

УДК 669.18

СОДЕРЖАНИЕ ОБЩЕГО КИСЛОРОДА В ЖИДКОЙ СТАЛИ КАК КРИТЕРИЙ ОЦЕНКИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ТРУБНЫХ СТАЛЯХ

@2023 г. А.С. Лукин, А.С. Феоктистова, Е.Л. Ворожева, К.С. Сметанин,
И.Н. Шифрин, В.А. Мурысёв, С.А. Сомов

АО «Выксунский металлургический завод» (АО «ВМЗ»), Выкса
E-mail: lukin_as1@omk.ru

Поступила в редакцию 29 ноября 2022 г.

После доработки 21 февраля 2023 г. принята к публикации 10 марта 2023 г.

Проведен статистический анализ содержания общего кислорода в пробах трубных сталей на этапе непрерывной разливки на МНРС литейно-прокатного комплекса (ЛПК) АО «ВМЗ». Исследованы микроструктуры проб проката, а также определен химический состав неметаллических включений методом рентгеноспектрального микроанализа. Выполнен лабораторный анализ проб жидкой стали и горячекатаного проката ЛПК методом восстановительного плавления в потоке инертного газа. Построены зависимости между длительностью нахождения металла в сталеразливочном ковше и содержанием магния в неметаллических включениях, а также между средним баллом неметаллических включений в металлопрокате и содержанием общего кислорода в жидкой стали на этапе непрерывной разливки стали.

Ключевые слова: содержание общего кислорода; неметаллические включения.

Несмотря на накопленный многолетний опыт металлургов и модернизированное технологическое оборудование, современные способы производства не обеспечивают получение стали, не содержащей неметаллических включений (НВ). В любой стали присутствует некоторое количество НВ, определяемое ее составом и условиями производства [1—4]. Понятие «чистая сталь» по оксидным включениям сформировано еще в 2001 г. в Бельгии в Технологическом комитете («TechCo»), основанном Международным институтом стали и чугуна (IISI) [5]. Общий принцип этого понятия сводится к контролю технологического процесса и непрерывному мониторингу ключевых технологических параметров в цехе. Для реализации такого контроля необходимо применение автоматических средств мониторинга технологии и статистических средств обработки информации.

Кислород — основная составляющая НВ в готовой металлопродукции, источниками его поступления являются шихтовые материалы, окружающая среда, атмосфера плавильного агрегата, используемый для плав-

ки газообразный кислород, ферросплавы, шлакообразующая смесь и др. Основные пути решения проблемы получения стали, не содержащей НВ, заключаются в оптимизации химического состава стали и технологических режимов ее получения, оценке влияния структурных и металлургических факторов, а также влияния степени чистоты по НВ [6]. В материалах TechCo сформулировано, что оксидными НВ может управлять человек, т.е. низкое содержание в стали оксидов — это успех в технологии производства стали и подтверждение высокой культуры производства [5]. Для обеспечения необходимого уровня свойств одним из условий является снижение содержания общего кислорода (и прочих примесей) в стали. Конечное содержание общего кислорода может зависеть как от способа выплавки, внепечной обработки и разливки, так и от технологических особенностей данных процессов.

Известно, что содержание общего кислорода $O_{\text{общ}}$ складывается из содержаний кислорода, растворенного в металле, и кислорода, связанного в оксидных НВ [7]:

$$O_{\text{общ}} = [O]_{\text{р}} + |O|_{\text{НВ}}.$$

В ряде научно-исследовательских работ выявлена зависимость между содержанием общего кислорода в металле и уровнем загрязненности металла оксидными НВ. Например, в работах [8—10] показана зависимость между плотностью оксидных включений в пробах и общим содержанием кислорода на этапе обработки металла в агрегате ковш—печь. Даже без учета продукции низкого качества степень чистоты стальной продукции значительно варьируется. Так, содержание общего кислорода в низкоуглеродистой стали, раскисленной алюминием, около 40 ppm, тогда как для подшипниковых сталей содержание общего кислорода около 5 ppm в настоящее время является обычным уровнем [11].

