

**Гарбер Арсений Константинович**

**АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИКИ ПРОЦЕССОВ  
РАСКИСЛЕНИЯ И ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ  
ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ РЕЛЬСОВОЙ СТАЛИ**


Специальность 05.16.02

Металлургия черных, цветных и редких металлов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук



Москва 2009

Работа выполнена в Учреждении российской академии наук  
Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

**НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:**

Член-корр. РАН,  
доктор технических наук,  
профессор

**Григорович Константин Всеволодович**

**ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:**

Доктор технических наук,  
профессор  
Кандидат технических наук,  
доцент

**Дашевский Вениамин Яковлевич**

**Котельников Георгий Иванович**

**ВЕДУЩЕЕ ПРЕДПРИЯТИЕ:**

**Открытое акционерное общество  
«Металлургический завод Электросталь»**

Защита диссертации состоится « 13 » мая 2009 г. в 10 часов на заседании  
Диссертационного совета Д 002.060.03 в Институте металлургии и  
материаловедения им. А.А. Байкова РАН по адресу: 119991, г. Москва,  
ГСП-1, Ленинский проспект, д. 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке  
Учреждения Российской академии наук  
Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

Справки по телефону: (499) 135 43 81.

Автореферат разослан « 11 » апреля 2009 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета:  
Член-корр. РАН,  
доктор технических наук, профессор



**К. В. Григорович**

## **Актуальность темы диссертационной работы**

Значительная доля грузовых и пассажирских перевозок в РФ приходится на железнодорожный транспорт. Протяженность железных дорог в России составляет более 124 тыс. километров. По данным РАО РЖД ежедневно с пути снимается до 300 дефектных и остродефектных рельсов, что в пересчете на массу составляет до 4500 тонн. Основной причиной выхода из строя рельсов являются контактно усталостные дефекты. В зимний период доля таких дефектов достигает 68 %, в летний период до 32%.

Одной из основных характеристик рельсов для потребителя является эксплуатационная стойкость, измеряемая в миллионах тонн брутто груза пропущенного по железной дороге. Показателем эксплуатационной стойкости партий рельсов является 80 % - ый приведенный ресурс, равный массе пропущенных по рельсам грузов, при условии, что количество образовавшихся дефектных рельсов не должно превышать 20 % от общего количества рельсов, уложенных в путь. Нормативное значение эксплуатационной стойкости для рельсов российского производства составляет 500 млн. т. брутто, в то время как, лучшие импортные образцы, производства Японии, Австрии и Франции, более чем в 2 раза превышают этот показатель.

Как показано в ряде работ, выполненных специалистами ОАО «ВНИИЖТ», причиной образования контактно-усталостных дефектов, служат крупные оксидные недеформируемые неметаллические включения, с содержанием  $Al_2O_3$  более 50%. В работах, выполненных в ИМЕТ РАН показано, что эксплуатационная стойкость в значительной степени зависит от чистоты стали по оксидным недеформируемым неметаллическим включениям.

Поэтому актуальной задачей является повышение чистоты транспортного металла по недеформируемым оксидным неметаллическим включениям с высоким содержанием  $Al_2O_3$  и повышение эксплуатационной стойкости рельсов, получаемых из этой стали.

Настоящая работа, направлена на развитие физико-химических основ процессов раскисления, анализ и оптимизацию технологии внепечной обработки рельсовой стали с целью повышения чистоты по неметаллическим включениям, и повышения эксплуатационной стойкости рельсов.

## **Цель работы**

Целью выполненной работы являлась развитие физико-химических основ процессов раскисления рельсовой стали комплексными раскислителями, анализ взаимодействия металлического расплава с огнеупорными материалами и шлаками, проведение лабораторных и промышленных исследований с применением современных методов – фракционного газового анализа, количественной металлографии и растровой электронной микроскопии и разработка технологии внепечной

обработки рельсовой стали, позволяющей получать металл сравнимый по чистоте по неметаллическим включениям с лучшими образцами рельсов производства Австрии, Японии и Франции.

### **Методы исследования и достоверность полученных результатов**

При проведении работ применялись современные методы экспериментальных исследований: метод фракционного газового анализа-модификация метода восстановительного плавления в потоке газа-носителя на газоанализаторах ТС-436 и ТС-600 фирмы «Лесо», метод количественной металлографии на анализаторе изображения IA-32, оснащенный программным обеспечением Inclusion Expert фирмы «Лесо», метод рентгеновского микроанализа на растровом сканирующем электронном микроскопе LEO 430i фирмы Carl Zeiss с энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором. Определение химического состава проводили на спектрометре тлеющего разряда SA-2000 фирмы «Лесо». Физико-химические расчеты проводили с применением современного оригинального программного обеспечения OxSeP, Oxid, а также программного обеспечения Origin 8. Применение современных методов исследования, использование современного программного обеспечения и расчетных методов, а также хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных обеспечивает достоверность и обоснованность выводов и положений работы.

### **Научная новизна**

В работе были получены следующие новые научные результаты:

– Термодинамическим анализом, лабораторными и промышленными экспериментами обоснована эффективность применения и порядок использования различных раскислителей, огнеупорных материалов и шлаков при внепечной обработке «чистых» сталей, в том числе – рельсовой для обеспечения чистоты стали по неметаллическим включениям.

– Предложена новая методика анализа и оптимизации внепечной обработки сталей с отбором образцов на всех этапах обработки, их последующим исследованием с применением современных методов - фракционного газового анализа, количественной металлографии, рентгеновского микроанализа на растровом электронном микроскопе и сравнения с результатами физико-химических расчетов.

- Сформулированы основные физико-химические принципы оптимизации технологии производства «чистых» сталей, в том числе рельсовой стали и стали для производства железнодорожных колес.

– Разработана и опробована в промышленных условиях ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат» технология внепечной обработки и раскисления рельсовой стали позволившая обеспечить высокую чистоту по оксидным неметаллическим включениям.

## **Практическая значимость работы**

Работа направлена на разработку оптимизированной технологии раскисления и внепечной обработки рельсовой стали на ОАО "Нижнетагильский Metallургический Комбинат" на основе анализа процессов раскисления рельсовой стали комплексными раскислителями, анализа взаимодействия металлического расплава с огнеупорными материалами и шлаками, позволяющей получать металл сравнимый по чистоте по неметаллическим включениям с лучшими образцами рельсов производства Австрии, Японии и Франции. В условиях действующего производства проведены опытные плавки. В результате проведения опытно-промышленного опробования предложенной технологии, получен металл, который по чистоте по неметаллическим включениям не уступает лучшим образцам зарубежных производителей рельсовой стали.

Предложенные в работе положения технологии учтены при составлении технических условий по внепечной обработке рельсовой стали ОАО «НТМК», а ограничения по содержанию кислорода внесены в ГОСТ Р 51685-2000.

## **Апробация работы**

Основные результаты работы доложены и обсуждены на Конференции молодых сотрудников и аспирантов Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (Москва, 2005, 2006 гг.), IX, X международном Конгрессе сталеплавильщиков (Старый Оскол, 2006 г., Магнитогорск, 2008 г.), 122-й ежегодной межведомственной Рельсовой комиссии (Новосибирск, 2006 г.), 123-й ежегодной межведомственной Рельсовой комиссии (Новокузнецк, 2007 г.), международной конференции Достижения в области металлургии и материаловедения (AdMet 2007) (Украина, Днепропетровск, 2007 г.), 124-й ежегодной межведомственной Рельсовой комиссии (Нижний Тагил, 2008 г.), XII Российской конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов" (Екатеринбург, 2008 г.), III Международной конференции «TRANSMET - 2007», (Нижний Тагил, 2008 г.), IV Международном Конгрессе "Наука и технология сталеплавильных процессов"(ICS2008), (Япония, Гифу, 2008 г.).

## **Публикации**

Основные материалы диссертации опубликованы в 12 печатных работах.

## **Объем и структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложений, а также содержит 96 страниц печатного текста (кроме того 1 приложения на 15 страницах), 37 рисунков и 11 таблиц. Список литературы включает 90 источников.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Глава 1.

В главе представлен аналитический обзор литературных данных посвященных вопросам производства «чистых» сталей, анализу причин возникновения дефектов в железнодорожных рельсах, связанных с технологией выплавки рельсового металла, анализу процессов образования неметаллических включений и их влиянию на эксплуатационные свойства различных специальных сталей, а также сравнительному обзору различными методами анализа неметаллических включений в сталях.

Поскольку, как показывают исследования ОАО «ВНИИЖТ» и РАО «РЖД», основной причиной выхода рельсов из строя являются дефекты контактной усталости, (11 и 21 дефект по классификации ГОСТ Р 51685-2000) то для повышения эксплуатационной стойкости рельсов необходимо уменьшать количество таких дефектов. В соответствии с результатами комплексных исследований контактно-усталостных дефектов, проведенных ОАО «ВНИИЖТ», причиной их возникновения служат крупные оксидные неметаллические включения по составу близкие к  $Al_2O_3$ .

Результаты исследования качества рельсов опытных партий производства ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат» (НТМК), промышленных партий зарубежных фирм – японской «Nippon Steel Corporation» (NS), французской «Sogeraile» (F), австрийской «Voest-Alpine» (A) и польской «Гута Катовице» (P), выявившие различную эксплуатационную стойкость при натурных испытаниях на Экспериментальном кольце ОАО «ВНИИЖТ» показали, что по большинству характеристик, таких как микроструктура, макроструктура, химический состав и другие, стали отличаются не значительно, но в тоже время рельсы производства Австрии, Японии и Франции обладают эксплуатационной стойкостью превышающей аналогичный показатель рельсов отечественного производства почти в 2 раза. При этом, эксплуатационная стойкость партий рельсов в опытном кольце ОАО «ВНИИЖТ» оценивалась показателем 80 %-ого приведенного ресурса, равного массе пропущенных по рельсам грузов, при условии, что количество образовавшихся дефектных рельсов не должно превышать 20 % от общего количества рельсов, уложенных в путь. Многочисленными исследованиями было обнаружено, что количество и размеры хрупкоразрушенных строчечных включений в партиях рельсов с низкой эксплуатационной стойкостью значительно больше, чем в партиях с высокой эксплуатационной стойкостью. Недеформируемые оксидные включения присутствуют во всех исследованных рельсах; их количество и средний диаметр в сталях производства ОАО «НТМК» значительно больше, чем в сталях зарубежных производителей.

