



ВЛИЯНИЕ ОСТАТОЧНОГО АЛЮМИНИЯ В СТАЛИ НА ЗАГРЯЗНЕНИЕ КРУПНЫХ СЛИТКОВ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ

Н.В. Ефимов¹, Р.В. Синяков², А.А. Троянский²,
А.Д. Рябцев³, А.А. Селютин¹

¹ПАО «Энергомашспецсталь». 84306, г. Краматорск. E-mail: kants@emss.dn.ua

²ДонНТУ. 85300, г. Красноармейск, Донецкая обл., пл. Шибанкова, 2. E-mail: rvsvr@m.ua

³ОАО «Русполимет». 607010, РФ, Нижегородская обл., г. Кулебаки, ул. Восстания, 1. E-mail: sales@ruspolymet.ru

Изучено влияние остаточного алюминия стали марки 45Х3М1Ф, предназначенной для отливки слитка массой 415 т на загрязненность металла экзо- и эндогенными неметаллическими включениями, на эксплуатационные характеристики периклазоуглеродистой футеровки. Исследования выполнены с помощью нового программного комплекса «DesigningMelt», показавшего хорошую адекватность и способность анализировать технологический процесс изготовления суперкрупных слитков как в целом, так и поэтапно. Библиогр. 4, табл. 3, ил. 9.

Ключевые слова: слитки; внепечная обработка; неметаллические включения; разрушение огнеупора; моделирование; исследование

В настоящее время на международном металлургическом рынке наметился существенный спрос на крупные кузнечные слитки. Связано это с созданием современных высокомоощных энергетических установок, требующих серийного освоения производства уникальных поковок из слитков массой 300...500 т, а в ряде случаев, например для изготовления тихоходных турбин энергетических установок, — из слитков массой до 650 т.

Технология производства крупных слитков довольно сложная как с организационной (логистической) точки зрения, так и с металлургической. Прежде всего рост массы крупного слитка приводит к увеличению количества задействованных для его получения плавильных и рафинирующих агрегатов. Кроме того, с увеличением массы слитка обостряются металлургические проблемы, связанные с длительным процессом обработки, разлива и кристаллизации металла, развитием химической неоднородности и анизотропии свойств отливок. По этой причине задача металлургов, помимо оптимизации «движения» жидкого металла, заключается в получении максимально чистого по примесям расплава и создании условий, обеспечивающих минимальное его загрязнение газами и неметаллическими включениями в процессе внепечной обработки и разлива.

Объектом данного исследования является технология получения слитка массой 415 т из стали марки 45Х3М1Ф в условиях ПАО «Энергомашспецсталь» (ЭМСС).

Выплавку металла для такого слитка производят в дуговых сталеплавильных печах ДСП-50 и ДСП-100 классической конструкции. Набор необходимого металла для заливки слитка осуществляют путем последовательного выпуска из печей в ковши полупродукта с дальнейшей его обработкой и доведением до кондиционного состава в установках внепечной обработки: агрегате печь-ковш и вакууматоре камерного типа.

В процессе выпуска из печей металл раскисляют алюминием и теплоизолируют шлаковыми смесями. Заполнение изложницы для 415-тонного слитка ведут из нескольких сталеразливочных ковшей под вакуумом. Сталеразливочные ковши и агрегаты внепечной обработки предприятия ПАО «Энергомашспецсталь» футерованы периклазоуглеродистыми огнеупорами «Supermag 8F7».

Характеристики используемого ПАО ЭМСС огнеупорного материала

Химический состав, мас. %:	
SiO ₂	0,6
Al ₂ O ₃	0,1
Fe ₂ O ₃	0,6
CaO	1,6
MgO	97,2
Объемная плотность, кг/м ³	3080
Объемная плотность (спеченный при 1000 °С), Н/мм ²	3040
Холодная прочность на раздавливание, Н/мм ²	45
Холодная прочность на раздавливание (спеченный при 1000 °С), Н/мм ²	35
Углерод связки (спеченный при 1000 °С), %	8