При проведении статистического анализа производственных данных литейно-прокатного комплекса (ЛПК) АО «ВМЗ» для более 400 плавов за период январь—май 2022 г. получено, что в 20% случаев содержание общего кислорода на участке машины непрерывной разливки стали (МНРС) составляло >30 ppm (фиг. 1) [12, 13]. Окисленность металла в конце внепечной обработки в среднем 1—2 ppm. Следовательно, наиболее вероятно, что >28 ppm кислорода содержалось в НВ. Это негативный фактор, приводящий к неблагоприятным последствиям.

В данной части исследовательской работы ставилась задача выявления причин повышенного содержания общего кислорода с оценкой влияния данного фактора на загрязненность по НВ металлопроката ЛПК АО «ВМЗ» на примере выбранной серии плавов стали 09Г2С с возможностью формирования предпосылок для последующей корректировки технологической схемы производства.

Для достижения поставленной цели на данном этапе работы было необходимо решить ряд задач, в числе которых:

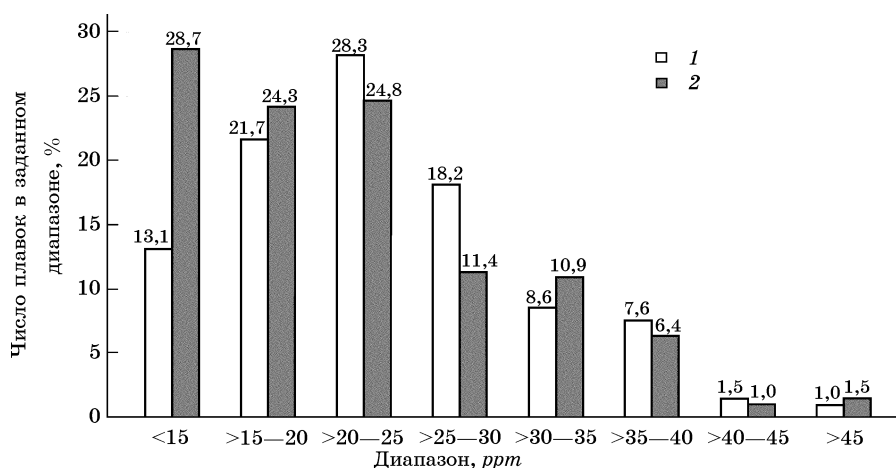
— проведение статистического анализа производственных данных плавов ЛПК по содержанию общего кислорода в жидком металле;

— отбор проб серии плавов стали 09Г2С на следующих этапах: обработка металла в агрегате ковш—печь; разливка на МНРС; а также отбор проб горячекатаного проката ЛПК;

— оценка уровня загрязненности НВ и изучение микроструктуры образцов горячекатаного проката стали, изготовленных из непрерывнолитого сляба толщиной 105 мм;

— проведение рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) образцов стали с внепечной обработки и металлопроката;

— проведение анализа общего кислорода в рассматриваемых пробах на специализированном оборудовании;



Фиг. 1. Частотное распределение массива плавов в зависимости от содержания общего кислорода в стали (МНРС, январь—май 2022 г.): 1 — массив плавов стали низкоуглеродистого сортамента; 2 — то же, среднеуглеродистого сортамента