Российские заводы-производители рельсовой продукции перешли на современные технологии, включая внепечную обработку и непрерывную разливку стали. Переход на производство рельсов из непрерывно-литой заготовки привел к изменению микро- и макроструктуры металла и

размеров неметаллических включений, что связано с заметным уменьшением степени обжатия и меньшей проработкой структуры при горячей прокатке непрерывно-литой заготовки, по сравнению с прокаткой из слитков. При этом не мог не измениться критический размер неметаллических включений, которые становятся причиной зарождения в металле контактно-усталостных трещин. Более высокая плотность крупных неметаллических включений в рельсах, произведенных по технологии мартен – слиток, не приводила к столь заметному снижению эксплуатационных свойств рельсов по сравнению с металлом, полученным с машин непрерывного литья заготовки. В результате, были существенно повышены требования к чистоте металла по неметаллическим включениям - в технические условия производства отечественных рельсов для совмещенного и скоростного движения были введены новые требования по содержанию кислорода в металле.

Представлен сравнительный обзор современных методов исследования неметаллических включений в металле. Показано, что одним из перспективных и точных методов является применяемый в настоящей работе метод фракционного газового анализа.

Целью данной работы является развитие физико-химических основ процессов раскисления рельсовой стали комплексными раскислителями, проведение анализа взаимодействия металлического расплава с огнеупорными материалами и шлаками, проведение лабораторных и промышленных исследований с применением современных методов – фракционного газового анализа, количественной металлографии и растровой электронной микроскопии и оптимизация действующей в ОАО «НТМК» технологии внепечной обработки рельсовой стали с применением современных методов контроля неметаллических включений, таких, как фракционный газовый анализ, количественная металлография и растровая электронная микроскопия.

## **Глава 2.**

Стандартная технология раскисления и внепечной обработки, которая используется в настоящее время в ОАО «НТМК», не позволяет получить требуемой чистоты стали, по оксидным неметаллическим включениям, которая обеспечивала бы высокую эксплуатационную стойкость. Для оптимизации процессов раскисления был выполнен термодинамический анализ процессов взаимодействия расплава с элементами раскислителями, с комплексными раскислителями, с материалом футеровки и шлаком.

На рис. 1 приведены рассчитанные кривые раскисления для отдельных элементов и комплексных раскислителей при введении их в расплав состава рельсовой стали.

При термодинамическом анализе процессов раскисления расплава состава рельсовой стали оценили возможность совместного раскисления алюминием и кремнием, а также применение таких комплексных раскислителей, как силикокальция и алюмокальций.

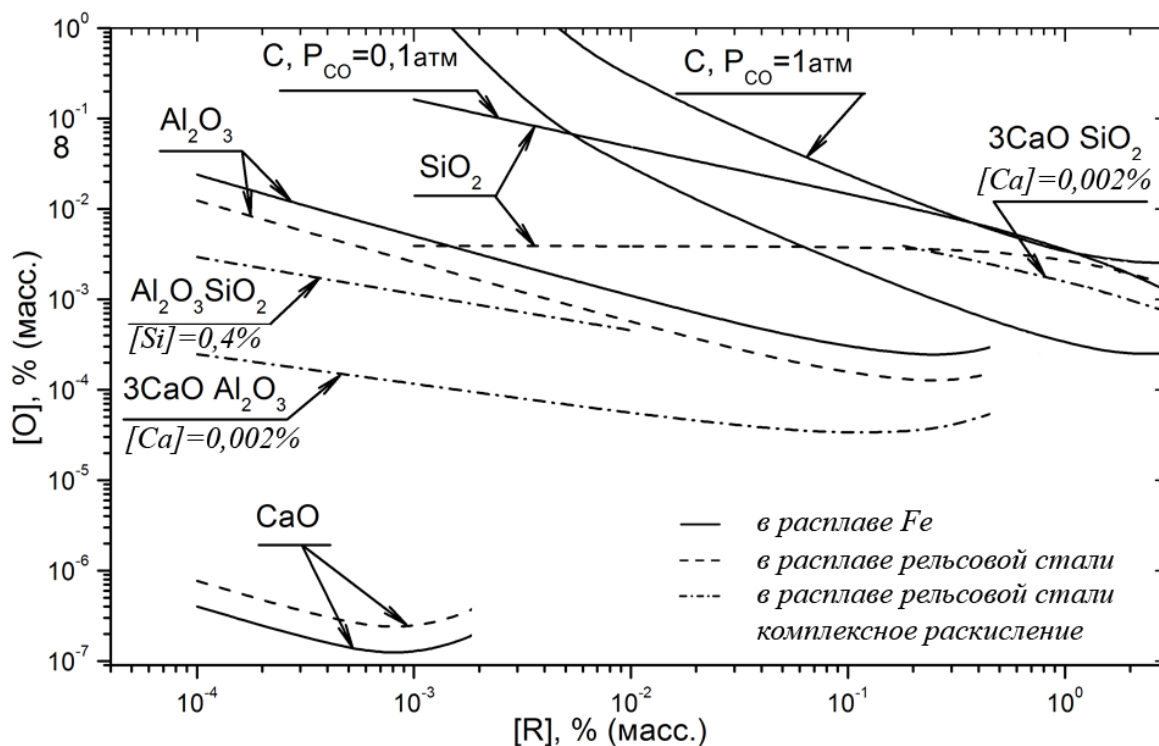


Рис. 1. Зависимость растворимости кислорода в расплавах Fe-R и рельсовой стали при 1873 К.

Результаты расчетов по совместному комплексному раскислению расплава рельсовой стали кремнием и кальцием, алюминием и кальцием, алюминием и кремнием представлены на рис. 2,3. Анализ проведенных кривых раскисления (рис. 1-3) позволяет сделать следующие выводы:

- достижение концентрации кислорода в рельсовой стали менее 0,0020 % (масс.), в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51685-2000, возможно при использовании в качестве раскислителя алюминия, за счет совместного раскисления алюминием и кремнием, за счет вакуум - углеродного раскисления, а также за счет применения комплексных раскислителей таких, как силикокальций, алюмокальций. Однако образующиеся продукты реакций раскисления - труднодеформируемые оксидные неметаллические включения могут существенно ухудшить эксплуатационные свойства рельсов;

- при комплексном раскислении алюминием и кремнием, а также алюмокальцием низкие концентрации кислорода достигаются при значительно меньших концентрациях алюминия менее 0,0020 % (масс.);

- применение для раскисления силикокальциевой проволоки ограничивается тем, что в применяемом силикокальции СК30, содержание алюминия достигает 1,5 % (масс.). Таким образом, при вводе в раскисленный металл силикокальциевой проволоки возникает вероятность дополнительного загрязнения металла высокоглиноземистыми включениями, в результате протекания процессов вторичного окисления;

- показано, что оптимальным вариантом раскисления является вакуум-углеродное раскисление расплава, поскольку даже при остаточном давлении  $P_{CO} = 0,1$  атм при концентрации углерода в расплаве 0,75 – 0,8 %



(масс.), достигаются концентрации кислорода 0,0005 – 0,0004 % (масс.). Однако в условия ОАО «НТМК» металл поступает на вакууматор с остаточным содержанием алюминия 0,0035 – 0,0045 % (масс.), т.е. полностью раскисленным, таким образом, эффективность протекания реакции взаимодействия углерода с кислородом в вакууматоре снижается;

Применение комплексных раскислителей позволяет обеспечить оптимальный состав неметаллических включений при достижении требуемой низкой концентрации кислорода.

В случае применения комплексных раскислителей значения активностей образующихся оксидов, меньше единицы, что позволяет, при одном и том же содержании элемента-раскислителя в расплаве получить металл с более низкой равновесной концентрацией кислорода.