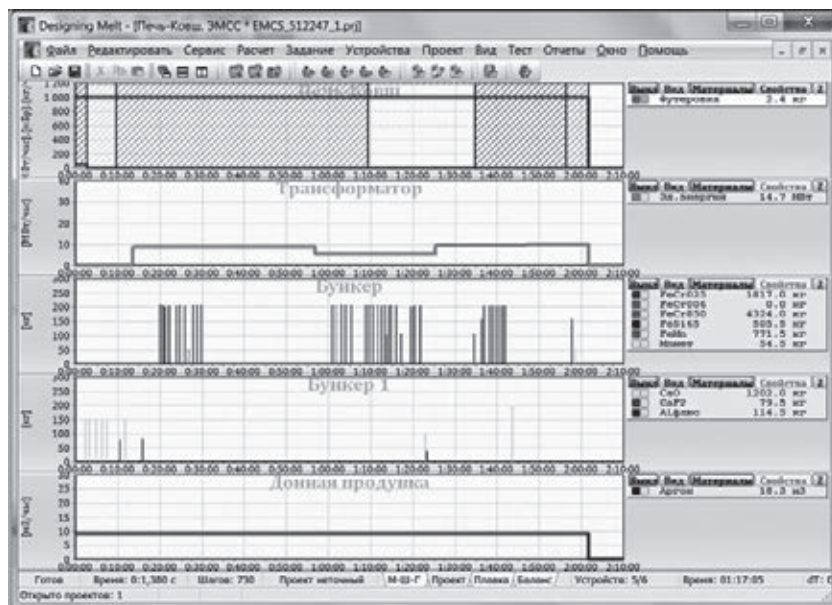


Рис. 1. Графическое изображение реального процесса обработки стали на установке ковш–печь

В работах [1, 2] исследована загрязненность крупных слитков ПАО «ЭМСС» неметаллическими включениями. Показано, что основными здесь являются оксиды алюминия и смесь сложных оксидов $(Al, Ca, Mg, Si)_m O_n$. Эти включения существенно влияют на качество металлопродукции, а иногда приводят к ее отбраковке.

Цель данной работы заключалась в установлении причин, места и времени образования таких оксидных неметаллических включений при длительной металлургической обработке, определении зависимости их количества от технологии раскисления, а также разработки защитных механизмов.

Для этого воспользовались специальным программным комплексом «DesigningMelt» [3], представляющим собой синтез последних достижений в теории и практике сталеварения, собранных в компактном программном продукте с дружественным интуитивно понятным интерфейсом. На основе термодинамической модели конденсированной фазы, материальном и тепловом (в т.ч. энтальпийном) балансах, а также с учетом кинетики процессов и гидродинамики ванны комплекс «DesigningMelt» позволяет рассчитывать огромное количество параметров выплавки и внепечной обработки стали. Наиболее значимые из них — химический состав и масса металла, шлака и газа, температура системы.

Представленный комплекс достаточно функционален, что позволяет пользователю (оператор, технолог) с его помощью решать различные задачи: разрабатывать новые технологические процессы, оценивать эффективность применения новых видов материалов, оборудования, создавать

оптимальные технологические маршруты выплавки и обработки стали.

Следует отметить возможность с помощью данного комплекса выполнять анализ проблемных плавков. Для этого в нем предусмотрен ввод ретроспективной информации о прошедшей плавке. Специальный модуль комплекса позволяет конвертировать информацию о ранее выполненных плавках и отображать ее в виде проекта, что позволяет анализировать, редактировать и затем имитировать технологический процесс без ранее установленных недостатков.

В нашем случае в программный комплекс «DesigningMelt» введена непрерывная информация о всех доступных параметрах внепечной обработки металла в каждом ковше. На ее базе выполнена имитация реального технологического процесса внепечной обработки стали для отливки крупного слитка.

На рис. 1 представлены графики ввода электроэнергии, моменты присадок в ковш легирующих и раскисляющих добавок, шлакообразующих материалов и режимы донной продувки. В правой части рисунка приведены результирующие за время обработки металла значения массы и количества материалов и энергоносителей.

На примере внепечной обработки одного из ковшей, участвующего в получении крупного слитка, показаны реальный технологический процесс обработки металла на установке ковш–печь (рис. 1), его имитация и оценка (рис. 2).

Приведенные на рисунке фактические данные о реальной обработке на установке ковш–печь, а также параметры ковша, исходные химические составы и масса металла и шлака, их температуру ввели в программный комплекс «DesigningMelt».

