. Исаев, Г.С. Гахеладзе, А.С. Рудюк, И.М. Кошулэ, И.Н. Костыря // Сборник трудов XII Международного конгресса сталеплавильщиков. – Выкса: ВМЗ, 2013. – С. 212-214.

286. Чичкарев, Е.А. Термодинамический анализ условий раскисления и внепечной обработки низкокремнистых марок стали / Е.А. Чичкарев, О.Б. Исаев, А.В. Цюцюра, А.В. Стефанец // Сборник трудов XII Международного конгресса сталеплавильщиков. – Выкса: ВМЗ, 2013. – С. 214-216.

287. Григорович, К.В. Исследование влияния концентрации элементов – раскислителей на образование дефектов слитка коррозионностойкой стали типа 08X18H10T / К.В. Григорович, Б.А. Румянцев, Я.И. Табаков // Сборник трудов XII Международного конгресса сталеплавильщиков. – Выкса: ВМЗ, 2013. – С. 219-221.

288. Chatterjee, S. Critical Evaluation and Thermodynamic Modeling of Phase Equilibria in the Fe–Ca–Mg–Mn–Al–Si–O System / S. Chatterjee // Mining and Materials Engineering Department, McGill University, Montreal, April 2013. – 105 p. URL: <https://escholarship.mcgill.ca/concern/theses/qb98mj766>.

289. Zhang, L. Nucleation, Growth, Transport, and Entrapment of Inclusions During Steel Casting / L. Zhang // Minerals, Metals and Materials Society. – 2013. – № 9. – P. 1138–1144. DOI:10.1007/s11837-013-0688-y.

290. Селиванов, В.Н. Особенности шлакообразования в промежуточном ковше МНЛЗ с шамотной и магнезиальной футеровкой / В.Н. Селиванов, Э.В. Дюльдина, О.Ф. Рыбалко и др. // Сборник трудов XII Международного конгресса сталеплавильщиков. – Выкса: ВМЗ, 2013. – С. 283-286.

291. Story, S.R. Control of Ca-containing inclusions in Al-killed steel grades / S.R. Story, R.I. Asfahani // AISTech Proceedings. – 2013. – P.1201-1213.

292. Abraham, S. Inclusion engineering and the metallurgy of calcium treatment / S. Abraham, R. Bondnar, J. Raines // AISTech Proceedings. – 2013. – P.1243-1257.

293. Питюл, К.З. Анализ состояния мощностей электросталеплавильного производства на металлургических заводах России и прогноз потребления металлолома в дуговых печах / К.З. Питюл, **С.А. Ботников** // Современные проблемы электрометаллургии: сб. науч. тр. (часть 1) / под ред. В.Е. Рощина – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2013. – С. 3-8.

294. Wang, Q. Behavior of non-metallic inclusions in a continuous casting tundish with channel type induction heating / Q. Wang, F. Qi, B. Li, F. Tsukihashi // ISIJ International. – 2014. – № 12. – P. 2796–2805. DOI:10.2355/isijinternational.54.2796.

295. Eron'ko, S.P. Screw systems for supplying slag-forming mixture to the molds of continuous casting machines / S.P. Eron'ko, E.V. Oshovskaya, M.V. Yushchenko, B.I. Starodubtsev // Steel in Translation. – 2014. – № 9. – P. 640–645. DOI:10.3103/S0967091214090071.

296. Zorc, B. Effect of nonmetallic inclusions on steel welds metal hot cracking / B. Zorc, M. Imamovic, A. Nagode // Metalurgia. – 2014. – № 2. – P. 171–174. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: https://www.researchgate.net/publication/293543419_Effect_of_nonmetallic_inclusions_on_steel_welds_metal_hot_cracking (дата обращения: 29.12.2021).

297. Spriestersbach, D. Influence of different non-metallic inclusion types on the crack initiation in high-strength steels in the VHCF regime / D. Spriestersbach, P. Grad, E. Kerscher // International Journal of Fatigue. – 2014. – № 4. – P. 114–120. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://www.fem.unicamp.br/~sergio1/pos-graduacao/IM324/AULAS/Aula4/OxidoAl-Ca-Fratura.pdf> (дата обращения: 29.12.2021).

298. **Ботников, С.А.** Анализ мощностей электросталеплавильного производства в России и прогноз потребления металлолома ЭСПЦ / А.Г. Ряполов, **С.А. Ботников** // Сталь. – 2014. – № 1. – С. 21-23.

299. Лебедев, И.В. Повышение ассимилирующей способности шлакового расплава в промежуточном ковше при непрерывной разливке низкоуглеродистых сталей, раскисленных алюминием: дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / Лебедев Илья Владимирович – Москва, 2014 – 145 с.

300. **Botnikov, S.A.** Russian electrosmelting and predicted demand for metal scrap / A.G. Ryapolov, **S.A. Botnikov** // Steel in Translation. – 2014. – Vol. 44, № 1. – P. 47-49. DOI:10.3103/S096709121401014.

301. Ряполов, А.Г. Реконструкция сталеплавильного производства на Чусовском металлургическом заводе / А.Г. Ряполов, **С.А. Ботников** // Уральская промышленно-экономическая неделя 6-го международного промышленного Форума. – Челябинск: Каталог, 2014. – С. 95-96.

302. **Ботников, С.А.** Влияние геометрии металлопроводки промежуточного ковша и технологических параметров разливки на работу сортовых МНЛЗ / **С.А. Ботников** // Новые огнеупоры. – 2014. – № 7. – С. 10-14.

303. **Botnikov, S.A.** Effect of the geometry of the metal conduits of a tundish and the casting parameters on the performance of continuous section casters / **S.A. Botnikov** // Refractories and Industrial Ceramics. – 2014. – Vol. 55, № 4. – P. 272-276. DOI:10.1007/s11148-014-9706-z.

304. **Ботников, С.А.** Реконструкция сталеплавильного производства на Чусовском металлургическом заводе / **С.А. Ботников** // Сборник тезисов докладов международной научно-технической конференции молодых работников Металл 2014 в ОАО «Белорусский металлургический завод». – Жлобин: БМЗ, 2014. – С. 10-11.

305. Ряполов, А.Г. Оптимальный выбор технологии производства непрерывнолитой заготовки из трубной и колесной стали / А.Г. Ряполов, А.А. Печерица, А.А. Московской, **С.А. Ботников**, С.А. Чайковский // Сборник тру-

дов XIII международного конгресса сталеплавателей. – Полевской: СТЗ, 2014. – С. 370-374.

306. Лубе, И.И. Применение непрерывнолитой заготовки круглого сечения для сортопрокатного производства / И.И. Лубе, **С.А. Ботников**, В.П. Турбар // *Металлург*. – 2014. – № 11. – С.52-54.

307. Лубе, И.И. Применение непрерывнолитой заготовки круглого сечения для сортопрокатного производства / И.И. Лубе, **С.А. Ботников**, В.П. Турбар // *Сталь*. – 2014. – № 12. – С. 41-42.

308. Lube, I.I. Continuous round Billet for bar production / I.I. Lube, **S.A. Botnikov**, V.P. Turbar // *Steel in Translation*. – 2014. – Vol. 44, № 12. – P. 910-911. DOI:10.3103/S0967091214120109.

309. Seetharaman, S. Treatise on process metallurgy. Process phenomena. / S. Seetharaman, A. McLean, R. Guthrie, S. Sridhar // V. 2. – 2014. – 860 p. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://www.elsevier.com/books/treatise-on-process-metallurgy/seetharaman/978-0-08-096951-0> (дата обращения: 10.01.2021).

310. Seetharaman, S. Treatise on process metallurgy. Industrial Processes / S. Seetharaman, A. McLean, R. Guthrie, S. Sridhar // V. 3. 2014. – 1744 p. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://www.elsevier.com/books/treatise-on-process-metallurgy/seetharaman/978-0-08-096951-0> (дата обращения: 10.07.2015).

311. Laine, J. Temperature prediction for steel continuous casting / J. Laine, L. Holappa, S. Louhenkilpi // 2nd International Conference. – Kiev: AdMet, 2014. – P.1-11.

312. Warzecha, M. Numerical modeling of steel flow in a multi-strand continuous casting tundish / M. Warzecha // *Metalurgija*. – 2014. – № 1. – P. 16–24. DOI:10.12776/ams.v20i2.309.

313. He, F. Hybrid model of molten steel temperature prediction based on ladle heat status and artificial neural network / F. He, D-F. He, A-J. Xu, H-B. Wang, N-Y. Tian // *Journal of Iron and Steel Research, International* 21. – 2014. – № 2. – P. 181-190.

314. Wang, Y. Continuous slab superheat control at SSAB Mobile / Y. Wang, S. Abraham, R. Bodnar, S. Richardson, C. Rawlinson // AISTech Proceedings. – 2014. – P. 1647-1657.

315. Hackl, G. Product development and flow optimization in the tundish by modeling and simulation / G. Hackl, D. Wappel, D. Meure, M. Tomas, R. Komanecky // AISTech Proceedings. – 2014. – P. 1911–1919.

316. Kumar, S. Improving surface quality of hot- and cold-rolled strips – a case study / S. Kumar, V. Hugo // AISTech Proceedings. – 2014. – P. 2945-2957.

317. Шалимов, А.Г. Инновационное развитие электросталеплавильного производства: монография / А.Г. Шалимов, А.Е. Семин, М.П. Галкин, К.Л. Косырев. – М.: Металлургиздат, 2014. – 306 с.

318. Anmark, N. The Effect of different non-metallic inclusions on the machinability of steels materials / N. Anmark, A. Karasev, P.G. Jönsson // Materials. – 2015. – N 8. – P. 751–783. DOI:10.3390/ma8020751.

319. Зайцев, А.И. Влияние содержания и форм присутствия примесей, неметаллических включений на металлургическое качество рессорно-пружинных сталей / А.И. Зайцев, А.Б. Степанов, Б.А. Сарычев, А.Ю. Дзюба, Н.Г. Шапошников // Металлург. – 2015. – № 3. – С. 40-48.

320. Liu, C. Investigation on the source of surface inclusion defects in SPHC hot rolled coils by slag tracer method / C. Liu, S. Yang, J. Li // Metallurgical and Mining Industry. – 2015. – № 3. – P. 311–322. [Электронный ресурс]. – URL: https://www.metaljournal.com.ua/assets/Journal/english-edition/MMI_2015_3/041%20Shufeng%20Yung.pdf (дата обращения: 28.12.2021).

321. **Botnikov, S.A.** Producing high-quality continuous-cast billet from pipe, bar, and wheel steel / **S.A. Botnikov**, A.G. Ryapolov // Steel in Translation. – 2015. – Vol. 45, № 6. – P. 436-438. DOI:10.3103/S0967091215060078.

322. The Age of Smart, Safe, Cheap Robots is Already Here – «Эпоха умных, безопасных и дешевых роботов уже наступила» [Электронный ресурс] // Режим доступа: URL: <https://hbr.org/2015/06/the-age-of-smart-safe-cheap-robots-is-already-here> (дата обращения: 06.01.2021).

323. Lehut, T. ACCUOPTIX™. Continuous temperature measurement system in the tundish / T. Lehut, A. Dörsel // METEC and 2nd ESTAD. – 2015. – P. 1-9.

324. Pavlovsky, R.J. Practical applications of surface inspection system at the hot mill / R.J. Pavlovsky, L. Galey, M.B. Assar, L. Zhang // AISTech Proceedings. – 2015. – P. 2734–2744.

325. Wang, L.J. Evolution Mechanisms of MgO·Al₂O₃ Inclusions by Cerium in Spring Steel Used in Fasteners of High-Speed Railway / L.J. Wang, Y.Q. Liu, Q. Wang etc. // ISIJ International. – 2015. – V. 55, № 5. – P. 970-975.

326. Николаев, А.О. Совершенствование технологии производства трубной стали с низким содержанием водорода в кислородно-конвертерных цехах: дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / Николаев Алексей Олегович – Магнитогорск, 2015. – 137 с.

327. Drofelnik, N. Interaction between steel melt and refractory materials in tundish / N. Drofelnik, J. Lamut, M. Marolt, M. Knap // Archives of metallurgy and materials. – 2015. – № 7. – P. 269–273. DOI:10.1515/amm-2015-0043.

328. Poirier, J. A review: influence of refractories on steel quality / J. Poirier // Metallurgical Research and Technology. – 2015. Vol. 112, № 410. – 20 p. – DOI:10.1051/metal/2015028.

329. **Ботников, С.А.** Технология и оборудование УНРС. Производство сортовых и блюмовых непрерывнолитых заготовок / **С.А. Ботников** – Саарбрюккен: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2015. – 300 с.

330. **Ботников, С.А.** Технические решения для производства качественной непрерывнолитой заготовки из трубной, сортовой и колесной сталей / **С.А. Ботников, А.Г. Ряполов** // Бюллетень «Черная металлургия». – 2015. – № 3. – С. 42-46.

331. Lube, I.I. Use of a round continuous-cast billet for the production of rolled sections / I.I. Lube, **S.A. Botnikov**, V.P. Turbar // Metallurgist. – 2015. – Vol. 58, № 3. – P. 973-975. DOI:10.1007/s11015-015-0026-4.

332. **Ботников, С.А.** Технические решения для производства качественной непрерывнолитой заготовки из трубной, сортовой и колесной стали / **С.А. Ботников, А.Г. Ряполов** // Сталь. – 2015. – № 6. – С. 12-14.

333. Белов, Г.В. Термодинамическое моделирование и термодинамическая информатика // Сайт Термоцентра им В.П. Глушко ИТЭС ОИВТ РАН [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <http://www.ihed.ras.ru/~thermo/thermocenter.htm> (дата обращения: 10.04.2015).

334. Фокин, И.В. Механизм и причины образования глубоких поверхностных дефектов на слябах при непрерывной разливке нержавеющей сталей, легированных титаном / И.В. Фокин, Ю.А. Гудим // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». – 2016. – Вып. 16. – № 16 (3). – С. 56-62.

335. Стеблов, А.Б. Работа электродуговой сталеплавильной печи с жидким остатком / А.Б. Стеблов // Литье и металлургия. – 2016. – № 1(82). – С. 66-71.

336. Mikhailov, G.G. On the Interaction of Calcium and Oxygen in Liquid Iron / G.G. Mikhailov, D.A. Zherebtsov // Materials Science Forum. – 2016. – V. 843. – P. 52-61. DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.843.52.

337. Birat, J-P. Steel cleanliness and environmental metallurgy / J-P. Briat // Metallurgical Research and Technology. – V. 113. – № 201. – 2016. – P. 23. DOI:10.1051/metal/2015050.