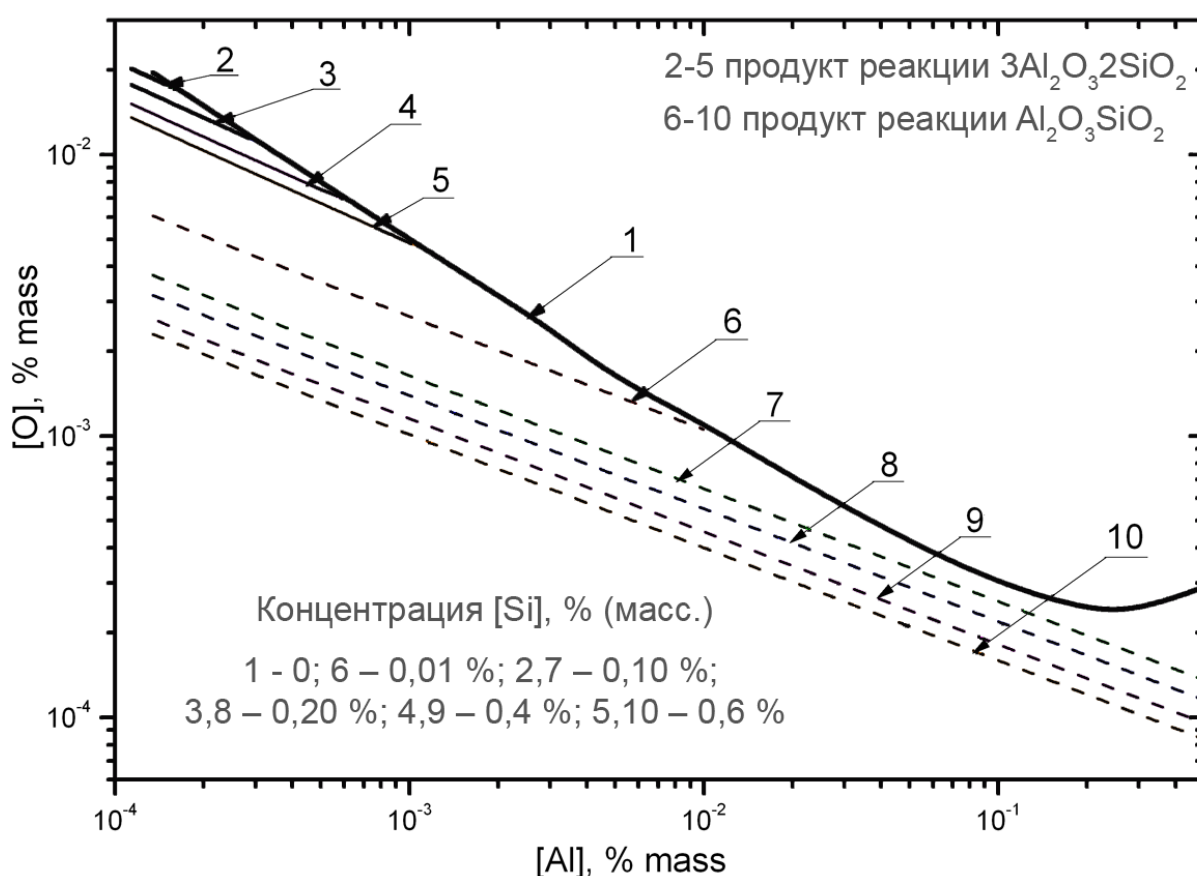


Рис. 2. – Зависимости растворимости кислорода в расплаве Fe-0,8%C-0,9%Mn-0,01%S-0,01%P-0,25%Cr при температуре 1873 К от концентрации кремния и алюминия в расплаве.

Известно, что при комплексном раскислении продукты раскисления – растворы оксидов – плавятся при более низких температурах, чем чистые оксиды. Это дает возможность их более полного удаления неметаллических включений из расплава за счет лучшей коагуляции включений и их ассимиляции шлаком.

На Рис. 3. приведены результаты расчетов зависимости растворимости кислорода в расплаве Fe-0,8%C-0,9%Mn-0,01%S-0,01%P-0,25%Cr при

температуре 1873 К от концентрации кремния и кальция. Приведено также сравнение с результатами промышленных плавов рельсовой стали ОАО «НТМК», выплавленных с применением силикокальциевой проволоки. Точкой обозначены усредненные данные по результатам анализа промышленных образцов (23 образца) с величиной СКО.

Для определения технологических параметров выплавки рельсовой стали и регулирования состава образующихся продуктов раскисления необходимо определить термодинамические условия образования неметаллических включений различного химического состава в зависимости от концентраций легирующих и раскислителей.

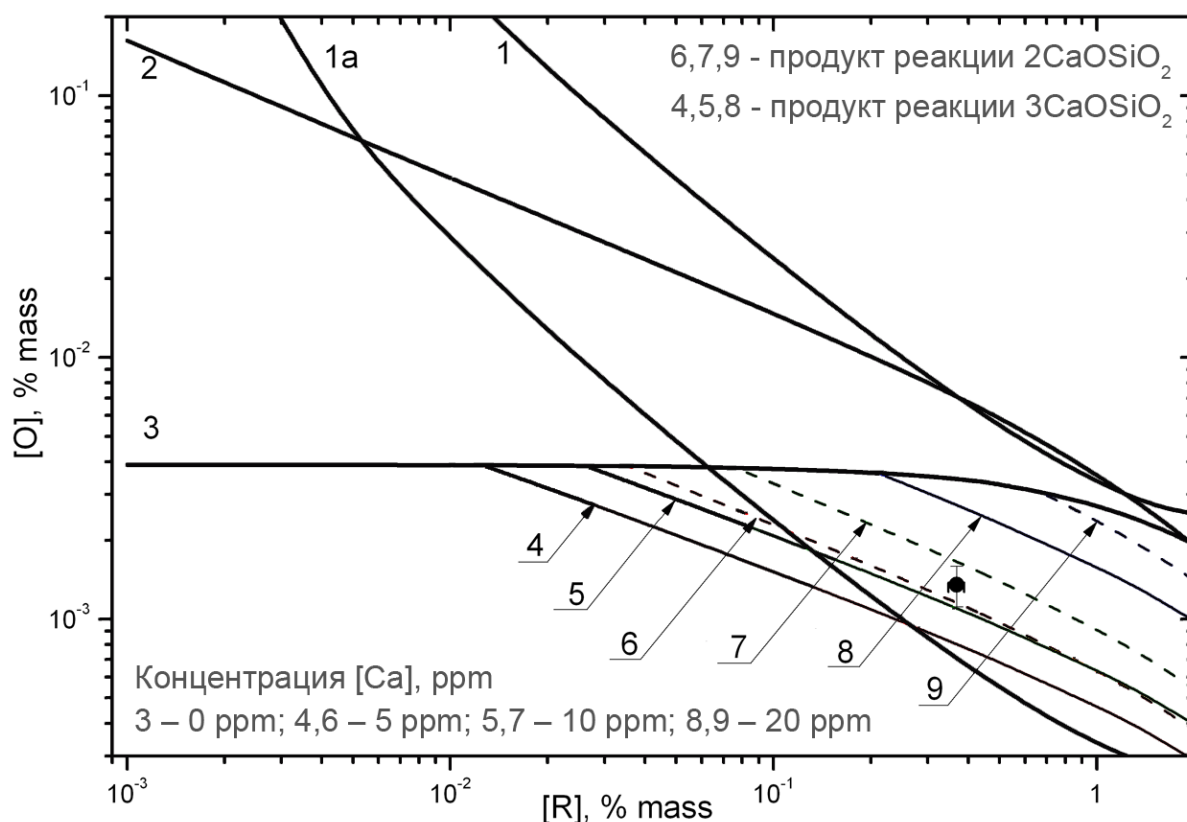


Рис. 3. – Зависимости растворимости кислорода в расплаве Fe-0,8%C-0,9%Mn-0,01%S-0,01%P-0,25%Cr при температуре 1873 К от концентрации кремния и кальция. 1, 1a и 2 – раскислительные способности С ( $P_{CO} = 1$  атм.), С ( $P_{CO} = 0,1$  атм.) и Si в железе при 1873 К, соответственно. • – усредненные данные по 23 образцам промышленных плавов с применением силикокальциевой проволоки.

На Рис. 4-5 Приведены результаты расчетов областей существования продуктов реакций раскисления в расплаве Fe-0,8%C-0,9%Mn-Si-Al (Рис. 4) и Fe-0,4%C-0,9%Mn-Si-Al (Рис. 5) в зависимости от концентрации кремния и алюминия. Технологические варианты раскисления расплава рельсовой стали предполагают введение раскислителей при различных содержаниях углерода изменяющихся от 0,4 до 0,8 % (масс.), поэтому на графиках показаны результаты расчетов для двух значений концентрации углерода.

Как видно из рис. 4-5, образование включений  $\text{Al}_2\text{O}_3$  возможно при весьма низких концентрациях алюминия. При достижении низких концентраций кислорода менее 0,0020 % (масс.) и концентрации алюминия менее 0,0010 % (масс.) и 0,0017 % (масс.), для концентрации углерода 0,4 и 0,8 % (масс.), соответственно, происходит образование алюмосиликатов. Однако, при марочных концентрациях кремния и алюминия в рельсовой стали, которые соответствуют значениям 0,38 % (масс.) для кремния и 0,0040 % (масс.), невозможно избежать образования включений с высоким содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, для предотвращения образования недеформируемых включений с высоким содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  необходимо или проводить вакуум-углеродное раскисление, или ограничивать содержание алюминия в расплаве менее 0,001 % (масс.). Расчет показывает, что при проведении вакуум-углеродного раскисления при остаточном давлении  $P_{\text{CO}}$  равном  $10^4$  Па, возможно достижение необходимых низких концентрации кислорода, при этом не будет происходить образование вредных неметаллических включений в рельсовой стали.

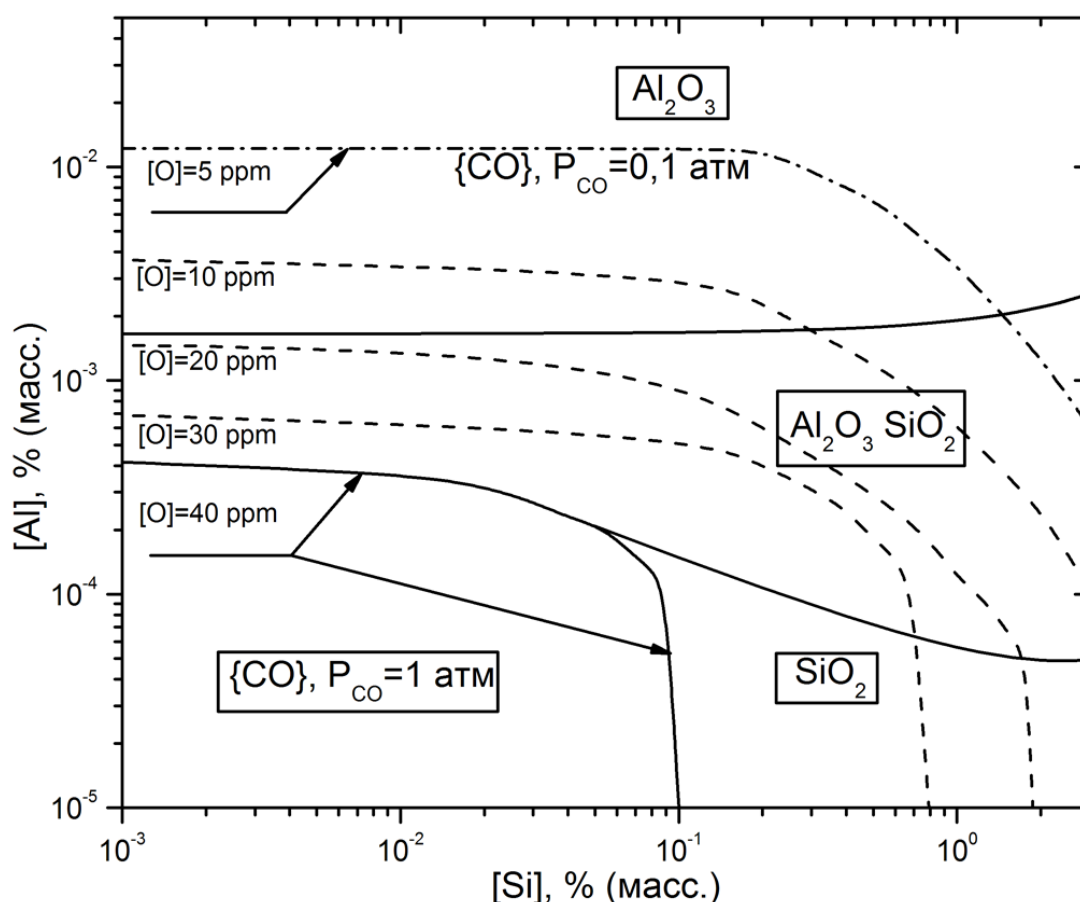


Рис. 4. – Области образования продуктов реакции раскисления в расплаве Fe-0,8%C-0,9%Mn-Si-Al в зависимости от концентрации кремния и алюминия; ----- - линии изоконцентрации кислорода; - - - - - область образования монооксида углерода при остаточном давлении 0,1 атм.