В процессе анализа каждого этапа обработки стали, согласно методике, изложенной в работе [3], создали виртуальный металлургический агрегат (печь–ковш), ввели необходимые характеристики и оснастили его соответствующим виртуальным оборудованием.

По заданным интенсивностям ввода материалов и энергоносителей с учетом полного материального и энергетического балансов, термодинамического расчета и кинетической коррекции (скорость поступления реагентов, растворение, скорость усреднения ванны по химическому со-



ставу и температуре) имитировали обработку металла с заранее установленным (достаточно малым) шагом по времени. Результатом моделирования является информация о траектории внепечной обработки стали (рис. 2), которая позволяет оценить изменение всех доступных для анализа параметров по ходу технологического процесса. Расчетные данные на рис. 2 представлены кривыми, фактические — точками.

Верификация программного комплекса путем сравнения расчетных и фактических параметров технологического процесса показала, что выполненное моделирование достаточно точно прогнозирует основные характеристики процесса: химический состав металла, шлака и температуру системы. Это позволяет нам утверждать, что используемые модели и построенные на их основе алгоритмы адекватны реальному процессу, а представленный программный комплекс можно использовать для дальнейшей оценки и исследования технологии получения крупного слитка как поэтапно, так и в целом.

Аналогичные результаты по качеству прогноза основных параметров процесса получены и при моделировании внепечной обработки металла остальных ковшей на установке ковш–печь, вакуумировании стали и последующем ожидании разливки.

Вместе с тем, несмотря на хорошую корреляцию по основным показателям выявлено значительное различие в поведении растворенного в металле алюминия по результатам моделирования и в реальном процессе (табл. 1).

Возможное поступление кислорода из атмосферы для окисления алюминия маловероятно, поскольку ковш с металлом большую часть времени находится накрытым (ковш–печь или вакууматор). При транспортировке расплава высокоосновные шлаки практически сразу же покрываются коркой, препятствующей поступлению кислорода и вторичному окислению металла.

Что касается взаимодействия расплавленного металла с огнеупорными материалами, в данном случае с периклазоуглеродистой футеровкой, то в процессе изготовления суперкрупных слитков оно весьма вероятно и несомненно связано с длительностью пребывания металла в ковше.

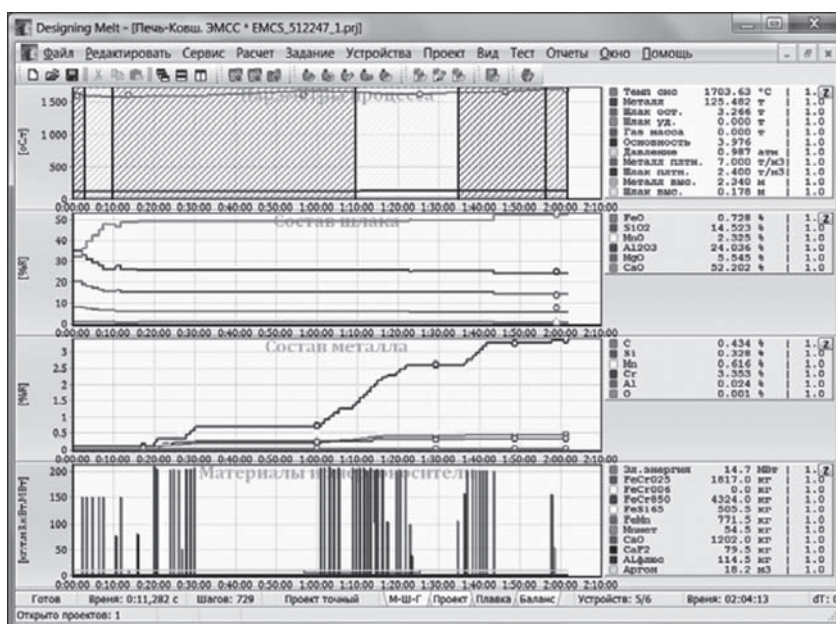


Рис. 2. Графическое изображение траектории обработки металла на установке ковш–печь (имитация)

При моделировании нами учтены не все процессы, определяющие содержание алюминия по ходу обработки металла. В частности, не рассмотрено влияние окружающей среды и футеровки ковшей на массообменные процессы.