338. Liu, C. The effect of refining slag and refractory on inclusion transformation in extra low oxygen steels / C. Liu, F. Huang, X. Wang // Metall. Mater. Trans. B. – Vol. 47.B – 2016. – P. 999–1009. DOI:10.1007/s11663-016-0592-2.

339. Мягих, П.Н. Магистерская диссертация. Наводороживание и водородное охрупчивание наноструктурированной стали 09Г2С. Материаловедение и технологии наноматериалов. «ТГУ». – Тольятти. – 2016. – 79 с.

340. Zhao, D. Control of inclusion composition in calcium treated aluminum killed steels / D. Zhao, H. Li, Y. Cui, J. Yang // ISIJ International. – Vol. 56. – 2016. – № 7. – P. 1181-1187.

341. Sutcliffe, N. MgO Based Inclusions in Aluminum Killed Steels / N. Sutcliffe, M. Callahan // AISTech. – 2016. – P. 2517-2535.

342. Vert, T. Refractory material selection for steelmaking / T. Vert, P. Eng. – New Jersey: The American Ceramic Society, Wiley. – 2016. – 372 p.

343. Аксельрод, Л.М. Роль огнеупоров в производстве «чистой стали» / Л.М. Аксельрод, И.В. Кушнеров // Сборник трудов XIV международного конгресса сталеплавателей. – Электросталь: Электросталь, 2016. – С. 36-47.

344. Wappel, D. New improvements for dry setting tundish mixes / D. Wappel, R. Komanecky, B. Petritz, M.T. Casado // AISTech. – 2016. – P. 1647-1660.

345. Bhattacharya, T. Development of next-generation impact pads for producing ultraclean steel using mathematical models and plant trials / T. Bhattacharya, A.J. Brown, C.M. Muller, J.P. Angelo, M.S. Lee, K.N. Singh, P. Kaushik // AISTech. – 2016. – P. 1547-1572.

346. Jankovist, E. High value added refractories for high quality steelmaking / E. Jankovist, S. Chetlapalli, J. Cappel // IREFCON16. – Hyderabad: India. – 2016. – P. 13.

347. **Ботников, С.А.** Оптимизация технологии производства сталей, раскисленных алюминием, в условиях ЛПК / **С.А. Ботников**, Д.В. Моров, Г.В. Семернин // Сталь. – 2016. – № 2. – С. 23-28.

348. **Botnikov, S.A.** Optimizing the production of steel with reduction by aluminum, in casting and rolling systems / **S.A. Botnikov**, D.V. Morov, G.V. Semernin // Steel in Translation. – 2016. – Vol. 46, № 2. – P. 138-143. DOI:10.3103/S0967091216020042.

349. Мурысев, В.А. Совершенствование шлакового режима в ковше для марок сталей раскисленных алюминием / В.А. Мурысев, С.А. Сомов, **С.А. Ботников** // Сборник трудов XIV международного конгресса сталеплавателей. – Электросталь: Электросталь, 2016. – С. 414-418.

350. Лопатенко, А.Д. Исследование процессов рафинирования при производстве трубной стали с целью повышения качества готового изделия / А.Д. Лопатенко, **С.А. Ботников**, А.Е. Семин // Сборник трудов XIV международ-

ного конгресса сталеплавильщиков. – Электросталь: Электросталь, 2016. – С. 490-493.

351. Моров, Д.В. Совершенствование мониторинга и контроля сквозной технологии производства рулонного и листового проката в ЛПК / Д.В. Моров, **С.А. Ботников** и др. // Сборник трудов XIV международного конгресса сталеплавильщиков. – Электросталь: Электросталь, 2016. – С. 502-511.

352. Sahai, Y. Tundish technology for casting clean steel: A Review / Metall. Mater. Trans. B. – 2016. – p. 12 / DOI:10.1007/s11663-016-0648-3.

353. Лехов, О.С. Исследование совмещенного процесса непрерывной разливки и циклической деформации для получения листов из стали / О.С. Лехов, Б.Н. Гузанов, И.В. Лисин, Д.Х. Билалов // Сталь. – 2016. – №1. – С 52-56.

354. Сафронов, А.А. Производство трубной непрерывнолитой заготовки без крупных неметаллических включений / А.А. Сафронов, В.В. Головин, Ю.Б. Белокозович, В.М. Матус, А.В. Иоффе, М.А. Мовчан // Сталь. – 2016. – № 6. – С. 22-27.

355. Аксельрод, Л.М. Производство чистой стали и современные огнеупорные технологии / Л.М. Аксельрод, И.В. Кушнерев, С.В. Сухарев, А.В. Заболотский // Новые огнеупоры. – 2017. – № 7. – С. 3-9.

356. Li, S. A Thermodynamic Model to Design the Equilibrium Slag Compositions during Electroslag Remelting Process / S. Li, G. Cheng, L. Yang etc. // Description and Verification ISIJ International. – 2017. – V.57, № 4. – P. 713–722. DOI:10.2355/isijinternational.isijint-2016-655.

357. Мурапталова, Р.Р. Краевые точечные загрязнения сортовой непрерывнолитой заготовки. / Р.Р. Мурапталова, А.М. Столяров, М.В. Потапова // Теория и технология металлургического производства. – 2017. – № 23 – С. 23–25.

358. Падерин, С.Н. Термодинамические расчеты и анализ процессов раскисления трубной стали / С.Н. Падерин, Г.В. Серов, А.А. Комиссаров, С.М. Тихонов, Д.В. Кузнецов // Сталь. – 2017. – № 1. – С. 26-29.

359. Моров, Д.В. Совершенствование мониторинга и контроля сквозной технологии производства рулонного и листового проката в ЛПК / Д.В. Моров, С.А. Ботников, В.А. Ерыгин // Сталь. – 2017. – № 7. – С. 15-20.

360. Кудашов, Д.В. Освоение технологии внепечной обработки и разливки трубных сталей с требованием по стойкости в H₂S-средах в условиях Литейно-прокатного комплекса / Д.В. Кудашов, Е.С. Мурсенков, П.П. Степанов, Г.В. Семернин и др. // Металлург. – 2017. – № 8. – С.48-62.

361. Karasev, A. Development of applied process metallurgy with respect to secondary refining processes / A. Karasev, Par G. Jonsson // 2017. – 42 p. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: https://www.bfi.de/en/wp-content/uploads/sites/3/disstec-seminar-2-170522-applied-process-metallurgy-joensson-kth_small.pdf (дата обращения: 28.11.2019).

362. Программа развития цифровой экономики Российской Федерации до 2035 года. [Электронный ресурс] // Режим доступа: URL: <http://innclub.info/wp-content/uploads/2017/05/strategy.pdf> (дата обращения: 06.01.2021).

263. Soete, B. Tundish flow optimization in appear GENK quality improvement / B. Soete, C. Warmers, E. Bikkembergs, J. Richaud, B. Pieters // ESTAD. – 2017. – P. 486-496.

364. Kim, T. The Influence of rice husk ash on the reoxidation of molten steel in continuous casting tundish / T. Kim, J. Park, Y. Chung, L. Holappa // 9th ECCS European Continuous Casting Conference. – Vienna, 2017. – P. 571-577.

365. Kim, T.S. Effect of rice ash insulation powder on the reoxidation behavior of molten steel in continuous casting tundish / T.S. Kim, Y. Chung, L. Holappa // Metallurgical and Materials Transaction B. – 2017. – 48. – P.1736-1747.

366. Nishiguchi, N. Recent Development to Improve Cleanliness of Bearing Steel / N. Nishiguchi, Y. Watanabe, T. Yamauchi // 9th ECCS European Continuous Casting Conference – ECCS 2017. – P. 459-468.

367. Перспективные материалы. Учебное пособие. Том VI. Тольятти. Издательство ТГУ. 2017 – 313 с.

368. Hackl, G. Characterization and Improvement of Steelmaking Process Steps Influenced by Refractory Products Using Modelling and Simulation Tools / G. Hackl, S. Köhler, W. Fellner, U. Marschall, B. Trummer. etc. // Bulletin. Steel & Industrial Edition. – 2017. – P. 49-54.

369. Мюллер, А. Введение в машинное обучение с помощью Python. Руководство для специалистов по работе с данными; пер. с англ. Груздева А.В. / А. Мюллер, С. Гвидо // – СПб.: ООО «Альфа-книга», 2017.– 480 с.

370. Sengo, S. Tracing the origin of non-ferrous oxides in lamination defects on hot-rolled coils: mold slag entrainment vs submerged entry nozzle reaction products / S. Sengo, P.R. Triguero, E. Zinngrebe, F. Mennsonides //Metallurgical and Materials Transaction B. – 2017. – 48 (3). – P.1690-1702.

371. Кудрин, В.А. Технологические процессы производства стали: учебник / В.А. Кудрин, В.А. Шишимиров. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2017. – 320 с.

372. Zong, N. Application of chamfered narrow face mold technology to reduce longitudinal surface crack defects of hyperperitectic steel generated during flexible thin slab casting process / N. Zong, Y. Liu, H. Zhang // Metallurgical Research and Technology. – 2017. Vol. 114, № 413. – 9 p. – DOI:10.1051/metal/2017030.

373. Дубоделов, В.И. Гидродинамические и физико-химические процессы в промежуточных ковшах для непрерывного литья стали: монография / В.И. Дубоделов, А.Н. Смирнов, В.Г. Ефимова, А.В. Кравченко, А.П. Верзилов – Киев: Наукова Думка, 2018. – 260 с.

374. Анисимов, К.Н. Создание шлакообразующих смесей для непрерывной разливки слябовых заготовок на основе оценки их физико-химических параметров, обеспечивающих получение качественной продукции: дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.02. / Анисимов Константин Николаевич – Москва, 2018. – 151 с.

375. Моров, Д.В. Совершенствование технологии производства рулонного и листового проката в ЛПК ВМЗ / Д.В. Моров, С.А. Ботников, В.А. Ерыгин // Metallurg. – 2018. – № 1. – С.55-62.

376. Morov, D.V. Improvement in manufacturing technology for coiled and sheet rolled product in a VMZ casting and rolling complex / D.V. Morov, **S.A. Botnikov**, V.A. Erygin // Metallurgist. – 2018. – Vol. 62, №. 5. – P. 49-57. DOI:10.1007/s11015-018-0624-z.

377. **Ботников, С.А.** Методы оценки процессов вторичного окисления металла в промежуточном ковше УНРС / **С.А. Ботников** // Сборник трудов международной научной конференции Физико-химические основы металлургических процессов посвященная 115-летию со дня рождения академика А.М. Самарина. Москва, 2017. – С. 47.

378. Silva, A.C. Non-metallic inclusions in steels – origin and control / A.C. VaSilva // Journal of materials research and technology. – 2018. – 7(3), – P. 283-299. DOI:10.1016/j.jmrt.2018.04.003

379. **Ботников, С.А.** Методы оценки процессов вторичного окисления металла в промежуточном ковше УНРС. Часть 1. Практические примеры оценки вторичного окисления / Д.В. Моров, **С.А. Ботников**, В.Н. Лавров // Черные металлы. – 2018. – № 9. – С. 34-39.

380. **Моров, Д.В.** Методы оценки процессов вторичного окисления металла в промежуточном ковше УНРС. Часть 2. Термодинамические расчёты / Д.В. Моров, **С.А. Ботников**, В.Н. Лавров // Черные металлы. – 2018. – № 11. – С. 53-57.

381. Saqlain, M. Desphosphorization in ironmaking and oxygen steelmaking / M. Saqlain, M. Owais, J. Mika, V. Ville-Valtteri, F. Timo // University of Oulu, Finland. – 2018. – 42 p. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <http://urn.fi/URN:NBN:fi:aalto-201806273570> (дата обращения: 13.02.2021).

382. Горкуша, Д.В. Изменение содержания различных типов неметаллических включений в процессе внепечной обработки стали типа IF / Д.В. Горкуша, К.В. Григорович, А.В. Карасев, О.А. Комолова // Сборник трудов XV международного конгресса сталеплавильщиков. – Тула: ПМХ, 2018. – С. 272-276.

383. Аксельрод, Л.М. Альтернативная футеровка сталеразливочных ковшей, технический и экономический аспект / Л.М. Аксельрод, В. Гартен // Сборник трудов XV международного конгресса сталеплавильщиков. – Тула: ПМХ, 2018. – С. 9-17.

384. Моров, Д.В. Влияния геометрии сталевыпускного отверстия (эркера) дуговой сталеплавильной печи на производственные показатели Литейно-прокатного комплекса АО «ВМЗ» / Д.В. Моров, **С.А. Ботников**, В.Н. Лавров // Сборник трудов XV международного конгресса сталеплавильщиков. – Тула: ПМХ, 2018. – С. 243-249.

385. Лопатенко, А.Д. Исследование процессов рафинирования при производстве трубной стали с целью повышения качества готового изделия / А.Д. Лопатенко, **С.А. Ботников**, А.Е. Семин // Сборник трудов XV международного конгресса сталеплавильщиков. – Тула: ПМХ, 2018. – С. 283-287.

386. Моров, Д.В. Методы оценки процессов вторичного окисления металла в промежуточном ковше УНРС / Д.В. Моров, **С.А. Ботников**, В.Н. Лавров // Сборник трудов XV международного конгресса сталеплавильщиков. – Тула: ПМХ, 2018. – С. 390-394.

387. Сафронов, А.А. Возможности регулирования механизма формирования оксидных неметаллических включений системы Al_2O_3 -CaO-MgO при производстве трубных сталей на оборудовании современных металлургических комплексов / А.А. Сафронов, В.С. Дуб, В.В. Орлов, К.Л. Косырев // Сборник трудов XV международного конгресса сталеплавильщиков. – Тула: ПМХ, 2018. – С. 547-556.

388. Nick, R.S. EU Supported Research Projects on Secondary Metallurgy Technology with Focus on Clean Steel – Evaluation of Results and Outlook to Future Developments / R.S. Nick, B. Kleimt, M. De Santis, J.C. Pierret, S. Millman // Proceedings the 10th International Conference on CLEAN STEEL. – Budapest, 2018.

389. Мурсенков, Е.С. Особенности технологии модифицирования кальцием и церием трубной стали с требованием по стойкости в H_2S -средах / Е.С. Мурсенков, Д.В. Кудашов, В.В. Кислица и др. // Металлург. – 2018. – № 10. – С.27-35.

390. **Ботников, С.А.** Технологические аспекты производства чистой стали в сталеразливочном ковше для трубного сортамента / **С.А. Ботников** // Тяжелое машиностроение. – 2018. - № 11-12. – С. 2-7.

391. Aranda, V. Mold flow evaluation during production of IF steel grade with an advanced multiple measurement mold audit tool «ХМАТ» / V. Arand, F. Lourenco, L. Demuner, M. Miranda, T. Ramos, J. Minovsky, E. Hilgenhöner, S. Berns // AISTech Proceedings. – 2018 [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL: <http://digital.library.aist.org/pages/PR-374-251.htm> (дата обращения: 02.04.2019).