Как видно из рисунков образование корундовых включений происходит при весьма низких концентрациях алюминия. При этом, достижении низких концентраций кислорода менее 0,0020 % (масс.) и концентрации алюминия менее 0,0010 % (масс.) и 0,0017 % (масс.), для концентрации углерода 0,4 и 0,8 % (масс.), соответственно, точки попадают в область, где происходит образование алюмосиликатов. Однако, при марочных концентрациях кремния и алюминия в рельсовой стали, которые соответствуют значениям 0,38 % (масс.) для кремния и 0,0040 % (масс.) для алюминия, невозможно избежать образования высокоглиноземистых включений. Таким образом, для предотвращения образования корундовых включений необходимо или проводить вакуум-углеродное раскисление, или ограничивать содержание алюминия в расплаве менее 0,001 % (масс.). Расчет показывает, что при проведении вакуум-углеродного раскисления при остаточном давлении  $P_{CO}$  равном  $10^4$  Па, возможно достижение необходимых низких концентрации кислорода, избегая при этом образования вредных неметаллических включений в рельсовой стали.

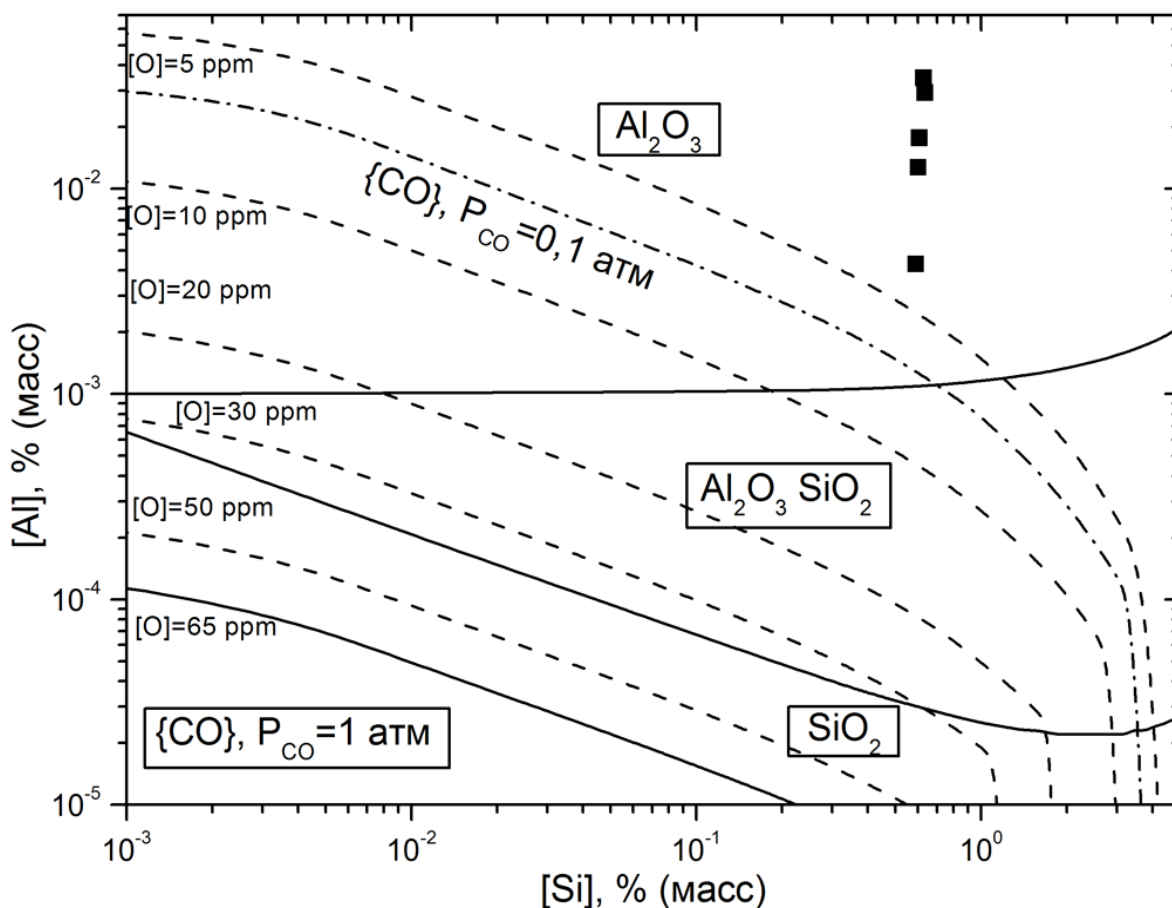


Рис.5 – Области образования продуктов реакции раскисления в расплаве Fe-0,4%C-0,9%Mn-Si-Al в зависимости от концентрации кремния и алюминия. ----- - линии изоконцентраций кислорода; - - - - - область образования монооксида углерода при остаточном давлении 0,1 атм.; ■ - результаты лабораторных экспериментов.

Для изучения процессов протекающих при взаимодействии расплава и футеровки с высоким содержанием  $Al_2O_3$  была проведена серия лабораторных экспериментов. Сплавы Fe – Si – Al были выплавлены в высокочастотной индукционной печи (400 кГц) в проточной атмосфере аргона при 1873 К.

Результаты фракционного газового анализа образцов отобранных в ходе лабораторного эксперимента (Рис.6) показали следующее:

- полученные, в ходе анализа образцов, значения общей концентрации кислорода хорошо согласуются с расчетной кривой для комплексного совместного раскисления расплава кремнием и алюминием. Таким образом, даже при концентрации углерода в расплаве около 0,4 % (масс.) и фоновой концентрации алюминия 0,0040 % (масс.), возможно достигнуть равновесную концентрацию кислорода менее 0,0005 % (масс.).

- при взаимодействии углерода расплава с корундовым тиглем происходит восстановление алюминия из материала тигля по реакции  $Al_2O_{3(\bar{o})} + 3[C] = 2[Al] + 3CO_{(\bar{a})}$ , что подтверждает значение концентрации алюминия 0,0043 % (масс.) в образце, отобранном из расплава Fe–0,35%(масс.)C–0,42%(масс.)Si, который 40 минут выдерживали в корундовом тигле. Расчеты, проведенные выше, показывают, что в расплаве Fe–0,35%(масс.)C–0,42%(масс.)Si концентрация восстанавливаемого углеродом и кремнием из футеровки алюминия может достигать 0,0020 % (масс.).

На рис. 6 приведено сравнение расчетных значений растворимости кислорода (сплошная линия) и результатов экспериментов при температуре 1600°C в зависимости от изменения концентрации алюминия в расплаве Fe–0,35%(масс.)C–0,42%(масс.)Si–Al. Точками нанесены результаты определения общего содержания кислорода и кислорода распределенного в различных типах включений методом ФГА. Пунктирными линиями показаны зависимости изменения содержания кислорода для различных типов включений от концентрации алюминия, а коэффициенты корреляции указаны в скобках для каждого типа включений.

Результаты экспериментов показывают, что даже при концентрации алюминия 0,0043 % (масс.) в расплаве образуются неметаллические включения с высоким содержанием  $Al_2O_3$ . При уменьшении общего содержания кислорода происходит перераспределения включений по группам, с увеличением доли кислорода, который находится в виде высокоглиноземистых включений. Доля алюмосиликатов находится на практически постоянном уровне.

Таким образом, проведенными расчетами и лабораторными экспериментами показано, что для обработки рельсовой стали, в условиях ОАО «НТМК» возможно использование комплексного раскисления. При этом, оптимальной концентрацией кальция в рельсовой стали, при которой достигаются минимальные значения концентрации кислорода в расплаве,

при комплексном раскислении, находится в интервале 0,0005 – 0,0010 % (масс.).

Термодинамический расчет процессов взаимодействия углеродистого расплава с футеровкой показал, что из высокоглиноземистой футеровки ковша, термодинамически возможно восстановление алюминия, такими элементами, как кремний, кальций и углерод при остаточном давлении  $P_{CO} = 1$  атм. и температуре 1600°C.