Сделана попытка объяснить возможные механизмы загрязнения металла суперотливок в результате массообменных процессов на границе металл–футеровка.

Анализ общей структуры огнеупоров [2] показал (рис. 3), что их основной объем сформирован зернами оксида магния, промежутки между которыми заполнены связующим веществом. Внутри отдельных крупных зерен видны «светлые прожилки», представляющие собой смесь оксидов кремния и кальция.

Взятие пробы		Массовая доля алюминия, %	
Время	Место	Al _{факт}	Al _{расч}
<i>Плавка 512246 + 112186</i>			
4:23	До вакуумирования	0,0190	0,0205
8:58	Промежуточная	0,0100	0,0196
10:37	Перед разливкой	0,0080	0,0190
<i>Плавка 512247 + 112187</i>			
3:45	До вакуумирования	0,0220	0,0215
9:30	Промежуточная	0,0080	0,0210
10:18	Перед разливкой	0,0060	0,0206
<i>Плавка 512248 + 112188</i>			
7:57	До вакуумирования	0,0110	0,0120
8:22	Промежуточная	0,0100	0,0115
10:30	Перед разливкой	0,0040	0,0106

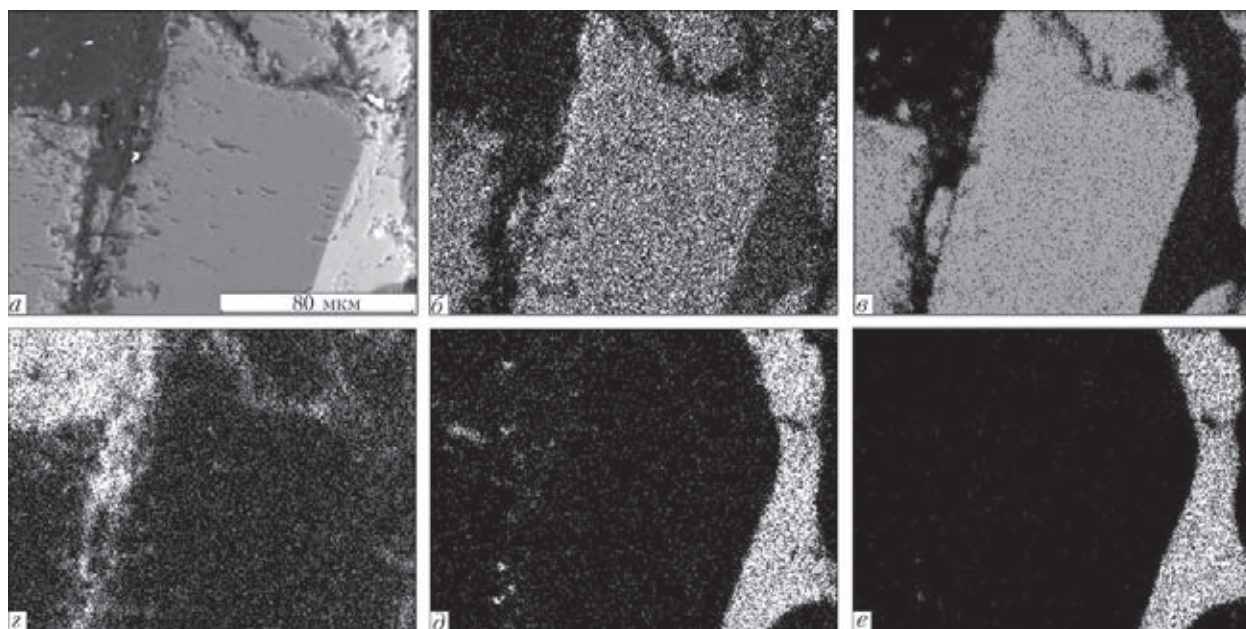


Рис. 3. Электронное изображение структуры и качественного распределения элементов в образце исходного огнеупора: *a* — общий вид поверхности огнеупора; *b* — кислород; *c* — магний; *z* — углерод; *d* — кремний; *e* — кальций

На рис. 4 представлено электронное изображение, а в табл. 2 — химический состав «светлых прожилок» огнеупора до контакта его с металлом и шлаком (точки от 2 до 6). Точки 1 и 7 характеризуют состав основной части огнеупора. «Прожилки» представляют собой смесь оксидов кальция, кремния и магния и являются своего рода связующим внутри крупных зерен периклаза (табл. 2).