392. Kazakov, A.A. Assessment and interpretation of nonmetallic inclusions in steel / A.A. Kazakov, A.I. Zhitenev // Metal Science and Metallography. CIS Iron and steel review – Vol. 16. – 2018. – P. 33-38. DOI:10.175580/cisisr.2018.02.07.

393. Ito, J. Prevention of the surface cracks by new high basicity mold powders with ideal balance between softer heat removal in initial stage and sufficient total heat removal in the mold / J. Ito, S. Yamashita // Shinagawa Technical Report. – Vol. 61. – 2018. – 10 p. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: https://www.shinagawa.co.jp/en/technical_report/pdf/No.31%20Prevention%20of%20the%20Surface%20Cracks%20by%20New%20High%20Basicity%20Mold%20Powder.pdf (дата обращения: 04.02.2021).

394. Сайт программы Thermo-Calc. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <http://www.thermocalc.com> (дата обращения: 15.09.2019).

395. Сайт программы FactSage. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://www.factsage.com> (дата обращения: 15.09.2019).

396. Казаков, А.А. Использование статистики экстремальных значений для оценки неметаллических включений в сталях ответственного назначения / А.А. Казаков, А.И. Житенев, М.А. Салынова // Современные проблемы электрометаллургии: сб. науч. тр. (часть 2) / под ред. В.Е. Рощина – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2019. – С. 102-107.

397. Житенев, А.И. Разработка методов оценки неметаллических включений в стали транспортного назначения для совершенствования технологии её произ-

водства: дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / Житенев Андрей Игоревич – Санкт-Петербург, 2019 – 176 с.

398. Науменко, В.В. Освоение производства в условиях литейно-прокатного комплекса проката трубного назначения из хладостойких и стойких к сероводородному растрескиванию сталей системы микролегирования V-N / В.В. Науменко, О.А. Багмет, Е.С. Мурсенков. // *Металлург.* – 2019. – № 2. – С.42-52.

399. Прудковский, Б.А. Зачем металлургу математические модели? / Б.А. Прудковский – изд. 4-е – М.: ЛЕНАНД, 2019. – 200 с.

400. Голлай, А.В. Методология управления развитием промышленных предприятий и корпораций на базе адаптивно-технологического подхода: дисс. ... док. техн. наук. 05.13.10 / Голлай Александр Владимирович. – Челябинск, 2019. – 297 с.

401. **Ботников, С.А.** Разработка модели прогнозирования температуры металла в сталеразливочном и промежуточном ковшах в литейно-прокатном комплексе / **С.А. Ботников**, О.С. Хлыбов, А.Н. Костычев // *Металлург.* – 2019. – № 8. – С.27-35.

402. **Ботников, С.А.** Разработка модели прогнозирования температуры металла в сталеразливочном и промежуточном ковшах в литейно-прокатном комплексе / **С.А. Ботников**, О.С. Хлыбов, А.Н. Костычев // *Сталь.* – 2019. – № 10. – С.7-12.

403. **Botnikov, S.A.** Development of a steel temperature prediction model in a steel ladle and tundish in a casting and rolling complex / **S.A. Botnikov**, O.S. Khlybov, A.N. Kostychev // *Steel in Translation.* – 2019. – Vol. 49, № 10. – P. 688-694. DOI:10.3103/S096709121910005X.

404. **Botnikov, S.A.** Development of the metal temperature prediction model for steel-pouring and tundish ladles used at the casting and rolling complex / **S.A. Botnikov**, O.S. Khlybov, A.N. Kostychev // *Metallurgist.* – 2019. – Vol. 63, № 11. – P. 792-803. DOI:10.1007/s11015-019-00891-y.

405. Михайлов, Г.Г. Термодинамическое моделирование изотерм растворимости кислорода в жидком металле системы Fe–Mg–Al–O / Г.Г. Михайлов, О.В. Самойлова, Л.А. Макровец, Л.А. Смирнов // Известия вузов. Черная металлургия. 2019. – Т. 62, № 8. – С. 639–645. DOI:10.17073/0368-0797-2019-8-639-645.

406. Самойлова, О.В. Термодинамическое моделирование фазовых диаграмм оксидных систем FeO–MgO, FeO–Cr₂O₃, MgO–Cr₂O₃ и FeO–MgO–Cr₂O₃ / О.В. Самойлова, Л.А. Макровец // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». 2019. – Т. 19, № 1. – С. 18–25. DOI:10.14529/met190102.

407. Михайлов, Г.Г. Фазовые равновесия в жидкой стали, комплексно раскисленной алюминием и кальцием в присутствии магния / Г.Г. Михайлов, Л.А. Макровец, О.В. Самойлова, Л.А. Смирнов // Электрометаллургия. 2019. – № 12. – С. 9-18. DOI:10.31044/1684-5781-2019-0-12-9-18.

408. Департамент сбыта IBM. [Электронный ресурс] // Режим доступа: URL: <https://www.ibm.co> (дата обращения: 12.08.2019).

409. Хорошилов, А.Д. Термодинамические особенности модифицирования неметаллических включений кальцием в низкоуглеродистых сталях, раскисленных алюминием / А.Д. Хорошилов, К.В. Григорович // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2019. – т. 62, № 11. – С. 860-869.

410. **Ботников, С.А.** Разработка технологии чистой стали и её внедрение в условиях современных сталеплавильных цехов с комплексным учётом повышенных требований к качеству и производству / **С.А. Ботников**, Д.В. Мороз // Чистая сталь от руды до проката – 2020: сб. статей I Международной конференции / под ред. К.Л. Косырева – Москва: МОО «Ассоциация сталеплавильщиков», 2020. – С. 100-111.

411. Зинягин, Г.А. Технология производства и качество железа прямого восстановления / Г.А. Зинягин, Г.А. Дорофеев // Чистая сталь от руды до проката – 2020: сб. статей I Международной конференции / под ред. К.Л. Косырева – Москва: МОО «Ассоциация сталеплавильщиков», 2020. – С. 11-59.

412. **Ботников, С.А.** Базовые элементы технологии производства «чистой стали» в современном электрометаллургическом комплексе / **С.А. Ботников** // Чистая сталь от руды до проката – 2020: сб. статей I Международной конференции / под ред. К.Л. Косырева – Москва: МОО «Ассоциация сталеплавильщиков», 2020. – С. 174-179.

413. Михайлов, Г.Г. Термодинамическое моделирование диаграмм состояния двойных и тройных оксидных систем, принадлежащих системе FeO–MgO–MnO–Al₂O₃ / Г.Г. Михайлов, Л.А. Макровец, О.В. Самойлова // Новые огнеупоры. 2020. – № 6. – С. 47-50.

414. Samoilova, O.V. Thermodynamic Modeling of Phase Equilibria in the FeO–MgO–Al₂O₃ System // O.V. Samoilova, L.A. Makrovets / Materials Science Forum. – 2020. – V. 989. – P. 3-9. DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.989.3.

415. Ren, Q. Effect of Cerium Content on Inclusions in an Ultra-Low-Carbon Aluminum-Killed Steel / Q. Ren, L. Zhang // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2020. – V 51. – P. 589-600. DOI:10.1007/s11663-020-01779-y.

416. Формулировки термина «чистая стали» на сайте компании Key to Metals AG. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=kts&NM=196> (дата обращения: 14.12.2020).

417. Лавров, В.Н. Влияние геометрии сталевыпускного отверстия дуговой печи на производственные показатели литейно-прокатного комплекса АО «ВМЗ» / В.Н. Лавров, **С.А. Ботников**, А.В. Косоногов, С.А. Сомов // Черные металлы. – 2021. – № 1. – С. 11-16.

418. Макровец, Л.А. Диаграмма состояния системы CaO–MgO–MnO / Л.А. Макровец, О.В. Самойлова // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». – 2021. – Т. 21. № 1. – С. 5–13. DOI:10.14529/met210101.

419. Казаков, А.А. Интерпретация неметаллических включений при оценке качества металлопродукции в условиях заводской практики / А.А. Казаков,

В.А. Мурысев, Д.В. Киселев // Черные металлы. – 2021. – Т. 1077. – № 9. – С. 47–54. DOI:10.17580/chm.2021.09.08.

420. **Ботников, С.А.** Разработка и внедрение алгоритма корректировки технологии производства «чистой стали» на базе комплексного учета повышенных требований к качеству металлопродукции и производительности цеха / **С.А. Ботников** // Сборник трудов XVI Международного конгресса сталеплавильщиков. Екатеринбург. – 2021. – С. 44-51.

421. **Botnikov, S.A.** Influence of the geometry arc furnace steel taphole on production parameters of the casting and rolling complex of JSC VMZ / V.N. Lavrov, **S.A. Botnikov**, A.V. Kosonogov, S.A. Somov // Chernye Metally. – 2021. – № 1. – P. 11-16. DOI:10.17580/chm.2021.01.02.

422. **Ботников, С.А.**, Моров, Д.В. Способ получения суперчистой стали, раскисленной алюминием, для производства высококачественной металлопродукции // Патент Российской Федерации на изобретение № 2740949 от 21.01.2021 г.

423. De Cooman, B.C. Iron and steelmaking. Essentials / B.C. De Cooman// GIFT, POSTECH [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL: <http://gift.postech.ac.kr> (дата обращения: 15.01.2021).

424. World Steel about steel statistics. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://www.worldsteel.org/steel-by-topic/statistics.html> (дата обращения: 12.02.2021).

425. Сайт металлургического завода Aichi Steel – Режим доступа: URL: <https://www.aichi-steel.co.jp/ENGLISH/index.html> (дата обращения: 13.02.2021).

426. Сайт металлургического завода Steel & Sumitomo Metals Corporation. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <http://www.tubular.nipponsteel.com/ru/pro-duct-services/octg/materials/manufacturing-process/cs-martensitic> (дата обращения: 13.02.2021).

427. Подкуров, С.В. Пути снижения водорода в стали за счёт совершенствования технологии выплавки полупродукта в современной ДСП / С.В. Подкуров,

Г.И. Котельников, В.В. Аксенова, С.А. Сомов, **С.А. Ботников**, Х. Абдельвахед, А.И. Хассан // Тяжелое машиностроение. – 2021. – № 4. – С. 5-9.

428. Толстолицкий, А.А. SyTherMa-равновесие / А.А. Толстолицкий, Г.И. Котельников, **С.А. Ботников** // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2021669194; зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 11.11.2021 г.

429. Макровец, Л.А. Термодинамический анализ раскислительной способности щелочноземельных металлов в присутствии алюминия / Л.А. Макровец, О.В. Самойлова, И.В. Бакин, Г.Г. Михайлов // Электрометаллургия. – 2022. – № 3. – С. 2-11. DOI:10.31044/1684-5781-2022-0-3-2-11.

430. Подкур, С.В. Оптимальное соотношение водорода и углерода в стали, обеспечивающее минимальный уровень отсортировки в стали на металлургическом предприятии / С.В. Подкур, Г.И. Котельников, Д.В. Караваев, **С.А. Ботников** // Черные металлы. – 2022. – № 8. – С. 10-16. DOI:10.17580/chm.2022.08.02.

431. **Ботников, С.А.** Фазовые равновесия при обработке алюминием и кальцием экономнолегированной марганецсодержащей стали в агрегатах, футерованных огнеупорами на основе магнезита / **С.А. Ботников**, Л.А. Макровец, И.В. Бакин, Г.Г. Михайлов // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации – 2023. – Т. 79, № 3. – С. 220-230. DOI:10.32339/0135-5910-2023-3-220-230.

432. **Ботников, С.А.** Новый подход к разработке эффективной технологии производства стали на базе научных основ получения стали с низким содержанием неметаллических включений / **С.А. Ботников** // Сборник трудов XVII международного конгресса сталеплавильщиков и производителей металла. – Магнитогорск: ПАО «ММК», 2023. – С. 46-58.

433. **Ботников, С.А.** Новый подход к разработке эффективной технологии производства стали с низким содержанием неметаллических включений / **С.А. Ботников** // Черные металлы. – 2023. – № 7. – С. 22-29. DOI:10.17580/chm.2023.07.02.

434. Мальгинов, А.Н. Определение возможности разработки моделей прогнозирования загрязнённости металла непрерывнолитой заготовки неметаллическими включениями на базе методов машинного обучения / А.Н. Мальгинов, Л.В. Ронков, А.Н. Тохтамышев, А.А. Сафронов, **С.А. Ботников**, А.С. Лоскутов, и др. // Сборник трудов XVII международного конгресса сталеплавателей и производителей металла. – Магнитогорск: ПАО «ММК», 2023. – С 401-407.

435. Scikit-learn. User Guide // 2.8 Density Estimation [электронный ресурс].– URL: <https://scikit-learn.org/stable/modules/density.html> (дата обращения: 02.03.2023).

436. Chen, Y.-C. Lecture 6: Density Estimation: Histogram and Kernel Density Estimator [электронный ресурс]. – URL: http://faculty.washington.edu/yenchic/18W_425/Лес6_hist_KDE.pdf (дата обращения: 28.02.2023).

437. Сайт Центра исследований в области вычислительной термохимии CRCT (Centre for Research in Computational Thermochemistry) [электронный ресурс] URL: https://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Al-Ca-Mn-O_Al2O3-CaO-MnO_1600C.jpg&dir=FToxid (дата обращения: 20.04.2023).

438. Pinheiro, S.C.L.P. Steel cleanliness comparison between Al-Killing and Al+CaC₂-Killing for low-carbon steel grade / S.C.L.P. Pinheiro, P.A.D. Machado, D.B. Santiago, R. Rodrigues, L. Chesseret, A. Fabas // AISTech Proceedings of the Iron & Steel Technology Conference. – 2023. – P. 1122-1129. DOI:10.33313/387/123.

439. Подкур, С.В. Металлургия. Погода. Климат / С.В. Подкур, Г.И. Котельников, А.Е. Семин – М.: Издательский Дом НИТУ «МИСиС», LAP LAMBERT Academic Publishing, 2023. – 609 с.

440. Официальный сайт EZZ Flat Steel [электронный ресурс] URL: <http://www.ezzsteel.com/main.asp?pageID=37> (дата обращения: 18.02.2023).

441. Kang, Y.-B. Critical Thermodynamic Evaluation and Optimization of the CaO–MnO–SiO₂ and CaO–MnO–Al₂O₃ Systems / Y.-B. Kang, I.-H. Jung, S.A. Decterov etc. // ISIJ International. 2004. –V.44, № 6. – P. 965-974. Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.44.965> (дата обращения: 03.02.2023).