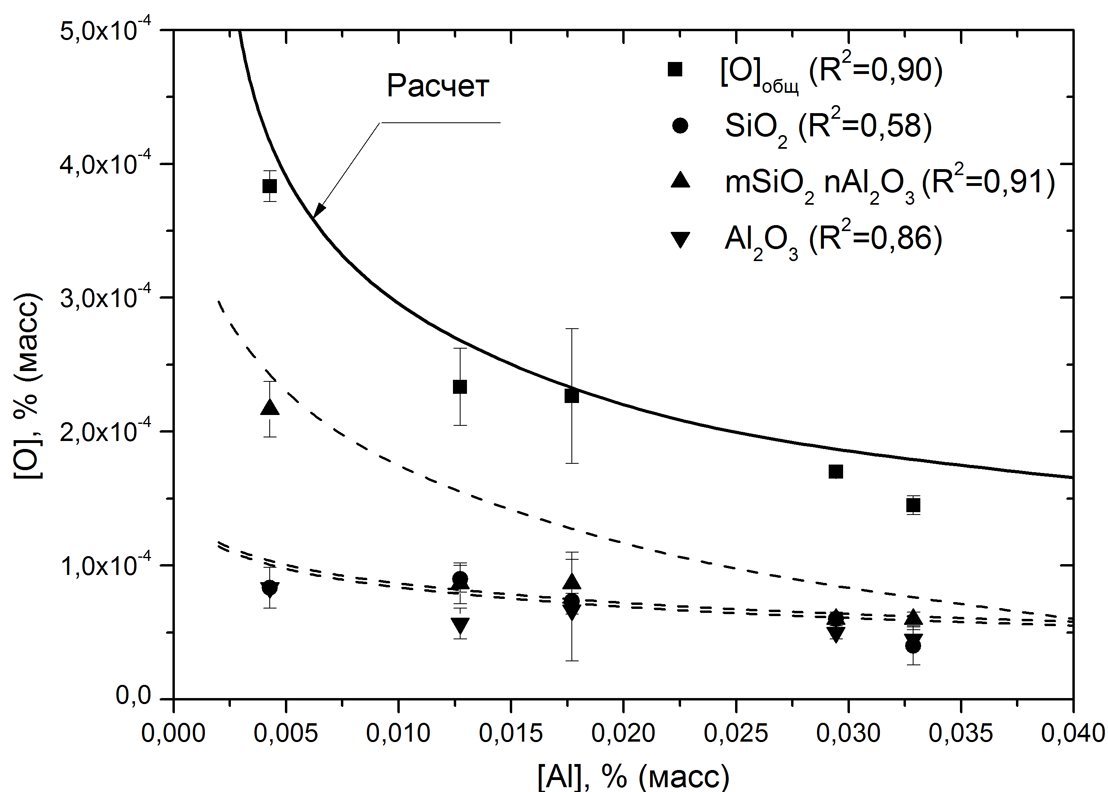


Рис. 6 Зависимость общей концентрации кислорода и изменение содержания кислорода распределенного в различных типах включений в расплаве Fe – C – Si – Al при температуре 1600°C, в зависимости от концентрации алюминия.

Расчеты также показали, что при взаимодействии расплава Fe-0,8%С с корундовым тиглем термодинамически возможно восстановление алюминия углеродом до концентрации 0,0025 % (масс.), а при взаимодействии расплава Fe-0,4%Si с аналогичным тиглем концентрация алюминия восстанавливаемого кремнием может достигать 0,0015 % (масс.). Результаты лабораторных экспериментов показали, что при взаимодействии расплава Fe–0,35%(масс.)С–0,42%(масс.)Si с корундовым тиглем возможно восстановление алюминия до значения 0,0040 % (масс.).

Термодинамический расчет концентрации алюминия, при которой возможно образование алюминатов и алюмосиликатов в расплаве состава рельсовой стали 1600 °С показал, что образование чистого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, происходит при концентрации растворенного алюминия в равной 0,0018 % (масс.)

### Глава 3.

В данной главе описаны результаты исследований процесса образования и дальнейшего поведения неметаллических включений в расплаве рельсовой стали при внепечной обработке, результаты анализа различных вариантов технологии внепечной обработки, с целью ее оптимизации для обеспечения чистоты стали по труднодеформируемым оксидным неметаллическим включениям. Для достижения данной цели были исследованы образцы отобранные на всех этапах внепечной обработки рельсовой стали, которая проводилась по различным технологическим вариантам а, также образцы вырезанные из готовых рельсов. Различные варианты технологии предусматривали изменение таких важнейших параметров процесса, как содержание углерода в расплаве на выпуске металла из конвертера, изменение состава шлака в печи-ковше при внепечной обработке, определение типа, места, времени и количества вводимых ферросплавов, а также режим продувки аргоном при внепечной обработке.

В работе были проанализированы серии промышленных экспериментов проведенные по различным вариантам раскисления, в ходе которых проводили отбор образцов на каждом этапе внепечной обработки и во время разливки стали. Место и порядок отбора проб в процессе проведения опытных плавов указаны в табл. 1.

Таблица 1. Порядок отбора проб в процессе проведения опытных плавов

№ пробы	Место и время отбора пробы
КК	после выпуска расплава из кислородного конвертера в ковш с присадкой шлакообразующих
ПК1,2, 3,4	во время обработки на агрегате печь-ковш 1 – после передачи на установку, 2,3 после первого, второго нагрева, соответственно, последняя после завершения обработки.
РН1	после вакуумирования
РН2	после 20 минутной продувки аргоном в ковше после вакуумирования
МП	маркировочная проба, промковш середина разливки
Т	темплет рельса

По стандартной технологии внепечной обработки рельсовой стали на выпуске металла из конвертера осуществляется предварительное раскисление и легирование низкофосфористым силикомарганцем и ферросилицием марки ФС65. Технология выплавки «дуплекс процессом», применяемая на ОАО «НТМК», позволяет точно останавливаться на заданном содержании углерода. Раскисление стали в конвертерном отделении производилось из расчета получения содержания кремния 0,30 – 0,35 % (масс.). В течение выпуска осуществлялась продувка металла аргоном через пористые донные пробки. Также на выпуске осуществляли

наведение активного высокоосновного жидкоподвижного шлака. Далее металл передавали на обработку на агрегат печь-ковш (АПК).

На установке печь-ковш решаются следующие задачи: 1) подогрев металла до температуры разливки; 2) доведение металла до марочного химического состава, введением в него проволоки с наполнителем. Далее металл передается на установку вакуумирования стали (УВС) циркуляционного типа, где достигается удаление водорода из расплава до концентрации менее 0,0002 % (масс.). После вакуумирования в металл осуществляли ввод проволоки с силикокальцием марки СК30 в заданном количестве. После ввода силикокальция осуществляли очистительную продувку расплава аргоном через пористую пробку. После обработки металл передается на установку непрерывной разливки стали (УНРС).

Изменения вносимые в экспериментальные технологии представлены в таблице 2.

Таблица 2. Основные технологические параметры внепечной обработки рельсовой стали для различных технологий.

Вариант технологии	Вводимые ферросплавы и шлакообразующих		
	Выпуск из КК	Установка печь-ковш	Вакууматор **
Базовая А	FeMn, FeSi65	CaO, CaF <sub>2</sub> , FeSi65, FeV	SiCa, Ar - 5 мин.
Б	FeMn, FeSi65	CaO, CaF <sub>2</sub> , FeSi65, FeV	Ar - 5 мин
В	FeMn, FeSi65	CaO, CaF <sub>2</sub> , FeSi65, FeV, SiCa	Ar - 5 мин
Г	FeMn, FeSi65	CaO, CaF <sub>2</sub> , FeSi65, FeV, FeCa	Ar - 5 мин
Д	FeMn, FeSi65	CaO, CaF <sub>2</sub> , FeSi65, FeV	FeCa, Ar - 5 мин.
Е	FeMn, FeSi65, CaC <sub>2</sub>	CaO, CaF <sub>2</sub> , FeSi65, FeV	Ar - 5 мин
И	FeMn, FeSi65, CaC <sub>2</sub>	CaO, CaF <sub>2</sub> , FeSi65, FeV	SiCa, Ar - 5 мин.
Ж	FeMn, FeSi65	CaO, CaF <sub>2</sub> , FeV	Ar - 5 мин.
Т	FeMn, FeSi65, CaO, CaF <sub>2</sub> ,	FeV	Ar - 20 мин.

\*\* время очистительной продувки аргоном после обработки на вакууматоре

На Рис. 7, в качестве примера, представлена динамика изменения содержания кислорода (общего и распределение его в виде различных типов оксидных включений), динамика изменения содержания азота и алюминия растворенного в расплаве, алюминия связанного в оксиды по ходу внепечной обработки рельсовой стали по варианту технологии А (табл.2).



В жидкой стали кислород находится в растворенном виде, концентрация которого, при заданной температуре, контролируется химическим составом, и в связанном в оксидные неметаллические включения виде. При отборе пробы происходит закалка образца, в результате которой растворимость кислорода резко снижается, и избыточное количество кислорода выделяется в виде оксидных фаз. Таким образом, определенное в результате фракционного газового анализа значения общего кислорода представляет собой сумму растворенного и связанного в оксиды кислорода. Сравнение с результатами расчетов растворенного кислорода в жидком металле или с результатами определения растворенного кислорода электрохимическими датчиками позволило оценить долю оксидных включений находящихся в металле по ходу внепечной обработки.

Как видно, из рис. 7 расчетные значения равновесного растворенного кислорода и значение общего кислорода в оксидах, полученное в результате фракционного газового анализа, значительно отличаются. Разницу между этими значениями составляет кислород, в оксидных включениях, которые находятся в жидком металле.