Таблица 1

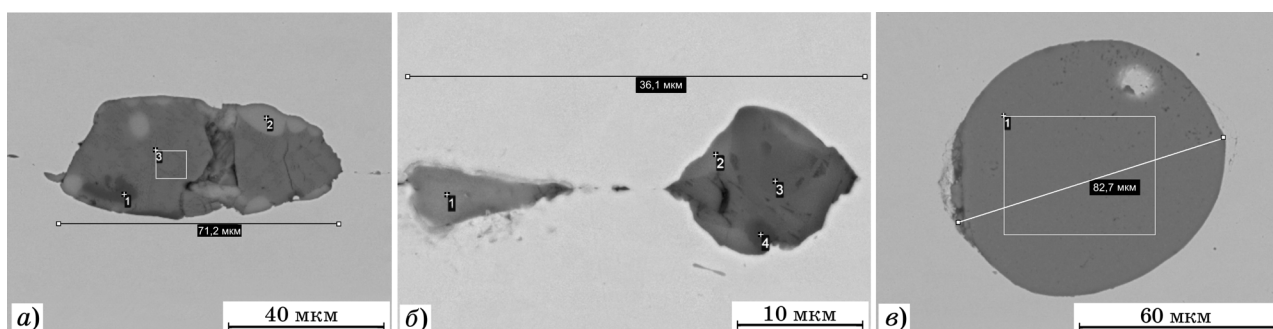
Химический состав стали 09Г2С, мас.% (остальное — Fe)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Nb	N	Pb	Sn	Sb	Zn
0,06	0,52	1,32	0,010	0,005	0,15	0,30	0,30	0,025	0,011	0,011	0,002	0,020	0,005	0,020

Таблица 2

Обозначение образцов для проведения РСМА

Плавка	Номер рулона	Образцы в пробе	Число проб	Образцы для анализа
№1	1	1, 2, 3, 4, 5, 6	2	1, 3, 5
№2	1	1, 2, 3, 4, 5, 6	2	1, 3, 5
№3	1	1, 2, 3, 4, 5, 6	2	1, 3, 5
№4	4, 6	1, 2, 3 (рулон 4), 4, 5, 6 (рулон 6)	2	1, 3, 4, 6
№5	1	1, 2, 3, 4, 5, 6	2	1, 3, 5
№6	1	1, 2, 3, 4, 5, 6	2	1, 3, 5
№7	1, 6	1, 2, 3 (рулон 1), 4, 5, 6 (рулон 6)	2	1, 3, 4, 6
№8	5, 6	1, 2, 3 (рулон 5), 4, 5, 6 (рулон 6)	2	1, 3, 4, 6



Фиг. 3. Примеры выявленных крупных НВ (>30 мкм) в листовом прокате: а — CaS, MgO; б — CaS, $x(\text{CaO}) \cdot y(\text{Al}_2\text{O}_3)$; в — $x(\text{CaO}) \cdot y(\text{Al}_2\text{O}_3)$, Na, K; 1–4 — точки анализа

результатом взаимодействия алюминия и магния является алюмомагниева шпинель MgAl_2O_4 [12].

В табл. 3 представлены данные по среднему содержанию магния в НВ в отобранных пробах ($\text{Mg}_{\text{НВ}}^{\text{сред}}$, %), а также по суммарной длительности нахождения металла в сталеразливочном ковше ($\tau_{\text{к}}$, мин) в рассматриваемой серии плавов. По этим данным построен график взаимной зависимости этих параметров (фиг. 4).

Согласно полученным результатам длительность процесса внепечной обработки и суммарное время нахождения металла в сталеразливочном ковше влияют на содержание магния в НВ. Авторы работы [14, 15] подтверждают этот вывод, приводя сведения о преимущественном влиянии длительности контакта металла с футеровкой, а также о практической независимости состава включений от содержания оксида магния (MgO) в шлаковой фазе. В работе [16] отмечено влияние длительности кампании сталеразливочного ковша на загрязненность металла НВ.