При производстве крупных слитков на предприятии ПАО ЭМСС из-за существенных потерь температуры металла при вакуумной обработке его вынуждены предварительно перегреть до 1670...1700 °С. При такой температуре материал, соответствующий по составу «светлым прожилкам», может не только размягчаться, но и переходить в жидкое состояние, что видно из анализа тройной диаграммы состояния CaO–SiO₂–MgO [4]. Это способствует интенсификации массооб-

менных процессов на границе металл–футеровка, в том числе и окислению алюминия стали.

Для оценки данного предположения воспользовались тем же программным комплексом «DesigningMelt» и промоделировали взаимодействие комплексов $(CaO)_x(Al_2O_3)_y(MgO)_z$ с алюминием стали. Предположили, что содержание алюминия в металле соответствует его значению перед вакуумированием (табл. 2), а состав «светлых прожилок» огнеупора следующий, мас. %: 12 MgO, 36 SiO₂ и 49 CaO. В расчетах, выполненных в равновесном приближении, применили уравнения состояния для оксидных расплавов.

Анализ результатов моделирования показал (рис. 5), что растворенный в металле алюминий может достаточно активно взаимодействовать с исследуемой частью футеровки, восстанавливая не только кремний, но и магний из оксида. Этот

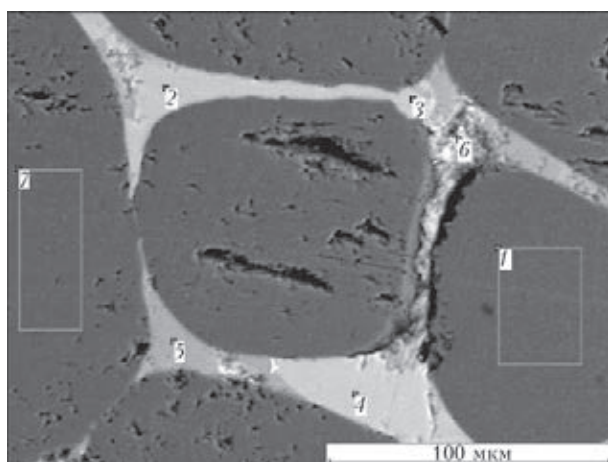


Рис. 4. Электронное изображение «светлых прожилков» огнеупора до контакта с металлом и шлаком; точки 1–7 см. в табл. 2

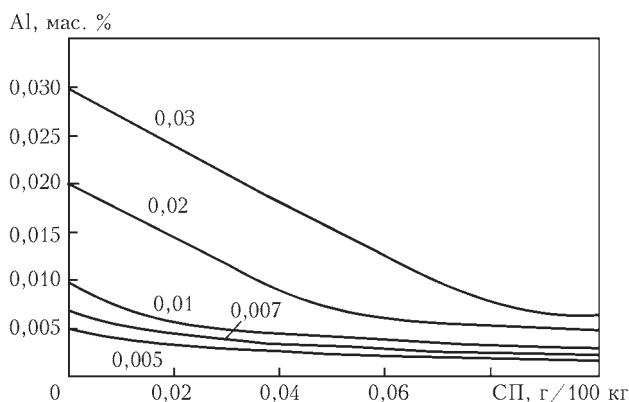


Рис. 5. Изменение содержания алюминия в металле в зависимости от количества прореагировавшего материала «светлых прожилков» (СП) футеровки; цифры у кривых показывают исходное содержание алюминия в металле



Таблица 2. Химический состав «светлых прожилок» до взаимодействия с жидким металлом, мас. %

№ точки	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	FeO
1	97,91	0,21	0,10	0,05	0,05	1,69
2	10,23	0,07	35,40	4,04	50,26	0
3	14,13	0,13	35,43	1,86	48,20	0,24
4	11,12	0,17	35,03	3,40	50,27	0,01
5	24,12	0,25	37,20	2,62	35,44	0,39
6	3,75	0,23	36,44	2,55	57,01	0,03
7	97,70	0,36	0,02	0,31	0,09	1,52

процесс достаточно эффективен при массовой доле алюминия в металле более 0,01 % (рис. 6).