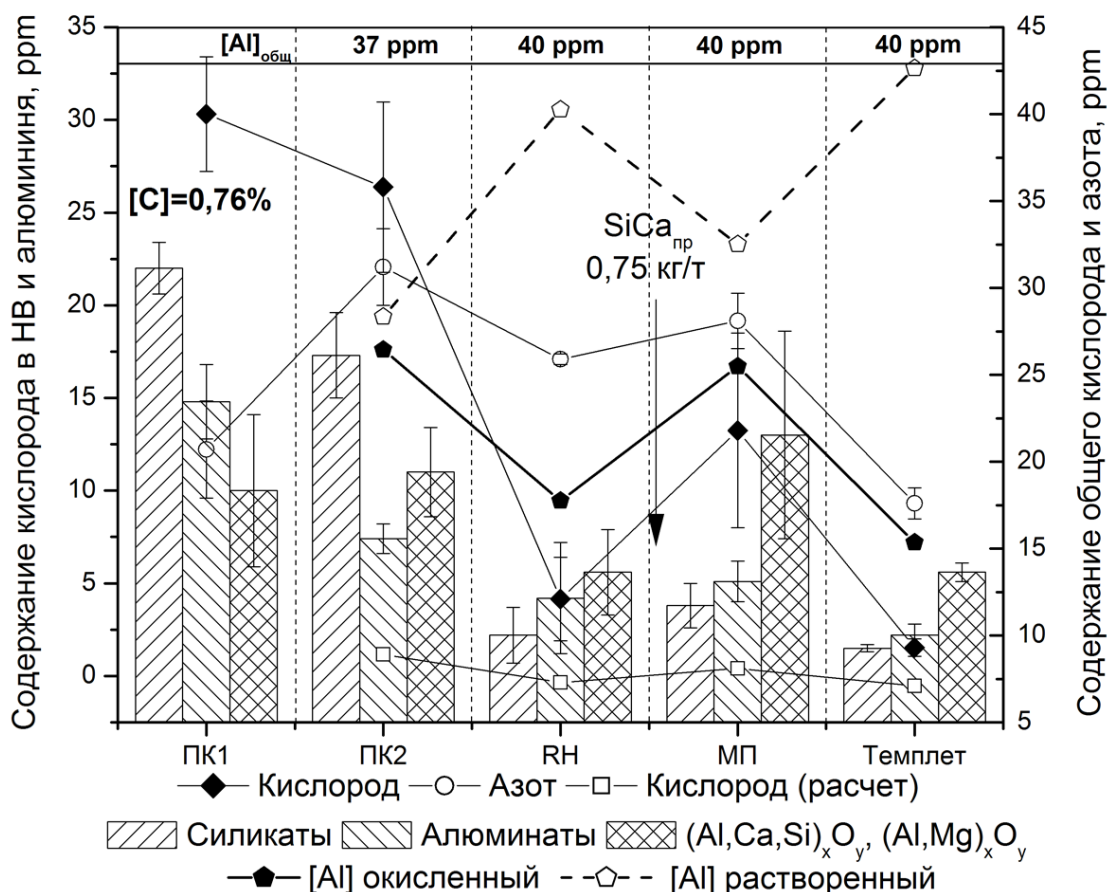


Рис. 7 – Динамика изменения содержания кислорода (общего и в различных типах оксидных включений), азота и алюминия растворенного и связанного в оксиды по ходу внепечной обработки рельсовой стали по варианту технологии А.

Анализ варианта Б технологии (рис.8) показывает, что после окончания операции вакуумирования, в результате протекания процессов вторичного окисления металла в процессе разливки, происходит образование высокоглиноземистых включений. Показателем протекания процессов вторичного окисления может служить прирост содержания азота более 40 % в металле в период разливки, который характеризует разница в содержании азота между образцами, отобранными после вакуумирования (РН) и во время разливки (МП). При вторичном окислении происходит увеличение концентрации азота в металле, поскольку она существенно ниже растворимости для данного состава расплава.

Как показывает простой расчет - в процессах вторичного окисления (Рис. 8), при уменьшении общего содержания кислорода в металле происходит перераспределение типов оксидной фазы - прирост содержания кислорода в группе алюминатных включений, иначе говоря, объемной доли (или количества) труднодеформируемых включений, пропорциональный приросту азота абсорбируемого расплавом из воздуха. Как показывают результаты эксперимента и проведенный расчет, присутствие в готовом металле растворенного алюминия и протекание процессов вторичного окисления может привести к повышению содержания высокоглиноземистых включений в готовом металле.

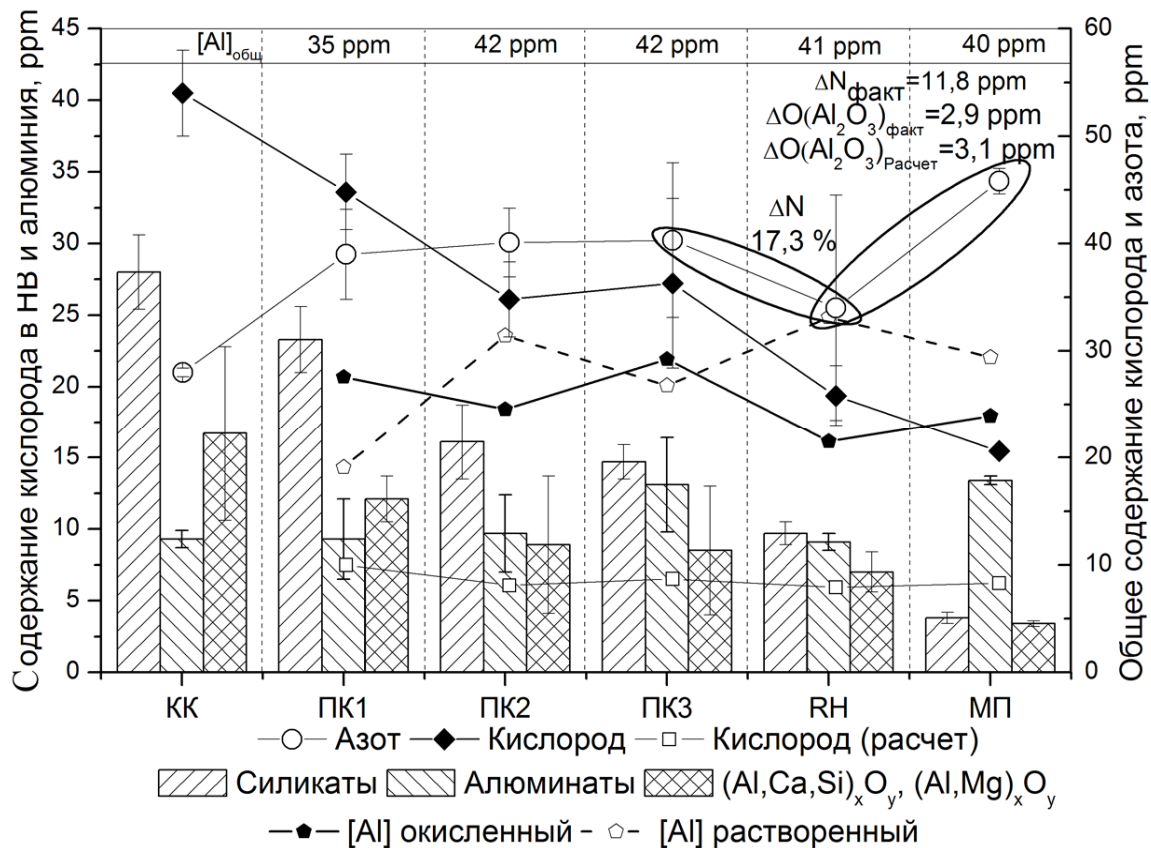


Рис. 8 – Динамика изменения содержания кислорода (общего и в различных типах оксидных включений), азота и алюминия растворенного и связанного в оксиды по ходу внепечной обработки рельсовой стали выплавленной по варианту технологии Б.

Важным технологическим параметром внепечной обработки стали, свидетельствующим о высокой эффективности вакуумирования является уменьшение содержания азота при вакуумировании. Процесс удаления азота связан с эффективностью протекания реакций взаимодействия растворенных углерода и кислорода с образованием пузырьков окиси углерода при вакуумировании. При сравнительно высоком содержании кислорода в металле во время вакуумирования расплава интенсивность реакций вакуум-углеродного раскисления с образованием в качестве продуктов реакции газообразного СО, достаточно высока. За счет увеличения объема образовавшейся окиси углерода значительно повышается мощность перемешивания расплава. В результате образования большого количества пузырьков СО, которые являются полостями с химическим вакуумом для азота и водорода, удаление из металла газов протекает более интенсивно и полно. По действующей на ОАО НТМК технологии на вакууматор металл поступает полностью раскисленный с содержанием кислорода не более 0,0025 – 0,0035 % (масс.) и, следовательно, выделение монооксида углерода весьма незначительно. Удаления азота при этом практически не происходит.

Образцы, отобранные от плавок, при обработке которых силикокальциевая проволока была заменена «феррокальциевой» (технологии Г и Д (Рис. 9)), показывают лучшие результаты по чистоте стали по неметаллическим включениям алюминатов. Проволока, с кальциевым наполнителем – «феррокальцием», представляет собой механическую смесь металлического кальция и мелких частиц железа.

Поскольку, концентрация алюминия в данном материале незначительна, можно предположить, что по этой причине содержание алюминатов и алюминатов кальция ниже, чем в образцах обработанных силикокальцием СК30. Однако, стоит отметить, что концентрация алюминия в готовом металле находится в интервале 0,0045 – 0,0050 % (масс.) при всех указанных вариантах технологии, что может быть связано с составом шлака и футеровки ковша и патрубков вакууматора.

Результаты фракционного анализа образцов отобранных по вариантам технологии Ж показал, что снижение концентрации алюминия до уровня 0,0030 – 0,0040 % (масс.) в расплаве позволяет получать оптимальный состав включений и распределение кислорода по группам включений, близкое к распределению в образцах производства Японии и Австрии.

Анализ показывает, что лучшие результаты по чистоте стали по недеформируемым включениям - алюминатам и сложным алюмосиликатам кальция показали образцы металла, выплавленного по вариантам технологии без применения силикокальциевой проволоки (технология Б) и с ограничением содержания алюминия в металле менее 0,0040 % (масс.) (технология Ж).

В ходе работы было проведено исследование влияния химического состава шлака внепечной обработке рельсовой стали, на состав неметаллических включений. В диссертации расчетами и экспериментами

показано, что при повышении концентрации  $Al_2O_3$  в шлаке более 20 % (масс.) в расплаве значительно увеличивается доля высокоглиноземистых включений, независимо от концентрации алюминия во вводимых ферросплавах.