Определение содержания кислорода в пробах металла проводилось методом восста-

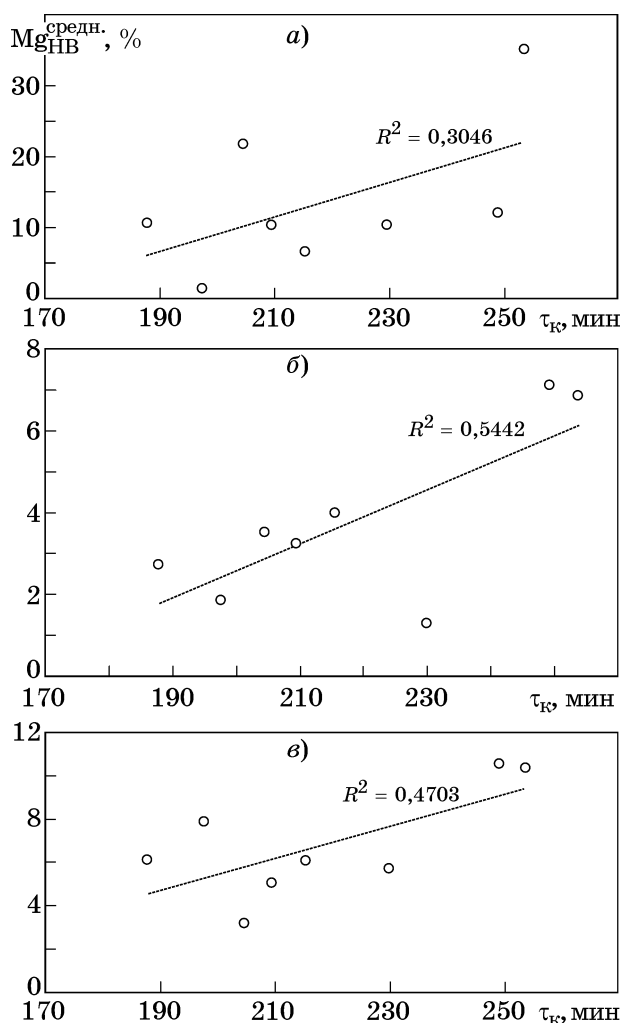
Таблица 3

Среднее содержание магния в НВ и суммарная длительность нахождения металла в сталеразливочном ковше по плавкам

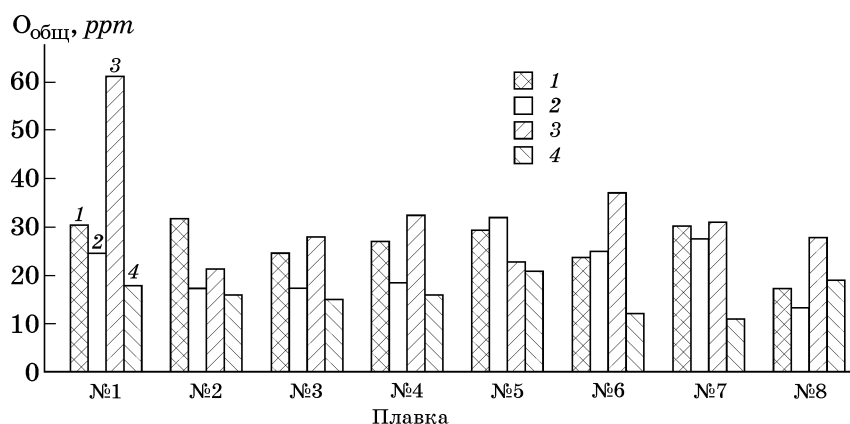
Плавка	Содержание магния, %				$\tau_{\text{к}}$, мин
	до СК40	после СК40	МНРС	прокат	
№1	10	10,38	2,69	6,1	188
№2	4,36	1,28	1,84	7,8	197,7
№3	15,21	21,58	3,49	3,1	204,7
№4	11,76	10,12	3,25	5	209,6
№5	6,8	6,47	3,96	6	215,6
№6	10,25	10,26	1,27	5,65	230
№7	9,48	11,87	7,1	10,5	249,2
№8	14,32	34,9	6,84	10,3	253,7

новительного плавления в потоке инертного газа по ГОСТ 17745—90 «Стали и сплавы» с использованием оборудования ЛЕСО в ЦЗЛ ЛПК.