При меньших концентрациях количество восстановленных оксидов кремния и магния заметно снижается. Количество восстановленного материала «светлых прожилок» футеровки линейно зависит от исходной концентрации алюминия в металле (рис. 7). Расчетное содержание кремния в металле практически не изменяется или незначительно увеличивается (на сотые доли процента).

Взаимодействие растворенного в стали алюминия с оксидами кремния и магния в рассматриваемых участках огнеупора способствует образованию оксидов алюминия. Они, в свою очередь, могут стать эндогенными оксидными неметаллическими включениями либо заменить часть оксидов кремния и магния в «светлых прожилках». Этот факт хорошо соотносится с экспериментальными данными [2].

Микрорентгеноспектральный анализ образцов футеровки показал, что в химическом составе «прожилок» происходит существенное изменение. Наряду с кальцием, кремнием и магнием в составе «прожилок» появляется заметное количество алюминия в виде оксидов. Действительно, кремний и магний замещаются алюминием в «прожилках», а морфология последних подтверждает факт их оплавления в процессе эксплуатации (рис. 8).

Таблица 3. Химический состав «светлых прожилок» после взаимодействия с жидким металлом, мас. %

№ точки	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	FeO
1	4,09	3,61	32,56	59,74	0,00
2	10,91	4,83	33,90	50,19	0,18
3	10,69	4,88	33,30	51,01	0,12
4	0,93	46,96	3,34	48,76	0,00
5	0,56	47,27	3,01	48,95	0,21
6	0,85	44,79	5,15	49,05	0,16
7	98,87	0,46	0,23	0,20	0,24
8	98,47	0,83	0,19	0,32	0,20

Примечание. Во всех точках P₂O₅ не обнаружен.

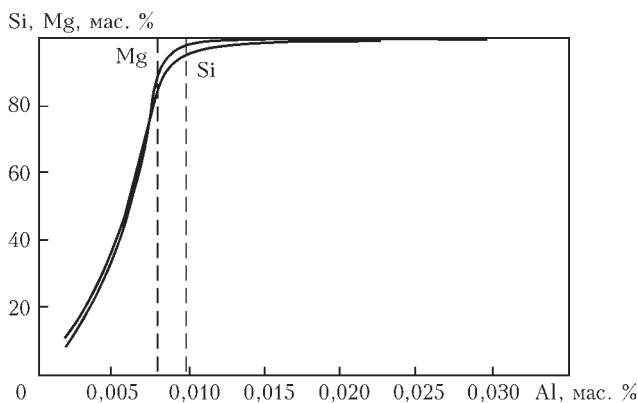


Рис. 6. Степень восстановления кремния и магния из материала «светлых прожилок» футеровки в зависимости от содержания алюминия в металле

Химический состав «прожилок» после взаимодействия огнеупоров с жидким металлом показывает, что содержание алюминия в них не равномерно (табл. 3). Более того «светлые прожилки» как бы состоят из двух фаз с различным содержанием оксидов магния и алюминия. Так, в точках 1–3 содержание алюминия меньше, а соотношение кальций/кремний соответствует исходному составу (до контакта с жидким металлом). В точках 4–6 содержание алюминия значительно больше. Концентрация же оксидов кремния в них на порядок уменьшилась. Точки 7 и 8 характеризуются в основном преимущественным содержанием оксида магния.

Как следует из тройной диаграммы состояния CaO–Al₂O₃–SiO₂ [4], после контакта с жидкой сталью «прожилки» изменившегося химического состава при рассматриваемых температурах находятся в жидком состоянии, что может существенно снижать эксплуатационные характеристики данных огнеупоров.

Необходимо также отметить, что в исследуемых участках футеровки обнаружены и «корольки» металла [2]. Образование их можно объяснить