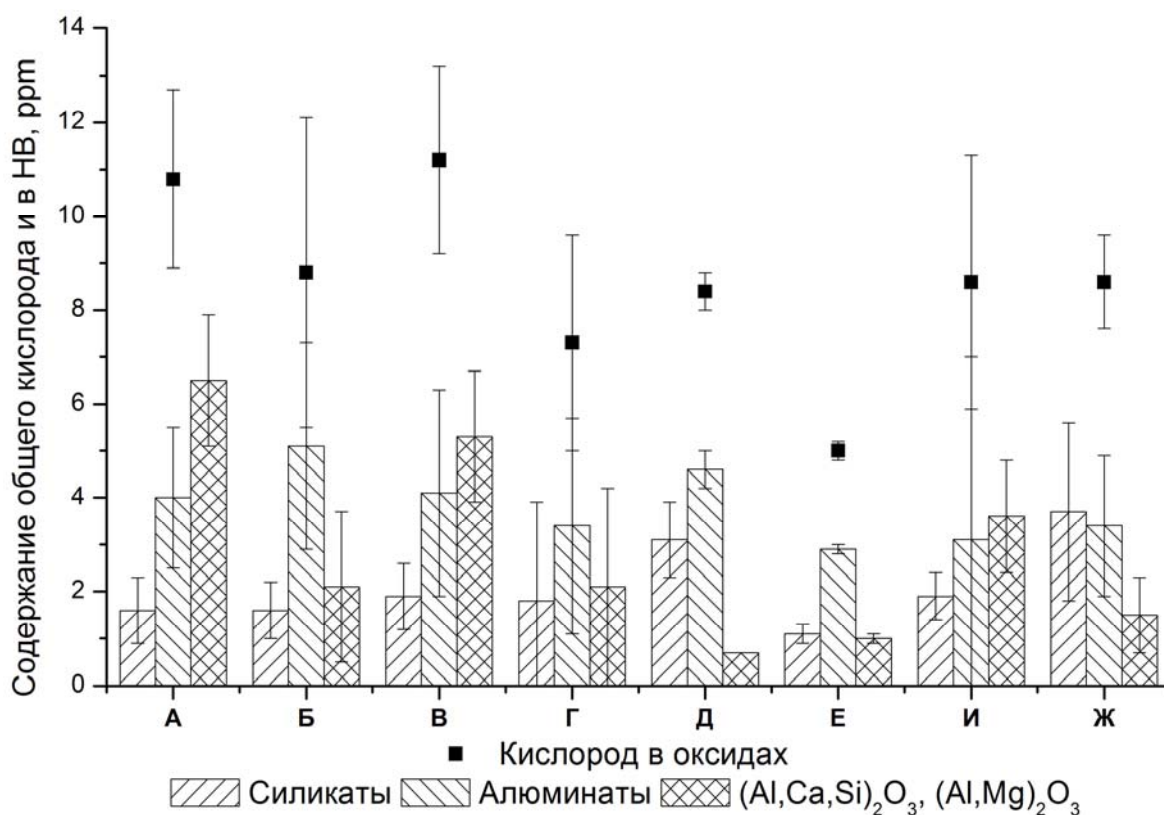


Рис. 9 – Общее содержание кислорода и содержание кислорода в виде силикатов, алюминатов и алюмосиликатов кальция (алюмомагниевого шпинели) в образцах рельсовой стали выплавленной по различным вариантам обработки.

Проведенный анализ различных вариантов обработки рельсовой стали в ОАО "НТМК" позволил выявить следующие особенности действующей технологии:

- алюминий, попадающий в расплав из ферросплавов повышает возможность образования недеформируемых включений алюминатов, а также снижает эффективность вакуумирования, из-за снижения окисленности металла;

- обработка расплава кальцийсодержащими материалами с высоким содержанием алюминия приводит к дополнительному загрязнению расплава алюмокальциевыми включениями;

- повышение загрязненности стали высокоглиноземистыми включениями связана с высокой концентрацией  $Al_2O_3$  в шлаках внепечной обработки.

На основании проведенного анализа опытных вариантов технологий внепечной обработки была предложена и опробована в промышленных

условиях ККЦ -1 ОАО «НТМК» схема внепечной обработки и раскисления рельсового металла.

Предложенная технология внепечной обработки и раскисления рельсового металла была опробована в промышленных условиях ККЦ -1 ОАО «НТМК». Были отобраны пробы металла на всех этапах технологии внепечной обработки и от готового темплета рельса. На Рис. 10, представлена динамика изменения содержания кислорода (общего и распределение его в виде различных типов оксидных включений), динамика изменения содержания азота и алюминия растворенного в расплаве, алюминия связанного в оксиды по ходу внепечной обработки рельсовой стали по предложенному варианту технологии Т.

По данному варианту технологии выпуск металла из конвертера проводили при пониженном по сравнению с действующей технологией содержании углерода 0,45 – 0,55 % (масс.). Равновесное с указанной концентрацией углерода, содержание кислорода, при температуре расплава 1600<sup>0</sup>С, составляло 0,0060 – 0,0050 % (масс.). На выпуске в ковш осуществлять присадку ферросилиция, силикомарганца и науглераживатель. Ферросилиций и силикомарганец присаживали на марочный состав стали. Затем присаживается шлаковая смесь, состоящая из извести, доломита и плавикового шпата, производится присадка коксовой мелочи; - доведение содержания углерода в металле до марочного производится на установке печь-ковш. В процессе слива наводили шлак с высокой сорбционной способностью по отношению к высокоглиноземистым включениям с основностью не менее 1,5 и содержанием FeO не более 1,0%.

Таким образом, на выпуске, за счет повышенного содержания кислорода в исходном расплаве, обеспечивалось полное окисление алюминия, который поступал в металл вместе с ферросплавами, с образованием оксидных включений алюминатов в начале внепечной обработки металла. Пониженное содержание углерода, за счет дополнительного образования газообразного монооксида углерода при вакуумировании и последующем науглероживании металла до марочного состава, обеспечивало дополнительное перемешивание металла в ковше пузырьками окиси углерода. Это способствовало флотации и более эффективному удалению в шлак неметаллических включений. Преимущественное образование неблагоприятных типов неметаллических включений на ранней стадии обработки позволило увеличить время для их модифицирования и ассимиляции шлаком.

При обработке на установке ковш-печь осуществляли нагрев металла до требуемой температуры, доведение металла до марочного состава, проводили микролегирование ванадием.

При обработке стали на установке вакуумирования осуществляли присадку науглероживателя до марочного состава по углероду, а также, при необходимости, ферросилиция до марочного содержания кремния. Содержание углерода 0,6 – 0,7 % (масс.) обеспечивает равновесное

содержание кислорода 0,0048 – 0,0043 % (масс.) в расплаве. Таким образом, за счет присадок науглероживателя во время вакуумирования происходит дополнительное образование пузырьков монооксида углерода и снижение содержания кислорода. Выделение монооксида углерода интенсифицирует процесс вакуумирования, а также удаление газов и НВ. После вакуумирования осуществляли очистительную продувку аргоном без оголения зеркала металла. Содержания  $Al_2O_3$  в покровном шлаке не превышало 20%.

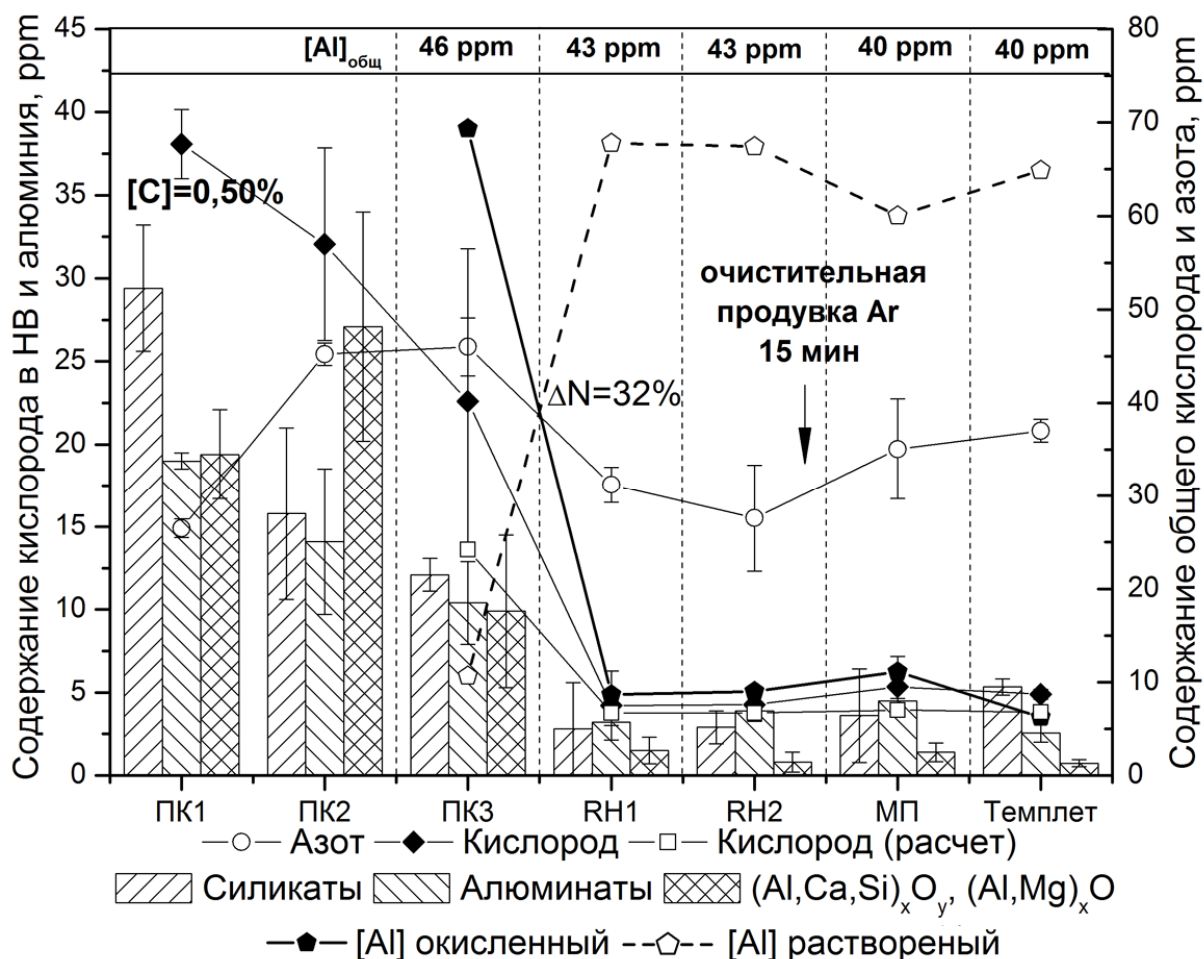


Рис. 10 – Динамика изменения содержания кислорода (общего и в различных типах оксидных включений), азота и алюминия растворенного и связанного в оксиды по ходу внепечной обработки рельсовой стали выплавленной по предложенному варианту технологии Т.