442. **Ботников С.А.** Физико-химические расчёты сталеплавильных процессов и прогнозные модели для производства чистых сталей / С.А. Ботников // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2023. – Т. 79, № 10. – в печати.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А – Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021668194

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2021668194

SyTherMa - равновесие

Правообладатель: *Толстолицкий Алексей Александрович (RU)*

Авторы: *Толстолицкий Алексей Александрович (RU),
Котельников Георгий Иванович (RU), Ботников Сергей
Анатольевич (RU)*

Заявка № 2021666750

Дата поступления 19 октября 2021 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 11 ноября 2021 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат Подписи: 8021A3C7B4A5A2F08692E8A118
Владимир Иванович Гаврилов
Действителен с 18.10.2021 по 18.01.2025

Г.П. Ивлиев

ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Фактические данные для расчётов равновесного состояния в системе «металл-шлак-газовая фаза»

ПРИЛОЖЕНИЕ Б.1 – Исходные данные для STM расчёта №1.

Оценка поступления кислорода извне в металл по всей технологической цепочке

Таблица Б.1.1 – Химический состав ферросплавов (масс. %)

Марка ферросплава	C	Mn	Si	S	P	Al	N	Ti	O	Ca
МнС17	1,43	72,40	18,30	0,019	0,198	–	0,0026	0,15	0,0005	–
ФС65	0,08	0,30	61,60	0,006	0,018	1,80	0,0200	0,25	0,0005	–
Мп965	0,10	96,50	0,80	0,050	0,050	–	0,0249	–	0,0002	–
СК40	0,36	–	53,39	0,120	–	0,63	–	–	–	39,00

Таблица Б.1.2 – Химический состав шлакообразующих материалов (масс. %)

Наименование материала	Al ₂ O ₃	S	SiO ₂	TiO ₂	CaO	MgO	P	Fe ₂ O ₃	CaF ₂
Известь	–	0,010	0,20	–	91,50	0,60	0,008	–	–
Флюс на основе Al ₂ O ₃	69,00	0,100	8,00	0,12	17,67	3,10	0,010	0,010	–
Флюорит (CaF ₂)	–	–	8,00	0,15	–	–	–	–	91,85

Таблица Б.1.3 – Химический состав раскислителей (масс. %)

Наименование материала	Si	Mg	Ti	Cu	Al	Al ₂ O ₃	C	SiO ₂	CaO	SiC	CaC ₂
Алюминиевые гранулы (Al _{ГР})	1,00	0,10	1,00	0,10	87,00	9,20	–	–	–	–	–
Карбид кальция (CaC ₂)	–	–	–	–	–	1,00	9,20	2,00	21,30	–	72,50
Карбид кремния (SiC)	0,16	–	0,39	–	–	0,78	15,15	9,95	0,74	71,54	–
Ферроалюминий (FeAl50) Cu ≤ 3,0 масс. % Zn ≤ 3,0 масс. % Sn ≤ 0,2 масс. % Pb ≤ 0,3 масс. %	1,01	0,47	–	0,17	49,04	–	–	–	–	–	–
Алюминий литой (АВ91) Cu ≤ 3,0 масс. % Zn ≤ 0,8 масс. % Sn ≤ 0,2 масс. % Pb ≤ 0,3 масс. %	2,44	0,68	0,039	1,59	91,82	–	–	–	–	–	–

Таблица Б.1.4 – Химический состав прочих материалов (масс. %)

Наименование материала	Расход на 110-180 тонную плавку, кг	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	C
Эркерная засыпка	от 70 до 110	1,54	34,00	–	1,00	57,56	5,90	–
Огнеупоры сталеразливочного ковша	от 40 до 120	5,00	0,10	0,10	–	82,50	–	12,30

Таблица Б.1.5 – Химический состав жидкого полупродукта в дуговой сталеплавильной печи (масс. %)

Марка стали	[C]	[O] _{раст.}	[Mn]	[Si]	[S]	[P]	[Al]	[N]	[Cr]
Сталь 20	0,0550	0,0300	0,0500	0,0020	0,0260	0,0067	0,0007	0,0070	0,0500
09Г2С	0,0300	0,1200	0,0700	0,0080	0,0283	0,0061	0,0001	0,0049	–

Таблица Б.1.6 – Химический состав печного шлака (масс. %)

Марка стали	FeO	MnO	CaO	SiO ₂	MgO	CaS	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
Сталь 20	24,88	7,80	31,27	19,60	4,00	0,09	0,51	3,81	0,75
09Г2С	34,00	7,10	35,76	15,00	3,40	0,15	0,52	3,20	0,80

Таблица Б.1.7 – Химический состав шлака в сталеразливочном ковше (масс. %)

Марка стали	FeO	MnO	CaO	SiO ₂	MgO	S	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
Сталь 20	0,88	0,07	53,56	7,39	6,40	1,41	29,54	0,61
09Г2С	0,82	0,17	52,30	11,21	6,56	1,15	26,30	0,61

Таблица Б.1.8 – Химический состав металла в сталеразливочном ковше после выпуска (масс. %)

Марка стали	[C]	[O] _{раст.}	[Mn]	[Si]	[S]	[P]	[Al]	[N]	[Mg]	[Ca]
Сталь 20	0,0630	0,0017	0,3100	0,1500	0,0217	0,0064	0,0069	0,0079	0,0011	0,0002
09Г2С	0,0430	0,0031	1,1600	0,3300	0,0208	0,0066	0,0063	0,0049	0,0015	0,0004

Таблица Б.1.9 – Химический состав металла в промежуточном ковше (масс. %)

Марка стали	[C]	[O] _{раст.}	[Mn]	[Si]	[S]	[P]	[Al]	[N]	[Mg]	[Ca]
Сталь 20	0,1780	0,00015	0,4000	0,2300	0,0022	0,0070	0,0233	0,0083	0,0002	0,0017
09Г2С	0,0550	0,00018	1,3400	0,5400	0,0013	0,0073	0,0265	0,0109	0,0003	0,0019

Таблица Б.1.10 – Расходы материалов на выпуске, вес и температура металла

Марка стали	Известь, кг	FeAl50, кг	MnС17, кг	ФС65, кг	Mn965, кг	Al ₂ O ₃ , кг	CaC ₂ , кг	Вес металла, кг	T, °C
Сталь 20	900	300	450	356	0	300	120	160 630	1641
09Г2С	1100	350	1200	1000	1100	189	25	157 890	1657

Таблица Б.1.11 – Расходы материалов на внепечной обработке и температура металла

Марка стали	Известь, кг	Al _{гр} , кг	MnС17, кг	ФС65, кг	Mn965, кг	SiCa _{пр} (СК40), кг	Al ₂ O ₃ , кг	T, °C
Сталь 20	680	103	190	145	0	115	100	1565
09Г2С	650	123	300	250	100	116	100	1590

Таблица Б.1.12 – Химический состав расплавленного шлака в кристаллизаторе УНРС (масс. %) при разливке тонкого сляба и температура металла в промежуточном ковше

Марка стали	Fe ₂ O ₃	Оксид марганца	CaO	SiO ₂	MgO	Na ₂ O+K ₂ O	Al ₂ O ₃	F ⁻	T, °C
Сталь 20	0,7	MnO – 1,2	39,0	33,0	2,3	9,0	8,0	7,9	1530
09Г2С	< 0,5	Mn ₂ O ₃ – 1,8	37,8	34,6	3,3	10,0	4,0	8,5	1553

ПРИЛОЖЕНИЕ Б.2 – Исходные данные для STМ расчёта №2.**Выпуск плавки из сталеплавильного агрегата**

Таблица Б.2.1 – Химический состав жидкого полупродукта в дуговой сталеплавильной печи для стали К56 (масс. %)

[C]	[O] _{раст.}	[Mn]	[Si]	[S]	[P]	[Al]	[N]	[Cr]
0,0300	0,1250	0,0600	0,0090	0,0300	0,0050	0,0005	0,0060	0,0650

Таблица Б.2.2 – Химический состав печного шлака для стали К56 (масс. %)

(FeO)	(MnO)	(CaO)	(SiO ₂)	(MgO)	(S)	(P ₂ O ₅)	(Al ₂ O ₃)	(Cr ₂ O ₃)	Fe
32,28	7,46	31,27	16,69	3,28	0,09	0,55	3,98	3,14	1,26

Таблица Б.2.3 – Химический состав жидкого полупродукта в дуговой сталеплавильной печи для стали 20 (масс. %)

[C]	[O] _{раст.}	[Mn]	[Si]	[S]	[P]	[Al]	[N]	[Cr]
0,0800	0,0550	0,1500	0,0200	0,0330	0,0080	0,0007	0,0050	0,083

Таблица Б.2.4 – Химический состав печного шлака для стали 20 (масс. %)

(FeO)	(MnO)	(CaO)	(SiO ₂)	(MgO)	(S)	(P ₂ O ₅)	(Al ₂ O ₃)	(Cr ₂ O ₃)	Fe
23,71	7,37	36,26	19,55	3,00	0,09	0,60	4,73	2,49	2,20

Таблица Б.2.5 – Химический состав ферроалюминия FeAl50 (масс. %)

Al	Si	S	P	Fe
49,00	5,00	0,04	0,05	45,91

Таблица Б.2.6 – Химический состав карбида кальция CaC₂ (масс. %)

CaC ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	C
72,5	21,3	0,4	1,5	1,0	2,0	0,3	1,0

Таблица Б.2.7 – Химический состав ферросиликомарганца МнС17 (масс. %)

Si	Mn	C	P	S	N
18,5	71,0	1,60	0,19	0,015	0,0072

Таблица Б.2.8 – Химический состав ферросилиция ФС65 (масс. %)

Si	Mn	C	P	S	N	Al
67,00	0,30	0,08	0,0300	0,0100	0,0200	1,20

Таблица Б.2.9 – Химический состав ферромарганца Мн965 (масс. %)

Si	Mn	C	P	S	N
0,80	96,50	0,10	0,05	0,0500	0,0250

Таблица Б.2.10 – Химический состав свежообожжённой извести (масс. %)

CaO	MgO	SiO ₂	P	S
96,60	0,50	0,70	0,0060	0,0300

Таблица Б.2.11 – Химический состав флюса на основе Al₂O₃ (масс. %)

Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	TiO ₂	S
59,50	2,69	8,00	6,80	0,10	0,58

Таблица Б.2.12 – Схема отдачи материалов на выпуске плавки из печи в ковш для стали К56 и стали 20

Марка стали	БУНКЕР №1, кг (отдача материалов при наполнении ковша металлом 32-48 тонн)				БУНКЕР №2, кг (отдача материалов при наполнении ковша металлом 70-74 тонн)		
	FeAl50	МнС17	ФС65	Мн965	Известь	Al ₂ O ₃	FeAl50
К56	350	1334	380	1209	800	300	50
20	250	508	0	900	800	300	50

Вес жидкого расплава, выпускаемого в ковш – 156 тонн
Температура жидкого металла – 1650 °С

ПРИЛОЖЕНИЕ Б.3 – Исходные данные для STM расчёта №3.

Оптимизация химического состава шлака в сталеразливочном ковше

Таблица Б.3.1 – Сравнение стандартной и улучшенной технологии шлакообразования в сталеразливочном ковше для стали К56

Сталь К56	«До» (стандартная технология)	«После» (улучшенная технология)
Расход материалов на выпуске плавки	FeAl50 – 250 кг MnС17 – 1 334 кг ФС65 – 380 кг Mn965 – 1 209 кг Известь – 1 100 кг Флюс Al ₂ O ₃ – 250 кг	CaC ₂ – 50 кг FeAl50 – 400 кг MnС17 – 1 334 кг ФС65 – 380 кг Mn965 – 1 209 кг Известь – 800 кг Флюс Al ₂ O ₃ – 300 кг
Начальный шлак на УКП	CaO / SiO ₂ = 2,8 CaO / Al ₂ O ₃ = 3,3 Вес шлака (STM) – 2 524 кг	CaO / SiO ₂ = 2,9 CaO / Al ₂ O ₃ = 1,9 Вес шлака (STM) – 2 281 кг
Конечный шлак на УКП (перед вакуумированием или разливкой на УНРС)	CaO / SiO ₂ = 5,0 CaO / Al ₂ O ₃ = 3,5 Вес шлака (STM) – 3 364 кг	CaO / SiO ₂ = 5,7 CaO / Al ₂ O ₃ = 1,8 Вес шлака (STM) – 3 121 кг
Расход материалов на УКП	Известь – 700 кг Al _{гp} – 100 кг CaF ₂ – 150 кг	Известь – 550 кг Al _{гp} – 100 кг Флюс Al ₂ O ₃ – 250 кг

Таблица Б.3.2 – Сравнение стандартной и улучшенной технологии шлакообразования в сталеразливочном ковше для стали 20

Сталь 20	«До» (стандартная технология)	«После» (улучшенная технология)
Расход материалов на выпуске плавки	CaC ₂ – 100 кг FeAl50 – 200 кг MnС17 – 508 кг Mn965 – 900 кг Известь – 1 100 кг Флюс Al ₂ O ₃ – 250 кг	CaC ₂ – 100 кг FeAl50 – 300 кг MnС17 – 508 кг Mn965 – 900 кг Известь – 800 кг Флюс Al ₂ O ₃ – 300 кг
Начальный шлак на УКП	CaO / SiO ₂ = 4,5 CaO / Al ₂ O ₃ = 3,9 Вес шлака (STM) – 2 380 кг	CaO / SiO ₂ = 4,9 CaO / Al ₂ O ₃ = 2,4 Вес шлака (STM) – 2 130 кг
Конечный шлак на УКП (перед вакуумированием или разливкой на УНРС)	CaO / SiO ₂ = 6,8 CaO / Al ₂ O ₃ = 3,8 Вес шлака (STM) – 3 227 кг	CaO / SiO ₂ = 10,3 CaO / Al ₂ O ₃ = 1,9 Вес шлака (STM) – 2 818 кг
Расход материалов на УКП	Известь – 500 кг Al _{гp} – 80 кг CaF ₂ – 150 кг SiC – 200 кг CaC ₂ – 50 кг	Известь – 400 кг Al _{гp} – 100 кг Флюс Al ₂ O ₃ – 250 кг

ПРИЛОЖЕНИЕ Б.4 – Исходные данные для STM расчёта №4.