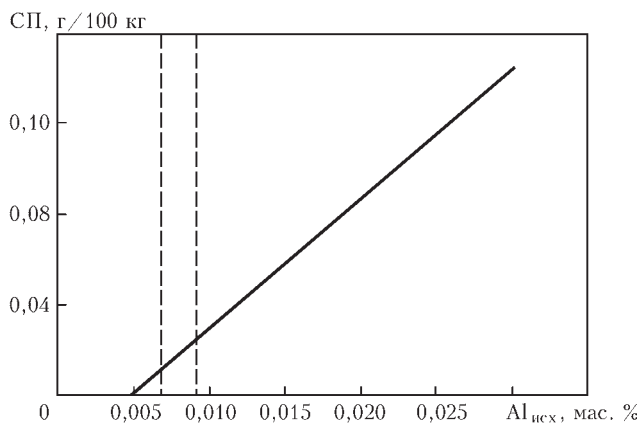


Рис. 7. Масса восстановленного материала «светлых прожилок» футеровки в зависимости от исходного содержания алюминия в металле

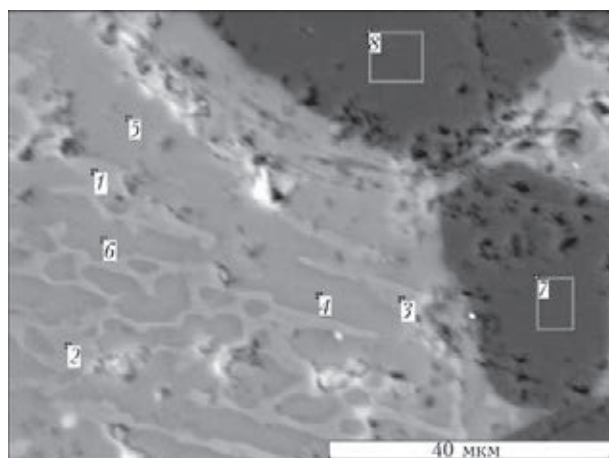


Рис. 8. Электронное изображение «светлых прожилок» огнеупора после контакта с металлом и шлаком; обозначение точек 1–8 см. в тексте

замещением расплавом трансформировавшихся «светлых прожилок», находящихся в жидком состоянии. Кроме того, вероятно образование пустот в футеровке из-за разности значений плотности оксидов, составляющих основу «прожилок» до и после длительного контакта с жидким металлом.

Эти явления могут нарушать сплошность огнеупорной массы, вызывать «откол» ее компонентов, в частности зерен оксидов магния, являющихся экзогенными неметаллическими включениями в слитке [2].

Для оценки скорости рассматриваемого процесса воспользовались данными промышленных плавов. Установлено, что существует два диапазона зависимости скорости изменения концентрации алюминия от его содержания в металле (рис. 9). В обоих случаях можно принять практически линейную зависимость скорости изменения концентрации. До 0,016...0,017 мас. % скорость изменения концентрации алюминия в 25 раз меньше, чем при более высокой его массовой доле в металле. Представленные следствия коррелируют с ранее полученными результатами термодинамического моделирования взаимодействия алюминия, растворенного в металле, с материалом «светлых прожилок» (рис. 6). Снижение степени восстановления кремния из оксида алюминием происходит уже при 0,015 мас. %, что подразумевает снижение расхода алюминия на процесс взаимодействия и, в результате, снижение скорости изменения содержания алюминия в металле.

В абсолютных величинах взаимодействие металла и футеровки носит медленный характер, что в переносе на скорость изменения концентрации алюминия в металле находится в диапазоне $1 \cdot 10^{-5} \dots 1 \cdot 10^{-4}$ %/мин. Поэтому выдержка глубоко раскисленного и вакуумированного металла

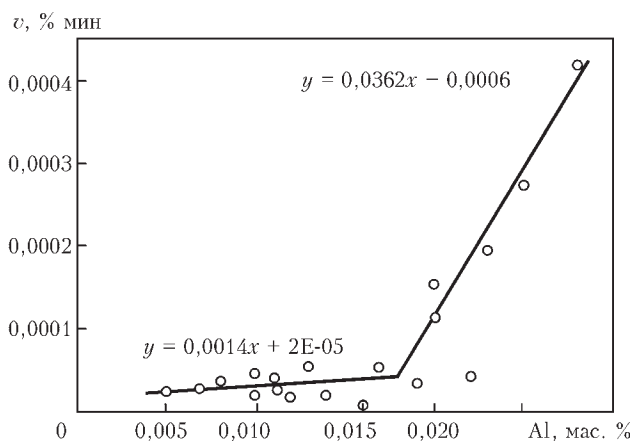


Рис. 9. Скорость изменения массовой доли алюминия в зависимости от его содержания в металле

в ковше будет способствовать процессу взаимодействия алюминия с футеровкой (рис. 9), что подтверждается промышленными данными о состоянии футеровки после длительного взаимодействия с расплавленным металлом. Так, в футеровке донной части ковша, долго контактирующей с металлом, «корольки» становятся настолько массивными, что практически полностью заполняют объем, ранее занятый «прожилками» [2].