Результаты, представленные на фиг. 5, показывают, что практически во всех случа-



Фиг. 4. Зависимость содержания магния в НВ от длительности нахождения металла в сталеразливочном ковше (τ_k): а — сталеразливочный ковш (после введения силикокальциевой проволоки СК40). Коэффициент $R^2 = 0,3046$, коэффициент парной корреляции 0,552; б — промежуточный ковш МНРС. Коэффициент $R^2 = 0,5442$, коэффициент парной корреляции 0,738; в — металлопродукт. Коэффициент $R^2 = 0,4703$, коэффициент парной корреляции 0,686



Фиг. 5. Результаты анализа проб жидкой стали (УКП и МНРС) и горячекатаного проката стали 09Г2С на содержание общего кислорода: 1, 2 — пробы соответственно до и после введения проволоки СК40; 3 — проба из промежуточного ковша МНРС; 4 — проба проката

ях, за исключением плавки №5, в период разливки содержание кислорода в металле возрастает по сравнению с данными для внепечной обработки. Это может свидетельствовать о взаимодействии металла с атмосферным воздухом в ходе выпуска из сталеразливочного ковша в промежуточный ковш.

Согласно результатам, представленным на фиг. 5, среднее содержание $O_{\text{общ}}$ в пробах жидкого металла на участке МНРС составило 33 ppm, в прокате — 16 ppm. Разница в 17 ppm может быть обусловлена относительно низкой растворимостью кислорода в твердом металле, а также частичным всплытием НВ.

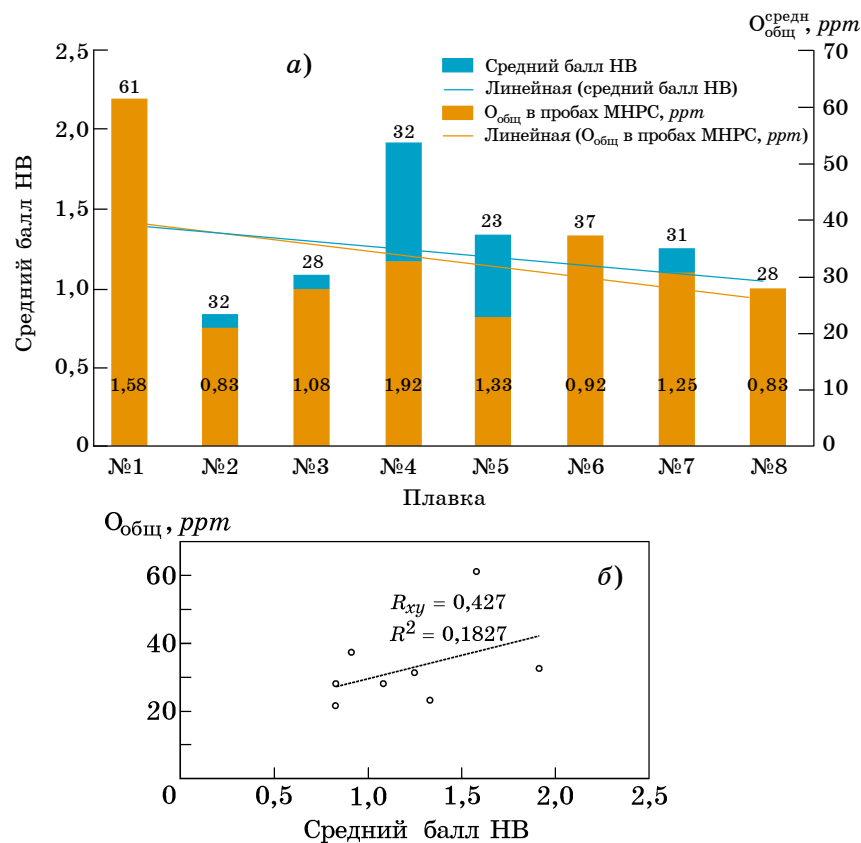
При сопоставлении данных со значениями содержания общего кислорода в исследуемых пробах (см. фиг. 5) и средним баллом строчечных НВ (табл. 4) в прокате рассчитан коэффициент парной корреляции, который составил 0,427 при коэффициенте достоверности аппроксимации, равном 0,182. Ограниченный объем данных (всего восемь плавков) и обнаруженные внутренние дефекты образцов проб для анализа оказали влияние на рассчитанные величины статистической обработки. Результаты отображены на фиг. 6.