Критическое поступление кислорода извне во время разливки на УНРС, влияющее на оптимальное модифицирование включений кальцием

Таблица Б.4.1 – Химический состав шлака соприкасающегося с расплавом металла в промежуточном ковше УНРС (масс. %)

FeO	MnO	CaO	SiO ₂	MgO	CaS	Al ₂ O ₃
2,08	3,62	28,68	40,14	6,68	0,99	17,81

Таблица Б.4.2 – Химический состав стали 20 в промежуточном ковше УНРС (масс. %)

[C]	[O] _{расг.}	[Mn]	[Si]	[S]	[P]	[Al]*	[N]	[Cr]	[Ca]
0,183	0,0003	0,225	0,145	0,0026	0,0051	0,005-0,055	0,0089	0,0086	0,0019

* задаётся в STM расчёте №4

Таблица Б.4.3 – Химический состав шлака в сталеразливочном ковше для периода «до» (масс. %)

Количество плавков стали 20 – 1458 шт.	FeO	MnO	CaO	SiO ₂	MgO	S	Al ₂ O ₃
Среднее значение	0,74	0,06	61,4	12,8	4,8	1,4	15,9
Диапазон от и до	0,48-3,00	0,01-0,46	44,0-65,0	3,0-16,0	3,9-16,7	0,6-2,5	12,0-22,0

Таблица Б.4.4 – Химический состав шлака в сталеразливочном ковше для периода «после» (масс. %)

Количество плавков стали 20 – 968 шт.	FeO	MnO	CaO	SiO ₂	MgO	S	Al ₂ O ₃
Среднее значение	0,94	0,06	53,5	7,0	6,6	1,3	28,6
Диапазон от и до	0,53-2,99	0,01-0,32	44,0-62,0	2,0-15,0	3,8-14,8	0,4-2,5	19,0-35,0

Таблица Б.4.5 – Химический состав жидкого стали 20 в промежуточном ковше УНРС для периода «до» (масс. %)

Количество плавков стали 20 – 1458 шт.	[C]	[O] _{общий}	[Mn]	[Si]	[S]	[P]	[Al]	[N]	[Ca]
Среднее значение	0,18	0,0023	0,40	0,23	0,0015	0,0069	0,0298	0,0085	0,0025
Диапазон от и до	0,16-0,21	0,0010-0,0035	0,36-0,44	0,18-0,27	0,0010-0,0050	0,0029-0,0140	0,015-0,035	0,0059-0,0110	0,0015-0,0045

Таблица Б.4.6 – Химический состав жидкого стали 20 в промежуточном ковше УНРС для периода «после» (масс. %)

Количество плавков стали 20 – 968 шт.	[C]	[O] _{общий}	[Mn]	[Si]	[S]	[P]	[Al]	[N]	[Ca]
Среднее значение	0,18	0,0019	0,38	0,20	0,0028	0,0052	0,0200	0,0087	0,0013
Диапазон от и до	0,17-0,20	0,0008-0,0025	0,36-0,43	0,18-0,26	0,0010-0,0060	0,0020-0,0135	0,015-0,035	0,0060-0,0110	0,0005-0,0025

ПРИЛОЖЕНИЕ Б.5 – Исходные данные для STM расчёта №5 и 6.

Изменения, происходящие в шлаке промежуточного ковша при серийной разливке на УНРС.

Оценка вторичного окисления металла в промежуточном ковше через футеровку.

Таблица Б.5.1 – Химический состав шлака соприкасающегося с расплавом металла в промежуточном ковше УНРС на 1 плавке в серию (масс. %)

Параметр	FeO	MnO	CaO	SiO ₂	MgO	CaS	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	TiO ₂
Рядовая сталь	3,00	5,00	18,05	58,00	5,00	0,24	9,90	0,65	0,16
Суперчистая сталь	2,56	5,50	21,77	28,91	9,30	0,78	29,86	0,65	0,67

Таблица Б.5.2 – Химический состав шлака по расчёту в STM в промежуточном ковше на стали 20 по ходу серийной разливки на УНРС (масс. %)

Плавка в серию на УНРС	FeO	MnO	CaO	SiO ₂	MgO	CaS	Al ₂ O ₃
2	2,50	5,50	24,23	46,67	5,90	0,69	14,51
4	2,08	3,62	28,68	40,14	6,68	0,99	17,91
6	1,90	3,00	30,37	37,57	6,97	1,10	19,09
8	1,82	2,71	31,25	36,14	7,11	1,16	19,81

Таблица Б.5.3 – Химический состав ассимилирующей смеси (1-ый слой) для промежуточного ковша (масс. %)

Марка смеси	CaO	SiO ₂	MgO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	C	K ₂ O	S	Оксид железа	MnO
А	44,80	39,80	4,80	1,50	4,80	2,80	1,50	–	–	–
Б	29,64	48,83	9,32	–	6,51	–	–	1,23	FeO - 3,38	0,12
Г	46,90	8,00	2,00	0,80	38,9	0,80	0,80	0,30	Fe ₂ O ₃ - 1,20	0,20

Таблица Б.5.4 – Химический состав шиберной засыпки для сталеразливочного ковша (масс. %)

Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
23,0	19,0	9,0	37,0	12,0

Таблица Б.5.5 – Химический состав теплоизолирующей смеси для промежуточного ковша (масс. %)

Марка смеси	CaO	SiO ₂	MgO	C	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	SO ₃	Al ₂ O ₃
АБ	0,20	97,00	0,80	1,0	–	–	–	–	–	–
БА	3,36	86,95	1,93	–	0,64	2,09	1,57	1,68	0,45	–
АГ	7,00	41,50	4,00	16,00	–	4,00	4,00	0,90	–	–
БГ	0,67	91,44	1,56	1,67	1,11	–	1,78	1,10	–	–
ГБ	–	85,00	–	4,50	2,50	–	–	1,80	–	6,20

Таблица Б.5.6 – Химический состав футеровки рабочего слоя промежуточного ковша (масс. %)

Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO
2,8	2,8	5,4	89,0

Таблица Б.5.7 – Химический состав ковшевого шлака, попадающего в промежуточный ковш (масс. %)

Марка стали	FeO	MnO	CaO	SiO ₂	MgO	CaS	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃
09Г2С	0,78	0,09	53,55	11,22	6,27	2,42	24,86	0,13	0,63
Сталь 20	0,92	0,11	53,30	8,90	6,67	2,76	26,52	0,14	–

Таблица Б.5.8 – Химический состав шлака соприкасающегося с расплавом металла в промежуточном ковше на стали Ст2пс по ходу серийной разливки на УНРС (масс. %)

Плавка в серию на УНРС	Толщина шлака, мм	FeO	MnO	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	S
Серия №1									
2	~ 5	8,1	2,4	20,1	46,7	4,3	13,0	0,93	0,09
3	~ 10	9,0	2,3	17,8	51,3	4,3	12,4	0,97	0,02
4	~ 15	2,6	1,6	27,1	39,6	5,0	19,3	0,99	0,20
5	~ 20	3,5	1,5	24,7	42,6	4,9	19,0	0,90	0,12
6	~ 25	4,4	1,3	23,9	42,1	4,9	19,9	0,78	0,04
Серия №2									
2	~ 5	3,5	1,9	22,1	45,1	5,0	17,6	0,78	0,14
3	~ 10	3,8	1,8	22,3	45,6	4,8	17,9	0,84	0,13
4	~ 30	4,2	3,6	16,8	50,1	4,8	16,5	1,05	<0,03
5	~ 40	3,4	1,7	23,0	45,0	4,8	17,9	0,88	0,12

Таблица Б.5.9 – Химический состав шлака соприкасающегося с расплавом металла в промежуточном ковше на стали 09Г2С по ходу серийной разливки на УНРС (масс. %)

Плавка в серию на УНРС	Толщина шлака, мм	FeO	MnO	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	S
Серия №1									
3	~ 20	1,4	8,3	29,2	37,6	6,6	11,7	0,78	<0,05
4	~ 25	1,2	4,8	35,0	36,5	6,8	14,4	0,66	0,10
5	~ 30	0,9	6,9	29,7	40,6	6,5	14,1	0,64	0,05
6	~ 40	0,9	7,0	30,7	40,1	6,2	13,8	0,64	<0,05
7	~ 50	1,1	6,7	31,2	26,3	6,8	16,4	0,70	<0,05
Серия №2									
1	~ 1	3,8	6,9	21,5	43,2	5,3	12,3	0,65	0,08
2	~ 5	3,6	7,4	15,5	52,3	4,7	10,6	0,64	0,07
3	~ 10	2,2	7,8	18,7	47,0	5,2	13,4	0,64	<0,05
4	~ 15	1,6	7,3	18,6	46,5	5,4	14,3	0,64	<0,05
5	~ 20	1,6	7,3	18,5	47,0	5,4	14,1	0,64	<0,05
6	~ 25	1,6	7,5	19,6	45,6	5,7	14,8	0,68	<0,05
7	~ 30	1,8	9,8	16,1	48,0	5,5	14,7	0,69	<0,05
8	~ 35	1,9	9,3	19,7	42,3	5,9	16,4	0,69	<0,05
9	~ 40	1,9	9,3	19,5	42,6	5,9	16,5	0,69	<0,05
10	~ 45	1,7	9,1	19,8	42,2	6,0	16,9	0,69	<0,05
11	~ 50	1,8	9,4	19,5	42,2	5,9	16,5	0,68	<0,05
12	~ 55	4,4	8,3	20,6	37,3	6,2	18,0	0,88	<0,05
Серия №3									
2	~ 5	4,7	9,9	6,7	63,6	3,0	9,7	0,63	<0,05
3	~ 10	2,3	11,0	12,9	54,6	4,4	12,4	0,63	<0,05
4	~ 20	1,3	5,7	13,8	60,0	3,7	13,5	0,64	<0,05
5	~ 30	1,6	7,2	18,9	48,0	4,7	15,8	0,64	<0,05
6	~ 40	1,5	8,0	12,8	57,8	4,1	13,5	0,66	<0,05
7	~ 45	4,3	7,4	14,6	52,8	4,3	13,9	0,67	<0,05
8	~ 50	2,2	7,7	13,3	57,3	4,1	13,6	0,66	<0,05
9	~ 55	4,1	7,5	15,0	51,4	4,4	14,4	0,69	<0,05

ПРИЛОЖЕНИЕ В – Энергетические параметры системы FeO–MgO–CaO–MnO–Al₂O₃ и температурные зависимости констант равновесия химических реакций, протекающих в системе Fe–Mg–Ca–Mn–Al–O–C

Таблица В.1 – Энергетические параметры теорий субрегулярных и регулярных ионных растворов системы FeO–MgO–CaO–MnO–Al₂O₃ [80, 406, 407, 413, 414]

Система	Q_{ijkl} , Дж/моль		
FeO–MgO	–5 000	–25 000	–15 00
FeO–Al ₂ O ₃	212	–21 502	–11 091
FeO–CaO	–25 767	–56 788	–26 522
FeO–MnO	4 792	–6 194	3 563
MgO–Al ₂ O ₃	–35 361	–64 760	8 618
MgO–CaO	34 913	23 919	31 326
MgO–MnO	–25 072	–88 669	–35 636
Al ₂ O ₃ –CaO	–97 668	–172 657	–51 474
Al ₂ O ₃ –MnO	–54 166	97 396	–25 896
CaO–MnO	6993	708	15 535
FeO–MgO–Al ₂ O ₃	–50 915	–103 336	–56 854
FeO–MgO–CaO	–49 122	–7 897	–22 881
FeO–MgO–MnO	–53 149	–96 366	–90 755
FeO–Al ₂ O ₃ –CaO	–145 150	–233 108	–200 814
FeO–Al ₂ O ₃ –MnO	–53 208	–124 166	–82 223
FeO–CaO–MnO	–46 700	–47 000	–11 000
MgO–Al ₂ O ₃ –CaO	–300 000	–300 000	–200 000
MgO–Al ₂ O ₃ –MnO	–181 512	–163 970	–177 439
MgO–CaO–MnO	33 483	40 337	16 446
Al ₂ O ₃ –CaO–MnO			
Авторы: Ботников С.А., Макровец Л.А., Бакин И.В., Михайлов Г.Г.	–183 656	–126 122	–41 759

Таблица В.2 – Энергетические параметры теорий регулярных ионных растворов системы FeO–MgO–CaO–MnO–Al₂O₃ [80, 406, 407, 413, 414]

Твёрдый раствор	Q_{12} , Дж/моль
FeO–MgO	3 000
FeO–CaO	33 362
CaO–FeO	28 588
FeO–MnO	5 034
MgO–Al ₂ O ₃	29 064
MgO–CaO	67 425
CaO–MgO	52 869
MgO–MnO	–43 919
MnO–Al ₂ O ₃	17 713
CaO–MnO	7 765

Таблица В.3 – Температурные зависимости констант равновесия химических реакций, протекающих в системе Fe–Mg–Ca–Mn–Al–O–C [6, 29, 49, 83, 336]

Химическая реакция	$Lg K = -A/T+B$	
	A	B
(FeO) = [Fe] + [O]	6 320	4,734
(MgO) = [Mg] + [O]	22 457	6,545
(Al ₂ O ₃) = 2[Al] + 3[O]	58 383	18,063
(CaO) = [Ca] + [O]	31 368	12,515
(MnO) = [Mn] + [O]	12 209	5,45
Al ₂ O ₃] = 2[Al] + 3[O]	64 000	20,480
FeO·Al ₂ O ₃] _{тв.р} = [Fe] + 2[Al] + 4[O]	76 069	27,365
MgO·Al ₂ O ₃] _{тв.р} = [Mg] + 2[Al] + 4[O]	91 239	27,940
MnO·Al ₂ O ₃] _{тв.р} = [Mn] + 2[Al] + 4[O]	79 472	26,102
CaO·6Al ₂ O ₃] _{тв.р} = [Ca] + 12[Al] + 19[O]	426 453	138,178
CaO·2Al ₂ O ₃] _{тв.р} = [Ca] + 4[Al] + 7[O]	161 795	52,367
{CO} = [C] + [O]	1 168	–2,070
{CO ₂ } = [C] + 2[O]	9 616	2,510
{Mg} = [Mg]	–6 670	–6,480
{Ca} = [Ca]	–1 912	–2,690

ПРИЛОЖЕНИЕ Г – Результаты количественной оценки фазового состава тугоплавких отложений от разливочных стаканов УНРС после серийной разливки плавов и фрагменты диффрактограмм с результатами расшифровки

Таблица Г.1 – Результаты оценки фазового состава отложений с затягиванием разливочного стакана УНРС (масс. %)