Таким образом, исходя из данных о степени развития процесса восстановления кремния и магния «светлых прожилок» из их оксидов алюминием и кинетике изменения алюминия в металле, определено, что рациональные концентрации алюминия, при которых заметно будет снижаться вероятность разрушения футеровки по рассматриваемому механизму, находятся в диапазоне 0,01...0,017 мас. %.

Однако необходимо учесть, что раскисление металла в значительной степени определяет глубину десульфурации стали. С учетом этого обстоятельства следует считать оптимальным для данных условий производства крупных слитков из стали 45X3M1Ф содержание алюминия в металле на уровне 0,014...0,015 мас. %.

Выводы

1. Установлено, что глубина раскисления накапливаемого для отливки крупного слитка металла алюминием, его остаточные концентрации в расплаве в значительной степени влияют на эксплуатационные характеристики периклазоуглеродистых огнеупоров.

2. Определено, что для рассмотренных в исследовании условий производства крупных слитков оптимальным является поддержание концентрации алюминия в металле на уровне 0,014...0,015 мас. %.



3. Программный комплекс «DesigningMelt» имеет широкий диапазон применения для моделирования, анализа и разработки как комплексных металлургических процессов, так и их частей.

1. *Исследование* неметаллических включений в крупных слитках, производимых ПАО «Энергомашспецсталь» / М.В. Ефимов, А.А. Селютин, П.М. Явтушенко и др. // Наук. праці Донец. нац. техн. ун-ту. — Донецьк: ДонНТУ, 2012. — Вип. 1, 2. — С. 147-154.

2. *Исследование* особенностей взаимодействия раскисленной стали с огнеупорной футеровкой ковша при производстве крупных кузнечных слитков массой до 450 т / М.В. Ефимов, А.А. Селютин, П.М. Явтушенко и др. // Металлургические процессы и оборудование. — 2014. — № 3. — С. 11–18.

3. *Синяков Р.В.* Разработка технологии выплавки и внепечной обработки стали с использованием программного комплекса «DesigningMelt» // Современ. электрометаллургия. — 2011. — № 2. — С. 34–37.

4. *Атлас шлаков.* Справ. изд. / Пер. с нем. — М.: Металлургия, 1985. — 208 с.

Effect of residual aluminium in steel of 45Kh3M1F grade, designed for casting of 415 ton ingot, on contamination of metal with exo- and endogeneous non-metallic inclusions and on service characteristics of periclase-carbon lining was studied. The investigations were carried out by using the new program complex «DesigningMelt», showing a good adequacy and ability to analyze the technological process of manufacture of super-large ingots both as a whole and also in stages. 4 Ref., 3 Tables, 9 Figures.

Key words: ingots; ladle treatment; non-metallic inclusions; fracture of flux; modeling; investigation

Поступила 14.05.2015

MEDOVAR MEMORIAL SYMPOSIUM

Международный симпозиум к 100-летию со дня рождения Б.И. Медовара

7–10 июня 2016 г., Киев, Украина

ТЕМАТИКА СИМПОЗИУМА

- ЭШП и другие процессы специальной электрометаллургии, их научные основы, технологии и оборудование;
- электрошлаковое литье;
- сварка высоколегированных и высокопрочных сталей, а также аустенитных сталей и сплавов;
- теория кристаллизации сталей и сплавов;
- управление затвердеванием в металлургии и сварке;
- крупные кузнечные и листовые слитки;
- моделирование затвердевания в процессах специальной электрометаллургии и сварки;
- современные стали для магистральных газопроводов, сосудов давления, крупных поковок, роторов, валков;
- родственные области металлургии, сварки и металловедения.

Организационный комитет

Тел.: +38(044) 287-52-18, +38(044) 337-30-81

Тел./факс: +38(044) 337-30-82

E-mail: org@medovar100.org, info@medovar100.org

Дополнительная информация на сайте симпозиума www.medovar100.org