Таким образом, современная металлургия располагает инструментами и методиками для комплексного изучения мест и причин образования НВ. Данные о содержании общего кислорода в жидкой стали могут служить критерием оценки чистоты трубной стали по НВ.

Выводы. 1. При проведении статистической обработки данных выявлено, что в жидком металле в период разливки около 20% плавков содержание общего кислорода составляло >30 ppm.

**Среднее значение балла строчечных НВ
и содержание общего кислорода в пробах на этапе МНРС**

Параметр	Проба проката металла плавков							
	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8
Балл НВ	3	1,5	3,5	5	3	2	3	2
	2,5	1	1	3,5	2	1	2	1
	2	1	0,5	1	1	1	1	0,5
	1	0,5	0,5	1	1	0,5	0,5	0,5
	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Средний балл НВ	1,58	0,83	1,08	1,92	1,33	0,92	1,25	0,83
$O_{\text{общ}}, \%$	0,0061	0,0032	0,0028	0,0032	0,0023	0,0037	0,0031	0,0028



Фиг. 6. Зависимость между содержанием общего кислорода в пробах из промежуточного ковша МНРС и средним баллом строчечных НВ (а). На б — коэффициенты парной корреляции R_{xy} и аппроксимации R^2 зависимости на а

2. Проведен анализ содержания общего кислорода в жидкой стали и горячекатаном прокате литейно-прокатного комплекса АО «Выксунский металлургический завод». Среднее содержание общего кислорода в промежуточном ковше МНРС по результатам исследований проб составило 33 ppm, в прокате — 16 ppm.

3. Выполнена оценка загрязненности включениями горячекатаного проката стали 09Г2С серии плавков №1—№8. Выявлены включения преимущественно строчечной и глобулярной морфологии. Уровень загрязненности в плавках: 0,5—5 баллов (плавка №4) — варьирование строчечных включений; недеформирующиеся включения — до

3 баллов. Характер микроструктуры исследуемых образцов идентичный: смесь феррита, перлита и бейнита. Размер зерна феррита в серии плавок различается незначительно.

4. К наиболее распространенным типам неметаллических включений, выявленным в листовом прокате, можно отнести сульфиды и алюминаты кальция, алюмомагниеую шпинель.

5. Длительность процесса внепечной обработки и длительность нахождения металла в сталеразливочном ковше оказывают влияние на состав неметаллических включений, в частности, возможны повышенная эрозия футеровки и увеличение содержания магния в неметаллических включениях.