Название соединения		Герцинит	Магнезиальная шпинель	Корунд	Ибонит	Гроссит	Алюминат кальция	Майенит	Прочее (фрагменты огнеупоров, окисленная сталь и др.)
Температура плавления соединения, °С		~1780	~2015	~2050	~1830	~1727	~1595	~1400	
Рисунок №	Марка стали	△	+	следы	▼	■	●	нет	
		FeO·Al ₂ O ₃	MgO·Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO·6Al ₂ O ₃	CaO·2Al ₂ O ₃	CaO·Al ₂ O ₃	12CaO·7Al ₂ O ₃	
Г.1	09ГСФ	18	28	-	-	6	-	-	48
Г.2	09ГСФ	22	10	5	5	37	следы	-	21
Г.3	Ст10	-	42	-	-	3	-	-	55
Г.4	Ст20	-	18	-	-	42	-	-	40
Г.5	22ГЮ	-	27	-	-	24	-	-	49
Г.6	К56	-	9	3	6	20	-	-	62
Г.7	Ст2пс	-	-	-	7	25	-	-	68
Г.8	13ХФА	-	26	-	-	24	-	-	50
Г.9	P235GH	-	32	-	-	25	-	-	43
Г.10	К56	-	17	-	-	31	-	-	52
Г.11	Ст2пс	-	10	-	-	39	-	-	51

Таблица Г.2 - Результаты оценки фазового состава отложений без затягивания разливочного стакана УНРС (масс. %)

Название соединения		Герцинит	Магнезиальная шпинель	Корунд	Ибонит	Гроссит	Алюминат кальция	Майенит	Прочее (фрагменты огнеупоров, окисленная сталь и др.)
Температура плавления соединения, °С		~1780	~2015	~2050	~1830	~1727	~1595	~1400	
Рисунок №	Марка стали	△	+	нет	▼	■	●	следы	
		FeO·Al ₂ O ₃	MgO·Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO·6Al ₂ O ₃	CaO·2Al ₂ O ₃	CaO·Al ₂ O ₃	12CaO·7Al ₂ O ₃	
Г.12	09Г2С	-	36	-	-	6	40	3	15
Г.13	22ГЮ	-	22	-	-	21	34	-	23
Г.14	К55	-	42	-	-	10	43	-	5
-	22ГЮ	-	48	-	-	17	11	5	19
-	22ГЮ	-	50	-	-	13	15	5	17
-	22ГЮ	-	44	-	-	2	8	-	46