Как видно из результатов фракционного газового анализа в конечном металле (темплет) основная доля кислорода (более 50 % (отн.)) находится в виде пластичных силикатов. Анализ процессов протекающих по ходу обработки стали (Рис. 10) выплавленной по экспериментальной технологии Т показывает, что в пробах отобранных из ковша в начале обработки металла получено более высокое содержание кислорода, чем в аналогичных пробах отобранных при анализе действующей технологии.

На рис. 10 представлены сопоставление результатов расчетов растворенного и связанного алюминия, с полученными экспериментальными значениями концентрации общего алюминия в образцах. Практически весь алюминий, введенный в металл с ферросилицием в начале обработки - окислен и находится в виде включений, содержание растворенного алюминия в образце ПКЗ составило менее 0,0006 % (масс.). Наблюдаемый прирост растворенного алюминия между образцами ПКЗ и РН1 обусловлен взаимодействием высокоуглеродистого расплава со шлаком и футеровкой с восстановлением алюминия в расплав.

Незначительная разница в значениях равновесного содержания кислорода (расчет) и определенных общих содержаниях кислорода на каждом этапе, кроме проб отобранных на ПКЗ, где наблюдается значительный разброс в третьей группе кислорода – шлаковых включений и сложных алюмосиликатов кальция, показывает, что содержание НВ в расплаве на всех этапах внепечной обработки незначительное.

Из рис. 10 видно, что достигается более высокая, по сравнению с действующей технологией, эффективность вакуумирования, за счет протекания реакции вакуум-углеродного раскисления, о чем свидетельствует падение концентрации азота на 32% при вакуумировании, что способствовало более полному удалению включений из расплава с пузырьками окиси углерода.

Наблюдаемый прирост азота и прирост кислорода после передачи металла на разливку показывает, что в процессе очистительной продувки и разливки происходит вторичное окисление металла.

Результаты анализа образцов рельсового металла, полученных по предложенной технологии, показали чистоту по оксидным неметаллическим включения, сравнимую по этому показателю с лучшими образцами импортного производства зарубежных фирм - японской «Nippon Steel Corporation» (NS), французской «Sogerail» (F), австрийской «Voest-Alpine» (A) и польской «Гута Катовице» (P). Предложенные в работе изменения действующей технологии, учтены при составлении технических условий по внепечной обработке рельсовой стали в ОАО «НТМК».

## **Выводы**

1. Проведенный анализ образцов рельсовой стали опытных партий прошедших эксплуатационные испытания в опытном кольце ВНИИЖТ и анализ литературных данных показали, что наибольшее влияние на эксплуатационные свойства рельсов оказывают высокое содержание крупных недеформируемых высокоглиноземистые оксидные неметаллические включения, с содержанием  $Al_2O_3$  более 50%.

2. Проведен термодинамический анализ процессов раскисления, модификации неметаллических включений при обработке расплава комплексными раскислителями, процессов протекающих при взаимодействии расплава углеродистой стали со сталеплавильными

шлаками и огнеупорными материалами. Расчетами показано, что достижение концентраций кислорода менее 0,0020 % (масс.), требуемых по ГОСТ Р 51685-2000, возможно за счет использования в качестве раскислителя алюминия, за счет вакуум углеродного раскисления, а также за счет применения комплексных раскислителей таких, как силикокальций, алюмокальций и за счет совместного раскисления алюминием и кремнием. Достоверность расчетов подтверждена лабораторными и промышленными экспериментами.

3. Рассчитаны концентрационные области образования различных продуктов реакции раскисления для расплавов Fe-C-0,9%Mn-Si-Al и Fe-C-0,9%Mn-Si-Al в зависимости от концентрации углерода, кремния и алюминия при температуре 1873 К.

4. Показано, что использование кальцийсодержащих материалов при обработке расплава, приводит не только к модифицированию включений до глобулярных алюминатов кальция, но и к дополнительному загрязнению металла высокоглиноземистыми включениями, за счет протекания процессов, связанных с повышенным содержанием алюминия в кальцийсодержащих материалах, которое может достигать 2,5 % (масс.).

5. Исследовано влияние химического состава шлака на изменение состава неметаллических включений в расплаве рельсовой стали. Установлено, что при увеличении содержания  $Al_2O_3$  в шлаке изменяется состав неметаллической фазы, в сторону увеличения содержания высокоглиноземистых включений в металле.

6. Разработана оригинальная методика анализа и оптимизации технологии раскисления и внепечной обработки «чистых» сталей, которая включает в себя: отбор образцов по ходу обработки расплава на всех этапах; анализ полученных образцов с применением современных методов - фракционного газового анализа, количественной металлографии и микрорентгеноспектрального анализа НВ, с определением связанного и растворенного кислорода и алюминия. Методика включает проведение физико-химического анализа процессов протекающих во время обработки: - раскисления, учет взаимодействия расплава с футеровкой и шлаком, образование и модификацию неметаллических включений; проведение сравнительного анализа расчетных и экспериментальных значений.

7. Разработана и опробована технология внепечной обработки рельсовой стали в условиях ОАО «НТМК». Показано, что применения предложенной технологии внепечной обработки рельсовой стали на ОАО "НТМК" позволяет получать рельсовую сталь с чистотой по оксидным неметаллическим включениям, сравнимой с лучшими образцами импортного производства.



### Публикации по теме диссертации

1. Григорович К.В., Арсенкин А.М., Трушникова А.С., Шибает С.С., Гарбер А.К. Исследование структуры и металлургического качества рельсовых сталей разных производителей // Металлы. 2006. №5. с.1-16
2. Григорович К.В., Трушникова А.С., Арсенкин А.М., Шибает С.С., Гарбер А.К. Исследование структуры и параметров металлургического качества рельсовых сталей различных производителей // Повышение качества и эксплуатационной стойкости рельсов и рельсовых скреплений (по материалам Рельсовой комиссии 2006 г.): Сборник докладов. – Новосибирск: Изд-во СГУПС. 2007. с.81-95
3. Шибает С.С., Гарбер А.К., Григорович К.В., Арсенкин А.М., Шишов А.А., Демин Ю.С., Московской К.А. Улучшение техн. выпечной обработки колесной стали // Электрометаллургия. 2007. №12. с.2-12
4. Grigorovich K.V., Shibaev S.S., Trushnikova A.S., Garber A.K. Oxide inclusion control of clean steels and ladle treatment optimization// Proceedings of the International Conference "Advances in Metallurgical Processes and Materials". Dnipropetrovsk, Ukraine. 2007. p.428-434
5. Григорович К.В., Гарбер А.К., Шибает С.С. Современные методы изучения кислорода и его соединений в расплавах на основе железа // Труды XII Российской конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов". Т.3. Экспериментальное изучение шлаковых расплавов; взаимодействие металл-шлак. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – 289 с. ISBN 5-7691-1989-6. с. 3-6.
6. Шибает С.С., Гарбер А.К., Григорович К.В., Арсенкин А.М., Трушникова А.С., Кушнарев А.В., Петренко Ю.П., Матвеев В.В., Белокурова Е.В., Шишов А.А., Демин Ю.С., Московской К.А. Анализ различных вариантов технологии выпечной обработки транспортного металла // Труды III Международной конференции «TRANSMET - 2007», г. Нижний Тагил. 2008
7. Григорович К.В. Трушникова А.С., Шибает С.С., Арсенкин А.М., Гарбер А.К. Анализ структуры рельсовой стали и сравнение методов контроля неметаллических включений // Труды III Международной конференции «TRANSMET - 2007», г. Нижний Тагил. 2008
8. Гарбер А.К., Арсеникин А.М., Григорович К.В., Шибает С.С., Кушнарев А.В., Петренко Ю.П. Анализ различных вариантов технологии раскисления рельсовой стали в условиях ОАО НТМК // Электрометаллургия, 2008, №10, с.3-7.
9. Гарбер А.К., Арсеникин А.М., Григорович К.В., Шибает С.С., Кушнарев А.В., Петренко Ю.П., Костенко И.В. Исследование и оптимизация чистоты рельсовой стали по неметаллическим включениям // Сталь, 2008, №10, с. 73-78.
10. К.В. Григорович, А.С. Трушникова, С.С. Шибает, А.К. Гарбер, А.М. Арсеникин Физико-химические основы разработки и оптимизации технологии получения чистых сталей // Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Баукова РАН – 70 лет. Сб. научных трудов

- под редакцией академика К.А. Солнцева. М.: Интерконтакт Наука, 2008, 736 с.
11. К.В. Григорович, А.С. Трушникова, С.С. Шibaев, А.К. Гарбер Методы оценки загрязненности транспортно металла неметаллическим включениями // Улучшение качества и условий эксплуатации рельсов и рельсовых скреплений Сб. науч. Тр. Екатеринбург: ОАО «УИМ», 2008, с. 112-123.
  12. Shibaev S.S., Garber A.K., Trushnikova A.S., Grigorovich K.V. Optimization of the ladle treatment of the rail steel // Proceedings of the 4th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking (ICS2008). October 6-8, 2008. Gifu, Japan. p. 326-329.