6. Построенные графики зависимостей и результаты анализа научной литературы сигнализируют о возможном существовании корреляции между содержанием общего кислорода в жидкой стали в промежуточном ковше МНРС и загрязненностью металлопроката неметаллическими включениями. Полученные первичные результаты выявили необходимость проведения дальнейшего более детального изучения вопросов, связанных с данными параметрами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Штремель, М.А. Проблемы металлургического качества стали (неметаллические включения) / М.А. Штремель // Металлургия. 1974. №2. С.67—74.
2. Штремель, М.А. Перспективы качества стали / М.А. Штремель // Черная металлургия России и стран СНГ в XXI в. : Матер. междунар. конф. 6—8 июня 1994 г., Москва. — М. : Металлургия, 1994. Т.5. С.159—162.
3. Дюдкин, Д.А. Современная технология производства стали / Д.А. Дюдкин, В.В. Кисиленко. — М. : Теплотехник, 2007. 528 с.
4. Полецков, П.П. Влияние способа выплавки на качество трубной стали северного исполнения / П.П. Полецков, О.А. Никитенко, М.В. Мишуков, А.С. Кузнецова, Е.В. Лопатина // Чер. металлургия. Бюлл. НТИЭИ. 2020. Т.76. №8.
5. Wunnenberg, K. IISI study on clean steel / K. Wunnenberg // 5th European Continuous Casting Conf. 2005.
6. Полецков, П.П. Исследование влияния многостадийной термической обработки на особенности формирования микроструктуры криогенной конструкционной стали / П.П. Полецков, С.В. Денисов, О.А. Никитенко [и др.] // Вестн. МГТУ им. Г.И. Носова. 2018. Т.16. №2. С.29—40.
7. Кудрин, В.А. Теория и технология производства стали : учеб. для вузов / В.А. Кудрин. — М. : «Мир», ООО «Изд-во АСТ», 2003. 528.
8. Kaushik, P. Inclusion characterization ; tool for measurement of steel cleanliness and process control: Pt.2 / P. Kaushik, H. Pielet, H. Yin // Ironmak. Steelmak. 2009. V.36(8). P.572—582.
9. Costa e Silva, A. Liquid iron deoxidation by aluminum: a brief review of experimental data and thermodynamic description / A. Costa e Silva, F. Beneduce, R.R. Avillez // Tecnol. Metal Mater. Min. 2015. V.12(4). P.267—273.
10. Miyashita, Y. Change of the dissolved oxygen content in the process of silicon deoxidation / Y. Miyashita // Tetsu Hagane — J. Iron Steel Inst. Jpn. 1966. V.52(7). P.1049—1057.
11. Costa e Silva, A.L.V. Non-metallic inclusions in steels — origin and control / A.L.V. Costa e Silva // J. Mater. Res. Technol. 2018.
12. Лукин, А.С. Анализ содержания кислорода в жидком металле. Влияние кислорода на свойства и качество готовой продукции / А.С. Лукин, С.А. Сомов, В.А. Мурысёв, М.Р. Ярмухаметов, К.В. Григорьевич, О.А. Комолова, В.А. Тумаков // XVI Междунар. конгресс сталеплавыльщиков и производителей металла — ISCON 2021 : Тезисы докладов. Екатеринбург. : [без изд.]. 2021.
13. Лукин, А.С. Содержание общего кислорода в жидкой стали как критерий оценки неметаллических включений в трубных марках стали ЛПК / А.С. Лукин, А.С. Феоктистова, К.С. Сметанин, Е.Л. Ворожева, В.А. Мурысёв, С.А. Сомов // Междунар. науч. конф. «Физико-химические основы металлургических процессов им. акад. А.М. Самарина (ФХОМП)» : Тезисы докладов. — М. : Изд. ИМЕТ РАН, 2022.
14. Дуб, В.С. Анализ взаимодействия экзогенных и эндогенных включений и условий их укрупнения / В.С. Дуб, А.А. Сафронов, Л.В. Ронков, А.Н. Мальгинов, В.А. Новиков // Сталь. 2020. №8. С.14—20.
15. Mendez, J. Effect of process conditions on the evolution of MgO content of inclusions during the production of calcium treated, aluminum killed steels. / J. Mendez, A. Gomez, C. Capurro [et al.] // 8th Intern. Conf. on CLEAN STEEL. — Budapest : Conference Paper. 2012. P.13.
16. Beskov, K. Impact of slag-refractory lining reactions on the formation of inclusions in steel / K. Beskov, N.N. Tripathi, M. Nzotta [et al.] // Ironmaking Steelmaking. 2004. №31. P.514—518.