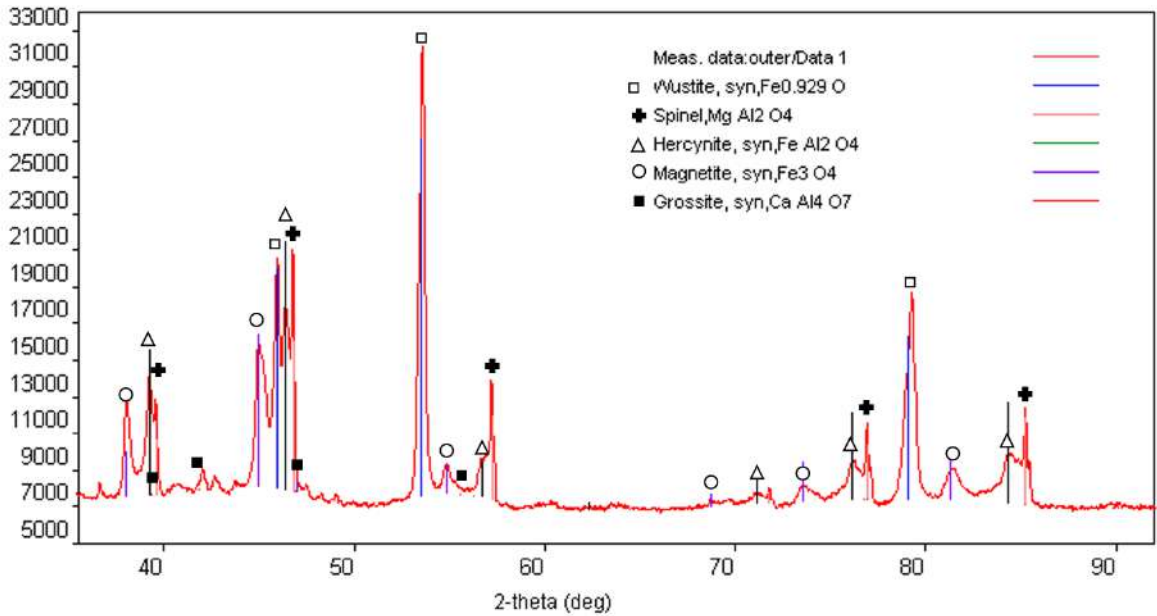


Рисунок Г.1 – Фрагмент дифрактограммы с результатом расшифровки

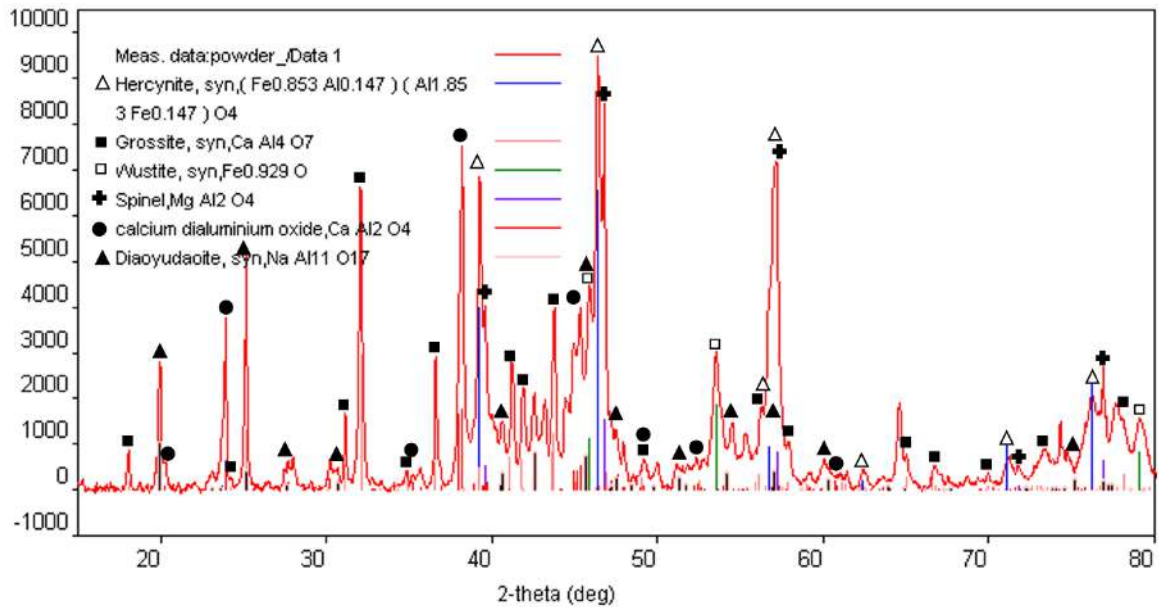


Рисунок Г.2 – Фрагмент дифрактограммы с результатом расшифровки

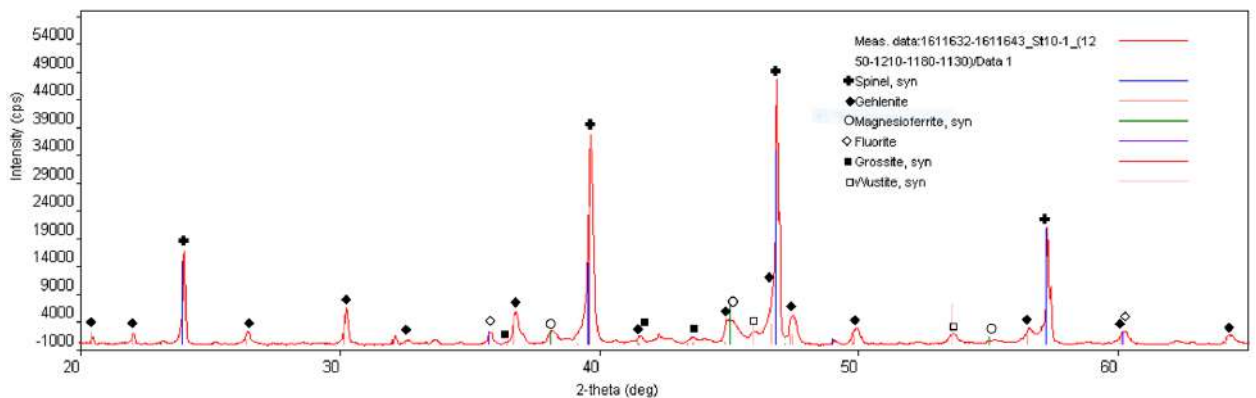


Рисунок Г.3 – Фрагмент дифрактограммы с результатом расшифровки

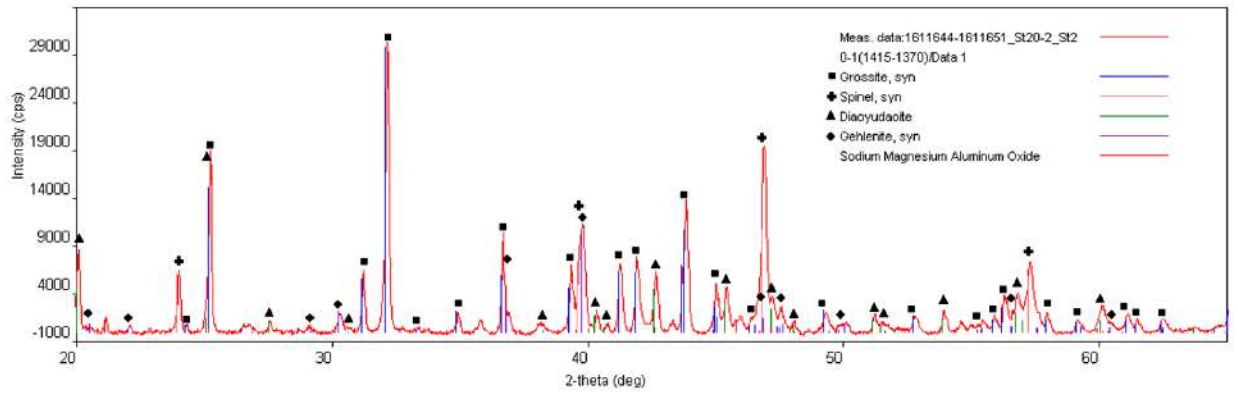


Рисунок Г.4 – Фрагмент дифрактограммы с результатом расшифровки

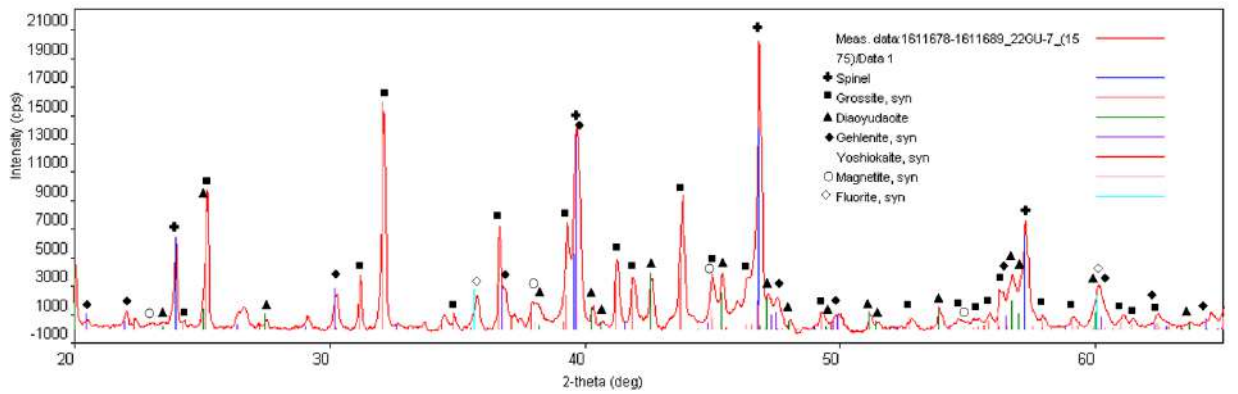


Рисунок Г.5 – Фрагмент дифрактограммы с результатом расшифровки

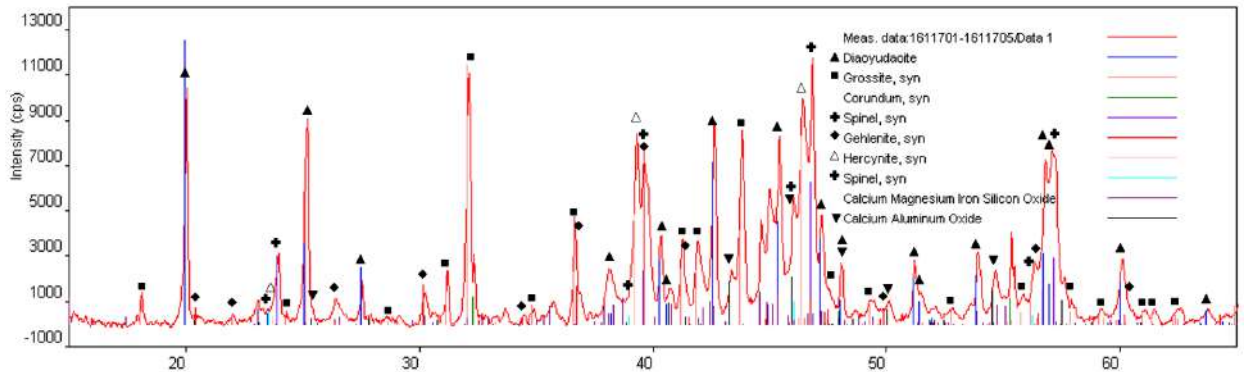


Рисунок Г.6 – Фрагмент дифрактограммы с результатом расшифровки

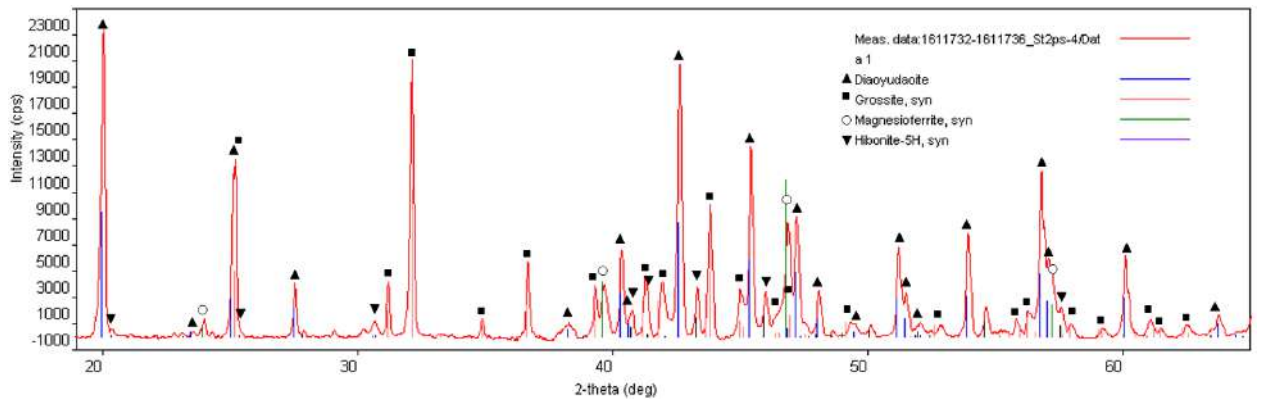


Рисунок Г.7 – Фрагмент дифрактограммы с результатом расшифровки

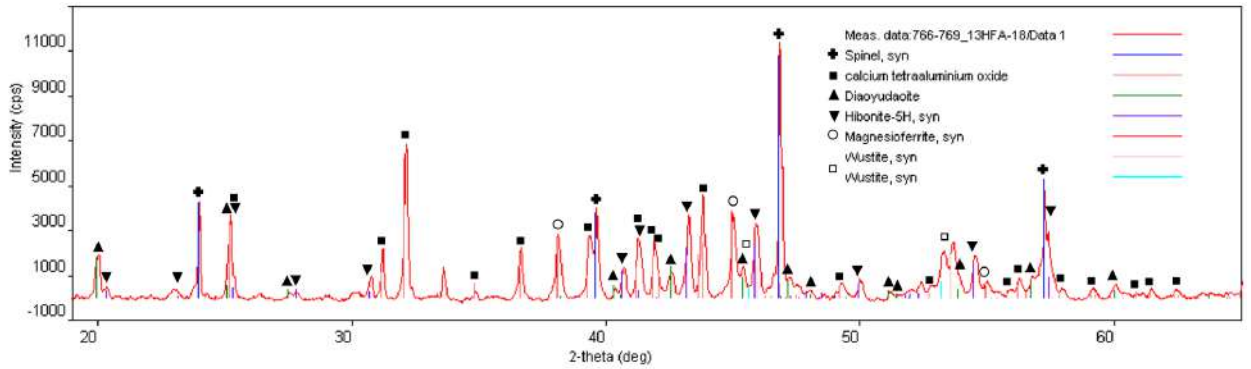


Рисунок Г.8 – Фрагмент дифрактограммы с результатом расшифровки

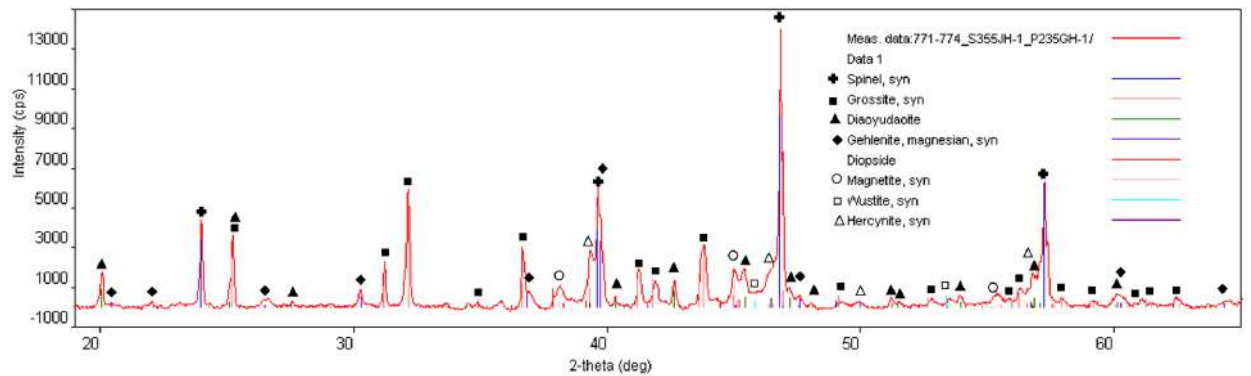


Рисунок Г.9 – Фрагмент дифрактограммы с результатом расшифровки

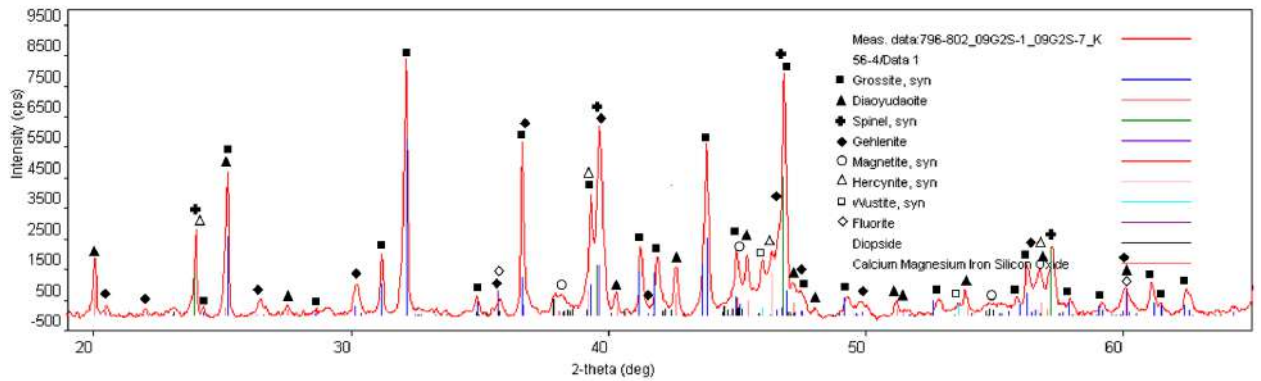


Рисунок Г.10 – Фрагмент дифрактограммы с результатом расшифровки

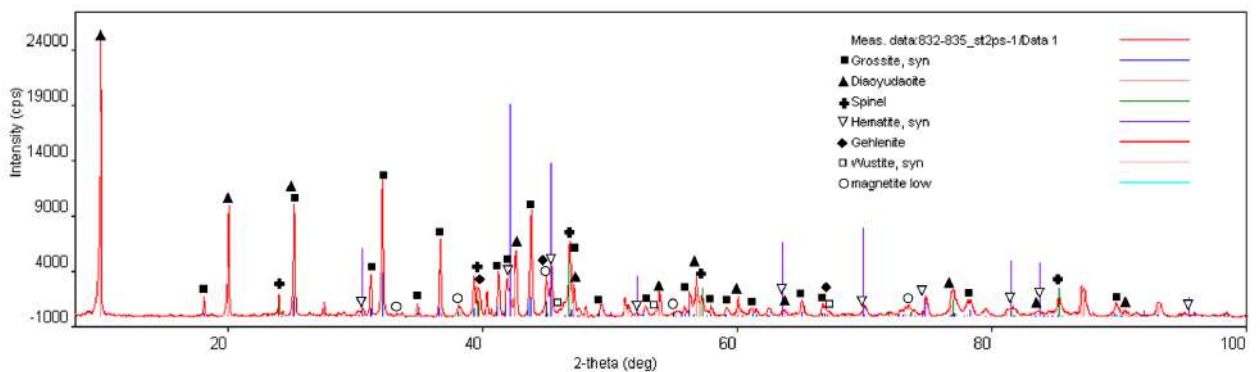


Рисунок Г.11 – Фрагмент дифрактограммы с результатом расшифровки

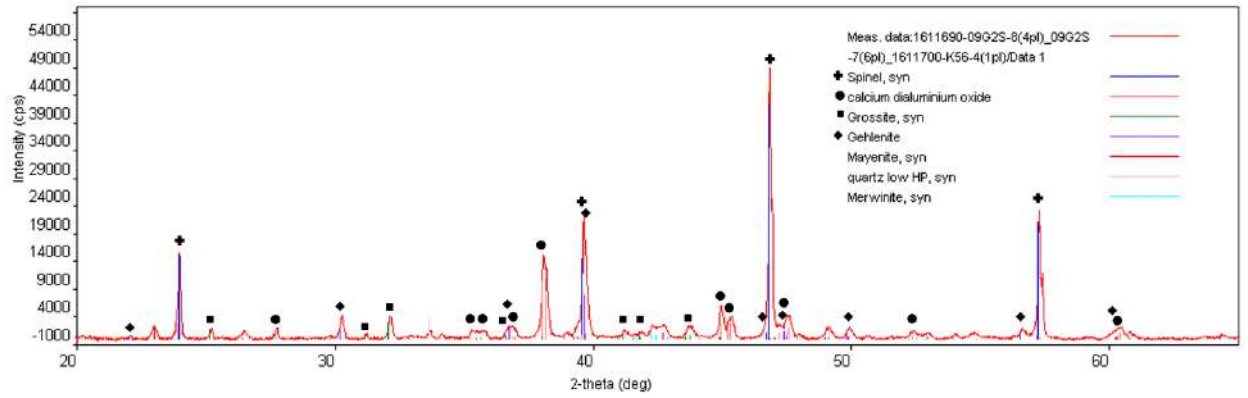


Рисунок Г.12 – Фрагмент дифрактограммы с результатом расшифровки

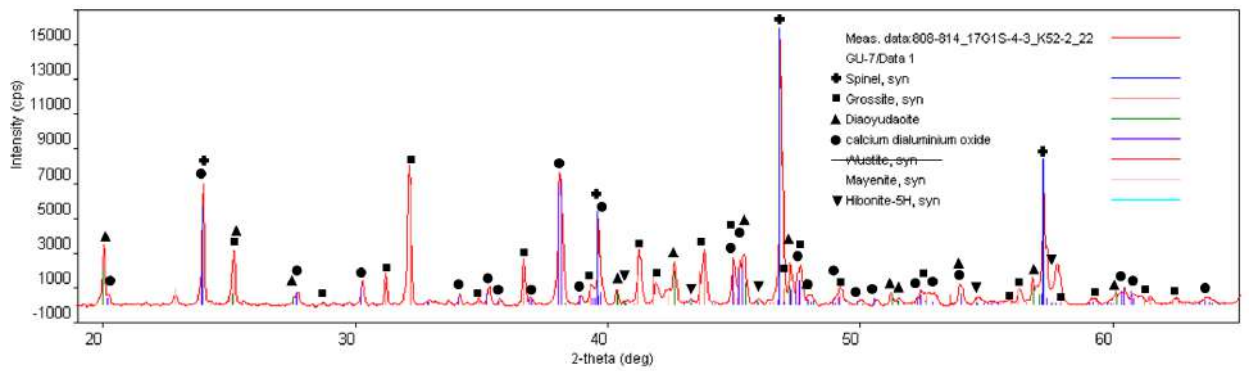


Рисунок Г.13 – Фрагмент дифрактограммы с результатом расшифровки

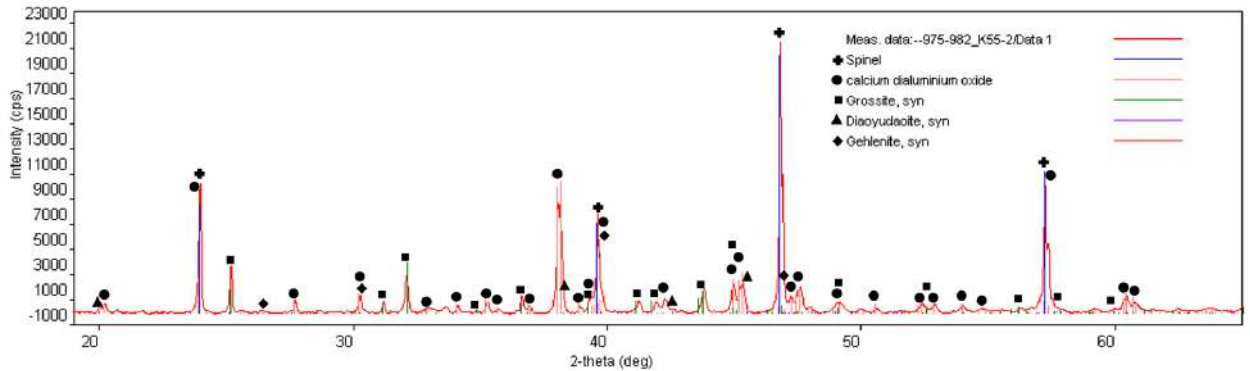
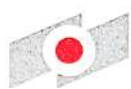


Рисунок Г.14 – Фрагмент дифрактограммы с результатом расшифровки

ПРИЛОЖЕНИЕ Д – Письма и акты об использовании результатов диссертационной работы

Д.1 Письмо АО «Выксунский металлургический завод»



ВЫКСУНСКИЙ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ
ЗАВОД

Акционерное общество
«Выксунский
металлургический
завод»

Россия, 607051, Нижегородская обл.,
с. Покса, ул. Братьев Баташевых, д. 45
тел: 3 800 250 11 50
факс: +7 (8 31 77) 3 76 05
e-mail: info@vyksun.ru
vyksun.ru

№ _____ б/н от 25.02 2021 г.
на № _____ от _____ 20__ г.

Руководителю направления
по технологии и качеству
ООО «Эколант» С.А. Ботникову

О внедрении результатов работы

Справка

Ботников Сергей Анатольевич принимал участие в разработке следующих нормативных документов, используемых при производстве металлопроката для производства труб в условиях Литейно-прокатного комплекса АО «Выксунский металлургический завод»:

- ТТ 057574848-137-2017 технические требования на глинозёмсодержащие материалы;
- ТТ 05757848-144-2017 технические требования на карбид кальция в контейнерах и отдачи его в жидкий металл механическим способом;
- ТТ 034-73797897-2016 технические требования на алюминий вторичный марки АВ91 для раскисления жидкого полупродукта;
- ТТ 05757848-141-2017 технические требования на ферросиликомарганец;
- технические требования на шлакообразующие смеси и огнеупорные материалы для промежуточного ковша УНРС;
- КДФ.20-63.959.168 «Классификатор основных дефектов рулонного и листового металлопроката производства Литейно-прокатного комплекса АО «ВМЗ»;
- М.20-63.272.156 методика «Количественная металлографическая оценка загрязнённости стали неметаллическими включениями с помощью автоматического анализа изображения»;
- Р.11-63.093.66 регламент «Расследование причин возникновения колебаний уровня металла в кристаллизаторе, затягивания металлопроводки промежуточного ковша неметаллическими включениями, образования прорывов кристаллизующейся корочки металла»;
- Р.11-63.093.69 регламент испытаний новых материалов на УНРС «Проведение испытаний огнеупоров стальпроводки, торкрет-масс промежуточного ковша, шлакообразующих смесей в кристаллизаторе, ассимилирующих и теплоизолирующих смесей в промежуточном ковше».

С 2015 по 2017 года Ботников Сергей Анатольевич принимал непосредственное участие как руководитель и со-руководитель в реализации организационного проекта «Чистая сталь» (Этап 1 и Этап 2) в АО «Выксунский металлургический завод». Проект в целом был реализован и

критерии успеха выполнены, то есть достигнуты поставленные цели в установленные сроки и бюджет.

Результаты проведенной работы Ботниковым С.А. были применены в учебном процессе «Производство чистой стали в условиях Литейно-прокатного комплекса Выксунского металлургического завода».

Директор Инженерно-технологического центра

П.П. Степанов



В.В. Кислица
Тел. 8 (83177) 9-64-42

Д.2 Письмо АО «Первоуральский новотрубный завод»

Акционерное общество «Первоуральский новотрубный завод»

623100, Россия, Свердловская область, г. Первоуральск, ул. Торговая, 1
ОКПО 00186619, ОГРН 1026601503840, ИНН/КПП 6625004271/997450001

+7 3439 27 77 77
chelpipe.ru



04.03.2021 № Ц51-173

Руководителю направления
по технологии и качеству
ООО «Эколант»
С.А. Ботникову

Р О внедрении результатов работы

Руководитель направления по технологии и качеству ООО «Эколант» Ботников Сергей Анатольевич является одним из разработчиков технических условий и других перечисленных ниже нормативных документов на производство непрерывнолитой заготовки для последующего производства высококачественных труб:

- ТУ 14-159-324-2016 «Заготовка трубная непрерывнолитая круглого сечения из углеродистых, низколегированных и легированных марок стали»;
- ТИ 159-СТ-11 Технологическая инструкция «Выплавка полупродукта в дуговой сталеплавильной печи»;
- ТИ 159-СТ-12 Технологическая инструкция «Внепечная обработка стали на установке ковш-печь»;
- ТИ 159-СТ-01 Технологическая инструкция «Внепечная обработка стали на установке вакуумирования»;
- ТИ 159-СТ-02 Технологическая инструкция «Разливка стали на машинах непрерывного литья заготовки».

С уважением,
начальник цеха
технического контроля



В.П. Турбар

Д.3 Благодарственное письмо АО «Выксунский металлургический завод»

**ВЫКСУНСКИЙ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ
ЗАВОД**

Благодарственное письмо

БОТНИКОВУ СЕРГЕЮ АНАТОЛЬЕВИЧУ

технологу цеха по стальному производству
выксунского филиала АО «ОМК-Сталь»

За высокий личный вклад в реализацию организационного проекта «Чистая сталь»
и повышение эффективности производства Литейно-прокатного комплекса

Управляющий директор АО «ВМЗ»

А.М. Барыков



ПРИЛОЖЕНИЕ Е – Патент на изобретение № 2740949



ПРИЛОЖЕНИЕ Ж – Перечень контролируемых параметров технологии производства чистых сталей

Таблица Ж.1 – Перечень контролируемых параметров технологии производства чистых сталей, а также их влияние на качество, производительность сталеплавильного цеха и себестоимость стали

№	Ключевой технологический параметр	Целевые диапазоны или значения контроля*	Влияние на качество, производительность цеха и себестоимость стали
Раскисление полупродукта на выпуске плавки			
1	Усвоение кремния из ферросплавов на выпуске плавки	> 80 %	Себестоимость через расход ферросплавов; влияние на качество через изменение содержания оксида SiO ₂ в шлаке
2	Содержание общего алюминия [Al _{общ}] в первой пробе в сталеразливочном ковше	от 0,0050 до 0,0150 масс. %	Чистота стали по оксидам и стабильность внепечной обработки
Шлакообразование на выпуске плавки и во время внепечной обработки стали в сталеразливочном ковше			
3	Химический состав рафинировочного шлака в сталеразливочном ковше	Al ₂ O ₃ = 26...30 масс. %; CaO = 54...61 масс. %; SiO ₂ ≤ 10 масс. % (для кремния в металле > 0,30 масс. %); SiO ₂ ≤ 6 масс. % (для кремния в металле 0,15... 0,30 масс. %); SiO ₂ не более или равно 4 масс. % (для кремния в металле < 0,15 масс. %); MgO = 4,5...8,5 масс. %; Σ(FeO + MnO) ≤ 1,0 масс. %; TiO ₂ не более 0,15 (0,20) масс. % (для марок стали, где титан не добавляется)	Общая чистота стали по оксидам и сульфидам; себестоимость (снижение угара алюминия); стабильность внепечной обработки стали; стабильность разлива на УНРС; минимизация вспенивания шлака при вакуумировании в камерном вакууматоре
Отсечка сталеплавильного шлака на выпуске плавки			
4	Сумма (FeO) и (MnO) в первой пробе шлака в сталеразливочном ковше или в начале внепечной обработки на УКП	≤ 4,0 масс. %	Чистота стали по оксидам; лучшая производительность УНРС; стабильность внепечной обработки стали; снижение поверхностных дефектов на непрерывнолитом металле
5	Прирост фосфора [P] в сталеразливочном ковше без учёта прихода фосфора из ферросплавов Δ[P] = [P] _{УНРС} – [P] _{УКП} [P] _{УКП} – содержание фосфора в первой пробе металла на внепечной обработке (после выпуска плавки)	≤ 20 ppm (≤ 0,0020 масс. %)	Чистота стали по оксидам, сульфидам и фосфору; стабильность внепечной обработки стали; лучшая разливаемость на УНРС; снижение поверхностных дефектов на непрерывнолитом металле

№	Ключевой технологический параметр	Целевые диапазоны или значения контроля *	Влияние на качество, производительность цеха и себестоимость стали
Продувка расплава инертным газом в сталеразливочном ковше			
6	Интенсивность продувки расплава инертным газом от момента времени ввода первой порции алюминия до последней на УКП	$\leq 2,5$ л/т·мин	Чистота стали по оксидам; себестоимость (снижение угара алюминия)
7	Интенсивность аргоновой продувки от момента ввода последней порции алюминия [Al] и ввода кальция [Ca]	$\leq 1,9$ л/т·мин	Чистота стали по оксидам; лучшая разливаемость на УНРС, снижение поверхностных дефектов на непрерывнолитом металле
8	Интенсивность аргоновой продувки от момента ввода кальция до отключения продувки («очистительная» продувка)	$\leq 1,2$ л/т·мин	Чистота стали по оксидам; лучшая разливаемость на УНРС, снижение поверхностных дефектов на непрерывнолитом металле
9	Продолжительность «очистительной» продувки расплава после ввода кальция (чем больше, тем чище металл по оксидам) $\Delta[\text{время}] = [\text{время}]_{\text{стопAr}} - [\text{время}]_{\text{Ca}_{\text{пр}}}$	≥ 8 минут	Чистота стали по оксидам; лучшая разливаемость на УНРС, снижение поверхностных дефектов на непрерывнолитом металле
Вакуумирование стали			
10	Водород [H] в промежуточном ковше	$\leq 2,0$ ppm ($\leq 0,00020$ масс. %)	Снижение поверхностных дефектов на непрерывнолитом металле; исключение аварийных ситуаций на УНРС («прилипание» слитка в кристаллизаторе); оптимальные физико-химические свойства высокоосновных ШОС (шлака) в кристаллизаторе
11	Мониторинг производства алюминия на азот в масс. % $[\text{Al}] \times [\text{N}] \times 10^4$ в промежуточном ковше УНРС	$\leq 2,0$	Снижение поверхностных дефектов на непрерывнолитом металле (преимущественно поперечных трещин)
Модифицирующая обработка неметаллических включений кальцием			
12	Продолжительность между отдачей алюминиевой и кальцийсодержащей проволоки $\Delta[\text{время}] = [\text{время}]_{\text{Ca}_{\text{пр}}} - [\text{время}]_{\text{Al}_{\text{пр}}}$	≥ 12 минут	Чистота стали по оксидам; лучшая разливаемость на УНРС, снижение поверхностных дефектов на непрерывнолитом металле
13	Отношение общего содержания кальция к алюминию общего в сталеразливочном и промежуточном ковшах (или кальций и алюминий не связанные с кислородом)	Сталеразливочный ковш: $(\text{CaO})/(\text{Al}_{\text{окс}}) = 0,80 \dots 1,40$ или $[\text{Ca}]/[\text{Al}] = 0,08 \dots 0,14$ Промежуточный ковш УНРС: $(\text{CaO})/(\text{Al}_{\text{окс}}) = 0,60 \dots 1,00$ или $[\text{Ca}]/[\text{Al}] = 0,06 \dots 0,10$	Чистота стали по оксидам; лучшая разливаемость на УНРС; снижение поверхностных дефектов на непрерывнолитом металле
Оценка защиты металла от вторичного окисления на УНРС			
14	Прирост кремния между пробами сталеразливочного и промежуточного ковшей $\Delta[\text{Si}] = [\text{Si}]_{\text{УНРС}} - [\text{Si}]_{\text{послед. выпеч.}}$	≤ 50 ppm ($\leq 0,0050$ масс. %)	Снижение поверхностных дефектов на непрерывнолитом металле; чистота стали по оксидам; снижение угара алюминия
15	Потеря алюминия между пробами промежуточного и сталеразливочного ковшей $\Delta[\text{Al}] = [\text{Al}]_{\text{послед. выпеч.}} - [\text{Al}]_{\text{УНРС}}$	≤ 60 ppm ($\leq 0,0060$ масс. %)	Снижение поверхностных дефектов на непрерывнолитом металле, чистота стали по оксидам, оптимальные физико-химические свойства высокоосновных ШОС в кристаллизаторе
16	Мониторинг прироста азота в промежуточном ковше $\Delta[\text{N}] = [\text{N}]_{\text{УНРС}} - [\text{N}]_{\text{послед. выпеч.}}$	$\leq 5,0$ ppm ($\leq 0,00050$ масс. %)	Снижение поверхностных дефектов на непрерывнолитом металле; чистота стали по оксидам; лучшая разливаемость на УНРС; оптимальные физико-химические свойства высокоосновных ШОС в кристаллизаторе

№	Ключевой технологический параметр	Целевые диапазоны или значения контроля *	Влияние на качество, производительность цеха и себестоимость стали
Косвенный контроль разливаемости стали на УНРС			
17	Потеря марганца между пробами промежуточного и сталеразливочного ковшей $\Delta[Mn] = [Mn]_{\text{послед. выпеч.}} - [Mn]_{\text{УНРС}}$	≤ 100 ppm ($\leq 0,010$ масс. %)	Снижение поверхностных дефектов на непрерывнолите металле; чистота стали по оксидам; снижение угара алюминия
18	Оценка изменения позиции стопора во время разливки	Исключения случаев подъема стопора «вверх» (тугоплавкие включения) или «вниз» – повышенное содержание Са или низкое качество огнеупоров и стопорной пары (стакан-дозатора и «яблоко» стопора)	Снижение поверхностных и внутренних дефектов в непрерывнолите металле
19	Среднеквадратичное отклонение (STD) уровня металла в кристаллизаторе	STD $\leq 0,60$	Снижение поверхностных дефектов на непрерывнолите металле
Организация технологического процесса по технологии «плавка на плавку»			
20	Требуемая температура стали перед подъёмом сталеразливочного ковша на УНРС	отклонение не более минус 2°C и не более плюс 3°C	Снижение поверхностных дефектов на непрерывнолите металле; положительное комплексное влияние на качество непрерывнолитого металла
21	Продолжительность между отключением продувки аргоном в сталеразливочном ковше на внепечной обработке стали и моментом прибытия ковша на подъемно-поворотный стэнд УНРС $\Delta[\text{время}] = [\text{время}]_{\text{УНРС}} - [\text{время}]_{\text{стопАр}}$	≤ 12 минут	Стабильность технологии «плавка на плавку»; увеличение производительности УНРС; положительное комплексное влияние на качество металла
22	Уровень металла в промежуточном ковше УНРС (не допущение снижения уровня металла в промежуточном ковше)	≤ 25 % от установленного рабочего уровня	Снижение поверхностных дефектов на непрерывнолите металле; чистота стали по оксидам
Организация работ со сталеразливочными ковшами			
23	Факт прожигания шибера сталеразливочного ковша кислородом	Фиксирование факта прожигания шибера кислородом	Увеличение неметаллических включений
24	Учёт теплового состояния футеровки и стойкости элементов огнеупоров каждого сталеразливочного ковша в режиме реального времени	Количество плавов для шлакового пояса и зоны стали; состояние продувочных фурм и шибберных плит; задержки и простои, ремонты; очистка шлакового пояса от корки; фактическая температура футеровки ковша (800-1200 °C)	Увеличение производительности для всего цеха; снижение себестоимости (стабилизация расхода огнеупоров); увеличение качества металла (увеличение процента открытия шибера без кислорода)
Чистота применяемых материалов по вредным примесям			
25	Рост титана [Ti] в пробах металла и шлака из сталеразливочного ковша (для марок стали, где не осуществляется легирование титаном)	≤ 15 ppm ($\leq 0,0015$ масс. %)	Снижение поверхностных дефектов на непрерывнолите металле
26	Мониторинг прироста серы в промежуточном ковше УНРС (процесс ресульфурация) $\Delta[S] = [S]_{\text{УНРС}} - [S]_{\text{послед. выпеч.}}$	$\leq 2,0$ ppm ($\leq 0,00020$ масс. %)	Снижение поверхностных дефектов на непрерывнолите металле; чистота стали по сульфидам

* представленные граничные показатели не являются окончательными и могут быть скорректированы исходя из конкретных условий производства в сталеплавильном цехе

ПРИЛОЖЕНИЕ И – Составляющие экономического эффекта по результатам реализации проекта «Чистая сталь»

Проект «Чистая сталь. Этап 1» с 10.06.2015 по 15.02.2016 г

Снижение отбраковки в трубных цехах или образование дополнительной годной продукции около 1511 тонн – **40,8** млн. рублей.

Снижение расхода материалов на выплавке стали (МНС17Р30, ФС65, алюминиевая катанка) – **55,5** млн. рублей.

Общий эффект на этапе 1 – **96,3** млн. рублей.

Проект «Чистая сталь. Этап 2» с 16.02.2016 по 31.03.2017 г

Снижение отбраковки в трубных цехах или образование дополнительной годной продукции около 2670 тонн – **120,3** млн. рублей.

Снижение расхода материалов на выплавке стали (МНС17Р30, ФС65, алюминиевая катанка) – **46,0** млн. рублей.

Снижение потери на УНРС из-за «выбросов» слябов при нестационарном режиме разливки – **6,5** млн. рублей.

Общий эффект на этапе 2 – **172,8** млн. рублей.

Суммарный экономический эффект по проекту «Чистая сталь» за 21 месяц работы сталеплавильного цеха – **269,1** млн. рублей.

Объём произведённой стали за 21 месяц – 2 258,15 тыс. тонн

Среднее снижение себестоимости по проекту «Чистая сталь» составило около **119,2** рублей на 1 тонну или по курсу рубля РФ на 1 квартал 2023 г. около **155,1** рублей на 1 тонну непрерывнолитого металла.